ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 2

Февраль 2007



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 2 2007 Февраль

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2007 г.
© Редколлегия “Журнала физической химии” (составитель), 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 2, 2007

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия отрицательных ионов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$

Л. С. Кудин, Д. Е. Воробьев, А. Е. Гришин 199

Стандартная энтальпия образования хлорида фуллерена $C_{60}Cl_{30}$

Т. С. Папина, В. А. Лукьянова, С. И. Троянов, Н. В. Человская, А. Г. Буяновская, Л. Н. Сидоров 211

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Электроноакцепторные и каталитические свойства диоксида циркония, модифицированного оксидами алюминия и галлия

М. В. Бурова, А. В. Фионов, Е. А. Тверитинова, А. Н. Харланов, В. В. Лунин 216

Химическое, плазмохимическое и термическое модифицирование металлических катализаторов

В. Д. Ягодовский 222

Кинетика окисления серебра кислородом в растворах, содержащих смеси тиоцианат-тиомочевина и тиоцианат-тиосульфат

Ю. В. Чурсанов, Ю. М. Поташников, С. Л. Горцевич 228

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Ассоциация ионов в растворах хлоридов лития и натрия

А. А. Резников, В. А. Шапошник 231

Термохимическое исследование реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе лимонной кислоты

Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова 234

Микрогетерогенность в бензольных растворах циклогексана, 1,4-диоксана и морфолина

Л. В. Ланшина, А. И. Абрамович 239

Термодинамические параметры растворения L-фенилаланина в воде

А. В. Кустов, В. П. Королев 245

Энергия межмолекулярных взаимодействий в ассоциированных жидкостях

В. А. Дуров, И. Ю. Шилов 249

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Вычисление энергий резонансов в атомах и ионах с двумя и тремя электронами методом стабилизации

И. А. Мисуркин, С. В. Титов 258

Структурная организация жидких низкомолекулярных эпоксидных олигомеров

М. Р. Киселев, И. И. Бардышев 265

Динамика структурной реорганизации кластеров воды после вертикальной ионизации. Квантово-химическое изучение

Ю. В. Новаковская 272

Адиабатическая ионизация кластеров воды. Неэмпирическая динамическая модель
Ю. В. Новаковская 282

Квантово-химический и аддитивно-групповой расчет энтальпий образования гидроксиламинов и оксимов
Д. С. Шайхлисламов, М. Р. Талипов, С. Л. Хурсан 293

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Процессы самоорганизации и структурные фазовые переходы в нанокристаллическом гидроксиапатите по данным экзоэмиссии
И. В. Крылова, Л. Н. Иванов, В. Е. Божевольнов, А. В. Северин 300

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Анализ равновесной адсорбции азота, кислорода и их смесей на цеолите NaX при температурах от –20 до +30°С
Е. А. Устинов 305

Динамика трехкомпонентного обмена на катионите со структурой литий-марганцевой шпинели
Е. В. Саенко, А. С. Колышкин, В. В. Вольхин 315

Математическое описание редокс-сорбции молекулярного кислорода с учетом дисперсности металла в электроноионообменнике
Д. В. Конев, Т. А. Кравченко, А. И. Калиничев, В. А. Крысанов 320

Равновесная сорбция серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами
А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир 327

Теплоты адсорбции водорода на скелетном никеле из водно-органических растворителей с добавками кислот и оснований
А. В. Барбов, С. В. Денисов, М. В. Улитин, П. О. Коростелева 334

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Газохроматографическое исследование адсорбции паров кислородсодержащих соединений на фторированном углероде
Т. М. Рощина, С. В. Глазкова, Н. А. Зубарева, А. Д. Хрычева 340

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Многоэлектронное окисление воды в функциональной химической модели марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II природного фотосинтеза
Т. С. Джабиев, Д. Н. Моисеев 347

Фононный спектр молекулярного кристалла флуорена
С. А. Серов, М. В. Базилевский, , В. А. Тихомиров 354

Фотохимическое поведение люминесцирующих композиций на основе комплексных соединений сурьмы (III) и европия (III) в полиэтилене высокого давления
А. Г. Мирочник, П. А. Жихарева, Т. В. Седакова, В. Е. Карасев 360

Исследование магнитных жидкостей с помощью парамагнитного индикатора
А. Л. Коварский, О. Н. Сорокина, В. Н. Горшенев, А. П. Тихонов 364

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические свойства и функции конденсированного Bi_8O_{11}
Г. К. Моисеев 372

О гетерогенных стадиях в подпредельных реакциях окисления водорода и оксида углерода
Т. В. Кокочашвили, З. Г. Дзоценидзе 373

Энтальпия сублимации и давление пара изомера S_6 соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$
Н. И. Грузинская, В. Э. Алешина, А. Я. Борщевский, С. И. Троянов, Л. Н. Сидоров 377
Калориметрическое определение энтальпии образования кальциевого цеолита – партеита
Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова 380
Квантово-химическое исследование термодинамических свойств изомеров $CNOH_3$
В. В. Туровцев, И. В. Степников, А. Н. Кизин, Ю. Д. Орлов 382

Сдано в набор 16.08.2006 г. Подписано к печати 04.12.2006 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 7.8 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 321 экз. Зак. 2061

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 81, No. 2, 2007

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermochemical Characteristics of the $LnCl_4^-$ and $Ln_2Cl_7^-$ Negative Ions
L. S. Kudin, D. E. Vorob'ev, and A. E. Grishin 199

The Standard Enthalpy of Formation of Fullerene Chloride $C_{60}Cl_{30}$
T. S. Papina, V. A. Luk'yanova, S. I. Troyanov, N. V. Chelovskaya, A. G. Buyanovskaya, and L. N. Sidorov 211

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Electron Acceptor and Catalytic Properties of Zirconium Dioxide Modified with Aluminum and Gallium Oxides
M. V. Burova, A. V. Fionov, E. A. Tveritinova, A. N. Kharlanov, and V. V. Lunin 216

Chemical, Plasma Chemical, and Thermal Modification of Metallic Catalysts
V. D. Yagodovskii 222

The Kinetics of Silver Oxidation with Oxygen in Solutions Containing Thiocyanate–Thiourea and Thiocyanate–Thiosulfate Mixtures
Yu. V. Chursanov, Yu. M. Potashnikov, and S. L. Gortsevich 228

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Association of Ions in Solutions of Lithium and Sodium Chlorides
A. A. Reznikov and V. A. Shaposhnik 231

A Thermochemical Study of Acid–Base Interactions in Aqueous Solutions of Citric Acid
L. A. Kochergina, V. P. Vasil'ev, D. V. Krutov, and O. N. Krutova 234

Microheterogeneity of Benzene Solutions of Cyclohexane, 1,4-Dioxane, and Morpholine
L. V. Lanshina and A. I. Abramovich 239

The Thermodynamic Parameters of Solution of L-Phenylalanine in Water
A. V. Kustov and V. P. Korolev 245

The Energy of Intermolecular Interactions in Associated Liquids
V. A. Durov and I. Yu. Shilov 249

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Calculations of the Energies of Resonances for Atoms and Ions with Two and Three Electrons by the Stabilization Method
I. A. Misurkin and S. V. Titov 258

The Structural Organization of Liquid Low-Molecular-Weight Epoxy Oligomers
M. R. Kiselev and I. I. Bardyshev 265

Structure Reorganization Dynamics of Water Clusters upon Vertical Ionization: Quantum Chemical Investigation
Yu. V. Novakovskaya 272

Adiabatic Ionization of Water Clusters: Nonempirical Dynamic Model
Yu.V. Novakovskaya 282

Quantum-Chemical and Group-Additive Calculations of the Enthalpies of Formation of Hydroxylamines and Oximes
D. S. Shaikhlislamov, M. R. Talipov, and S. L. Khursan 293

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

Self-Organization Processes and Phase Transitions in Nanocrystalline Hydoxyapatite according to Exoemission Data
I. V. Krylova, L. N. Ivanov, V. E. Bozhevol'nov, and A. V. Severin 300

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

An Analysis of the Equilibrium Adsorption of Nitrogen, Oxygen, and Their Mixtures on Zeolite NaX at Temperatures of from –20 to +30°C
E. A. Ustinov 305

Dynamics of Three-Component Exchange on a Cationite with Lithium Manganese Spinel Structure
E. V. Saenko, A. S. Kolyshkin, and V. V. Vol'khin 315

A Mathematical Description of Redox Sorption of Molecular Oxygen Taking into Account the Degree of Metal Dispersity in an Electron-Ion Exchanger
D. V. Konev, T. A. Kravchenko, A. I. Kalinichev, and V. A. Krysanov 320

Equilibrium Sorption of Sulfuric Acid by Weakly Basic Polyacrylic Anionites
A. V. Mamchenko and T. V. Kushnir 327

The Heats of Hydrogen Adsorption on Raney Nickel from Aqueous–Organic Solvents with Acid and Base Admixtures
A. V. Barbov, S. V. Denisov, M. V. Ulitin, and P. O. Korosteleva 334

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Gas-Chromatographic Study of the Adsorption of Vapors of Oxygen-Containing Compounds on Fluorinated Carbon
T. M. Roshchina, S. V. Glazkova, N. A. Zubareva, and A. D. Khrychova 340

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Many-Electron Oxidation of Water as Treated within the Framework of a Functional Chemical Model of the Manganese Cofactor of Oxidase in Photosyste II of Natural Photosynthesis
T. S. Dzhabiev and D. N. Moiseev 347

Phonon Spectrum of a Fluorene Molecular Crystal
S. A. Serov, M. V. Basilevskii, and V. A. Tikhomirov 354

Photochemical Behavior of Luminescent Compositions Based on Antimony(III) and Europium(III) Complexes in High-Pressure Polyethylene
A. G. Mirochnik, P. A. Zhikhareva, T. V. Sedakova, and V. E. Karasev 360

A Study of Magnetic Liquids with the Help of a Paramagnetic Probe
A. L. Kovarskii, O. N. Sorokina, V. N. Gorshenev, and A. P. Tikhonov 364

SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Properties and Functions of Condensed Bi_8O_{11}
G. K. Moiseev 372

Heterogeneous Stages in the Below-Ignition-Limit Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide
T. V. Kokochashvili and Z. G. Dzotsenidze 373

Enthalpy of Sublimation and Vapor Pressure for the S_6 Isomer of $C_{60}(CF_3)_{12}$
N. I. Gruzinskaya, V. E. Aleshina, A. Ya. Borshchevskii, S. I. Troyanov, and L. N. Sidorov 377

A Calorimetric Study of the Enthalpy of Formation of Partheite, a Calcium Zeolite
L. P. Ogorodova, I. A. Kiseleva, and L. V. Mel'chakova 380

A Quantum-Chemical Study of the Thermodynamic Properties of the $CNOH_3$ Isomers
V. V. Turovtsev, I. V. Stepnikov, A. N. Kizin, and Yu. D. Orlov 382

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 199–210

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОХИМИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ $LnCl_4^-$ И $Ln_2Cl_7^-$

© 2007 г. Л. С. Кудин, Д. Е. Воробьев, А. Е. Гришин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kudin@isuct.ru

Поступила в редакцию 03.02.2006 г.

Проведена систематизация литературных данных по термохимии газообразных отрицательных ионов лантанидов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$ (от лантана до лютеция включительно). Рассчитаны энтальпии ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций с участием указанных ионов и на их основе определены энтальпии образования ионов для всей лантанидной серии.

Экспериментальные исследования термодинамики испарения трихлоридов лантанидов, выполненные в серии работ авторов [1–3], показали, что в насыщенном паре над всеми трихлоридами, включая лантан, присутствуют разнообразные молекулярные $(LnCl_3)_n$ и ионные $Cl^- \cdot (LnCl_3)_n$ ассоциаты. Среди ионных ассоциатов отрицательные ионы $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$ являются доминирующими компонентами высокотемпературного пара. Термодинамическая информация об этих ионах представляет фундаментальный интерес для теории химической связи и имеет прикладное значение. В частности, галогениды лантанидов широко используются в качестве присадок, определяющих эмиссионные свойства излучения новых энергосберегающих источников света – металл-галогенных ламп [4]. До сих пор при моделировании процессов, протекающих в условиях работы ламп, во внимание принимались только нейтральные составляющие пара. Однако для адекватного описания полной картины явления необходимо учитывать также и заряженные компоненты, поскольку они в значительной степени определяют электрические свойства пара и могут оказать влияние на эмиссионные, коррозионные и другие характеристики ламп.

В настоящей работе проведена систематизация результатов масс-спектрометрических исследований ионно-молекулярных и ионно-ионных равновесий с участием ионов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$ и рассчитаны энтальпии образования указанных ионов для всей лантанидной серии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения констант равновесия реакций выполнены на магнитном масс-спектрометре МИ 1201 ($\angle 90°$, 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Комбинированный источник ионов позволял проводить измерения в режимах электронного удара (ЭУ) и термоионной эмиссии (ТЭ) и исследовать как нейтральные, так и заряженные компоненты пара. В деталях аппаратура и методика эксперимента изложена в [5].

Испарение препаратов трихлоридов лантанидов марки "х.ч." и систем[1] на их основе производилось из молибденовой ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.36 мм^2) ~400. Образцы загружались в ячейку при атмосферном давлении и с целью удаления поглощенной влаги предварительно обезвоживались в вакууме (~10^{-1} Па) непосредственно в масс-спектрометре при ~150°C в течение нескольких часов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

$LnCl_4^-$. В работе [6] для определения энтальпий образования ионов $LnCl_4^-$ предложена методика, основанная на исследовании обменной ионно-молекулярной реакции

$$Ln^{I}Cl_4^- + Ln^{II}Cl_3 = Ln^{II}Cl_4^- + Ln^{I}Cl_3,$$

$$K_p = \frac{p(Ln^{I}Cl_3)}{p(Ln^{II}Cl_3)}\frac{p(Ln^{II}Cl_4^-)}{p(Ln^{I}Cl_4^-)} \qquad (1)$$

в бинарной системе $Ln^{I}Cl_3$–$Ln^{II}Cl_3$ (где Ln^{I} и Ln^{II} – два различных лантанида). Здесь один из ионов выступает в качестве стандарта, относительно которого определяется энтальпия образования другого иона.

Давления пара (p) мономерных молекул $LnCl_3$ определяются из измерений ионных токов (I), вы-

[1] Системы приготавливались путем механического смешивания соответствующих трихлоридов лантанидов.

полненных в режиме ЭУ, по стандартной масс-спектрометрической методике с использованием соотношения

$$p = \frac{kT}{\sigma_m}\sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i},$$

где k – константа чувствительности прибора (определена в отдельном эксперименте по давлению пара металлического серебра), σ_m – полное сечение ионизации молекулы $LnCl_3$ при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов σ_a [7] по выражению $\sigma_m = 0.75\sum\sigma_{ai}$ [8]), $\sum I_i/a_i\gamma_i$ – полный ионный ток всех типов ионов (Ln^+, $LnCl^+$, $LnCl_2^+$, $LnCl_3^+$), образующихся из молекулы $LnCl_3$, a_i – природная распространенность i-го изотопа, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$, M – молекулярная масса иона). Отношение давлений ионов рассчитывается по ионным токам, измеренным в режиме ТЭ, с учетом соотношения

$$p = \kappa I T^{1/2} M^{1/2}/\gamma_i a_i,$$

где κ – константа чувствительности прибора в режиме ТЭ. Данная методика использована нами для определения энтальпий образования тетрахлорид-ионов лантанидов.

$LuCl_4^-$. В качестве стандарта нами выбран ион $LuCl_4^-$, энтальпия образования которого определена при исследовании гетерогенного ионно-молекулярного равновесия

$$LuCl_4^- = Cl^- + [LuCl_3],$$

$$K_p = \frac{p(Cl^-)}{p(LuCl_4^-)}a[LuCl_3] = \frac{I(Cl^-)}{I(LuCl_4^-)}\frac{M(Cl^-)}{M(LuCl_4^-)} \quad (2)$$

над чистым трихлоридом лютеция (активность $a[LuCl_3] = 1$) и газофазного равновесия

$$LuCl_4^- = Cl^- + LuCl_3,$$

$$K_p = \frac{p(Cl^-)}{p(LuCl_4^-)}p(LuCl_3) = \quad (3)$$

$$= \frac{I(Cl^-)}{I(LuCl_4^-)}\frac{M(Cl^-)}{M(LuCl_4^-)}p(LuCl_3)$$

над системами $LuCl_3$–$YbCl_3$, $LuCl_3$–$EuCl_3$, $LuCl_3$–$EuCl_3$–$HoCl_3$–$NdCl_3$.

Экспериментальные данные (T, $\ln K_p$, $\Delta_r\Phi°$) и результаты расчета энтальпий реакций (2) и (3) с использованием III закона термодинамики представлены в табл. 1. Необходимые для вычислений термодинамические функции молекул $LuCl_3$ рассчитаны авторами [9] с учетом ангармоничности неплоского колебания ν_2 в соответствии с результатами неэмпирических расчетов электронного и геометрического строения, силовых полей и колебательных спектров молекул тригалогенидов лантана и лютеция [10, 11]. Термодинамические функции ионов $LuCl_4^-$ рассчитаны нами в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор" (ЖРГО) по молекулярным постоянным, полученным из квантово-химических расчетов [12]. Термодинамические функции трихлорида лютеция в конденсированном состоянии взяты из [13], функции ионов Cl^- – из [8].

В эксперименте с чистым трихлоридом лютеция, в котором изучалось равновесие (2), в процессе испарения вещества наблюдалось непрерывное уменьшение интенсивности ионного тока Cl^-. При этом отношение $I(Cl^-)/I(LuCl_4^-)$ при одной и той же температуре изменялось от 3×10^{-2} до 9×10^{-4}, в то время как отношение $I(LuCl_4^-)/I(Lu_2Cl_7^-)$ за тот же период времени не претерпевало заметных изменений. Наблюдаемый эффект объясняется постепенным зарастанием отверстия в вытягивающем электроде[2] (коллиматоре) вследствие конденсации трихлорида лютеция на более холодной поверхности последнего. При этом в результате уменьшения эффективного диаметра отверстия улучшаются условия коллимации ионного пучка, и уменьшается вероятность регистрации "поверхностных" ионов [14, 15] (см. ниже). По этим соображениям в табл. 1 приведен нижний предел энтальпии реакции (2), рассчитанной по измерению, выполненному на заключительной стадии эксперимента. Комбинация этой величины с энтальпией сублимации трихлорида лютеция в виде мономерных молекул $\Delta_s H°(298.15\ K) = 282 \pm 6$ кДж/моль [16] приводит к нижнему пределу величины энтальпии реакции (3): $\Delta_r H°(298.15\ K) > 290$ кДж/моль.

Энтальпия реакции (3) изучена в системах $LuCl_3$–$YbCl_3$, $LuCl_3$–$EuCl_3$ и $LuCl_3$–$EuCl_3$–$HoCl_3$–$NdCl_3$ (испарение систем $LuCl_3$–$EuCl_3$ и $LuCl_3$–$EuCl_3$–$HoCl_3$–$NdCl_3$ проводилось из графитового вкладыша). В этих экспериментах вследствие снижения активности трихлорида лютеция существенного зарастания отверстия в коллиматоре не происходило. Это позволило провести измерения в широком интервале температур (962–1386 K) и получить большой статистический набор экспериментальных данных. Как видно из табл. 1, величины энтальпии реакции (3), рассчитанные по III закону термодинамики для исследованных систем, в целом не противоречат друг другу и заключены в

[2] Факт зарастания отверстия в вытягивающем электроде был обнаружен нами при осмотре источника-испарителя после окончания эксперимента.

Таблица 1. Экспериментальные данные и результаты расчета энтальпий реакций (2) и (3), (кДж/моль)

T (K), $\ln K_p$, $\Delta_r\Phi°(T)$	$\Delta_rH°$(0 K)	T (K), $\ln K_p$, $\Delta_r\Phi°(T)$	$\Delta_rH°$(0 K)
	$LuCl_3$ (2)		
1100, –9.494, –71.521	>8		
	$LuCl_3$–$YbCl_3$ (3)		
962, –23.526, 118.650	302.3	1053, –21.678, 118.471	314.5
962, –23.850, 118.650	304.9	1026, –23.320, 118.525	320.5
1000, –23.331, 118.576	312.6	1033, –21.373, 118.511	306.0
1026, –22.556, 118.525	314.0	1053, –20.491, 118.471	304.1
1033,–21.769, 118.511	309.4		
	$LuCl_3$–$EuCl_3$ (3)		
1094, –20.311, 118.387	314.2	1181, –17.353, 118.208	309.9
1248, –17.654, 118.068	330.6	1212, –19.072, 118.144	335.3
1278, –19.125, 118.006	354.0	1233, –18.544, 118.100	335.7
1302, –17.651, 117.956	344.6	1239, –18.548, 118.088	337.3
1181, –17.565, 118.208	312.0	1307, –17.549, 117.946	344.9
	$LuCl_3$–$EuCl_3$–$HoCl_3$–$NdCl_3$ (3)		
964, –26.093, 118.647	323.4	*1151, –23.919, 118.269*	*365.1*
965, –25.769, 118.645	321.2	*1153, –23.388, 118.265*	*360.6*
1011, –24.559, 118.555	326.3	*1164, –23.206, 118.242*	*362.3*
1004, –23.261, 118.568	313.3	*1159, –23.539, 118.252*	*364.0*
1005, –23.072, 118.567	311.9	*1197, –22.545, 118.175*	*365.7*
1032, –23.638, 118.512	325.3	*1195, –21.210, 118.179*	*351.8*
1031, –24.323, 118.516	330.6	*1226, –20.854, 118.113*	*357.5*
1049, –24.339, 118.479	336.5	*1227, –21.018, 118.112*	*359.3*
1049, –24.197, 118.479	335.3	*1277, –18.609, 118.008*	*348.3*
1064, –24.052, 118.448	338.9	*1284, –18.163, 117.993*	*345.5*
1065, –23.636, 118.446	335.4	*1297, –18.196, 117.967*	*349.1*
1002, –23.400, 118.573	313.7	*1295, –18.040, 117.971*	*346.9*
1004, –23.260, 118.569	313.1	*1325, –17.850, 117.909*	*352.8*
1054, –22.305, 118.468	320.5	*1327, –17.916, 117.904*	*354.2*
1053, –21.810, 118.470	315.8	*1358, –17.318, 117.841*	*355.5*
1076, –21.512, 118.424	319.9	*1358, –17.268, 117.840*	*355.1*
1078, –21.667, 118.420	321.8	*1386, –17.304, 117.783*	*362.6*
1039, –22.521, 118.498	317.7	*1386, –17.424, 117.782*	*364.1*
1040, –22.447, 118.497	317.3	*1235, –19.248, 118.096*	*343.4*
1099, –22.137, 118.377	332.3	*1232, –21.403, 118.101*	*364.8*
1103, –22.305, 118.370	335.0	*1264, –21.122, 118.036*	*371.1*
1071, –23.008, 118.434	331.7	*1264, –20.972, 118.036*	*369.5*
1067, –24.202, 118.441	341.2	*1303, –17.660, 117.954*	*345.1*
1109, –24.359, 118.356	*356.0*	*1308, –17.548, 117.944*	*345.0*
1106, –24.500, 118.362	*356.3*	*1362, –18.119, 117.833*	*365.6*
1129, –24.853, 118.315	*367.0*	Среднее значение $\Delta_rH°$(0 K)	358 ± 10
1128, –24.650, 118.317	*364.6*	$\Delta_rH°$(298.15 K)	359 ± 10

Примечание. Приведен нижний предел энтальпии реакции $\Delta_rH°(2)$ (см. текст). Курсивом выделены экспериментальные данные, использованные при выборе рекомендуемой величины $\Delta_rH°(3)$. Со знаком "±" приведена общая погрешность, учитывающая систематические погрешности в константе чувствительности прибора, в сечениях ионизации молекул, в температуре, в термодинамических функциях, а также статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу.

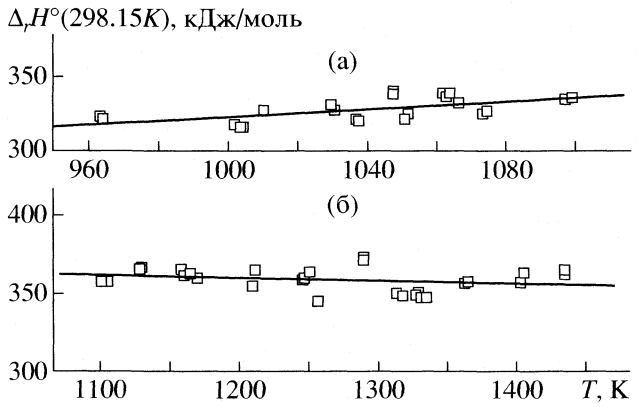


Рис. 1. Зависимости энтальпии реакции (3) от температуры в низко- (а) и высокотемпературной областях.

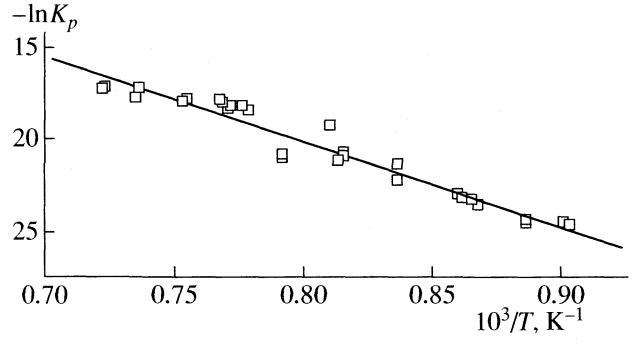


Рис. 2. Температурная зависимость константы равновесия реакции (3).

интервале от 302 до 371 кДж/моль. Наибольшее число измерений выполнено для системы $LuCl_3$–$EuCl_3$–$HoCl_3$–$NdCl_3$ (измерения проводились в течение 9 суток, общее время испарения ~45 ч). Анализ результатов показывает, что на начальной стадии измерений в области низких температур наблюдается изменение величин $\Delta_r H°(298.15\ K)$ (рис. 1а). Известно [17], что относительная роль поверхностной диффузии в процессе эффузии с ростом температуры уменьшается. Не исключено поэтому, что данный ход может быть обусловлен температурной зависимостью вклада "поверхностных" ионов Cl^- в суммарный ионный ток. С ростом температуры, очевидно, этот эффект должен проявляться в меньшей степени. Другая возможная причина – существование некоторого индукционного периода на начальной стадии испарения. В интервале 1109–1386 K вплоть до полного испарения вещества температурный ход $\Delta_r H°(298.15\ K)$, как видно из рис. 1б, не проявляется. Именно эти измерения положены в основу выбора рекомендуемой величины $\Delta_r H°(298.15\ K) = 359 \pm 10$ кДж/моль. Отметим, что обработка данных по II закону термодинамики (по тангенсу угла наклона $\ln K_p = f(1/T)$, рис. 2) приводит к величине 391 ± 42 кДж/моль, которая не противоречит результатам обработки по III закону. Рекомендуемое значение хорошо согласуется также с величиной $\Delta_r H°(0\ K) = 371$ кДж/моль, полученной из квантово-химических расчетов [12].

Комбинация принятого значения $\Delta_r H°(298.15\ K) = 359 \pm 10$ кДж/моль с энтальпиями образования Cl^- и $LuCl_3$ из [8] и [16] соответственно приводит к энтальпии образования тетрахлорид иона $\Delta_f H°(LuCl_4^-, г, 298.15\ K) = -1298 \pm 12$ кДж/моль.

$LnCl_4^-$. Энтальпии образования тетрахлоридионов остальных лантанидов рассчитаны на основе констант равновесия обменных ионно-молекулярных реакций (1), измеренных при исследовании различных систем на основе трихлоридов лантанидов.

Экспериментальные данные (T и $\ln K_p$) и результаты расчета энтальпий реакций по II и III законам термодинамики представлены в табл. 2 и 3. Необходимые для вычислений термодинамические функции молекул $LnCl_3$ рассчитаны авторами [9] с учетом ангармоничности неплоского колебания ν_2 в соответствии с результатами неэмпирических расчетов [10.11]. Термодинамические функции ионов LnX_4^- рассчитаны нами в приближении ЖРГО по молекулярным постоянным (табл. 4), оцененным линейной интерполяцией в лантанидной серии молекулярных параметров, полученных неэмпирическим расчетом строения, силовых полей и колебательных спектров ионов LaX_4^- и LuX_4^- (где X = F, Cl, Br, I) в [12]. В интервале температур 298.15–2000 K термодинамические функции аппроксимированы рекомендованными авторами справочника [8] полиномами:

$$\Phi°(T), \text{ Дж/(моль K)} = a + b\ln x + c \times 10^{-4}x^2 + dx^{-1} + ex + fx^2 + gx^3,$$
$$H°(T) - H°(0), \text{ Дж/моль} = T(b - 2c/x^2 - d/x + ex + 2fx^2 + 3gx^3) \quad (I)$$

(где $x = T \times 10^{-4}$), коэффициенты которых приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 3, в тех случаях, где расчеты проводились двумя независимыми методами, энтальпии реакций хорошо согласуются друг с другом, что может служить основанием надежности полученных результатов.

На основе полученных энтальпий ионно-молекулярных реакций и энтальпий образования молекул $LnCl_3$ из [16] рассчитаны разности энтальпий образования ионов: $\Delta_f H°(Ln^I Cl_4^-) - \Delta_f H°(Ln^{II} Cl_4^-)$. Далее, с использованием в качестве стандарта энтальпии образования $LuCl_4^-$ (см. выше) путем це-

Таблица 2. Экспериментальные данные (T, K; $\ln K_p$) для ионно-молекулярных реакций (1) с участием ионов $LnCl_4^-$

T, $\ln K_p$			T, $\ln K_p$		
Ln^I = La, Ln^{II} = Lu			Ln^I = Gd, Ln^{II} = Tm		
1134, –2.18	1135, –2.51	1161, –2.63	1091, 0.25	1108, 0.84	
1280, –0.78			Ln^I = Tb, Ln^{II} = Dy		
Ln^I = Ce, Ln^{II} = Tm			1050, 0.47	1092, 0.91	1103, 0.56
1063, 1.67	1122, 1.64	1144, 1.70	Ln^I = Dy, Ln^{II} = Lu		
1162, 1.72	1175, 1.68	1193, 1.46	1026, –1.28	1033, –0.62	1053, –0.74
Ln^I = Pr, Ln^{II} = Tm			Ln^I = Ho, Ln^{II} = Lu		
1023, –0.21	1040, –0.27	1029, –0.17	964, 0.88	965, 0.20	1011, 0.65
1065, –0.31	1067, –0.32	1101, –0.27	1004, 0.30	1005, 0.68	1032, 0.45
1101, –0.28	994, –0.16	1151, –0.34	1031, 1.67	1049, 0.45	1049, 0.47
Ln^I = Nd, Ln^{II} = Lu			1064, 0.44	1065, 0.46	1053, 1.68
964, 2.33	965, 1.59	1004, 1.27	1004, 1.11	1054, 1.81	1067, 1.11
1005, 1.91	1032, 1.90	1049, 1.64	1071, 0.94	1078, 0.46	1109, 0.12
1049, 1.76	1064, 1.62	1054, 1.82	1128, 0.52	1151, 0.10	1129, 1.51
1065, 1.63	1002, 1.68	1004, 1.64	1153, –0.01	1159, 0.99	1197, 1.11
1067, 1.95	1053, 1.86	1076, 1.90	1195, 0.23	1226, 0.04	1227, 0.30
1078, 1.82	1099, 2.11	1103, 2.03	1284, 0.31	1295, 0.96	1325, 0.62
1071, 1.93	1106, 1.51	1109, 1.46	1235, 0.42	1232, 0.30	1106, 0.27
1159, 1.55	1129, 1.67	1128, 1.64	1264, 0.71	1327, 0.97	1264, 0.49
1151, 1.40	1153, 1.42	1164, 1.41	1358, 0.13		
1197, 1.29	1226, 1.02	1235, 0.50	Ln^I = Er, Ln^{II} = La		
1264, 1.88	1284, 1.24	1295, 0.94	1109, –0.92		
1264, 1.79	1327, 0.95	1303, 0.75	Ln^I = Tm, Ln^{II} = Lu		
1358, 1.30	1325, 1.10	1358, 1.09	1280, 0.29	1181, 0.31	1214, 1.08
Ln^I = Sm, Ln^{II} = Tm			Ln^I = Yb, Ln^{II} = Lu		
1039, 0.87	1045, 1.17		1026, 0.86	1027, 1.14	1033, 0.42
Ln^I = Gd, Ln^{II} = Lu			1053, 1.20	1000, 0.66	1000, 0.53
1280, –0.59			962, 0.40	962, 0.49	

почки последовательных пересчетов вычислены энтальпии образования остальных тетрахлоридионов лантанидов $LnCl_4^-$ (табл. 6).

$Ln_2Cl_7^-$. Энтальпии образования ионов $Ln_2Cl_7^-$ определены исходя из результатов исследований ионно-молекулярных равновесий в парах индивидуальных соединений трихлоридов лантанидов и систем, перечисленных выше. В случае индивидуальных соединений изучалось гетерогенное равновесие вида:

$$Ln_2Cl_7^- = LnCl_4^- + [LnCl_3],$$

$$K_p = \frac{p(LnCl_4^-)}{p(Ln_2Cl_7^-)} a[LnCl_3] = \frac{I(LnCl_4^-)}{I(Ln_2Cl_7^-)} \frac{M(LnCl_4^-)}{M(Ln_2Cl_7^-)}, \quad (4)$$

$$(a[LnCl_3] = 1).$$

При исследовании систем измерялись константы равновесия газофазных ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций:

$$Ln_2Cl_7^- = LnCl_4^- + LnCl_3,$$

$$K_p = \frac{p(LnCl_4^-)}{p(Ln_2Cl_7^-)} p(LnCl_3) = \quad (5)$$

$$= \frac{I(LnCl_4^-)}{I(Ln_2Cl_7^-)} \frac{M(LnCl_4^-)}{M(Ln_2Cl_7^-)} p(LnCl_3),$$

$$Ln_2^{II}Cl_7^- + 2Ln^ICl_3 = Ln_2^ICl_7^- + 2Ln^{II}Cl_3,$$

$$K_p = \frac{p(Ln_2^ICl_7^-)}{p(Ln_2^{II}Cl_7^-)} \frac{p^2(Ln^{II}Cl_3)}{p^2(Ln^ICl_3)} = \quad (6)$$

$$= \frac{I(Ln_2^ICl_7^-)}{I(Ln_2^{II}Cl_7^-)} \frac{M(Ln_2^ICl_7^-)}{M(Ln_2^{II}Cl_7^-)} \frac{p^2(Ln^{II}Cl_3)}{p^2(Ln^ICl_3)},$$

Таблица 3. Энтальпии ионно-молекулярных реакций (1) с участием ионов $LnCl_4^-$ ($\Delta_r H°(298.15\ K) \pm 10$, кДж/моль), определенные по III закону

Ln^I	Ln^{II}	$\Delta_r H°$
La	Lu	27
Ce	Tm	−21 (−9 ± 10)
Pr	Tm	−17 (−12 ± 3)
Nd	Lu	−20 (−25 ± 6)
Sm	Tm	−10
Gd	Lu	2
Gd	Tm	7
Tb	Dy	−8
Dy	Lu	5
Ho	Lu	−8 (−10 ± 10)
Er	La	12
Tm	Lu	−7
Yb	Lu	−11

Примечание. Со знаком "±" приведена оценка предельной погрешности, включающей в себя погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса (с учетом взаимной компенсации погрешностей функций участников реакции, стоящих слева и справа в уравнении реакции) и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу. В скобках – величина, определенная по II закону.

Таблица 4. Молекулярные параметры ионов $LnCl_4^-$ (T_d)

Ln	r(Ln–Cl), нм	Частоты колебаний, $см^{-1}$
La [12]	0.267	282, 64(2), 289(3), 75(3)
Ce	0.266	285, 65(2), 292(3), 75(3)
Pr	0.264	287, 67(2), 294(3), 77(3)
Nd	0.263	290, 68(2), 297(3), 80(3)
Pm	0.261	292, 70(2), 300(3), 81(3)
Sm	0.260	295, 71(2), 303(3), 83(3)
Eu	0.258	297, 73(2), 305(3), 84(3)
Gd	0.257	300, 74(2), 308(3), 86(3)
Tb	0.255	302, 75(2), 311(3), 87(3)
Dy	0.254	305, 77(2), 313(3), 89(3)
Ho	0.252	307, 78(2), 316(3), 90(3)
Er	0.251	310, 80(2), 319(3), 92(3)
Tm	0.249	312, 81(2), 322(3), 93(3)
Yb	0.247	315, 83(2), 324(3), 95(3)
Lu [12]	0.246	317, 84(2), 327(3), 96(3)

$$Ln_2^{II}Cl_7^- + 2Ln^ICl_4^- = Ln_2^ICl_7^- + 2Ln^{II}Cl_4^-,$$

$$K_p = \frac{p(Ln_2^ICl_7^-)}{p(Ln_2^{II}Cl_7^-)}\frac{p^2(Ln^{II}Cl_4^-)}{p^2(Ln^ICl_4^-)} = \quad (7)$$

$$= \frac{I(Ln_2^ICl_7^-)}{I(Ln_2^{II}Cl_7^-)}\frac{M(Ln_2^ICl_7^-)}{M(Ln_2^{II}Cl_7^-)}\frac{I^2(Ln^{II}Cl_4^-)}{I^2(Ln^ICl_4^-)}\frac{M^2(Ln^{II}Cl_4^-)}{M^2(Ln^ICl_4^-)}.$$

Экспериментальные данные (T, $\ln K_p$) и результаты расчета энтальпий реакций по II и III закону термодинамики представлены в табл. 7 и 8. Необходимые для вычислений термодинамические функции трихлоридов лантанидов в конденсированном состоянии взяты из [13]. Термодинамические функции ионов $Ln_2Cl_7^-$, ввиду отсутствия в литературе данных по молекулярным постоянным, оценены с использованием подхода, базирующегося на правиле аддитивности.

Проведенный нами анализ термодинамических функций (Ф) молекул Ln_2Cl_6, рассчитанных по аддитивной схеме: $Ф(Ln_2Cl_6) = 2Ф(LnCl_3)$, показал, что они отличаются от термодинамических функций, вычисленных по молекулярным параметрам методом статистической термодинамики [19]. Причем оказалось, что коэффициент, характеризующий это отличие для заданной температуры, остается постоянным для всей лантанидной серии. Аналогичный анализ, проведенный для димеров галогенидов щелочных металлов M_2X_2 [8, 20] также подтверждает эту закономерность: величина поправочного коэффициента изменяется в пределах 0.8–0.9% как в ряду по металлу (Na, K, Rb, Cs), так и в ряду по галогену (Cl, Br, I).

Поэтому расчет термодинамических функций ионов $Ln_2Cl_7^-$ проводился по выражениям:

$$Φ°(T) = \beta_1(T)[\Phi°_{LnBr_3}(T) + \Phi°_{LnBr_4^-}(T)],$$

$$H°(T) - H°(0) = \beta_2(T)[H°(T) - H°(0)]_{LnBr_3} +$$

$$+ \beta_2(T)[H°(T) - H°(0)]_{LnBr_4^-},$$

где $\beta_1(T)$ и $\beta_2(T)$ – эмпирические поправочные коэффициенты, зависящие от температуры, природы соединения и типа функций (Ф°, $H°(T) - H°(0)$, $S°$). Численные значения коэффициентов для $Φ°(T)$ и $H°(T) - H°(0)$ найдены по соотношениям:

$$\beta_1(T) = \Phi°_{Ln_2Cl_6}(T)/2\,\Phi°_{LnCl_3}(T), \quad (II)$$

$$\beta_2(T) = (H°(T) - H°(0))_{Ln_2Cl_6}/2(H°(T) - H°(0))_{LnCl_3}. \quad (III)$$

Применение соотношений (II), (III) основано на предположении, что поправочные коэффициенты для ионов $Ln_2X_7^-$ и молекул Ln_2X_6 близки в силу сходства этих ассоциатов. Температурные за-

Таблица 5. Коэффициенты аппроксимационного полинома (I), описывающего термодинамические функции ионов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$

Ln	*a*	*b*	*–c*	*d*	*e*	*–f*	*g*
				$LnCl_4^-$			
La	656.86	104.090	15.766	0.75670	51.7338	152.19	218.439
Ce	670.47	103.983	15.962	0.76208	52.9531	155.26	222.194
Pr	672.07	103.897	16.189	0.77014	54.0114	158.35	226.735
Nd	671.57	103.728	16.332	0.77397	56.2900	165.25	236.825
Pm	669.27	103.650	16.527	0.78049	57.1850	167.49	239.393
Sm	664.47	103.512	16.745	0.78674	58.9159	172.57	246.897
Eu	646.85	103.255	17.089	0.79690	62.3711	183.17	262.604
Gd	662.87	103.131	17.249	0.80198	63.9369	187.62	268.780
Tb	666.15	103.061	17.379	0.80517	64.7580	189.93	272.136
Dy	665.99	102.874	17.594	0.81190	67.2755	197.51	283.097
Ho	664.83	102.675	17.760	0.81646	69.9517	205.89	296.114
Er	663.27	102.650	17.989	0.82371	69.6784	203.21	289.600
Tm	660.06	102.444	18.120	0.82666	72.6681	213.07	305.302
Yb	654.46	102.307	18.315	0.83309	74.3978	217.81	311.354
Lu	635.77	102.109	18.441	0.83597	77.1097	226.27	324.163
				$Ln_2Cl_7^-$			
La	1107.96	202.731	46.1681	1.8291	77.1311	191.805	252.595
Ce	1090.22	187.811	16.3255	1.2954	275.571	638.879	754.852
Pr	1114.57	194.811	30.5418	1.4761	181.260	325.714	354.973
Nd	1098.70	189.744	22.9768	1.3106	242.920	486.345	508.477
Sm	1156.29	215.700	63.4988	2.2244	29.5429	71.4617	102.027
Gd	1114.38	199.306	50.6383	1.9248	107.916	283.264	388.186
Tb	1103.97	195.354	36.286	1.6477	196.741	427.099	477.762
Dy	1116.98	197.047	40.826	1.7656	110.455	217.829	308.651
Ho	1126.91	201.282	53.517	1.8910	69.8900	160.221	244.304
Er	1123.28	201.331	57.879	1.9428	77.2673	203.501	305.645
Tm	1118.67	201.691	59.299	1.9529	66.5466	160.675	244.548
Yb	1138.80	216.188	59.8084	2.4069	–12.9435	80.1007	203.822
Lu	1061.45	198.335	59.0418	2.0795	106.664	266.410	353.162

Примечание. Электронный вклад в термодинамические функции рассчитывался как $nR\ln g$, где n – число атомов Ln, g – статистический вес основного электронного состояния, принято $g = 2J + 1$, J – электронный момент иона Ln^{3+} [18]. Вклад возбужденных электронных состояний не учитывался. Погрешности в функциях энергии Гиббса оценены по методике, предложенной в [8], и приняты равными ±15 ($LnCl_4^-$), ±35 ($Ln_2Cl_7^-$).

висимости коэффициентов $\beta_1(T)$ и $\beta_2(T)$ аппроксимированы полиномом:

$$\beta(T) = a + b\ln x + cx^{-2} + dx^{-1} + ex + fx^2 + gx^3 \quad (x = T \times 10^{-4}), \qquad \text{(IV)}$$

значения параметров которого приведены в табл. 9.

Энтальпии образования ионов $\Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-, г, 298.15\ K)$ (табл. 6) получены комбинацией энтальпий реакций (4), (5) с энтальпиями образования ионов $LnCl_4^-$, определенными в данной работе, энтальпий образования $\Delta_f H°(LnCl_3, г, 298.15\ K)$ из [16] и энтальпий образования $\Delta_f H°(LnCl_3, кр, 298.15\ K)$ из [21].

Таблица 6. Энтальпии образования ионов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$ ($-\Delta_f H°$(298.15 K), в кДж/моль)

Ln	$LnCl_4^-$	Ln	$Ln_2Cl_7^-$
La	1299 ± 17	La	2270 ± 37
Ce	1298 ± 21	Ce	2254 ± 30
Pr	1304 ± 22	Pr	2260 ± 38
Nd	1304 ± 17	Nd	2269 ± 37
Pm	(1302 ± 40)	Pm	(2256 ± 50)
Sm	1315 ± 21	Sm	2243 ± 30
Eu	(1292 ± 40)	Eu	(2239 ± 50)
Gd	1314 ± 17	Gd	2260 ± 30
Tb	1299 ± 23	Tb	2261 ± 30
Dy	1300 ± 18	Dy	2235 ± 30
Ho	1284 ± 19	Ho	2230 ± 30
Er	1284 ± 21	Er	2227 ± 37
Tm	1295 ± 17	Tm	2234 ± 30
Yb	1251 ± 19	Yb	2185 ± 30
Lu	1298 ± 12	Lu	2261 ± 30

Примечание. Со знаком "±" приведена оценка предельной погрешности, рассчитанная по закону накопления ошибок. В скобках приведены оценки (см. текст).

$PmCl_4^-$, $EuCl_4^-$, $Pm_2Cl_7^-$, $Eu_2Cl_7^-$. Трихлорид европия, как известно, термически нестабилен и разлагается с образованием дихлорида в конденсированном состоянии и выделением в газовую фазу молекулярного хлора [22]. Прометий, в свою очередь, – радиоактивен. Воспользуемся для оценки энтальпий образования ионов $PmCl_4^-$, $EuCl_4^-$ и $Pm_2Cl_7^-$, $Eu_2Cl_7^-$ энтальпиями реакций:

$$LnCl_4^- = Ln^{3+} + 4Cl^-, \quad (8)$$

$$Ln_2Cl_7^- = 2Ln^{3+} + 7Cl^-. \quad (9)$$

Энтальпии этих реакций в соответствии с законом Гесса записываются в виде:

$$\Delta_r H°(8) = \Delta_f H°(Ln^{3+}) + 4\Delta_f H°(Cl^-) - \Delta_f H°(LnCl_4^-) =$$

$$= \Delta_f H°(Ln) + IP_3(Ln) + 4\Delta_f H°(Cl^-) - \Delta_f H°(LnCl_4^-),$$

$$\Delta_r H°(9) = 2\Delta_f H°(Ln^{3+}) + 7\Delta_f H°(Cl^-) - \Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-) =$$

$$= 2\Delta_f H°(Ln) + 2IP_3(Ln) + 7\Delta_f H°(Cl^-) - \Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-),$$

откуда следует, что

$$\Delta_r H°(8) + \Delta_f H°(LnCl_4^-) =$$

$$= \Delta_f H°(Ln) + IP_3(Ln) + 4\Delta_f H°(Cl^-),$$

$$\Delta_r H°(9) + \Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-) =$$

$$= 2\Delta_f H°(Ln) + 2IP_3(Ln) + 7\Delta_f H°(Cl^-).$$

Как видим, суммы $\Delta_r H°(8) + \Delta_f H°(LnCl_4^-)$ и $\Delta_r H°(9) + \Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-)$ могут быть рассчитаны по известным из литературы данным: энтальпии образования иона Cl^- [8], энтальпии образования $\Delta_f H°(Ln)$ [23] и энергии ионизации $IP_3(Ln)$ атома лантанида с образованием трехзарядного иона Ln^{3+} [18]. Разделение этих сумм на составляющие проведено нами на основе полученных из экспериментальных данных уравнений:

$$\Delta_f H°(LnCl_4^-)/\Delta_r H°(8) = -0.59809 \pm 0.01602 +$$

$$+ (7.487 \pm 0.386) \times 10^{-5}\Delta_f H°(Ln^{3+}),$$

$$\Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-)/\Delta_r H°(9) = -0.52889 \pm 0.01170 +$$

$$+ (6.667 \pm 0.282) \times 10^{-5}\Delta_f H°(Ln^{3+}),$$

аппроксимирующих зависимости отношений $\Delta_f H°(LnCl_4^-)/\Delta_r H°(8)$ и $\Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-)/\Delta_r H°(9)$ от энтальпии образования $\Delta_f H°(Ln^{3+})$ трехзарядного иона атома лантанида (рис. 3). Зная суммы $\Delta_r H°(8) + \Delta_f H°(LnCl_4^-)$ и $\Delta_r H°(9) + \Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-)$ и отношения $\Delta_f H°(LnCl_4^-)/\Delta_r H°(8)$ и $\Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-)/\Delta_r H°(9)$, находим энтальпии образования интересующих ионов $PmCl_4^-$, $EuCl_4^-$, $Pm_2Cl_7^-$ и $Eu_2Cl_7^-$ (табл. 6).

Энтальпии отрыва хлор-аниона и тетрахлорид-аниона от ассоциированных ионов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$

$$LnCl_4^- = LnCl_3 + Cl^-, \quad (10)$$

$$Ln_2Cl_7^- = Ln_2Cl_6 + Cl^-, \quad (11)$$

$$Ln_2Cl_7^- = LnCl_3 + LnCl_4^- \quad (12)$$

рассчитаны на основе полученных энтальпий образования ионов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$ и энтальпий образования молекул $LnCl_3$ [16], Ln_2Cl_6 [3] и иона Cl^- [8] и приведены в табл. 10. Для $LaCl_4^-$ и $LuCl_4^-$ определенные из экспериментальных данных величины 332 ± 17 и 359 ± 10 кДж/моль хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами [12]: 339 и 371 кДж/моль. Данное согласие может служить критерием надежности определенных в работе величин.

Таблица 7. Экспериментальные данные (T, K; $\ln K_p$) для ионно-молекулярных реакций (4)–(7) с участием ионов $Ln_2Cl_7^-$

T, $\ln K_p$			T, $\ln K_p$		
(4), Ln = La			(4), Ln = Ho		
1057, 2.46	1040, 2.19	1016, 2.37	1042, 4.88	1087, 5.10	1096, 4.28
1005, 2.02			(5), Ln = Ho		
(4), Ln = Ce			1034, –18.63	1047, –17.68	1066, –17.01
1153, 3.27	1127, 3.27	1145, 3.42	1055, –17.09	1077, –17.05	1104, –15.08
1163, 3.14	1181, 3.18	1174, 3.34	1117, –16.96	1107, –17.01	1127, –16.94
1162, 3.28	1136, 3.33	1122, 3.38	1151, –16.99		
1129, 3.48	1141, 3.36	1167, 3.20	(6), Ln^{II} = Ho, Ln^{I} = Lu		
1196, 3.08	1215, 3.15	1197, 3.26	1034, 0.17	1047, 0.41	1064, 0.12
1186, 3.16	1180, 3.10	1204, 3.07	1064, 0.15	1055, 0.34	1077, 0.66
1210, 3.24	1227, 3.02	1211, 3.17	1104, 0.54	1069, 0.83	1117, 0.78
1144, 3.40	1128, 3.38	1118, 3.51	1107, 0.71	1126, 0.68	
(5), Ln = Pr			(7), Ln^{II} = Ho, Ln^{I} = Lu		
1040, –6.06	1040, –6.59	1057, –7.04	1049, –0.72	1064, –0.96	1076, –1.24
1065, –7.12	1101, –7.57	1101, –7.50	1106, –0.69	1129, –0.92	
1149, –5.57	994, 0.16	1044, 0.11	(4), Ln = Er		
1151, 0.34	1167, –5.76		1054, 1.41	1044, 1.33	1056, 1.17
(6), Ln^{II} = Pr, Ln^{I} = Tm			1060, 1.24	1078, 1.11	1097, 1.02
1040, –0.19	1065, –0.40	1067, –0.47	994, 0.96	1027, 1.12	1042, 0.96
1101, –0.39	1101, –0.40	1149, –0.24	(7), Ln^{II} = Er, Ln^{I} = La		
1151, –0.35	1167, –0.26		1109, 1.78	1080, 1.82	
(7), Ln^{II} = Pr, Ln^{I} = Tm			(4), Ln = Tm		
1040, –0.86	1040,–0.81	1057, –2.09	945, 2.33	959, 2.27	1007, 2.13
1065, –1.42	1067, –1.38	1101, –1.72	1053, 1.52	1004, 2.24	1010, 2.21
1101, –1.62	1149, –1.02	1149, –0.90	989, 2.47	977, 2.44	963, 2.60
1151, –0.90	1167, –1.97	1167, –1.97	984, 2.40	995, 2.42	1014, 2.28
(5), Ln = Nd			1033, 2.00	1033, 2.00	1033, 2.00
1078, –7.96	1081, –8.03		1040, 2.00	1051, 1.86	1066, 1.76
(6), Ln^{II} = Nd, Ln^{I} = Tm			1090, 1.27	983, 2.13	1019, 1.61
1078, 2.01	1081, 1.13	1086, 1.52	1027, 1.90	1011, 1.71	1022, 1.68
1110, 1.01			1031, 1.75	1041, 1.55	1053, 1.40
(7), Ln^{II} = Nd, Ln^{I} = Tm			1056, 1.56	1025, 1.97	1061, 1.89
1078, –1.87	1081, –2.86	1086, –2.54	1105, 1.71	1095, 1.59	1049, 1.76
1110, –1.91			1093, 1.36	1096, 1.41	1102, 1.41
(4), Ln = Sm			1086, 1.15		
1119, 3.56	1132, 3.64	1144, 3.52	(5), Ln = Yb		
1141, 3.81	1133, 3.84	1111, 3.81	1026, –11.52	1027, –11.46	1033, –11.85
1095, 4.07	1084, 4.00	1064, 4.04	1053, –12.44	1059, –11.49	1059, –12.00
1043, 3.74			(4), Ln = Lu		
(4), Ln = Gd			993, 2.04	1009, 2.03	1018, 1.90
1053, 2.09	1087, 1.77	1092, 1.96	1019, 1.86	1020, 1.78	1028, 1.87
1100, 1.81	1092, 1.73	1081, 1.84	1032, 1.72	1032, 1.85	1035, 1.82
1062, 2.13	1065, 2.21	1078, 2.44	1040, 1.82	1040, 1.67	1042, 1.66
1108, 1.80	1095, 2.09	1063, 1.99	1049, 1.65	1054, 1.69	1068, 1.52
1063, 1.65	1093, 1.73	1101, 1.44	1090, 1.32		
(4), Ln = Tb			(5), Ln = Lu		
1022, 2.60	1029, 1.94	1046, 2.32	1034, –10.02	1047, –10.37	1066, –9.88
1047, 1.93	1046, 2.32	1051, 1.94	1054, –10.09	1077, –9.39	1104, –8.78
1049, 2.08	1032, 1.84	1053, 2.25	1069, –10.36	1117, –10.09	1107, –10.09
1057, 1.95			1126, –9.80	1151, –8.99	
(4), Ln = Dy					
1057, 2.46	1040, 2.19	1044, 2.37			
1032, 2.02					

Таблица 8. Энтальпии ионно-молекулярных реакций (4)–(7) с участием ионов $Ln_2Cl_7^-$ ($\Delta_r H°$(198.15 K), кДж/моль)

Ln	(4)	Ln	(4)	Ln	(5)	Ln^{II}	Ln^{I}	(6)	(7)
La	−89	Dy	−56	Pr	218	Pr	Tm	25	8
Ce	−105	Ho	−89	Nd	229	Nd	Tm	−25	17
Sm	−96	Er	−51	Ho	312	Ho	Lu	11	−2
Gd	−72	Tm	−57	Yb	264	Er	La		−12
Tb	−48	Lu	−51	Lu	256				

Примечание. Предельная погрешность, включающая погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу, составляет ±30 для реакций (4), (5) и ±15 для реакций (6), (7). Для реакции (4) значение $\Delta_r H°$(298.15 K), вычисленное по II закону, составляет −104 ± 6 и −90 ± 17 кДж/моль в случае Ln = Ce и Sm соответственно. Остальные величины вычислены по III закону.

Таблица 9. Аппроксимационные коэффициенты полинома (IV) для ионов $Ln_2Cl_7^-$

Ln	β_i	a	b	$c \times 10^5$	d	e	f	g
La	β_1	2.4046	0.4930	−3.1360	0.0091	−7.7268	28.1937	−48.460
	β_2	−0.4967	−0.522	7.4793	−0.0166	7.9045	−26.0984	40.041
Ce	β_1	−0.4497	−0.3717	3.5867	−0.0102	7.3381	−26.020	41.907
	β_2	−2.3844	−1.0343	−0.9778	−0.0203	19.1747	−72.8398	127.276
Pr	β_1	−0.4497	−0.3716	3.5867	−0.0102	7.3381	−26.020	41.907
	β_2	0.8309	−0.1058	2.6466	−0.0058	1.1295	−3.2366	6.5674
Nd	β_1	−0.6188	−0.4170	3.7610	−0.0109	8.5529	−32.493	56.481
	β_2	0.6275	−0.2801	18.103	−0.0221	−0.8396	15.476	−39.356
Sm	β_1	1.8375	0.3203	−1.6034	0.0050	−4.5595	14.671	−20.531
	β_2	40.311	12.948	220.54	0.4056	−179.137	549.023	−810.73
Gd	β_1	1.0650	0.0905	0.0507	0.00041	−0.5206	1.1741	−1.6703
	β_2	3.1864	0.6218	−5.4819	0.0122	−11.2916	43.1301	−75.444
Tb	β_1	2.5956	0.5585	−4.1305	0.0114	−8.5328	30.142	−50.247
	β_2	−2.1671	−1.0854	20.6709	−0.0369	14.9559	−45.0528	63.837
Dy	β_1	0.1854	−0.1942	3.1540	−0.0074	3.4758	−10.541	14.441
	β_2	0.7473	−0.0591	−4.1954	0.0015	3.5534	−18.9339	37.318
Ho	β_1	1.9959	0.3757	−2.5264	0.0071	−5.3302	17.956	−28.471
	β_2	−5.8036	−2.2335	35.256	−0.0686	33.3997	−110.994	176.370
Er	β_1	2.0706	0.4079	−3.1962	0.0085	−5.3164	15.792	−21.819
	β_2	44.0361	14.2756	259.808	0.4587	−194.233	588.923	−863.47
Tm	β_1	−0.6288	−0.4170	3.7610	−0.0109	8.5529	−32.494	56.481
	β_2	411.407	136.261	2436.35	4.3693	−1859.49	5640.44	−8254.8
Yb	β_1	1.5000	0.2080	0.2793	0.0014	−3.5425	15.686	−31.368
	β_2	−7.3758	−2.8524	57.9831	−0.0983	37.8073	−112.647	163.640
Lu	β_1	2.1685	0.4558	−3.9999	0.0103	−5.3848	13.854	−15.288
	β_2	1.0124	−0.0233	−0.7739	−0.0019	0.5007	−0.3887	−3.1898

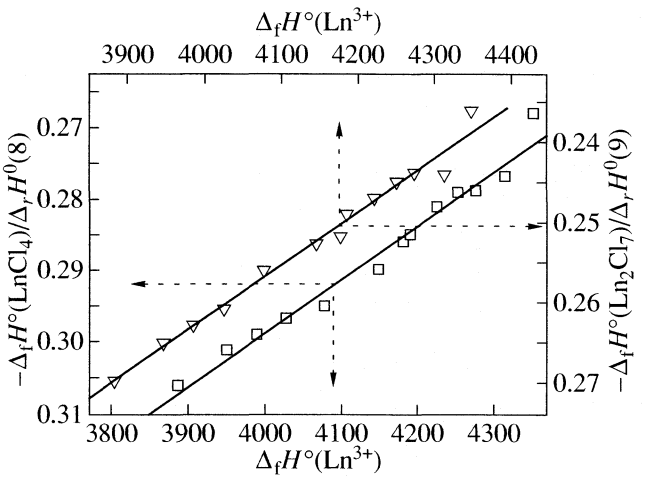


Рис. 3. Зависимости отношений энтальпий образования ионов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$ к энтальпиям реакций (8) и (9) от энтальпии образования трехзарядного иона атома лантанида $\Delta_f H°(Ln^{3+})$.

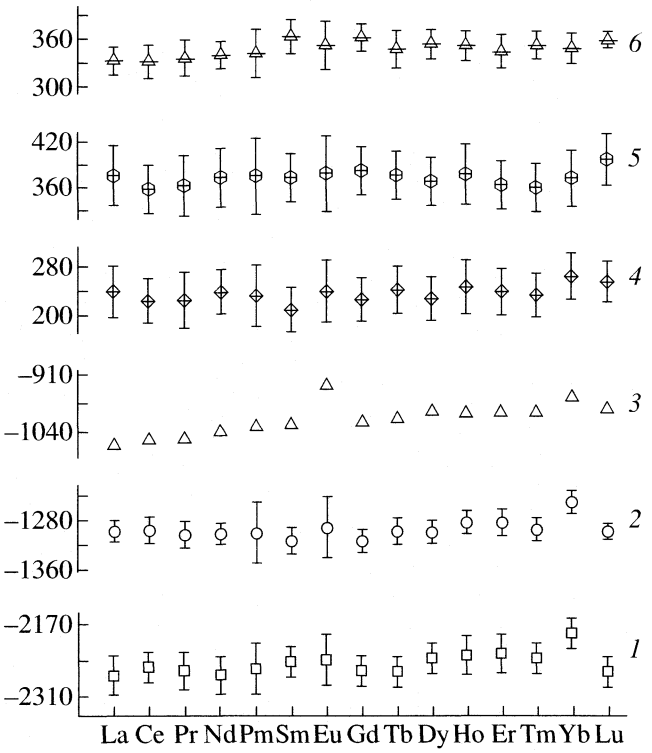


Рис. 4. Зависимости термохимических величин от положения элемента в лантанидной серии: *1* – $\Delta_f H°(Ln_2Cl_7^-, г, 298.15)$, *2* – $\Delta_f H°(LnCl_4^-, г, 298.15)$, *3* – $\Delta_f H°(LnCl_3, кр., 298.15)$, *4* – $\Delta_r H°(12)$, *5* – $\Delta_r H°(11)$, *6* – $\Delta_r H°(10)$.

На рис. 4 приведены зависимости термохимических величин, полученных в настоящей работе, от положения элемента в лантанидной серии. Как видно, зависимости энтальпий образования ионов $LnCl_4^-$ и $Ln_2Cl_7^-$ хорошо коррелируют с зависимостью энтальпий образования трихлоридов лантанидов в кристаллическом состоянии [21]; все величины изменяются сравнительно монотонно как в цериевой, так в иттриевой подгруппах. Немонотонности, наблюдающиеся при переходе Sm–Eu–Gd и Tm–Yb–Lu (см. зависимости *1*, *2*, *3*), находятся в соответствии с общим принципом Джонсона [24], согласно которому "элементы ряда лантанидов ведут себя сходно в реакциях, в которых число 4*f*-электронов не изменяется, и резко различно в реакциях с изменяющимся числом 4*f*-электронов". Реакции образования ионов, записанные в виде

$$[Ln] + 2Cl_2 + e = LnCl_4^-, \quad (13)$$

$$2[Ln] + (7/2)Cl_2 + e = Ln_2Cl_7^-, \quad (14)$$

относятся к последнему типу реакций. Действительно, электронная конфигурация Eu и Yb в кристаллическом состоянии – [Xe] $4f^{n+1}6s^2$ (в отличие от [Xe] $4f^n5d^16s^2$ – для остальных лантанидов) [24], а основная конфигурация трехвалентного состояния атома Ln в газообразном состоянии – $4f^n5d^26s$ [25]. Таким образом, в реакциях (13) и (14) заселенность 4*f*-электронного уровня для Eu и Yb уменьшается на единицу, и, как следствие, мы имеем нарушение монотонности.

Более детальный анализ закономерностей в изменении термохимических свойств ионов в лантанидной последовательности, требующий для интерпретации результатов привлечения теории поля лигандов, концепции *fσ*-промотирования [25], анализа и учета межэлектронного отталкивания и спин-орбитального взаимодействия [26], выходит за рамки данной статьи и может стать предметом дальнейших публикаций.

Таблица 10. Энтальпии реакций диссоциации ($\Delta_d H°$(298.15 K), кДж/моль)

Ln	(10)	(11)	(12)
La	332 ± 17 (339)	376 ± 39	239 ± 41
Ce	331 ± 21	358 ± 32	224 ± 37
Pr	335 ± 22	362 ± 40	225 ± 45
Nd	339 ± 17	373 ± 39	238 ± 35
Pm	(341)	(375)	(232)
Sm	362 ± 21	373 ± 32	210 ± 35
Eu	(351)	(378)	(240)
Gd	361 ± 17	382 ± 33	227 ± 35
Tb	346 ± 23	376 ± 32	242 ± 38
Dy	353 ± 18	368 ± 32	228 ± 36
Ho	351 ± 19	377 ± 40	246 + 43
Er	344 ± 21	363 ± 32	239 + 37
Tm	352 ± 17	360 ± 32	234 + 35
Yb	348 ± 19	373 ± 37	264 + 37
Lu	359 ± 10 (371)	398 ± 34	256 ± 33

Примечание. В скобках данные [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32194а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B.* // High Temperature Materials Chemistry / Proc. X Intern. IUPAC Conf., April 10–14 2000. Forshungszentrum Julich, Germany. /Ed. by K. Hilpert, F.W. Froben and L. Singheiser. 2000. V. 15. Part II. P. 435.
2. *Kudin L.S.* // High Temperature Mass Spectrometry / Proc. II Intern. Symp. on High Temperature Mass Spectrometry, July 7–10, 2003. Plyos, Russia / Ed. by L.S. Kudin, M.F. Butman, A.A. Smirnov. 2003. P. 104.
3. *Кудин Л.С., Воробьев Д.Е.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1395.
4. *Waymouth J.T.* // Electric discharge lamp. Cambrige MA: MIT Press, 1971.
5. *Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B.* // High Temp. High Press. 2000. V. 32. № 5. P. 557.
6. *Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 987.
7. *Mann J.B.* // Recent Developments in Mass Spectrometry / Ed. by K. Ogata, T. Haykawa. University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
9. *Горохов Л.Н., Осина Е.Л.* // Электронный журнал "Исследовано в России". 2002. Т. 188. С. 2086. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/188.pdf
10. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 5. С. 885.
11. *Соломоник В.Г., Марочко О.Ю.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2296.
12. *Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А.* // Коорд. химия. 2005, Т. 31. № 3. С. 218.
13. База данных ИВТАНТЕРМО–2004.
14. *Кудин Л.С., Гусаров А.В., Горохов Л.Н., Краснов К.С.* // Теплофизика высоких температур. 1975. Т. 13. № 4. С. 735.
15. *Кудин Л.С.* Термическая эмиссия ионов неорганическими соединениями металлов I–III группы и термодинамические характеристики положительных газообразных и отрицательных ионов: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 1994.
16. *Воробьев Д.Е.* Масс-спектрометрическое исследование термохимических свойств молекулярных и ионных ассоциатов в парах галогенидов лантанидов и систем на их основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2005. 17с.
17. *Winterbottom W.L., Hirth Y.P.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 4. P. 784.
18. *Martin W.E., Zalubas R., Hagan L.* Atomic Energy Levels: The Rare-Earth Elements, NSRDS NBS60, Washington: Nat. Bur. Stand., 1978. 422 p.
19. *Горохов Л.Н., Осина Е.Л.* // Электронный журнал. "Исследовано в России". 2005. Т. 002. С. 17–25. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/002.pdf
20. *Ramondo F., Bencivenni L., Rossi V.* // J. Mol. Struct. 1989. V. 192. P. 73.
21. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 178.
22. *Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L.* // J. Less-Common Metals. 1968. V. 14. № 1. P. 83.
23. Термические константы веществ. Справочное изд. Вып. 8. Ч. 1, 2 / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1981.
24. *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985. 326с.
25. *Чаркин О.П.* Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980. 280 с.
26. *Готкис И.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 9. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 211–215

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.332.2

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}Cl_{30}$

© 2007 г. Т. С. Папина*, В. А. Лукьянова*, С. И. Троянов*, Н. В. Человская*, А. Г. Буяновская**, Л. Н. Сидоров*

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

**Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: papina@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2006 г.

В калориметре с вращающейся бомбой измерена энергия сгорания кристаллического хлорида фуллерена $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$, $\Delta_c U°$ = (–24 474 ± 135 кДж/моль), из которой рассчитаны стандартная энтальпия образования, $\Delta_f H°$ ($C_{60}Cl_{30}$, кр.) = (135 ± 135 кДж/моль) и энергия связи C–Cl, 195 ± 5 кДж/моль. Проведено сопоставление энергий связи C–X (X – H, F, Cl, Br) в молекулах производных фуллерена C_{60} и других органических соединений.

К настоящему времени осуществлен синтез большого числа разнообразных производных фуллеренов с достаточно полным описанием их структуры и химических свойств, что привело к появлению двух монографий [1, 2] с подробным изложением химии фуллеренов. Несмотря на огромное количество новых соединений на базе фуллеренов, данные по их энтальпиям образования крайне малочисленны. В литературе имеются экспериментальные данные по энтальпиям образования следующих соединений: $C_{60}F_{18}$ [3], $C_{60}F_{36}$ [4], $C_{60}F_{48}$ [5], $C_{60}H_{36}$ [6]. В 2005 году был осуществлен синтез соединения $C_{60}Cl_{30}$ [7] в препаративных количествах, что позволило определить экспериментально его энтальпию сгорания и провести сравнение энергий разрыва связей C–H, C–F, C–Cl во фтор- и хлорпроизводных предельных углеводородов и фуллерена C_{60}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика вещества. Вещество, использованное для исследования, синтезировали по методике, приведенной в [7]. В стеклянную ампулу помещали 500 мг фуллерена C_{60} (TERM USA, 99.95%) и избыток (1 мл) пятихлористой сурьмы (Aldrich, 99%). Запаянную ампулу нагревали при 300°C в течение 60 ч. Затем ампулу вскрывали и содержимое обрабатывали 15%-ной соляной кислотой для удаления хлоридов сурьмы, несколько раз промывали разбавленной (1 : 4) HCl, затем водой и высушивали на воздухе в сушильном шкафу при 50–60°C в течение 3–4 ч. Таким образом, с выходом ~90% было получено крупнокристаллическое вещество черного (при растирании оранжево-коричневого) цвета, устойчивое на воздухе. Рентгеноструктурное исследование нескольких кристаллов показало присутствие в кристаллической решетке, помимо основного вещества с молекулярной формулой $C_{60}Cl_{30}$, незначительного количества сольватных молекул хлора. Его содержание в образце по данным нескольких рентгеноструктурных определений составляло (9 ± 1) мол. %, так что состав вещества выражается формулой $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$. В соответствии с этой формулой, содержание углерода = = 40.25% и хлора – 59.75%, а соотношение C : Cl равно 0.674.

Был проведен химический анализ образца. Содержание углерода определяли на автоматическом CHN(S,O)-анализаторе фирмы "Карло Эрба", модель 1106, по методике, разработанной для автоматического CHN-анализа элементоорганических соединений сложного состава [8]. Содержание хлора определяли по методу Шенигера с визуальным меркуриметрическим титрованием хлорид-ионов в поглотительном растворе в водно-спиртовой среде в присутствии двух индикаторов – бромфенолового синего и дифенилкарбазона [9]. По данным анализа, содержание углерода и хлора составляло соответственно 39.78 ± 0.5 и 59.41 ± 0.5%, т.е. соотношение C : Cl было равно 0.670. Эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с приведенной выше формулой, которая и использовалась в дальнейших расчетах. Молекулярная масса, рассчитанная по атомным массам 1995 г. [10], равна 1790.6044. Плотность, рассчитанная из данных рентгеноструктурного анализа – 2.084 г/см^3.

Аппаратура и методика измерений. Для измерения энергии сгорания хлорида фуллерена был использован калориметр с бомбой, вращающейся вокруг двух взаимно перпендикулярных осей, описанный ранее [11]. Стальной корпус бомбы

Таблица 1. Результаты опытов по определению энергии сгорания хлорида фуллерена

№	m, г	Q, Дж	q, Дж	q_{As}, Дж	$q_{заж}$, Дж	q_c, Дж	$q_{ст}$, Дж	$-\Delta_c u°$, Дж/г	$[CO_2]$, %
1	0.036876	13395.2	12847.0	7.7	1.9	1.6	38.5	13572.5	99.99
2	0.040516	13083.9	12477.6	8.4	1.8	0	37.6	13755.1	
3	0.042148	13033.4	12410.9	8.8	1.9	0	37.5	13597.3	99.97
4	0.042672	12929.2	12296.8	8.1	1.9	0	37.2	13685.8	
5	0.041388	12942.0	12325.9	7.8	1.7	0	37.2	13728.6	
6	0.036110	12814.2	12272.0	8.9	1.7	0	36.8	13669.3	

Примечание. Среднее $\Delta_c u° = -13668 \pm 75$ Дж/г.

внутри футерован платиной, крышка изготовлена из тантала и снабжена платиновыми капиллярами для впуска и выпуска газов и держателем тигля; прокладки и запирающие наконечники клапанов выполнены из тефлона. Подъем температуры измеряли медным термометром сопротивления (50 Ом) с помощью мостовой схемы, в которой в качестве нуль-прибора использовали микровольт-микроамперметр Ф-116/1. Чувствительность измерения подъема температуры составляла ~5×10^{-5} K. Зажигание образцов осуществляли путем пропускания разряда от конденсатора через платиновую проволочку диаметром 0.1 мм, которая находилась в соприкосновении с образцом. Начальная температура во всех опытах составила 25.06 ± 0.06°C.

Тепловое значение калориметра определено в серии калибровочных опытов путем сжигания стандартной бензойной кислоты, полученной из ВНИИМ им. Д.И.Менделеева. Энергия сгорания образца равна 26432.5 ± 1.9 Дж/г в сертифицированных условиях; поправку на небольшое отклонение от этих условий рассчитывали по формуле Джессупа [12]. Тепловое значение калориметра с пустой бомбой, $W_{пуст}$ (т.е. за вычетом теплоемкости содержимого бомбы после сжигания бензойной кислоты) составило 95369 ± 50 Дж/Ом. Указанная погрешность, как и в опытах с хлоридом фуллерена, соответствует 95%-ому доверительному интервалу.

Хлорид фуллерена с трудом поддается сжиганию. Для достижения полного сгорания образец прессовали в таблетки, которые помещали в мешочек из териленовой пленки. Затем мешочек запаивали и помещали в платиновый тигель, в котором находилась таблетка бензойной кислоты, служившей вспомогательным веществом. Полного сгорания образца, без сажи или какого-либо остатка, удалось добиться при следующих условиях: 1) прессование производили не на ручном прессе, а на лабораторном прессе фирмы Карвер (США); 2) количество теплоты от сжигания вспомогательных веществ (пленки и бензойной кислоты) составляло ~95% от всего количества теплоты в опыте; 3) давление кислорода в бомбе было равно 4.0 МПа.

В соответствии с хорошо известной методикой сжигания хлорорганических соединений [13], перед опытом в бомбу помещали 10 см^3 титрованного раствора As_2O_3 для восстановления выделяющегося при сгорании свободного хлора до HCl. Количество восстановленного хлора рассчитывали на основании анализа раствора после опыта на содержание As_2O_3. Анализ проводили путем титрования аликвоты раствора 0.1 н раствором $KMnO_4$. Растворы анализировали также на содержание H_2PtCl_6 колориметрическим методом по реакции с $SnCl_2$; однако ее количество оказалось ничтожно малым (менее 2×10^{-4} г, что соответствует поправке на энергию образования H_2PtCl_6 ~0.2 Дж), поэтому поправку не вводили. Количество HNO_3, образующейся в условиях сжигания в бомбе из N_2, O_2 и H_2O, определяли в калибровочных опытах титрованием бомбового раствора 0.1н раствором NaOH; в опытах с $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$ его принимали как среднее из результатов анализа в калибровочных опытах. Это вполне допустимо ввиду незначительного количества HNO_3 и, следовательно, малой величины связанной с этим поправки.

В некоторых опытах проверяли отсутствие CO в продуктах сгорания с помощью индикаторных трубок с чувствительностью 0.0002%; ни в одном опыте монооксид углерода не был обнаружен. В двух опытах проведен анализ газообразных продуктов сгорания на содержание CO_2 по привесу адсорбционных трубок, наполненных аскаритом. Среднее найденное количество CO_2 (99.98%) в пределах погрешности определения совпадает с теоретическим, что свидетельствует о полноте сгорания образца.

Результаты опытов по сжиганию хлорида фуллерена приведены в табл. 1, где приняты следующие обозначения: m – масса образца (определена путем взвешивания на весах фирмы Меттлер, чувствительность 2×10^{-6} г), Q – суммарное количество теплоты, выделившейся в опыте; рассчитано как произведение теплового значения калориметра (с поправкой на теплоемкость содержимого бомбы после сжигания) на изменение

сопротивления термометра в опыте; q – энергия сгорания вспомогательных материалов (пленки и бензойной кислоты);[1] q_{As} – поправка на окисление мышьяковистого ангидрида;[2] $q_{заж}$ – энергия зажигания (равна половине произведения емкости конденсатора на квадрат напряжения, до которого он заряжен); q_c – поправка на сгорание сажи; удельная энергия сгорания сажи, 32762 Дж/г рассчитана из стандартной энтальпии образования CO_2, массу сажи находят путем взвешивания платинового тигля до и после его прокаливания в пламени горелки (небольшое количество сажи было обнаружено только в одном опыте, в котором таблетка образца была приготовлена с использованием ручного пресса); $q_{ст}$ – поправка на приведение к стандартному состоянию;[3] q_{HNO_3} – энергия образования раствора HNO_3; принята равной средней величине, найденной в калибровочных опытах: 1.2 Дж; $[CO_2]$ – отношение количества диоксида углерода, найденного анализом, к теоретическому; $\Delta_c u^\circ$ – удельная энергия сгорания хлорида фуллерена, рассчитывается по формуле

$$-\Delta_c u^\circ = (Q - q - q_{As} - q_{заж} + q_c - q_{ст} - q_{HNO_3})/m.$$

Среднее значение стандартной удельной энергии сгорания из шести опытов найдено равным – 13668 ± ± 75 Дж/г, что соответствует мольной энергии сгорания $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$, (равной –24474 ± ± 135) кДж/моль). Эта величина относится к реакции:

$$C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2(кр.) + 52.455O_2(г) + 15.09H_2O(ж) + aq = 60CO_2(г) + 30.18HCl(р\text{-}р\ HCl \cdot 600H_2O). \quad (1)$$

Обнаружено, что результаты определения As_2O_3 зависят от времени, прошедшего от завершения калориметрического опыта до проведения титрования раствора. Если бомбу вскрывали сразу после опыта, отношение поправки на окисление As_2O_3 к массе сгоревшего хлорида фуллерена составляло от 188 до 280 Дж/г (что соответствовало выделению 16–21% хлора в свободном виде); если же после опыта бомбу оставляли на ночь с тем, чтобы на следующий день проводить анализ на CO_2, то указанное отношение было от 528 до 740 (что соответствовало бы выделению 40–55% свободного хлора). Очевидно, за время выдержки бомбы под давлением кислорода после опыта и последующего четырехчасового промывания ее кислородом при анализе на CO_2 происходит дополнительное окисление As_2O_3 кислородом, что искажает результат расчета q_{As}. Поэтому в опытах № 1 и 3, в которых проводили газовый анализ, величину q_{As} рассчитывали не по результатам титрования раствора, а умножением среднего отношения q_{As}/m, взятого из опытов, в которых бомбу вскрывали сразу после опыта, на массу вещества.

Таблица 2. Термодинамические свойства хлорида фуллерена при 298.15 K (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_c U^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$
$C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$(кр.)	24474 ± 135	24456 ± 135	133 ± 135
$C_{60}Cl_{30}$(кр.)	24472 ± 135	24454 ± 135	135 ± 135

В табл. 2 приведены рассчитанные из результатов эксперимента стандартные энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) и образования ($\Delta_f H^\circ$) $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$(кр.). В расчете использованы ключевые величины энтальпий образования из [17] и энтальпии разбавления HCl из [16].

С использованием энтальпии образования C_{60} из [18] рассчитана энтальпия реакции разложения хлорида на фуллерен и свободный хлор, $\Delta_2 H^\circ$ = = 2222 ± 136 кДж/моль.

$$C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2(кр.) = C_{60}(кр.) + 15.09Cl_2(г). \quad (2)$$

Была предпринята попытка непосредственно измерить энтальпию реакции (2) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения проводили в калориметре ДСК-30 фирмы Меттлер. Навеску образца ~30 мг помещали в алундовую чашечку и нагревали от 25 до 570°C со скоростью 10 K/мин в атмосфере аргона. Эндотермический эффект разложения, наблюдаемый в интервале 420–550°C, оказался равным 430 Дж/г, что соответствует 770 кДж/моль. Эта величина значительно отличается от $\Delta_2 H^\circ$, рассчитанной из данных по сжиганию. Однако исследование остатка в алундовой чашечке показало, что он содержит не только фуллерен C_{60} (о наличии которого свидетельствовал ИК-спектр), но и вещество, не растворимое в *о*-дихлорбензоле (в котором C_{60} хорошо растворяется). Очевидно, разложение хлорида в условиях опыта (в инертной атмосфере при давлении 1 атм) приводило к образованию смеси фуллерена и свободного углерода (сажи). Как показывает расчет, значение энтальпии разложения 770 кДж/моль соответствует процессу, при котором ~38 мол. % хлорида фуллерена разлага-

[1] Стандартная удельная энергия сгорания пленки, а также количество диоксида углерода, образующегося при сжигании 1 г пленки, определены ранее [14] и составляют соответственно 22928 ± 6 Дж/г и 2.2897 ± 0.0006 г; стандартная удельная энергия сгорания бензойной кислоты (26412.2 ± ± 1.9 Дж/г) рассчитана из сертификатной величины, указанной выше, путем введения поправки на приведение к стандартному состоянию.

[2] Мольная энергия окисления As_2O_3, рассчитанная в зависимости от pH бомбового раствора, как рекомендовано в [15], умножена на количество молей окислившегося As_2O_3.

[3] Ход расчета поправки и необходимые для ее расчета величины взяты из [15], за исключением энергий растворения кислорода в воде, испарения воды и разбавления растворов HCl, рассчитанных по данным [16].

ется с образованием C_{60}, а из остальных 62 мол .% образуется свободный углерод.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для перехода от величины $\Delta_f H°$ кристаллосольвата $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$ к энтальпии образования чистого $C_{60}Cl_{30}$ следует учесть величину энтальпии сольватации. Данные по энтальпиям сольватации хлоридов или бромидов фуллерена в литературе отсутствуют. Для приближенной оценки этой поправки можно использовать величину энтальпии сольватации фуллерена C_{60} тетрахлоруглеродом, равную 5 кДж/моль CCl_4 [19]. Принимая последнюю величину близкой к энтальпии сольватации для $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$, а также учитывая энтальпию испарения хлора, $\Delta_v H°(Cl_2)$ = 20.4 кДж/моль [20], получаем для энтальпии сольватации (5 + + 20.4) × 0.09 = 2.3 кДж/моль сольвата. Эта поправка невелика ввиду малого количества хлора в кристаллосольвате, и поэтому приближенная оценка вполне допустима.

Таким образом, для величины $\Delta_f H°$ ($C_{60}Cl_{30}$, кр.) получаем значение 135 ± 135 кДж/моль. Отсюда следуют величины энтальпии сгорания $\Delta_c H°$ ($C_{60}Cl_{30}$, кр.) = –24454 ± 135 кДж/моль и энергии сгорания $\Delta_c U°$ ($C_{60}Cl_{30}$, кр.) = –24472 ± 135 кДж/моль, что соответствует удельной энергии сгорания $\Delta_c u° = -13716 \pm 75$ Дж/г.

Энергию связи C–Cl можно рассчитать как 1/30 энтальпии отрыва атомов хлора от фуллеренового каркаса:

$$C_{60}Cl_{30}(г) = C_{60}(г) + 30Cl(г). \quad (3)$$

К сожалению, энтальпия сублимации $C_{60}Cl_{30}$ неизвестна. Однако из экспериментальных данных для фторидов фуллерена видно, что разница в энтальпиях сублимации этих соединений и фуллерена C_{60}, отнесенная к одному атому фтора, невелика. Поэтому величина энергии связи C–F, рассчитанная через энтальпии образования $C_{60}F_n$ и C_{60} в кристаллическом состоянии, не отличается (в пределах экспериментальной погрешности) от рассчитанной с учетом энтальпий сублимации. Очевидно, вполне допустимо и энергию связи C–Cl в $C_{60}Cl_{30}$ рассчитать, используя величины $\Delta_f H^0$ для $C_{60}Cl_{30}$ и C_{60} в кристаллическом состоянии. Последняя величина, $\Delta_f H°(C_{60}$, кр.) = 2355 ± 15 кДж/моль, определена в работе [18], энтальпия образования атома хлора, $\Delta_f H°(Cl, г) = 121.301 \pm 0.008$ кДж/моль, приведена в [17]. Из этих данных получаем для энергии связи C–Cl в $C_{60}Cl_{30}$ величину 195 ± ± 5 кДж/моль.

Полученная величина оказалась близка к энергиям связи C–Cl в обычных органических соединениях, лежащим в пределах от 183 до 218 кДж/моль (они были рассчитаны из энтальпий образования хлоралканов и хлоралкенов, а также незамещенных алкенов, приведенных в справочнике [21]).

Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные по энтальпиям образования гидрида [6] и фторидов [3.4,5] фуллерена позволяют сделать некоторые заключения о закономерностях в величинах энергий присоединения малых заместителей (H, F, Cl, Br) к C_{60}.

Средняя энергия связи C–H в соединении $C_{60}H_{36}$ составляет 255.4 ± 0.8 кДж/моль[6], средние энергии связи C–F во фторфуллеренах $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$, лежат в диапазоне от 287 до 295 кДж/моль [3, 4, 5].

Помимо этого, известно, что бромиды фуллеренов подвержены самопроизвольному разложению, а получение наиболее бромированного соединения C_{60}, $C_{60}Br_{24}$, возможно лишь в жидком броме с единичной активностью. Это означает, что средняя энергия связи C–Br в бромидах фуллеренов должна быть близка к энтальпии образования атома брома в газовой фазе, т.е. составлять 110–120 кДж/моль. Таким образом, соотношения энергий связи "углерод-элемент" в производных фуллеренов оказываются близки к наблюдаемым в традиционных органических соединениях. Было бы, однако, интересно сопоставить и абсолютные величины этих энергий.

Средняя энергия гидрирования двойной связи в алкенах и циклоалкенах составляет 270–280 кДж/моль [6], т.е. превышает на 15–25 кДж/моль среднюю энергию гидрирования C_{60}, которая оказывается очень близка к энергии гидрирования ароматических соединений до циклогексана или полициклических систем. Таким образом, средняя энергия ароматического сопряжения в хюккелевских системах и средняя энергия деформации углеродного каркаса фуллеренов при присоединении атомов водорода оказываются сопоставимыми величинами. Однако при переходе к фторидам картина несколько меняется. Прежде всего, появляются существенные различия между энергиями фторирования двойной связи в незамещенных (350–360 кДж/моль) и перфторированных (380–400 кДж/моль) алкенах. Средняя энергия фторирования перфторированных ароматических соединений до перфторциклоалканов, будучи в целом ниже, может уже существенно разниться, составляя, например, 315 кДж/моль для фторирования гексафторбензола и 350 кДж/моль для фторирования перфтортолуола. Имеет, вероятно, смысл рассматривать в качестве реакции сравнения фторирование незамещенных алкенов. Тогда уменьшение энергии связи во фторфуллеренах составит 60–70 кДж/моль. Это может быть связано с сильными стерическими взаимодействиями между атомами фтора. Вследствие особенностей геометрии углеродного каркаса, расстояние между соседними атомами фтора во фто-

ридах фуллеренов зачастую оказывается ниже суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов [22, 23].

Среди хлорорганических соединений перхлорированные молекулы уже не отличаются такой стабильностью, как перфторированные. Так, средняя энергия хлорирования незамещенных алкенов составляет 210–220 кДж/моль, снижаясь по мере роста числа атомов хлора в исходном алкене до 188 кДж/моль для тетрахлорэтилена. На этом фоне сравнительно высокая средняя энергия связи C–Cl (195 кДж/моль) в исключительно стерически напряженной молекуле $C_{60}Cl_{30}$, где некоторые длины C–C связей достигают 1.7 Å, выглядит несколько неожиданно. Здесь может играть роль образование выгодных $4n + 2$ – электронных ароматических фрагментов – бензольных и трансануленового циклов. Однако, как видно из приведенных выше данных, присутствие трех или четырех бензольных циклов в основных изомерах $C_{60}F_{36}$ не позволяет этому также достаточно стерически напряженному соединению выделиться среди своих аналогов стабильностью C–F связей. В связи с этим, было бы крайне интересно сопоставить средние энергии хлорирования $C_{60}Cl_{30}$ и менее стерически напряженных хлорфуллеренов, не содержащих, однако, при этом ароматических подструктур, а именно $C_{60}Cl_{24}$ и $C_{60}Cl_6$. Было бы также интересно экспериментально определить величины энергии связи C–Br в бромидах фуллеренов. Приведенная выше оценочная величина 120 кДж/моль соответствует уменьшению энергии связи на 35–40 кДж/моль по сравнению с энергией бромирования двойной связи в алкенах. Если такие оценки верны, то $C_{60}Cl_{30}$ обладает наименьшим "дефектом энергии связи" среди продуктов присоединения к C_{60} атомов галогенов и водорода.

Авторы благодарят старшего научного сотрудника лаборатории термохимии химического факультета МГУ И.Н.Иоффе за участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-03-04006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В.* Фуллерены. М.: Экзамен, 2004. 687 с.
2. *Hirsh A., Brettreich M.* // Fullerenes: Chemistry and Reactions. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 423 P.
3. *Папина Т.С., Лукьянова В.А., Колесов В.П.* // Тез. докл. XV Международной конференции по химической термодинамике. Москва. 2005. 27.06–02.07. С. 215.
4. *Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5403.
5. *Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 1999. V. 31. P. 1321.
6. *Pimenova S.M., Melkhanova S.V., Kolesov V.P.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2127
7. *Troshin P.A., Lyubovskaya R.N., Ioffe I.N. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 234.
8. *Масленникова Н.Д., Кипаренко Л.М., Буяновская А.Г., Терентьева Е.А.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 3. С. 547.
9. *Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М. и др.* // Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
10. Atomic Weights of the Elements 1995, IUPAC Comission on Atomic Weights and Isotopic Abundances. // Pure and Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
11. *Колесов В.П., Славуцкая Г.М., Алехин С.П., Скуратов С.М.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2138.
12. *Mosselman C., Churney K.L.* // Combustion Calorimetry / Ed by Sunner S., Mansson M. Oxford: Pergamon Press, 1979. Ch. 3. P. 3.
13. *Smith L., Hubbard W.N.* // Experimental Thermochemistry. V. 1. / Ed. by Rossini F.D. N.Y.; L: Interscience, 1956. Ch. 8.
14. *Папина Т.С., Пименова С.М., Лукьянова В.А., Колесов В.П.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 2148.
15. *Hu A.T., Sinke G.C., Mansson M., Ringner B.* // J. Chem. Thermodyn. 1972. V. 4. P. 283.
16. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. Вып. 1. М.: Наука, 1968.
17. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics. / Ed. by Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. N.Y.; L.: Hemisphere, 1989. 271 P.
18. *Kolesov V.P., Pimenova S.M., Pavlovich V.K. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 1996. V. 28. P. 1121.
19. *Korobov M.V., Stukalin E.B., Mirakyan A.L. et al.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 2743.
20. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* // Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. С. 115.
21. *Pedley J.B.* // Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. Texas: TRC Data Series. 1994. V. 1. 571 P.
22. *Troyanov S.I., Troshin P.A., Boltalina O.V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 2285.
23. *Hitchcock P.B., Taylor R.* // Chem. Commun. 2002. P. 2078.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 216–221

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.422:541.183

ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ

© 2007 г. М. В. Бурова, А. В. Фионов, Е. А. Тверитинова, А. Н. Харланов, В. В. Лунин

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

E-mail: mvburova@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

Методом ЭПР парамагнитных комплексов адсорбированного антрахинона изучены электроноакцепторные свойства смешанных оксидных систем: 20 мол. % M_2O_3–ZrO_2 (M = Al, Ga), а также 10 мол. % M_2O_3–10 мол. % Al_2O_3–ZrO_2 (M = Ga, Y). Данные ЭПР сопоставлены с каталитической активностью в реакции разложения пропанолов и бутанолов в импульсном микрокаталитическом реакторе. Показано, что твердые растворы Al_2O_3–ZrO_2 и Ga_2O_3–ZrO_2 являются метастабильными и распадаются как при повышении температуры прокаливания, так и при введении третьего компонента. Установлено соответствие между данными ЭПР и результатами каталитических опытов, подтверждающее явление сегрегации рентгеноаморфных фаз Al_2O_3 и Ga_2O_3 на поверхности при распаде метастабильных твердых растворов M_2O_3–ZrO_2 (M = Al, Ga) (при этом твердый раствор Al_2O_3–ZrO_2 распадается легче, чем Ga_2O_3–ZrO_2).

Смешанные оксиды на основе диоксида циркония находят широкое применение в качестве адсорбентов и катализаторов [1, 2]. Для стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 используют добавки оксидов металлов III группы Периодической системы. Известно, что Al_2O_3 и Ga_2O_3, в отличие от Y_2O_3, образуют метастабильные твердые растворы с тетрагональным ZrO_2. Упоминаются твердые растворы Al_2O_3–ZrO_2 и Ga_2O_3–ZrO_2, содержащие до 40 % мол. Al_2O_3 [3–5] и до 53 % мол. Ga_2O_3 [6, 7] соответственно, в то время как в моноклинном ZrO_2 растворимость Al_2O_3 невелика (до 3 % мол.) [8]. Очевидно, что добавки оксидов алюминия и галлия влияют не только на структуру ZrO_2, но и на адсорбционно-каталитические свойства поверхности. В связи с этим в литературе уделяется большое внимание поверхностным свойствам таких систем. В частности, они изучались методами ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина [9] и ЭПР спектроскопии парамагнитных комплексов молекул-зондов (антрахинон и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО)) [10, 11]. Было обнаружено, что на дегидроксилированной поверхности M_2O_3–ZrO_2 (M = Al, Ga), наряду с координационно-ненасыщенными (КН) ионами Zr^{4+}, присутствуют КН-ионы Al^{3+} и Ga^{3+}.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий температурной обработки систем Al_2O_3–ZrO_2, Ga_2O_3–ZrO_2, Al_2O_3–Ga_2O_3–ZrO_2 и Al_2O_3–Y_2O_3–ZrO_2 на электроноакцепторные свойства поверхности, а также выяснение связи между поверхностными свойствами метастабильных твердых растворов M_2O_3–ZrO_2 (M = Al, Ga) и их каталитическими свойствами по отношению к спиртам C_3–C_4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы получены методом совместного осаждения гидроксидов соответствующих элементов водным раствором аммиака из растворов их нитратов с последующим высушиванием при 373 K и прокаливанием при 873 и 1073 K (2 ч нагрев до заданной температуры с последующим выдерживанием при этой температуре в течение 3 ч). Изучены следующие образцы: 20 мол. % Al_2O_3–ZrO_2 (20AlZr), 20 мол. % Ga_2O_3–ZrO_2 (20GaZr), 10 мол. % Ga_2O_3–10 мол. % Al_2O_3–ZrO_2 (10Ga10AlZr) и 10 мол. % Y_2O_3–10 мол. % Al_2O_3–ZrO_2 (10Y10AlZr).

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном CoK_α-излучении. Удельную поверхность определяли хроматографически методом низкотемпературной адсорбции (77 K) азота (с использованием смеси 6 мол. % N_2 в He) и последующей десорбции при комнатной температуре по величине десорбционного пика.

Для анализа структуры образцов использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с фурье преобразованием. Спектры КР получали на приборе EQUINOX 55/S с приставкой FRA 106/S (Bruker). В качестве источника лазерного излучения использовали Nd : YAG лазер с длиной волны излучения λ = 1064 нм.

Для проведения ЭПР экспериментов навеску адсорбента (70–100 мг) помещали в ампулу и подпаивали в h-образной трубке к вакуумной установке. Образцы прокаливали 2 ч при 743 K на воздухе, а затем 2 ч в вакууме 10^{-5} Торр при этой же температуре. Адсорбцию антрахинона проводили из газовой фазы сначала при 393 K, а затем при 473 K в течение времени, необходимого для достижения максимальной концентрации парамагнитного комплекса.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в X-диапазоне. Чувствительность прибора не ниже 10^{11} спин/Гс. Концентрацию парамагнитных центров в образце определяли путем сравнения с абсолютным эталоном (сахарный уголь) через промежуточный стандарт (Cr^{3+} в корунде). Значение g-фактора спектра определяли относительно эталона – дифенилпикрилгидразила, имеющего $g = 2.0036$. Регистрацию спектров проводили при достаточно малом уровне СВЧ-мощности, при котором не происходило искажения формы линий за счет СВЧ-насыщения.

Каталитические эксперименты проводили импульсным микрокаталитическим методом в интервале температур 473–723 K с шагом 20–50 K. Состав реакционной смеси после ее прохождения через слой катализатора определяли на хроматографе "CHROM-5" с пламенно-ионизационным детектором, колонкой длиной 3.5 м, диаметром 0.5 см, заполненной сорбентом "Porapak-Q". В качестве газа-носителя использовали азот (марки "ОС.Ч"). Температура колонки, детектора и скорость потока газа-носителя были подобраны таким образом, чтобы достичь оптимального хроматографического разделения газовых смесей, и составляли 463, 483 K и 30 мл/мин соответственно.

Импульсную подачу реагентов осуществляли с помощью микрошприца, при этом размер жидкой пробы, основанный на данных по зависимости степени превращения от размера вводимой пробы, был выбран в объеме 4 мкл. Данная величина попадала в интервал слабой зависимости степени превращения от объема вводимого спирта.

Эффективную константу скорости реакции каталитического разложения спиртов рассчитывали по уравнению Бассета–Хэбгуда [12]:

$$k_{эф} = \frac{F_0}{273RMm} \ln \frac{1}{1-y},$$

где F_0 – скорость газа-носителя, приведенная к 273 K; M – количество вещества вводимого спирта, m – масса катализатора, y – степень превращения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура исследуемых систем

Дифрактограммы систем 20AlZr и 10Ga10AlZr ($T_{прок}$ = 873 K), содержали единственную линию (2.98 Å), соответствующую самой интенсивной линии тетрагонального диоксида циркония. Отсутствие других линий на рентгенограмме свидетельствовало о значительной разупорядоченности кристаллической структуры этих образцов. На дифрактограммах образцов 20GaZr и 10Y10AlZr ($T_{прок}$ = 873 K), помимо самой интенсивной линии (2.97 Å), наблюдались две другие (1.82, 1.53 Å), также соответствующие тетрагональному ZrO_2. С результатами РФА согласуются данные спектроскопии КР. Образец 20AlZr ($T_{прок}$ = 873 K) не имел спектра КР, что согласуется с наибольшей неупорядоченностью его структуры. В спектрах КР остальных образцов, прокаленных при 873 K, наблюдались (рис. 1а, кривые *2–4*) две наиболее интенсивные полосы поглощения тетрагонального ZrO_2 (150 и 456 $см^{-1}$).

Таблица 1. Удельная поверхность и фазовый состав исследованных образцов при $T_{прок}$ = 873 и 1073 K

Образец	$S_{уд}$, $м^2/г$		Фазовый состав	
	873 K	1073 K	873 K	1073 K
20AlZr	136	64	A	T
20GaZr	99	58	A + T	T
10Ga10AlZr	142	85	A	T
10Y10AlZr	90	35	A + T	C

Обозначения: A – аморфный ZrO_2, T – тетрагональный ZrO_2, C – кубический ZrO_2.

Дифрактограммы образцов, прокаленных при 1073 K, содержали набор более интенсивных и узких линий, соответствующих тетрагональному ZrO_2 (2.96, 2.54, 1.83, 1.81, 1.58, 1.55 Å); а для образца 10Y10AlZr – кубическому ZrO_2 (3.05, 2.67, 1.89, 1.60 Å), что характерно при стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия. Бóльшая интенсивность и меньшая ширина линий на дифрактограммах образцов, прокаленных при 1073 K, по сравнению с образцами, прокаленными при 873 K, свидетельствуют об упорядочении кристаллической структуры при прокаливании. Результаты РФА подтверждаются данными спектроскопии КР. В спектрах КР образцов 20AlZr, 20GaZr и 10Ga10AlZr (рис. 1б, кривые *1–3*) наблюдались полосы поглощения, характерные для тетрагональной фазы диоксида циркония [13], а в спектре КР образца 10Y10AlZr проявлялась только одна характеристическая полоса кубического ZrO_2 (рис. 1б, кривая *4*).

Данные о фазовом составе и площади удельной поверхности образцов суммированы в табл. 1. Видно, что после прокаливания при 873 K удельная поверхность образцов 20GaZr и 10Y10AlZr меньше, чем образцов 20AlZr и 10Ga10AlZr. Это объясняется большей упорядоченностью их кристаллической структуры и согласуется с данны-

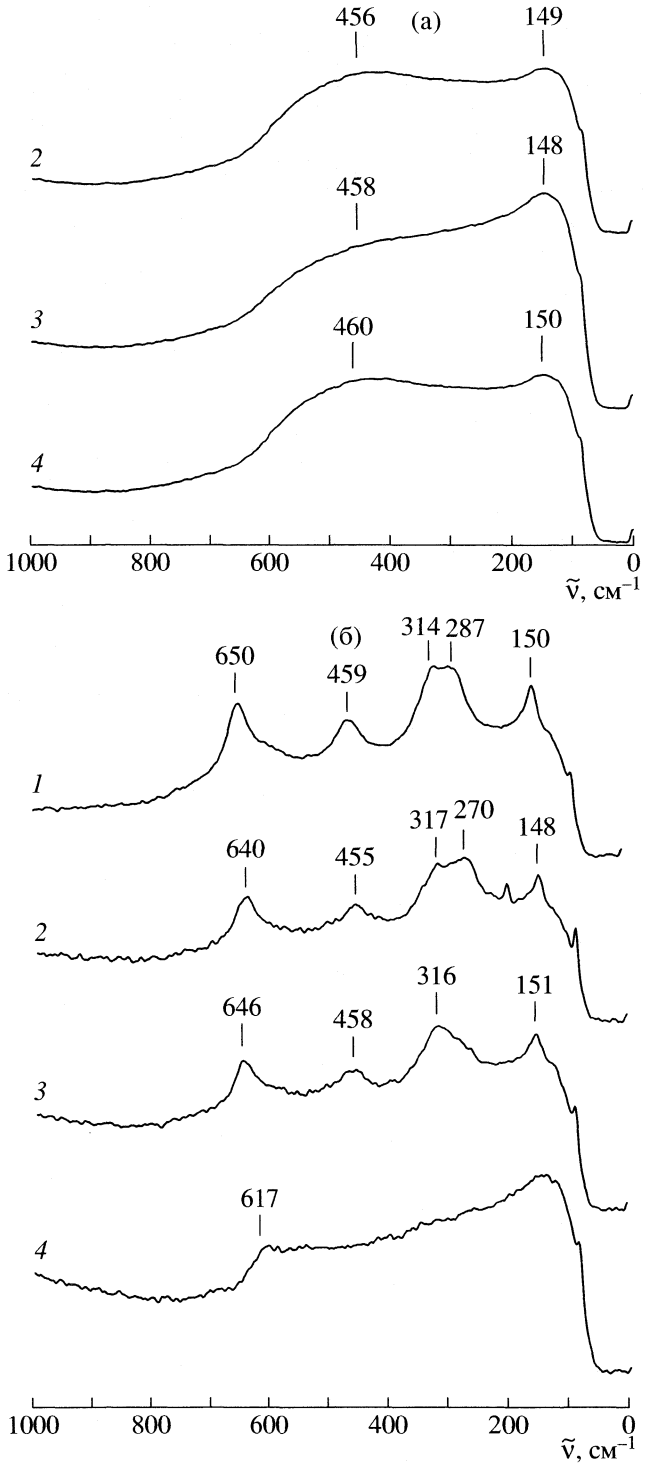


Рис. 1. Спектры КР исследованных образцов, прокаленных при 873 (а) и 1073 (б): *1* – 20AlZr, *2* – 20GaZr, *3* – 10Ga10AlZr, *4* – 10Y10AlZr.

ми РФА и спектроскопии КР. Для образцов, прокаленных при 1073 K, сохраняется аналогичная закономерность: чем меньше удельная поверхность образца, тем выше упорядоченность его структуры.

Парамагнитные комплексы антрахинона с электроно-акцепторными центрами поверхности

Известно [14], что при адсорбции антрахинона (АХ) на дегидроксилированной поверхности оксидов алюминия и галлия образуются парамагнитные донорно-акцепторные комплексы. В спектрах ЭПР таких комплексов проявляется сверхтонкая структура (СТС), соответствующая взаимодействию неспаренного электрона с одним или двумя эквивалентными ядрами катионов M^{3+} (M = Al, Ga). В случае взаимодействия АХ с КН катионами Al^{3+} (спин ядра ^{27}Al равен 5/2, природное содержание 100%) спектры ЭПР соответствующих комплексов содержат шесть эквивалентных компонент (a = 9.0 ± 0.2 Гс) или 11 компонент с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 5 : 4 : : 3 : 2 : 1 (a = 7.4 ± 0.2 Гс) [15]. В случае взаимодействия АХ с КН катионами Ga^{3+} (изотопный состав Ga: ^{69}Ga – 60.1%, ^{71}Ga – 39.9%, спин для обоих изотопов равен 3/2) спектры аналогичных комплексов содержат четыре эквивалентных компоненты (a = 42 ± 0.5 Гс) или семь компонент с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 (a = 31 ± ± 0.5 Гс) [16].

В случае адсорбции антрахинона на дегидроксилированной поверхности диоксида циркония спектр ЭПР представлял собой асимметричную одиночную линию (ΔH_{pp} = 8 Гс). Этот спектр ранее был отнесен к парамагнитному комплексу антрахинона с ЛКЦ-КН Zr^{4+} [10]. В этой же работе показано, что асимметричность спектра ЭПР связана с анизотропией g-тензора ($g_\perp$ = 2.0027 ± ± 0.0001 и $g_\parallel$ = 2.0048 ± 0.0001).

Спектры ЭПР парамагнитных комплексов на поверхности образцов 20AlZr, 10Ga10AlZr и 10Y10AlZr ($T_{прок}$ = 873 K) являлись суперпозицией одиночной линии и шестикомпонентного спектра, причем последний преобладал (рис. 2а, кривые *1*, *2*, *4*). Спектр ЭПР парамагнитного комплекса на поверхности образца 20GaZr ($T_{прок}$ = 873 K) являлся суперпозицией одиночной линии и четырехкомпонентного спектра (рис. 2а, кривая *2*). Для образца 20AlZr ($T_{прок}$ = 1073 K) появился одиннадцатикомпонентный спектр (рис. 2б, кривая *1*); для 20GaZr ($T_{прок}$ = 1073 K) появился семикомпонентный спектр (рис. 2б, кривая 2); а для образца 10Ga10AlZr ($T_{прок}$ = 1073 K) спектр становился суперпозицией четырех- и шестикомпонентного (рис. 2б, кривая *3*). Для системы 10Y10AlZr при повышении температуры прокаливания шестикомпонентный спектр остался (рис. 2б, кривая *4*), однако его интенсивность возросла. Вклад одиночной линии, соответствующей комплексу АХ с КН Zr^{4+}, во всех случаях значительно уменьшился при прокаливании. Данные о концентрации парамагнитного комплекса АХ с катионами Al^{3+} и Ga^{3+}

на поверхности исследованных образцов представлены в табл. 2.

На основании данных, полученных методом ЭПР, можно сделать вывод, что в изученных системах при повышении температуры прокаливания происходит появление на поверхности фазы Al_2O_3 (в случае образца 20AlZr), и фазы Ga_2O_3 (в случае образца 20GaZr), что согласуется с литературными данными о метастабильности твердых растворов Al_2O_3–ZrO_2 и Ga_2O_3–ZrO_2. Бóльшая концентрация КН катионов Al^{3+} по сравнению с КН-катионами Ga^{3+} может объясняться меньшей устойчивостью твердых растворов Al_2O_3–ZrO_2. В случае тройной системы 10Ga10AlZr, содержащей и алюминий и галлий, поверхность в первую очередь обогащается КН-катионами Al^{3+}. Появление катионов Ga^{3+} происходит при более высокой температуре прокаливания, что также подтверждает меньшую стабильность твердых растворов Al_2O_3–ZrO_2 по сравнению с Ga_2O_3–ZrO_2. При сегрегации Al_2O_3 и Ga_2O_3 на поверхности ZrO_2 должна уменьшаться концентрация КН-катионов Zr^{4+}, что действительно подтверждается данными ЭПР (интенсивность одиночной линии уменьшается). Учитывая, что кристаллические фазы Al_2O_3 и Ga_2O_3 не были обнаружены методами РФА и спектроскопии КР, можно предположить, что происходит сегрегация этих фаз в нанокристаллическом рентгеноаморфном состоянии.

Следует отметить, что в системах 10Y10AlZr и 20AlZr концентрации КН-катионов Al^{3+} на поверхности сопоставимы, несмотря на различное содержание оксида алюминия. Можно предположить, что это связано со способностью Y_2O_3 образовывать стабильные твердые растворы с тетрагональным ZrO_2 и способствовать сегрегации аморфного Al_2O_3 на поверхности.

Каталитические свойства систем Al_2O_3–ZrO_2 и Ga_2O_3–ZrO_2 в реакции разложения спиртов C_3–C_4

Согласно [1], Al_2O_3 и Ga_2O_3 являются типичными представителями кислотных катализаторов, в то время как ZrO_2 обладает и кислотными, и основными свойствами. Катализатор, на котором активные группы (кислотная и основная) расположены подходящим образом, может обладать высокой активностью и селективностью даже при умеренной силе этих групп. При действии кислотного и основного центров диоксида циркония реализуется синхронный механизм и происходит одновременный разрыв связей C–O и C–H. Дегидратация первичных спиртов на оксиде алюминия, как и на диоксиде циркония, протекает только по синхронному механизму [1], и его активность в реакции разложения первичных спиртов гораздо меньше, чем вторичных, поскольку сильные основные центры на поверхности Al_2O_3,

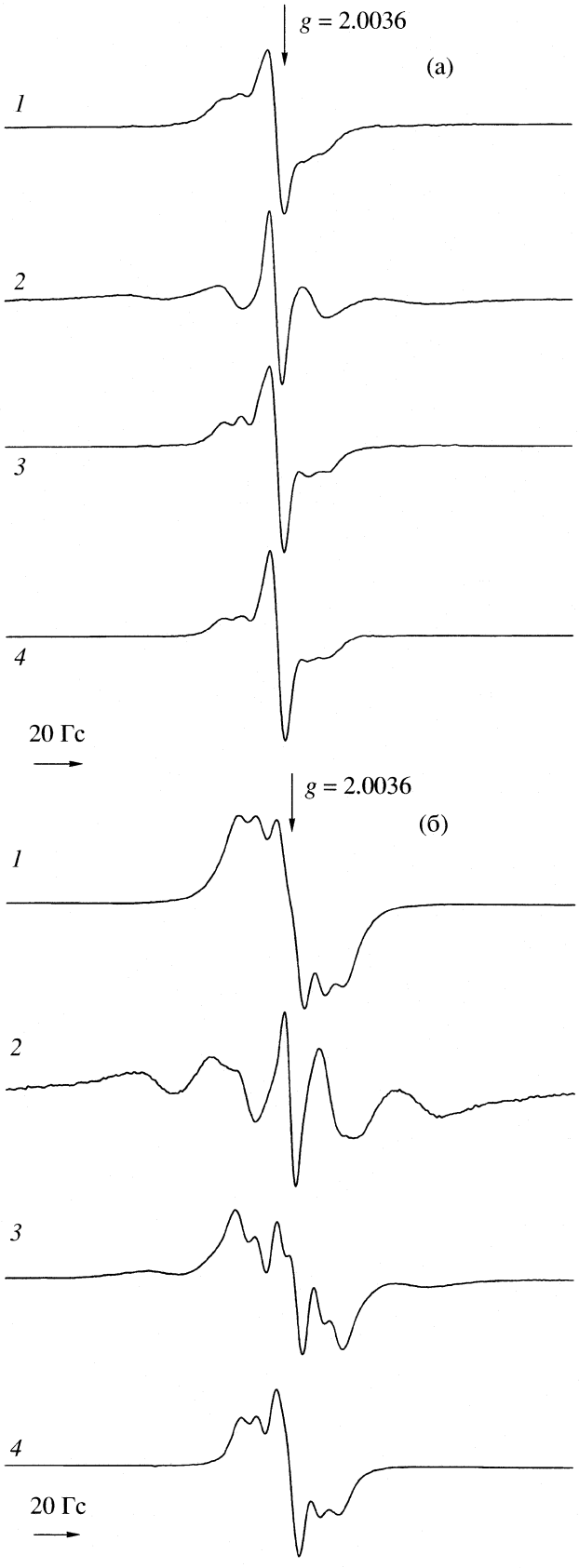


Рис. 2. Спектры ЭПР парамагнитных комплексов антрахинона на поверхности исследованных образцов, прокаленных при 873 (а) и 1073 (б). Обозначения см. рис. 1.

Таблица 2. Концентрация парамагнитного комплекса адсорбированного антрахинона (N) с КН-ионами алюминия и (галлия) (значения в скобках) на поверхности исследованных образцов (по данным ЭПР адсорбированного антрахинона)

Образец	$N \times 10^{-16}$ молек/м^2		Форма ЭПР-спектра	
	873 K	1073 K	873 K	1073 K
20AlZr	4.7	7.5	6 + S	6 + 11
20GaZr	(1.9)	(3.5)	4 + S	4 + 7
10Ga10AlZr	2.6	2.6 (2.4)	6 + S	6 + 4
10Y10AlZr	4.8	5.9	6 + S	6

Обозначения: S – одиночная линия в центре спектра, соответствующая комплексу антрахинона с КН ионами Zr^{4+}; 6 – шестикомпонентный спектр комплекса антрахинона с одиночными КН-ионами Al^{3+}; 11 – одиннадцатикомпонентный спектр комплекса антрахинона с двумя КН-ионами Al^{3+}; 4 – четырехкомпонентный спектр комплекса антрахинона с одиночными КН-ионами Ga^{3+}; 7 – семикомпонентный спектр комплекса антрахинона с двумя КН-ионами Ga^{3+}.

в отличие от ZrO_2, отсутствуют. Таким образом, реакцию дегидратации спиртов можно выбрать в качестве модельной для изучения зависимости между кислотными и каталитическими свойствами исследуемых оксидных систем.

На рис. 3 представлены зависимости логарифма эффективной константы скорости реакций разложения пропанола-1 и пропанола-2 от обратной температуры. Как видно из приведенных данных, на этих зависимостях как для пропанола-1, так и для пропанола-2 наблюдаются изломы, связанные с переходом реакции из внутренней кинетической области во внутридиффузионную. Полученные результаты говорят о более высокой активности галлийсодержащего катализатора в реакции дегидратации, что может быть связано с присутствием на его поверхности более сильных кислотных центров – КН Ga^{3+}, являющихся в данном случае активными центрами.

При повышении температуры прокаливания до 1073 K катализаторы становятся более активными в реакциях разложения пропанола-2 и бутанола-2, по сравнению с реакциями разложения пропанола-1 и бутанола-1, в результате чего происходит значительное увеличение соотношения между эффективными константами скорости разложения первичных и вторичных спиртов (табл. 3). Можно заключить, что наблюдаемое увеличение каталитической активности образцов, прокаленных при 1073 K, по сравнению с образцами, прокаленными при 873 K, по отношению к вторичным спиртам может быть обусловлено, с одной стороны, повышением концентрации сильных кислотных центров, а с другой стороны – умень-

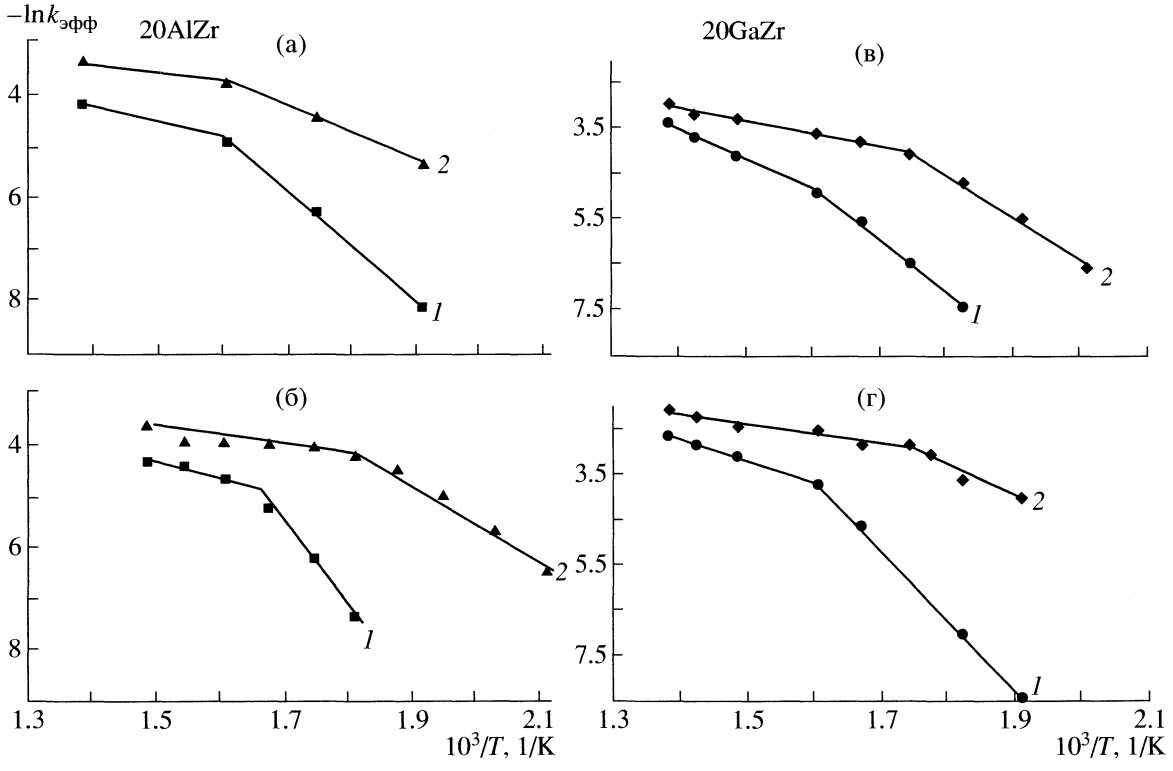


Рис. 3. Зависимости эффективной константы скорости ($k_{эфф}$, с$^{-1}$м$^{-2}$) реакции разложения пропанола-1 (кривые *1*) и пропанола-2 (кривые *2*) от обратной температуры для систем 20AlZr (а, б) и 20GaZr (в, г); $T_{прок}$ = 873 (а, в), 1073 K (б, г).

Таблица 3. Эффективные константы скорости $k_{эфф} \times 10^3$ ($с^{-1}$ $м^{-2}$) разложения спиртов C_3–C_4 при 548 K на катализаторах M_2O_3–ZrO_2 (M = Al, Ga); $T_{прок}$ = 873, 1073 K

Субстрат	20AlZr		20GaZr	
	873 K	1073 K	873 K	1073 K
Пропанол-1	0.5	0.6	0.6	0.9
Пропанол-2	7.4	14	8.8	28
Бутанол-1	1.9	2.1	2.9	3.8
Бутанол-2	11	17	25	51

шением концентрации основных центров на поверхности. В результате поверхность образцов, прокаленных при более высокой температуре, приобретает свойства фазы Al_2O_3 (Ga_2O_3). Этот результат согласуется с выводом о сегрегации оксидов алюминия и галлия на поверхности при распаде твердых растворов Al_2O_3–ZrO_2 и Ga_2O_3–ZrO_2.

Таким образом, показано, что в смешанных оксидных системах M_2O_3–ZrO_2 (M = Al, Ga) происходит образование метастабильных твердых растворов, которые распадаются как при повышении температуры прокаливания, так и при введении третьего компонента, способного образовывать более стабильный раствор с диоксидом циркония. В результате частичного распада метастабильных твердых растворов протекает сегрегация рентгеноаморфных фаз Al_2O_3 и/или Ga_2O_3 на поверхности. Это приводит к увеличению каталитической активности таких систем по отношению к вторичным спиртам. Можно предположить, что изменяя концентрацию оксида алюминия (галлия) в смешанных оксидных системах на основе диоксида циркония, температуру прокаливания, а также природу дополнительно вводимого компонента, можно регулировать концентрацию КН-ионов (Al^{3+}, Ga^{3+}, Zr^{4+}) на поверхности и, соответственно, адсорбционно-каталитические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (№ Гос. контракта 02.451.11.7012 от 29 августа 2005 г.), Государственной программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации, проект РИ-112/001/056, и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32830).

Авторы выражают благодарность Г.П. Муравьевой за проведение рентгенофазового анализа и Е.П. Чиненниковой за измерение удельной поверхности образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Танабе К.* Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993. С. 24.
2. *Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J.* // Handbook of Heterogeneous Catalysis. Vol. 4. Catalytic Processes. WILEY-VCH. 1997. P. 1559.
3. *Moreau S., Gervais M., Douy A.* // Solid State Ionics. 1997. V. 101/103. P. 625.
4. *Gao L., Liu Q., Hong J.S.* // J. Mater. Science. 1998. V. 33. P. 1399.
5. *Balmer M.L., Lange F.F., Levi C.G.* // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 8. P. 2069.
6. *Barret P., Berthet P.* // J. Phys. III France. 1997. V. 7. P. 483.
7. *Barret P., Berthet P.* // J. Phys. VI France. 1997. V. 7. P. 1141.
8. *Адылов Г.Т., Уразаева Э.М., Мансурова Э.П.* // Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 10. С. 1683.
9. *Watanabe H., Hirota K., Yamaguchi O.* // J. of Mater. Science. 1994. V. 29. P. 3719.
10. *Фионов А.В., Пушкарь Ю.Н., Лунина Е.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1605.
11. *Burova M.V., Fionov A.V., Turakulova A.O.* // NATO SCIENCE SERIES: Mathematics, Physics and Chemistry. Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science / Ed. by J. Fraissard and O. Lapina. 2002. V. 76. P. 497.
12. *Bassett D.W., Habgood H.W.* // J. of Physical Chemistry. 1960. V. 64. № 6. P. 769.
13. *Keramidas V.G., White W.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 57. № 1. P. 22.
14. *Lunina E.V., Zacharova M.N., Markaryan G.L., Fionov A.V.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. V. 115. P. 195.
15. *Fionov A.V.* // Surf. Sci. 2002. V. 507–510. P. 74.
16. *Галкин В.П., Голубев В.Б., Лунина Е.В., Цхай А.Н.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 10. С. 2655.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 222–227

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ХИМИЧЕСКОЕ, ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2007 г. В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

Обсуждена роль факторов, модифицирующих состояние поверхности металлов, и их влияние на каталитическую активность. Показано, что с помощью теоретической модели реального газа (двухмерный электронный газ – частицы хемосорбированной примеси) можно объяснить характер влияния неметаллических и металлических примесей на активность катализаторов. Проверено влияние плазмохимических и термических обработок Rh, Ir, Ni, Ag, взятых в виде пленок, массивных образцов, ультрадисперсных порошков, нанесенных на силикагель и сибунит, на активность в реакциях окисления CO, дегидроциклизации *н*-C_6H_{14} и дегидрирования изопропанола. Влияние примесей и указанных обработок определено по отдельности и в их сочетании. Обнаружено изменение каталитических параметров за счет изменения поверхностной электронной плотности и создания дефектов структуры на поверхности металлов.

Проблеме интерпретации механизма действия промоторов каталитической активности металлов, а также различного рода обработок их поверхности посвящено большое число публикаций в виду значительной прикладной значимости этой проблемы. Однако эти исследования нельзя считать вполне завершенными. В данной статье обсуждаются результаты исследования ряда приемов модифицирования поверхности катализаторов-металлов, которые были получены в работах [1–10]. В [1, 2] предложена новая интерпретация механизма действия добавок неметаллов и металлов к основному металлу, изменяющих его активность. В экспериментальных работах [3–10] изучено действие плазмохимических и термических обработок поверхности металлов, а также их сочетание с указанными выше добавками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали Rh, Ir, Ni, Ag в виде пленок, массивных образцов, ультрадисперсных порошков (УДП), нанесенных на силикагель и сибунит. Модифицирующие примеси: продукты пиролиза этилена, кислород, сера, калий, серебро, редкоземельные металлы. Каталитическую активность (глубина превращения, выход продуктов, селективность) определяли в проточных условиях с помощью хроматографического анализа, кинетические параметры реакций измеряли в вакуумных статических условиях по изменению давления газа и с применением масс-спектрометра. Использовали методы РФА и РФЭС, а также измеряли температурную зависимость электропроводности островковых пленок для оценки знака заряда адсорбированных частиц. Квантово-химические расчеты кластеров металла и адсорбированных на них компонентов реакций проводили методами РМХ и ab initio в рамках неограниченного метода Хартри-Фока.

Статистико-термодинамический анализ модели "двухмерный электронный газ – частицы хемосорбированной примеси". Эта модель основана на приближении "желе", согласно которой положительный заряд равномерно размазан по объему металла, а плотность электронов (n_e) выходит за пределы поверхности (X_0 – положение плоскости центра тяжести электронного поверхностного заряда) (рис. 1а) [11]. Двухмерный реальный газ состоит из адсорбированных частиц и взаимодействующих с ними электронов (рис. 1б). Это взаимодействие описывается вторым вириальным коэффициентом вириального уравнения состояния газа

$$B(T) = B_{ee}x_e^2 + B_{aa}x_{aa}^2 + B_{ea}x_e x_a. \qquad (1)$$

Основное значение имеет третий член, относящийся к взаимодействию "электрон – частица адсорбата", x_e, x_a – мольные доли электронов и частиц адсорбата, первый член мал, а вторым можно пренебречь, если степень покрытия поверхности не превышает 10–15%. Для двухмерного газа

$$B_{ea} = -\pi\int_0^\infty \{\exp[-\varphi(r)/kT] - 1\} r dr, \qquad (2)$$

где $$\varphi(r) = -\alpha e^2/2r^4 + (z_{eff}e)e/r. \qquad (3)$$

В (3) первый член описывает индукционное, а второй – кулоновское взаимодействие между элек-

троном и адсорбированной частицей. Если частица не имеет заряда или заряжена положительно, то $B_{ea} < 0$; если эффективный заряд $z_{eff} < 0$ и $|z_{eff}| > \alpha/2r$, то $B_{ea} > 0$, α – поляризуемость частицы адсорбата (рис. 1в). Используя эти выражения можно получить зависимость поверхностной электронной плотности от степени покрытия поверхности модифицирующим адсорбатом θ_M.

$$N_e = Y\theta_M + (Y^2\theta^2 + n_{e0}^2)^{1/2}, \quad (4)$$

$Y = -(B_{ea}/B_{ee})n_{at}$, n_{at} – поверхностная плотность атомов металла, $B_{ee} = \text{const}$, n_{e0} – электронная поверхностная плотность до введения модификатора. Расчеты показали, что в зависимости от величины параметров n_e может изменяться на несколько десятков процентов [1, 2].

Изменение электронной плотности свободной от модификатора поверхности металла вызывает изменение ее адсорбционного потенциала. В соответствии с теорией [4], теплота физической адсорбции (Q) будет расти с ростом электронной плотности [2]

$$Q = k_1 n_e^{3/4}/(k_2 + k_1 n_e^{3/4}). \quad (5)$$

Энергия хемосорбции E также должна увеличиваться согласно [11–13] по формуле

$$E = -q^2/4(x_1 - x_0), \quad (6)$$

где q – заряд частицы адсорбата, x_1 – ее расстояние до поверхности металла, x_0 – центр тяжести электронного заряда поверхности.

В экспериментальных работах показано, что модифицирующие добавки неметаллов и металлов влияют на каталитическую активность в соответствии с предложенной моделью [3–9,14].

Модифицирование поверхности металлов плазмохимическими и термическими обработками. Известно[15], что обработка поверхности твердых тел ионами (и электронами) газовой плазмы создает на поверхности дополнительные дефекты, которые могут влиять на каталитическую активность. В [16] показано, что каталитическая активность оксидов, цеолитов, металлов существенно зависит от плазмохимической обработки их поверхности различными типами плазмы; наиболее часто используется тлеющий разряд в кислороде, водороде, аргоне и в других газах. Действие указанных плазм проявляется в возможности регенерировать каталитическую активность, изменять направление реакции, синтезировать катализаторы.

Другой способ модифицирования состояния поверхности металла – отжиг и закалка от температуры Таммана – одной трети от температуры плавления, при которой реализуется максимальная концентрация подвижных адатомов металла.

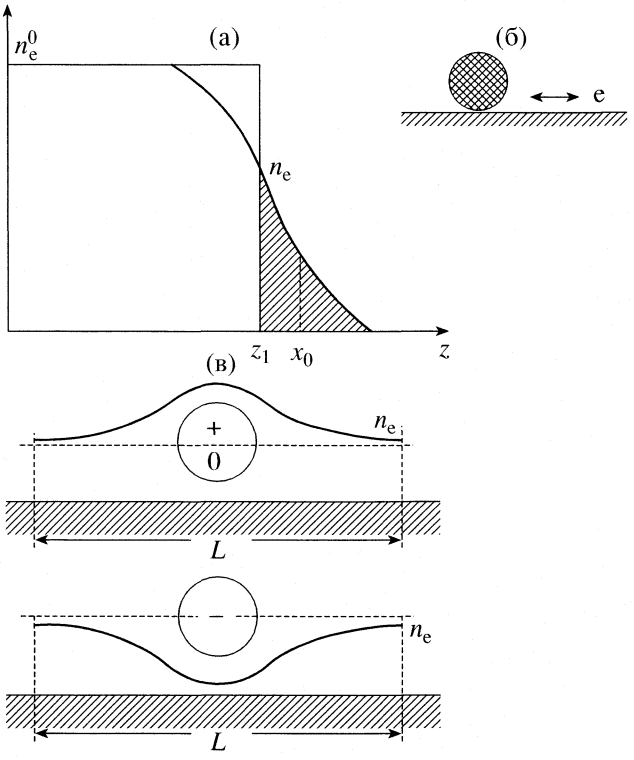


Рис. 1. Распределение электронной плотности n_e на границе раздела "металл – вакуум" (а), взаимодействие электрона с частицей адсорбата на поверхности металла (б), изменение поверхностной электронной плотности в окрестности частицы адсорбата в зависимости от ее заряда (в); L = 8–10 Å.

В [17, 18] показано, что в некоторых реакциях адатомы металла выступают в качестве каталитически активных центров, число которых можно увеличить путем закалки – охлаждения от температуры Таммана до 77 K за 1 мин.

Указанные способы обработок поверхности катализаторов для изменения ее состояния применяли в данной работе по отдельности и в их сочетании.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие газообразного CO с адсорбированным кислородом на пленках серебра островковой структуры [3]. Сравнивали результаты, полученные для исходной пленки (*1*) и для пленки, покрытой продуктами пиролиза этилена (*2*) (рис. 2). Установлено, что скорость реакции описывается уравнением

$$W = p_{CO}\theta_O, \quad (7)$$

т.е. порядок реакции по обоим реагентам – первый. Степень покрытия поверхности пироуглеродом составляла 1%.

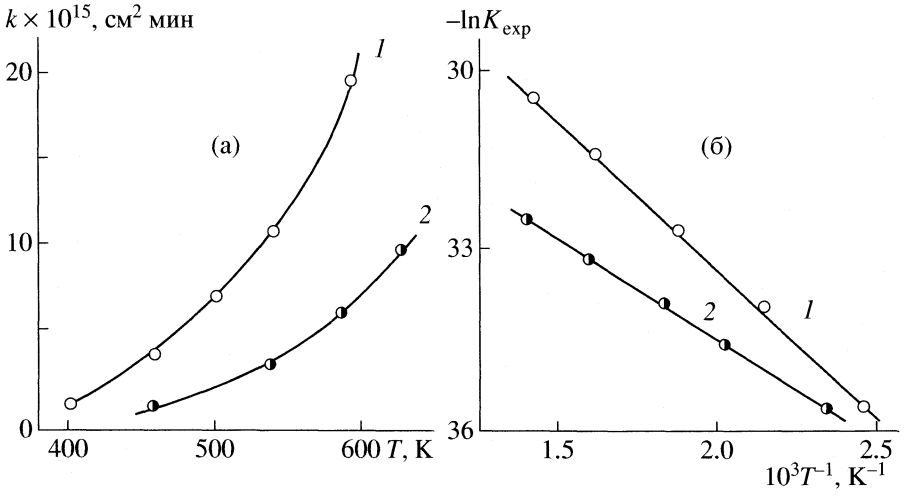


Рис. 2. Зависимости константы скорости реакции $CO_{газ}$ с кислородом, адсорбированным на поверхности островковой пленки Ag, от температуры (а), (б) то же в координатах уравнения Аррениуса: *1* – до введения пироуглерода, *2* – после модифицирования пироуглеродом.

Введение пироуглерода уменьшает константу скорости и энергию активации реакции: E_a = = 48.5 кДж/моль и 38.5 кДж/моль. Снижение константы скорости обусловлено резким уменьшением предэкспоненты от 60 до 1.56 мин.$^{-1}$

В том же интервале температур определяли работу выхода электрона, (найденную по температурному коэффициенту электропроводности пленки [19]),ее увеличение в 3.4 раза после введения модификатора указывало на отрицательный заряд частиц хемосорбированного пироуглерода. Согласно изложенной выше теоретической модели при этом резко уменьшается адсорбционный потенциал и количество $O_{адс.}$, что должно вызвать снижение активности серебра, поскольку лимитирующей стадией является стадия образования промежуточного комплекса

$$CO_{газ} + O_{адс} \longrightarrow [COOZ].$$

При исследовании метанирования CO на УДП никеля в качестве модификаторов использовали ион калия и ион двухвалентной серы [4].

На рис. 3 точками показаны экспериментальные зависимости скорости реакции от исходного давления CO. Видно, что в присутствии серы (степень покрытия модификатором 0.2) скорость реакции уменьшается, а в присутствии калия (степень покрытия 0.1) увеличивается. Наиболее вероятный механизм реакции представлен стадиями:

$$1)\ CO_{газ} + Z \longleftrightarrow COZ(K_{CO}),$$

$$2)\ H_2 + 2Z \longleftrightarrow 2HZ(K_H),$$

$$3)\ COZ + 2HZ \longrightarrow CZ + H_2O + 2Z(k_3),$$

$$4)\ CZ + 4HZ \longrightarrow CH_4 + 5Z \text{ (несколько стадий).}$$

Соответствующие кинетические уравнения:

$$W = k_3 K_{CO} K_H p_{CO} p_{H_2} / (1 + K_{CO} p_{CO} + K_H p_{H_2})^2, \quad (8)$$

$$(W / p_{CO} p_{H_2})^{1/2} = \alpha_1 + \alpha_2 p_{CO} + \alpha_3 p_{H_2} \quad (9)$$

представлены кривыми на рис. 3. Из параметров формулы (9) рассчитывали константы лимитирующей стадии k_3 и константы равновесия K_{CO} и K_H. В табл. 1 приведены соответствующие относительные значения этих параметров и энергий активации.

При малых заполнениях поверхности $W \cong$ $\cong k_3 K_{CO} K_H$ (11). Наблюдаемые изменения параметров можно объяснить неодинаковым влиянием серы и калия на поверхностную электронную

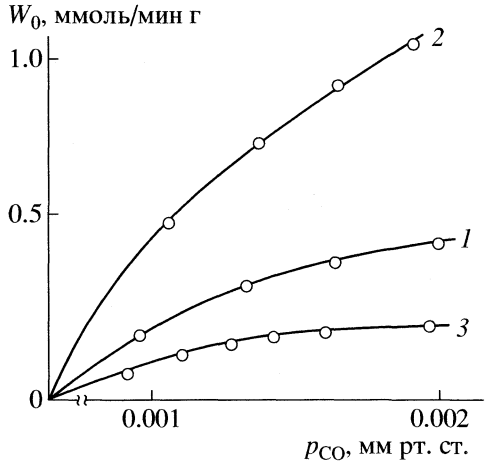


Рис. 3. Зависимости начальной скорости образования CH_4 при 573 K от давления CO при $p^0_{H_2}$ = 3.67 мм рт.ст.: *1* – исходный образец УДП Ni, *2* – после добавки серы (θ_S = 0.2), *3* – после добавки калия (θ_S = 0.1).

плотность и на обусловленную этим изменением энергии связи адсорбат – металл (Q); из (10) и (11), следует, что сера увеличивает энергию активации, а калий – уменьшает.

Данная трактовка этих результатов подтверждена расчетами адсорбции атомов водорода и CO на кластере никеля из 26 атомов методом РМХ, которые подтвердили характер влияния серы и калия на величину константы k_3.

Промотирующее и ингибирующее действие добавок Cu к иридию, нанесенному на силикагель [5] (рис. 4). Доля меди по отношению к иридию изменялась от 5 до 75%. Из рис. 4 (отношение выхода CO_2 в реакции окисления CO на медно-иридиевом катализаторе к выходу на иридиевом катализаторе в зависимости от состава) видно, что при 15–30%-ом содержании меди выход CO_2 увеличивается в 2–3 раза (синергетический эффект) при температуре 483 K, выше температуры Таммана меди, т.е. когда реализуется повышенная подвижность ее атомов. Естественно предположить, что в этих условиях образуются более активные пары "иридий – медь",чем атомы иридия. Расчеты по РМХ показали , что адсорбированные атомы меди заряжены положительно, а соседние атомы иридия – отрицательно, что и создает промотирующий эффект (кластер из 26 атомов Ir), как это и следует из теоретической модели.

На том же катализаторе, содержавшем 5% меди изучали дегидроциклизацию *н*-гексана [6]. Продуктами реакции были бензол и пропан. В этих опытах иридиевый катализатор, не содержавший меди, после обработки в плазме O_2 увеличивал активность в 5–10 раз, однако она была неустойчивой при повторных опытах. Напротив, медьсодержащий катализатор обладал устойчивой активностью. В отличие от иридиевого катализатора активность возрастала после восстановления водородом.

Таблица 1. Отношения параметров реакции после введения модификаторов к исходным значениям

θ_M	E/E_0	$\ln k'_0$	k'_3	K'_{CO}	K'_H
0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\theta_K = 0.1$	0.6	1.0	61.3	0.13	0.02
$\theta = 0.2$	1.4	0.9	0.35	0.42	1.0

Примечание. $E_0 = 11.0 \pm 0.6$ кДж/моль, $\ln k'_0 = \ln k_0 / \ln k_0^0$, $E = E_3 - Q_{CO} - Q_H$. (10)

На рис. 5 показано влияние обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в O_2. Наблюдается рост выхода бензола и остается неизменным выход пропана. Увеличение активности связано с уменьшением энергии активации. Возрастает селективность по бензолу с 15 до 21%. Эта система демонстрирует одновременное действие двух факторов – промотирования и плазмохимической обработки. *При изучении той же реакции на медно-родиевой пленке [7]* скорость реакции увеличивалась после введения меди на поверхность родия почти вдвое, происходило увеличение энергии активации, активность возрастала после отжига пленки, что свидетельствовало о наличии атомов меди в составе активных центров.

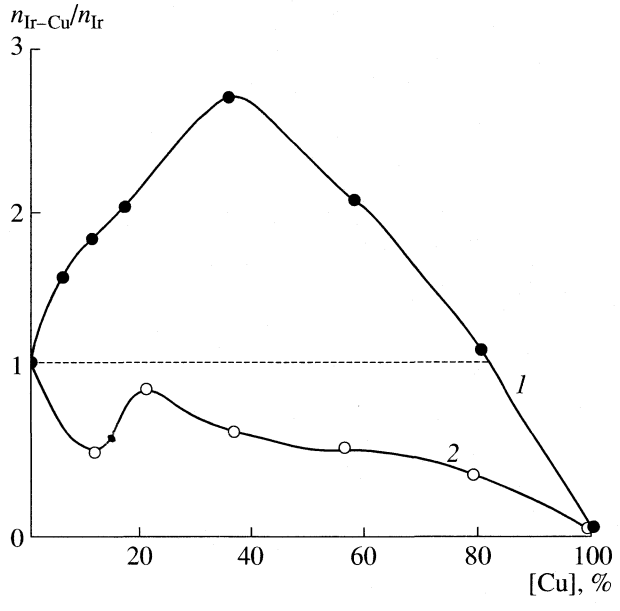


Рис. 4. Зависимости относительного выхода CO_2 на медно-иридиевом катализаторе от содержания меди при *1* – 483, *2* – 433 K; температура Таммана для Cu – 453 K.

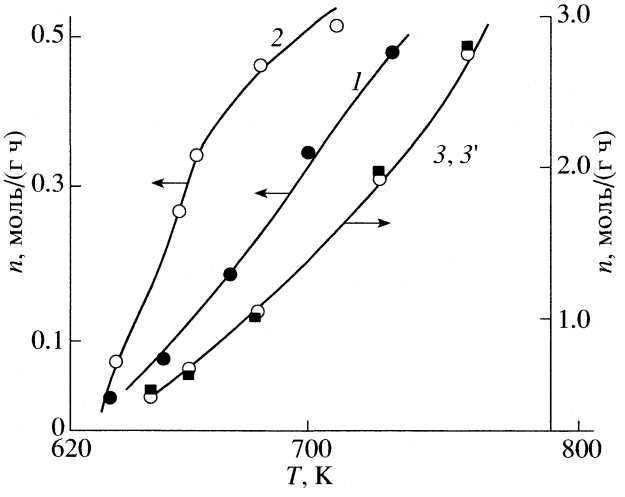


Рис. 5. Зависимости выходов бензола и пропана от температуры на катализаторе Ir (3% – Cu% 5% от Ir)/SiO_2: *1* – C_6H_6 до обработки в плазме O_2, *2* – C_6H_6 после обработки в плазме O_2, *3* и *3'* – C_3H_8 до и после обработки в плазме O_2 соответственно.

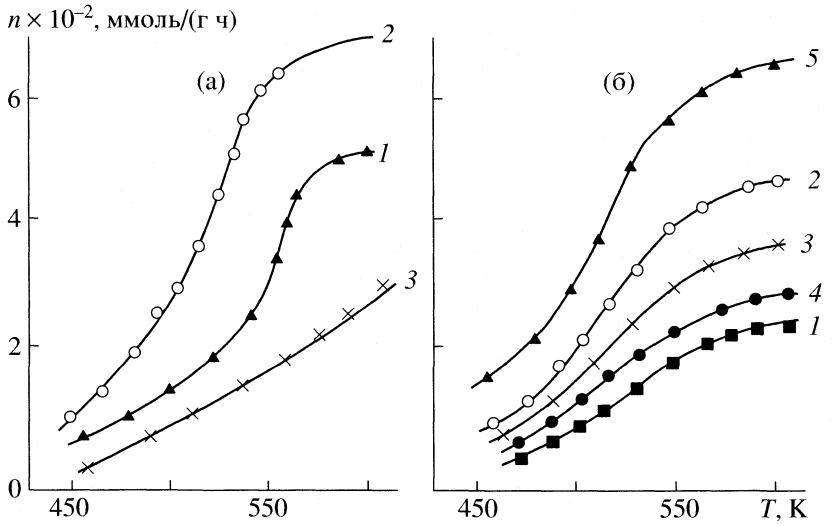


Рис. 6. Зависимости выхода ацетона от температуры, катализаторы: а – Cu (2%)/SiO_2, б – (Cu 2% – 0.25%Re)/SiO_2: *1* – восстановление в H_2, *2* – восстановление в H_2 + серия опытов + восстановление в H_2, *3* – обработка в плазме тлеющего разряда O_2, *4* – обработка в плазме O_2 + восстановление в H_2, *5* – обработка в плазме O_2 + серия опытов + восстановление в H_2.

Модифицирующее действие рения, входящего в состав медного катализатора, нанесенного на сибунит, и влияние плазмы тлеющего разряда в O_2 на его активность в реакции дегидрирования изопропанола [8] (рис. 6). Рис. 6 демонстрирует результаты для 2% меди и катализатора состава 2% меди и 0.25% рения. Показана зависимость выхода ацетона от температуры при различных режимах обработки. Видно, что в случае медного катализатора обработка плазмой снижает активность, в то время как после восстановления в водороде и последующей серии опытов повторное восстановление водородом увеличивает активность. Это означает, что образующиеся дефекты под воздействием плазмы формируют центры с малой активностью, а модифицирование продуктами реакции, напротив, резко увеличивает ее. Однако активность чисто медного катализатора не обладает стабильностью во времени. Напротив, медно-рениевый катализатор стабилен во времени и, как видно из рис. 6б, увеличивает активность при всех способах его обработки. Максимальный рост активности достигается при сочетании плазменной обработки и модифицирования продуктами реакции. Анализ этих результатов показал, что в состав активного центра входит атом водорода. Данное предположение было подтверждено квантово-химическим расчетом ab initio в двух вариантах метода Хартри-Фока для пятиатомного медного кластера и 13-атомного кластера, показавшего, что реакция может протекать в присутствии атома водорода в активном центре и затруднена в его отсутствие [10].

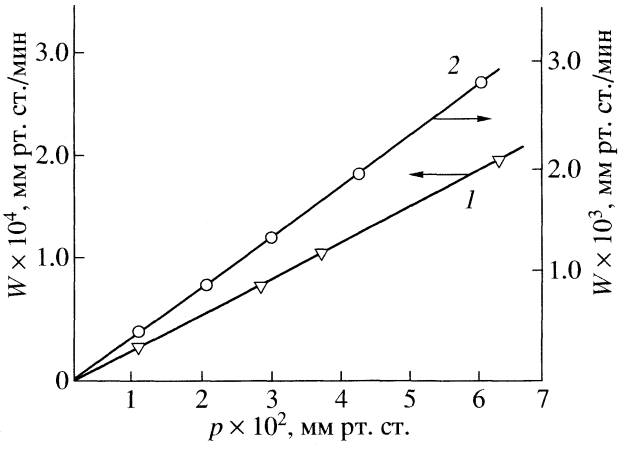


Рис. 7. Зависимости начальной скорости реакции от начального давления изопропанола: *1* – исходное состояние (623 K), *2* – после обработки в ВЧ (H_2) плазме (629 K).

Результаты изучения кинетики реакции на массивном никеле [9]. Опыты проводили в вакуумных условиях. На рис. 7 показана зависимость скорости реакции от исходного давления изопропанола; видно, что после обработки катализатора в высокочастотной плазме в водороде активность возрастает на порядок и в обоих состояниях реакция протекает по первому порядку. Эти зависимости получены при ферромагнитном состоянии катализатора (при $T < 634$ K). В парамагнитном состоянии порядок реакции нулевой. Сравнивали действие ВЧ (H_2) и плазмы тлеющего разряда в кислороде. В табл. 2 приведены соответствующие параметры для различных магнитных состояний никеля.

Табл. 2 демонстрирует существенную роль плазменных обработок, изменяющих кинетиче-

Таблица 2. Зависимость E (кДж/моль) и логарифмов предэкспонент $\ln K_0$ от обработок в ВЧ(H_2) и тлеющем разряде в O_2 для *ферро-* (I) и *пара*-состояний (II) никеля

Образец	E	$\ln K_0$
Исходный образец		
I	227	37
II	142	18.7
После ВЧ(H_2) плазмы		
I	62.1	7.5
II	261	45.5
Обработка в плазме O_2		
I	38.5	5.1

Таблица 3. Значения констант скорости K ($мин^{-1}$) в ферромагнитном интервале температур

T, K	A	B	C
573	6.1×10^{-5}	3.7×10^{-3}	5.6×10^{-2}
593	2.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	6.7×10^{-2}
623	2.9×10^{-3}	7.0×10^{-2}	9.3×10^{-2}
633	4.2×10^{-3}	1.2×10^{-2}	4.9×10^{-2}

Обозначения: A – исходное состояние, B – плазма ВЧ(H_2), C – плазма тлеющего разрядо в O_2.

ские параметры реакции ниже и выше точки Кюри. Сравнение констант скоростей при температурах ниже точки Кюри показывает, что кислородная плазма в гораздо большей степени увеличивает активность, чем водородная (табл. 3).

Наблюдаемое различие констант связано с формированием активных центров различной структуры и с их количеством, проявляющееся неодинаково в обеих плазмах.

В работе [10] было изучено *влияние способов приготовления нанесенных на силикагель родиевых и модифицированных гадолинием и церием Rh-катализаторов* на их активность в реакции дегидроциклизации *н*-гексана. Применялось четыре способа приготовления: 1) обычное восстановление водородом солей, нанесенных пропиткой на силикагель, 2) восстановление в водороде и последующая обработка в плазме тлеющего разряда в O_2, 3) обработка плазмой тлеющего разряда в O_2, 4) обработка в кислородной плазме и последующее восстановление водородом. Состав катализаторов: Rh(1%)/SiO_2, Rh(1%)–Ce.0.002%)/SiO_2, Rh(1%)–Gd(0.002%)/SiO_2. Наибольшая активность для родиевого катализатора обеспечивалась вариантом 4, а для биметаллических систем – 3. Данные РФЭС показали, что образцы 1 и 3 содержали родий в форме Rh^0, что подтверждает восстановительное действие кислородной плазмы, обнаруженное ранее [16]; Ce и Gd входят в состав активных центров.

Изложенное выше позволяет заключить, что модель двухмерного реального газа из электронов на поверхности металла и частиц адсорбата позволяет предсказать характер промотирования или ингибирования в зависимости от знака заряда частицы адсорбата.

Применение плазмохимических и термических обработок катализаторов, как правило, дает резкое изменение кинетических параметров реакции.

Активность и стабильность работы катализаторов обеспечивается при сочетании таких факторов как изменение электронной поверхностной плотности за счет модифицирующих добавок и изменения дефектности поверхности металла после плазменных и термических обработок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ягодовский В.Д., Рэй С.К.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
2. *Михаленко И.И., Ягодовский* // Там же. 2002. Т. 76. № 4. С. 600. плазмы с поверхностями твердых тел. 1962. Т. 3. С. 119.
3. *Сарычев В.И.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: Российский университет дружбы народов. 1988. С. 205.
4. *Лебедев Н.И., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 590.
5. *Псху З.В., Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2101.
6. *Псху З.В., Ягодовская Т.В., Ягодовский В.Д.* // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 437.
7. *Алуна Р., Псху З.В., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 1952.
8. *Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодовская Т.В. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1439.
9. *Ягодовский В.Д., Исаева Н.Ю., Кондарь А.А. и др.* // Там же. 2005. Т. 79. № 7. С. 1194.
10. *Псху З.В.* // Дис. ... канд. хим. наук. М.: Российский университет дружбы народов. 2003. С. 140.
11. *Lang N.D., Kohn W.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 3571.
12. *Mavroyanis C.* // Mol. Phys. 1963. V. 6 P. 593.
13. *Smith I.R.,Ying S.C., Kohn W.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 1483.
14. *Михаленко И.И., Катре А.М., Ягодовский В.Д.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 233.
15. *Мартыненко Ю.В.* // Итоги науки и техники. Физика плазмы. Взаимодействие плазмы с поверхностью твердых тел. 1962. Т. 3. С. 119.
16. *Ягодовская Т.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. Т. 71. № 5. С. 775.
17. *Шимулис В.И., Грязнов В.М., Черкашин А.М.* // Кинетика и катализ. 1961. Т. 1. № 3. С. 401.
18. *Грязнов В.М., Ягодовский В.Д., Шимулис В.И.* // Там же. 1961. Т. 2. № 3. С. 119.
19. *Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 5. С. 1093.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 228–230

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СЕРЕБРА КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ СМЕСИ ТИОЦИАНАТ-ТИОМОЧЕВИНА И ТИОЦИАНАТ-ТИОСУЛЬФАТ

© 2007 г. Ю. В. Чурсанов, Ю. М. Поташников, С. Л. Горцевич

Тверской государственный технический университет

E-mail: argon–tv@hotbox.ru

Поступила в редакцию 16.02.2006 г.

Методом равнодоступной поверхности вращающегося диска определены кинетические параметры гетерофазных процессов. Показано, что механизм лимитирующей стадии зависит от молярного отношения концентраций лигандов. Соотношения, при которых наблюдаются максимальные скорости процессов, могут быть использованы при создании комбинированных растворителей для извлечения серебра и золота из природного и вторичного сырья.

В присутствии кислорода и парных смесей SCN^-–N_2H_4CS и SCN^-–$S_2O_3^{2-}$ серебро окисляется с образованием смешанных комплексов вида $[Ag(SCN)(N_2H_4CS)]^{2-}$ и $[Ag(SCN)(S_2O_3)]^{2-}$. Кинетика окисления серебра достаточно подробно изучены методом вращающегося диска в присутствии индивидуальных комплексообразующих реагентов (цианиды, тиосульфаты, тиомочевина, аммиак, тиоцианаты и др.) [1, 2]. По нашему мнению, значительный теоретический и практический интерес представляют поиски парных реагентов, образующих, по данным [3], более устойчивые разнолигандные комплексы. В работах [1, 4] изучена кинетика растворения серебра и золота в смеси тиосульфата натрия и аммиака, однако вопрос об образовании разнолигандных комплексов и их влиянии на скорость процесса не ставился. Нами эта задача впервые поставлена и решена при изучении кинетики растворения сульфида серебра [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения скорости гетерофазной реакции растворения металлического серебра использовали методику вращающегося диска с помощью установки, детали конструкции которой описаны ранее [1]. Парциальное давление кислорода регулировали, изменяя состав барботируемой газовой смеси, скорость реакции рассчитывали по изменению концентрации серебра в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предположим, что в системе при растворении металла (M) в присутствии окислителя (Ox, его восстановленная форма – Red) и разнородных лигандов (L1 и L2) образуется только один комплекс, а скорость процесса растворения лимитирована поступлением его в объем раствора

$$M + Ox + pL1 + qL2 = M(L1)_p(L2)_q + Red. \quad (1)$$

В этом случае в изомолярной по концентрациям обоих лигандов серии опытов ([L1] + [L2] = const) максимум скорости растворения должен находится вблизи точки, при которой отношение их концентраций равно отношению стехиометрических коэффициентов реакции окисления [5, 6].

На рис. 1 приведены зависимости скорости растворения серебра от мольной доли тиоцианата в изомолярной смеси тиоцианат калия – тиосульфат натрия. Максимум на кривой приходится на молярное отношение $[SCN^-]/([S_2O_3^{2-}] + [SCN^-]) = 0.5$, что соответствует составу комплекса $[Ag(SCN)(S_2O_3)]^{2-}$. Комплекс с молярным отношением $[SCN^-] : [S_2O_3^{2-}] = 1$ и числом лигандов больше двух по литературным данным [3] не существует. Таким образом, растворение серебра протекает по схеме:

$$4Ag + 4SCN^- + 4S_2O_3^{2-} + 2H_2O + O_2 = 4[Ag(SCN)(S_2O_3)]^{2-} + 4OH^-. \quad (2)$$

Кривые, полученные при барботаже кислорода и воздуха, позволили рассчитать порядок реакции по парциальному давлению кислорода, который составил 0.34.

Определение кинетических параметров процесса проводили при постоянных концентрациях $[SCN^-] = [S_2O_3^{2-}] = 0.125$ M. Для оценки гидродинамического режима изучена зависимость скорости перехода серебра в раствор от частоты вращения диска в интервале 1.6–25.0 c^{-1}; T = 298 K,

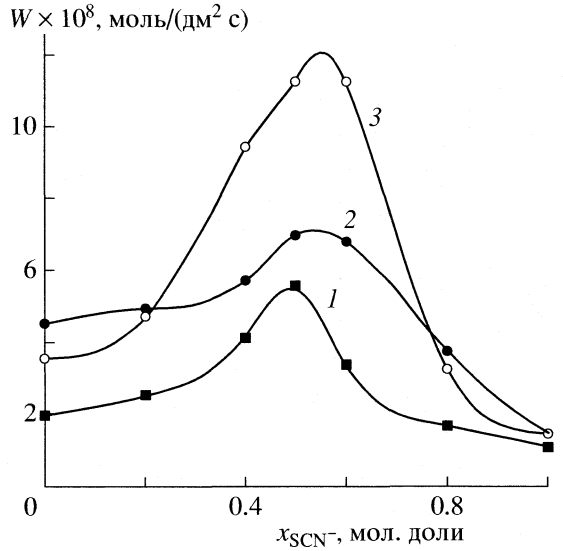


Рис. 1. Влияние мольной доли тиоцианата и парциального давления кислорода на скорость растворения серебра в системе $KSCN–Na_2S_2O_3$ (*1* и *2*), $KSCN–N_2H_4CS$ (*3*); T = 298 K; $[KSCN] + [Na_2S_2O_3] = 0.25$ M; $[KSCN] + [N_2H_4CS] = 0.25$ M; *1* – кислород, *2* – воздух.

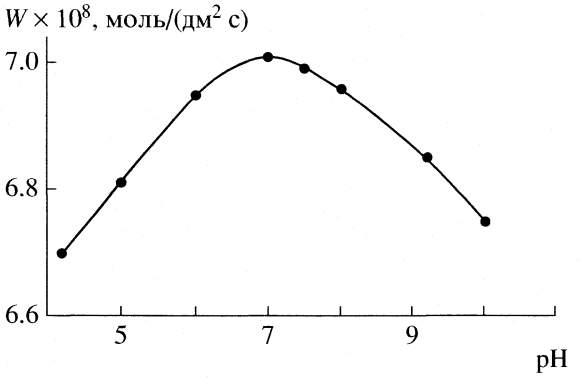


Рис. 2. Зависимость скорости растворения серебра в тиоцианатно-тиосульфатных растворах от pH; $[KSCN] = [Na_2S_2O_3] = 0.25$ M (окислитель кислород).

барботаж кислорода. Эта зависимость свидетельствует о протекании суммарного процесса в смешанном гидродинамическом режиме, близком к диффузионному (порядок по частоте вращения диска 0.37). Характер лимитирующей стадии подтверждает кривая Аррениуса, полученная в интервале температур – 298–328 K, и низкое значение экспериментальной энергии активации 15.2 кДж/моль.

Предполагая, что скорость процесса перехода серебра в раствор может определяться диффузией либо реагентов к поверхности вращающегося диска, либо продуктов реакции от нее, по уравнению (3) были проведены расчеты соответствующих величин скоростей конвективной диффузии (табл. 1)

$$W = 0.62(2\pi)^{1/2}D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c, \qquad (3)$$

где D – коэффициент диффузии, дм^2/с; ν – кинематическая вязкость растворов (для всех случаев принята равной 8.43×10^{-5} дм^2/с), ω – частота вращения диска 10 с$^{-1}$, c – концентрация, моль/дм$_3$. Для реагентов концентрация у поверхности диска принята равной 0, а для продуктов реакции – равновесной (определена экспериментально в данной системе после установления равновесия при избытке твердой фазы).

Как видим, ни один из расчетных потоков не соответствует экспериментальной скорости при тех же условиях, которая составляет $7.01 \times \times 10^{-8}$ моль/(дм^2 с) (окислитель кислород). Следовательно, в данном случае процесс лимитирует отвод продуктов реакции, концентрация которых у поверхности ниже равновесной. Такие гидродинамические условия реализуются в смешанных режимах, когда сравнимы скорости образования продуктов и их отвода от реакционной поверхности. В этом случае поверхностная концентрация продукта значительно ниже равновесной.

Предложена кинетическая модель, адекватно описывающая изменение скорости при продувке раствора кислородом в области $[SCN^-] = 0.05–0.25$ M; $[S_2O_3^{2-}] = 0.05–0.25$ M; $T = 288–298$ K; частоты вращения диска $\omega = 1.6–25$ с$^{-1}$. Модель справедлива при концентрации лигандов, не равных 0

$$W = k[SCN]^m[S_2O_3]^n\omega^p. \qquad (4)$$

Параметры модели приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 свидетельствуют об изменении механизма лимитирующей стадии при переходе от монолигандных систем к растворам со смесями тиосульфата и тиоцианата. Это может быть объяснено образованием более прочных разнолигандных комплексов, ростом концентрации серебра у поверхности диска и соответствующим увеличением скорости диффузии.

Особенностью систем с участием тиосульфата является зависимость скорости от кислотности раствора (рис. 2). Снижение скорости в кислых средах объясняется процессом разложения тиосульфата по реакции

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ = S\downarrow + SO_2 + H_2O. \qquad (5)$$

Таблица 1. Расчетные скорости диффузии реагентов и продуктов реакции

Молекула (ион)	D	c	W, моль/(дм^2 с)
O_2	2.76×10^{-7}	1.22×10^{-3}	1.21×10^{-6}
SCN^-	1.89×10^{-7}	2.00×10^{-1}	1.55×10^{-6}
$[Ag(SCN)(S_2O_3)]^{2-}$	7.69×10^{-8}	4.19×10^{-3}	1.78×10^{-6}

Таблица 2. Кинетические параметры процесса растворения серебра при образовании однородных (монолигандных) и смешанных комплексов, окислитель кислород

Лиганды	k	m	n	p	$E_{акт}$, кДж/моль
SCN^-	3.95×10^{-10}	0.95		0	57.3
$SCN^- + S_2O_3^{2-}$	8.28×10^{-7}	0.38	0.5	0.37	15.2
$S_2O_3^{2-}$	8.73×10^{-8}	–	0.95	0.50	19.0

Примечание. Гидродинамический режим для SCN^- – кинетический, $SCN^- + S_2O_3^{2-}$ – смешанный, $S_2O_3^{2-}$ – диффузионный.

Таблица 3. Кинетические параметры процесса растворения серебра при образовании однородных и смешанных комплексов тиоцианата–тиомочевины, окислитель кислород

Лиганды	k	m	n	$E_{акт}$, кДж/моль
SCN^-	3.95×10^{-10}	0.95	–	57.3
$SCN^- + N_2H_4CS$	8.73×10^{-9}	0.35	0.85	47.7
N_2H_4CS	9.46×10^{-10}	–	0.98	69.8

Примечание. Размерность константы скорости может быть рассчитана по уравнению моль$^{1-\Sigma(m+n)}$ дм$^{-2+3\Sigma(m+n)}$ с$^{-1+p}$; гидродинамический режим кинетический; $p = 0$.

В щелочной среде равновесие реакции (2) смещается влево. При этом уменьшаются поверхностная концентрация комплексов серебра и скорость реакции. Таким образом, оптимальным является значение pH 7.

Определены кинетические параметры гетерофазного процесса в системе Ag–SCN^-–N_2H_4CS–O_2. На рис. (1, кривая *3*) приведена зависимость скорости растворения от мольной доли тиоцианата в изомолярной серии. По аналогии с тиосульфатом возможно образование комплекса, в котором $[N_2H_4CS] : [SCN^-] = 1 : 1$:

$$4Ag + 4SCN^- + 4N_2H_4CS + 2H_2O + O_2 = \\ = 4[Ag(SCN)(N_2H_4CS)] + 4OH^-. \quad (6)$$

Получена математическая модель, адекватная в области изменения следующих факторов: $[N_2H_4CS]$ = 0.05–0.5 M; $[SCN^-]$ = 0.05–0.5 M; T = = 298–328 K; частоты вращения диска ω = 1.6–25.0 c^{-1}; продувка раствора кислородом

$$W = k[SCN]^m[N_2H_4CS]^n\omega^p. \quad (7)$$

Параметры модели приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что тормозящее действие химической реакции (нулевой порядок по частоте вращения диска) сохраняется при изменении состава смеси. Однако в растворах с молярным отношением $[N_2H_4CS] : [SCN^-] = 1 : 1$ происходит заметное снижение экспериментальной энергии активации. Это свидетельствует об изменении химического состава активированного комплекса.

Таким образом, при растворении серебра с образованием разнолигандных комплексов наиболее вероятен электрохимический механизм окисления. На анодных участках происходит адсорбция лигандов и окисление серебра с образованием промежуточного твердого продукта AgSCN (при избытке тиоцианата в смеси по аналогии с процессом, изученным в [2]). В дальнейшем – его растворение с образованием смешанных комплексов. На катодных участках идет адсорбция кислорода и его восстановление. Образование смешанных комплексов влияет как на увеличение скорости диффузии продуктов реакции за счет повышения концентрации серебра, так и на увеличение скорости химической реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каковский И.А., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургиздат, 1975. 224 с.
2. *Каковский И.А., Поташников Ю.М., Чурсанов Ю.В.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 6. С. 39.
3. *De Marco D., Bellomo A., De Robertis A.* // J. inorg. nucl. Chem. 1980. V. 42. № 4. P. 599.
4. *Багдасарян К.А., Епископосян М.Л., Тер-Аракелян К.А., Бабаян Г.Г.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1983. № 5. С. 64.
5. *Поташников Ю.М., Чурсанов Ю.В., Горцевич С.Л.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1593.
6. *Поляк Э.А.* // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 9. С. 1873.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 231–233

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.45

АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

© 2007 г. А. А. Резников, В. А. Шапошник

Воронежский государственный университет

E-mail: AlexeyReznikov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2005 г.

Неэмпирическим квантово-химическим методом рассчитаны критические расстояния образования ионных пар, которые согласуются с теорией Бьеррума. Визуализирован процесс образования ионных пар в водных растворах хлоридов лития и натрия. Проведен расчет их энергий образования.

Семенченко [1] и Бьеррум [2] предположили, что в растворах при увеличении концентрации электролитов и уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя энергия кулоновского взаимодействия ионов E_{el} может превысить тепловую энергию

$$E_{el} > kT,$$

и образуется ионная пара

$$C^+ + A^- \Leftrightarrow \lfloor C^+A^- \rfloor^0.$$

Бьеррум [2] предложил способ расчета критического расстояния q, ниже которого ионы образуют ионные пары:

$$q = [z_+z_-]e^2/2\varepsilon kT \qquad (1)$$

(z_+ и z_- числа зарядов катиона и аниона, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Для водных растворов 1,1-электролитов при 25°C критическое расстояние равно 0.357 нм [3]. Фуосс [4] предложил называть ионной парой два таких иона, которые находятся в контакте, т.е. между ними отсутствуют молекулы растворителя. Позже стали различать контактные ионные пары (CIP) и сольвато-разделенные ионные пары (SSIP), которые не подходят под определение Фуосса [5]. Мы будем называть ионными парами только контактные структуры, состоящие из катиона и аниона. Методы спектроскопии и кондуктометрии не дают информации о наличии молекул растворителя между ионами.

В ряде работ, посвященных использованию методов молекулярной динамики для моделирования растворов NaCl, на графиках сил ион-ионных взаимодействий присутствуют два минимума, первый – соответствует контактной ионной паре, а второй – гидраторазделенной. В то же время авторы [6] отмечают значительные расхождения результатов для различных моделей, прослеживающиеся и в более поздних публикациях. Для визуализации процесса образования ионных пар мы применили метод неэмпирического квантово-химического расчета, позволяющий определить расположение ионов и молекул в пространстве, заряды атомов и ионов, что и было целью настоящей работы.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для расчета структуры ионных пар мы применяли неэмпирический расчет ступенчатой гидратации хлоридов лития и натрия, т.е. последовательно добавляли к ионам по одной молекуле воды (от 1 до 12) и рассчитывали структуру. Использовали базисный набор 6-31G**, который представляет собой стандартный двухэкспонентный базис гауссова типа 6-31G, дополненный *d*-функциями в случае второго и третьего периода и *p*-функциями на всех ядрах водорода. Для учета электронной корреляции применяли расчеты в рамках теории Меллера–Плессета второго порядка. Вычисления выполнены с помощью программы GAMESS [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденные расстояния между ядрами атомов металлов и хлора приведены на рис. 1. При гидратации хлоридов 12 молекулами воды получено расстояние между ионами, близкое к сумме ионных радиусов и диаметра молекулы воды [3], составляющей от 0.290 до 0.305 нм. При уменьшении числа гидратирующих молекул воды до 9 для NaCl и 7 для LiCl межионное расстояние резко уменьшалось. Середина скачка на кривых рис. 1 соответствовала критическому расстоянию 0.357 нм в соответствии с теорией Бьеррума [3]. Таким образом, квантово-химический расчет позволил найти как критическое расстояние, ниже которого образуются ионные пары, так и число гидратирующих молекул воды, соответствующих такому переходу. Он позволил оценить изменение энергии ион-дипольного взаимодействия на разных стадиях гидратации.

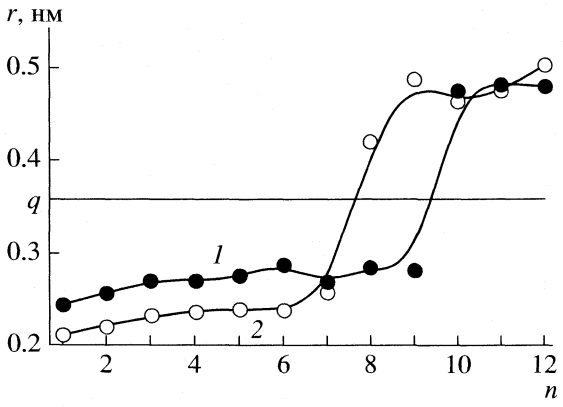


Рис. 1. Зависимости расстояния между ядрами катиона и аниона в аквакомплексах хлоридов натрия (*1*) и лития (*2*) от числа сольватирующих молекул воды.

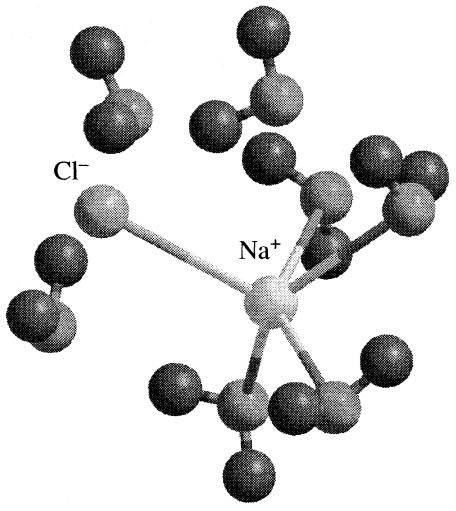


Рис. 2. Оптимизированная структура хлорида натрия, гидратированного семью молекулами воды.

В таблице приведены расстояния между катионами и ядрами кислорода гидратирующей воды, а также между анионом и ядрами водорода молекул воды. Расстояние между ядрами кислорода и ионами в случае контактных ионных пар при числе гидратирующих молекул воды, равном 7, меньше, чем соответствующие расстояния при наличии 12 молекул воды, когда ионы оказывались разделены молекулами воды. Это объясняется образованием водородных связей между молекулами в гидратных оболочках катиона и аниона, что изменяет распределение электронной плотности и ослабляет ион-дипольное взаимодействие.

Межъядерные расстояния (*r*, нм) в гидратных комплексах хлоридов лития и натрия (*n* – число сольватирующих молекул воды)

Структура	M = Li		M = Na	
	n = 7	*n* = 12	*n* = 7	*n* = 12
M–O (H_2O)	0.210	0.225	0.240	0.244
Cl–H (H_2O)	0.239	0.245	0.233	0.240

Связь катиона лития с молекулами гидратирующей воды короче на всех ступенях гидратации, так как ионный радиус лития (0.060 нм) меньше ионного радиуса натрия (0.095 нм). Это приводит к большей энергии электростатического взаимодействия катионов лития с анионом хлора по сравнению с соответствующим взаимодействием того же аниона с катионом натрия. Взаимодействие иона хлора с молекулой гидратирующей воды для указанных электролитов мало различается.

Расстояние между катионами и ионом хлора в проведенном расчете меньше, чем сумма ионных радиусов негидратированных ионов (Cl 0.181 нм, Li 0.060 нм, Na 0.095 нм [8]). Таким образом, межъядерное расстояние для хлорида лития должно составлять 0.241 нм, а для хлорида натрия – 0.276 нм, в то время как рассчитанные нами значения – 0.207 и 0.240 нм соответственно. Близкое значение для контактной ионной пары NaCl (0.230 нм) получено методами молекулярной динамики в [9]. Различие объясняется взаимодействием ионов, которое приводит к их сближению.

Для иллюстрации состояния до и при образовании ионной пары выбраны структуры с 7 и 10 молекулами воды (рис. 2 и 3). Энергии разрыва контактных ионных пар были получены в квантово-химических расчетах как разности между полной энергией и энергиями ионов. Для LiCl и NaCl они равны 678.5 и 585.6 кДж/моль. При столь больших энергиях роль тепловых флуктуаций пренебрежимо мала. Поэтому ионная электропроводность в них мала.

Можно обратить внимание на то, что для хлорида натрия предельная растворимость соответствует гидратации не менее чем девятью молекулами воды, поэтому вероятность присутствия контактных ионных пар хлорида натрия в растворах должна быть мала. Растворение солей становится возможным при действии ион-дипольных сил при гидратации. Энергия Гиббса гидратация хлорида натрия составляет 728 кДж/моль [10], поэтому при добавлении воды происходит растворение.

При превышении критического расстояния Бьеррума кинетические характеристики принципиально меняются вследствие значительного уменьшения энергии ион-ионного взаимодействия. Поскольку при квантово-химическом расчете оценка энергии взаимодействия по разности энергий двух подсистем может приводить к значительной ошибке, вычисление энергии электростатического взаимодействия между хлором и катионами

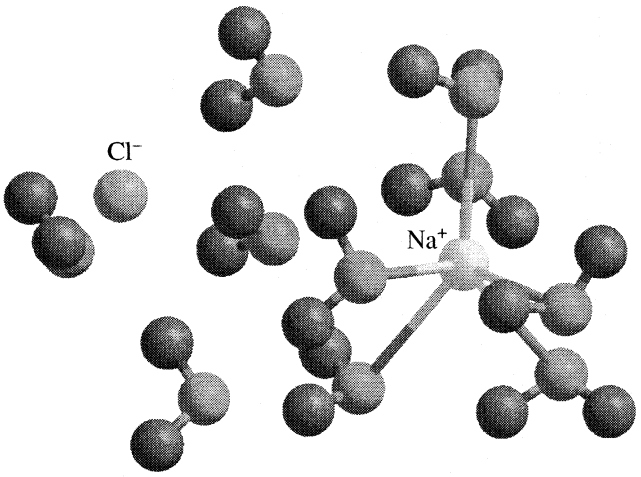


Рис. 3. Оптимизированная структура хлорида натрия, гидратированного 10 молекулами воды.

было проведено по интегральному уравнению Кулона

$$E = \int_{r_0}^{\infty} \frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon r^2} dr = \frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon r_0}, \qquad (2)$$

где z_+ – заряд катиона, z_- – заряд аниона, e_0 – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость, r – расстояние. Энергия электростатического взаимодействия в структурах с 10 молекулами воды, рассчитанная по уравнению (2) с диэлектрической проницаемостью воды, дает величины 1.6 и 1.8 кДж/моль, существенно отличающиеся от энергий разрыва контактных ионных пар. Кроме того, гидратирующие молекулы воды катиона и аниона образуют между собой водородные связи с энергиями ~20 кДж/моль. Таким образом, после внедрения молекул воды между катионом и анионом энергии взаимодействия ионов значительно снижаются по сравнению с энергиями контактных ионных пар, что обеспечивает относительно высокую подвижность ионов при наличии разностей электрического или химического потенциалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sementschenko W.K.* // Z. phys. Chem. 1924. B. 112. S. 128.
2. *Bjerrum N.* // Kgl. Danske Videnskab. Math.-fys. Medd. 1926. V. 7. P. 1.
3. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
4. *Fuoss R.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 1019.
5. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
6. *Lyubartsev A.P., Laaksonen A.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 16410.
7. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
8. *Pauling L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. P. 765.
9. *Khalack J.M., Lyubartsev A.P.* // Cond. Mat. Phys. 2004. V. 7. P. 683.
10. *Дамаскин Б.Б.* Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 623 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 234–238

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

© 2007 г. Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 30.11.2005 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия раствора лимонной кислоты с растворами HNO_3 и KOH при 298.15K и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 (KNO_3).Тепловые эффекты диссоциации кислоты рассчитаны по универсальной программе HEAT. Определены стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации лимонной кислоты.

В литературе имеется большое количество данных по константам ионизации лимонной кислоты [1–20]. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Поэтому для сопоставления и анализа литературных данных необходимо для каждого значения ионной силы найти наиболее вероятные величины констант диссоциации. Полученные таким образом константы экстраполировали на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов с использованием уравнения с одним индивидуальным параметром [21]. Получили значения $pK_1^0 = 3.13$, $pK_2^0 = 4.81$ и $pK_3^0 = 6.44$ и вычислили ступенчатые константы ионизации кислоты при фиксированных значениях ионной силы (I = 0.5, 1.0, 1.5). Эти величины в дальнейшем были использованы для подбора условий калориметрических измерений и расчета результатов.

Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации лимонной кислоты путем экспериментального определения энтальпии ионизации лимонной кислоты в водном растворе при 298.15K и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия; расчет стандартных термодинамических характеристик процессов ступенчатой диссоциации кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована кристаллическая лимонная кислота (H_3Cit) квалификации "х.ч.". Чистота лимонной кислоты проверялась методом потенциометрического титрования H_3Cit раствором KOH и составила 99.90%. Бескарбонатный раствор KOH и раствор HNO_3 готовили по обычной методике [22] из реактивов марки "х.ч.". Концентрации устанавливали титриметрическим методом [22]. Препарат нитрата калия квалификации "х.ч." очищали перекристаллизацией из бидистиллята.

Процессы последовательного протонирования аниона Cit^{3-} в водном растворе можно представить схемой:

$$Cit^{3-} + H^+ = HCit^{2-}, \quad \Delta_r H_1, \qquad (1)$$

$$HCit^{2-} + H^+ = H_2Cit^-, \quad \Delta_r H_2, \qquad (2)$$

$$H_2Cit^- + H^+ = H_3Cit, \quad \Delta_r H_3. \qquad (3)$$

Как видно из диаграммы равновесий в водном растворе лимонной кислоты (рис. 1), близкие значения констант ступенчатой диссоциации не позволяют выделить такую область pH, где протекал бы только один из процессов. Поэтому измерялся суммарный тепловой эффект протонирования частиц Cit^{3-}, $HCit^{2-}$ и H_2Cit^-, причем подбор условий при проведении эксперимента осуществляли таким образом, чтобы доля процессов (1)–(3) ме-

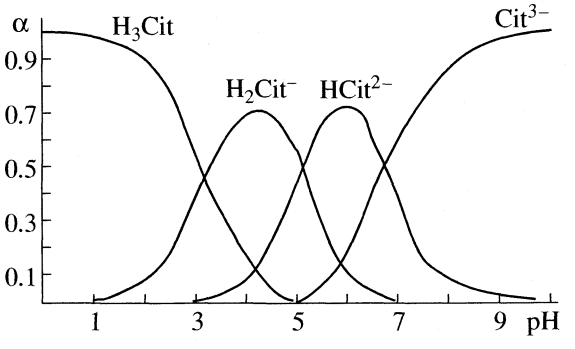


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе лимонной кислоты при I = 0, T = 298.15 K.

Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора HNO_3 (2.140 и 1.228 моль/кг раствора) с растворами лимонной кислоты (первая методика) с pH 2.3, 4.3 и 7.1

I	c_{H_3Cit}, моль/л	m_{HNO_3}, г	$-\Delta_r H_{см}$	$-\Delta_r H_{раз}$	c_{H_3Cit}, моль/л	m_{HNO_3}, г	$-\Delta_r H_{см}$	$-\Delta_r H_{раз}$	c_{H_3Cit}, моль/л	m_{HNO_3}, г	$-\Delta_r H_{см}$	$-\Delta_r H_{раз}$
	pH 2.3				pH 4.3				pH 7.1			
0.5	0.09890	0.49765	3.60	1.43 ± 0.03	0.06947	0.49965	4.95	0.86 ± 0.06	0.03740	0.24770	1.54	0.88 ± 0.04
		0.50490	3.59			0.50095	5.05			0.24600	1.51	
		0.50375	3.63			0.49935	5.04			0.24585	1.64	
1.0	0.09890	0.49515	4.30	2.09 ± 0.06	0.06935	0.50010	5.91	1.19 ± 0.04	0.03758	0.25070	3.04	1.12 ± 0.04
		0.50330	4.28			0.49780	5.84			0.24885	2.94	
		0.49670	4.26			0.49945	5.90			0.25105	3.01	
1.5	0.09880	0.49585	4.33	2.18 ± 0.03	0.06938	0.49970	5.54	0.62 ± 0.08	0.03772	0.24695	3.04	0.67 ± 0.08
		0.49795	4.40			0.49645	5.61			0.25030	2.96	
		0.50020	4.43			0.50040	5.53			0.25000	2.98	

нялась в серии опытов и ее различие в первом и последнем опыте серии было максимальным.

Теплоты диссоциации лимонной кислоты определялись по двум методикам. По первой из них, для определения теплоты диссоциации кислоты по первой ступени, в калориметрический стакан помещали раствор лимонной кислоты с $pH_{нач}$ 2.25 (концентрация раствора 0.0904 моль/л.). В ампуле находился раствор HNO_3 (концентрация раствора 2.140 моль/кг раствора). После смешения растворов величина pH составляла 1.70. Для определения теплоты диссоциации по второй ступени в ампулу помещали раствор HNO_3 с концентрацией 1.228 моль/кг раствора, а в стакан – раствор лимонной кислоты нейтрализованной до pH 4.55 (концентрация раствора 0.6347 моль/л.) Значение pH в ходе опыта менялось от 4.55 до 4.25. Для определения теплоты диссоциации по третьей ступени в ампулу помещали раствор HNO_3 с концентрацией 1.228 моль/кг раствора, а в стакан – раствор лимонной кислоты, нейтрализованной до pH 6.05 (концентрация раствора 0.3436 моль/л.) В этой серии опытов величина pH после смешения растворов составила 5.57. Измерены теплоты смешения этих растворов, а также энтальпии разведения растворов минеральной кислоты различной концентрации в растворах фонового электролита при I = 0.5, 1.0, 1.5 (KNO_3) и T = 298.15 K.

По второй методике измерялся суммарный тепловой эффект присоединения протонов к частицам H_2Cit^-, $HCit^{2-}$ и Cit^{3-} в нескольких интервалах pH и на основании этих данных рассчитывали энтальпии диссоциации по каждой ступени. Измеряли энтальпии взаимодействия лимонной кислоты, нейтрализованной до pH 7.1 (концентрация раствора 1.6125 моль/кг) с растворами азотной кислоты различной концентрации (от 0.00465 до 0.06198 моль/л.). Раствор минеральной кислоты помещали в калориметрический стакан, а в ампулу – точную навеску раствора лимонной кислоты с $pH_{нач}$ 7.1. pH раствора после смешения реагентов ($pH_{кон}$) изменялся в пределах от 5.9 до1.8. Измерения проводили при трех значениях ионной силы I = 0.5, 1.0, 1.5 (KNO_3) и температуре 298.15K. Также были измерены тепловые эффекты разведения раствора лимонной кислоты с pH 7.1 (концентрация раствора 1.6125 моль/кг раствора) в растворах фонового электролита. Поскольку ионная сила, создаваемая лимонной кислотой, в стакане после смешения, в серии опытов менялась в пределах от 0.01 до 0.1, в каждом опыте добавляли различное количество фонового электролита. В связи с этим тепловые эффекты разведения измеряли в трех интервалах концентраций KNO_3: 0.4–0.5, 0.9–1.0, 1.4–1.5 моль/л при температуре 298.15 K. Количество опытов в каждой серии было не менее четырех. На основании экспериментальных данных получены эмпирические выражения, связывающие теплоты разведения с ионной силой раствора для каждого интервала разведений

$$\Delta H_{dil} = a + bI. \quad (4)$$

Исходные экспериментальные данные для расчета теплот диссоциации лимонной кислоты приводятся в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подбор условий в серии опытов по первой методике осуществляли таким образом, чтобы при смешении растворов в калориметрическом стакане доминировал один из процессов протонирования частиц Cit^{3-}, $HCit^{2-}$, H_2Cit^- (уравнения (1)–(3)). В первой серии опытов, в кислой области, определяли тепловые эффекты протонирования частицы H_2Cit^- (процесс (3)), его доля α_3 составляла 45%, доля процесса (2) в этих условиях была <1%;

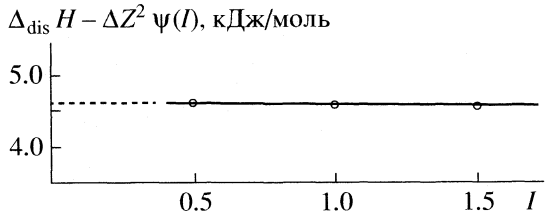


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта диссоциации лимонной кислоты по первой ступени при $I = 0$ и $T = 298.15$ K.

а процесс (1) практически отсутствовал. Во второй серии опытов доминировал процесс (2), его доля α_2 составила ~74%, доля процесса (1) α_1 = 19%, а доля процесса (3) была <7%. В третьей серии опытов доминировал процесс (1), с полнотой протекания 92%, доля процесса (2) была <8%, доля процесса (3) – ничтожно мала.

Совместное использование результатов измерений из трех серий опытов позволило получить энтальпии диссоциации лимонной кислоты по первой, второй и третьей ступеням с помощью уравнения

$$\Delta_r H_{сум}\Delta m_H = \Delta_r H_1\Delta m_1 + \Delta_r H_2\Delta m_2 + \Delta_r H_3\Delta m_3, \quad (5)$$

где $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$ – тепловые эффекты реакций (1)–(3); Δm_1, Δm_2, Δm_3 – изменение концентрации ионов водорода в ходе этих процессов; $\Delta_r H_{сум} = \Delta_r H_{см} - \Delta_r H_{разв}$; Δm_H – общее изменение концентрации иона H^+.

С учетом того, что

$$\Delta m_3 = \Delta[H_3Cit] = [H_3Cit]_{кон} - [H_3Cit]_{нач}, \quad (6)$$

$$\Delta m_2 = \Delta[HCit^{2-}] - \Delta[Cit^{3-}] = ([HCit^{2-}]_{кон} - [HCit^{2-}]_{нач}) - ([Cit^{3-}]_{кон} - [Cit^{3-}]_{нач}), \quad (7)$$

$$\Delta m_1 = \Delta[Cit^{3-}] = [Cit^{3-}]_{кон} - [Cit^{3-}]_{нач}, \quad (8)$$

расчетное уравнение принимает вид:

$$\Delta_r H_{сум} = \Delta_r H_1\Delta[Cit^{3-}]/c^0_{HNO_3} + \Delta_r H_2(\Delta[HCit^{2}]/c^0_{HNO_3} - \Delta[Cit^{3-}]/c^0_{HNO_3}) + \Delta_r H_3\Delta[H_3Cit]/c^0_{HNO_3}. \quad (9)$$

На основе уравнения (9) составлена система трех уравнений с тремя неизвестными, охватывающая исследуемые интервалы pH; ее решение дает энтальпии ступенчатой диссоциации лимонной кислоты.

В опытах по второй методике суммарный тепловой эффект протонирования (процессы (1)–(3)) в ходе калориметрического опыта рассчитывали на моль лимонной кислоты

$$\Delta_r H_{сум} = \Delta_r H_{см} - \Delta_r H_{разв},$$

$$\Delta_r H_{расч} = \Delta[OH^-]\Delta H_w + \Delta[Cit^{3-}]\Delta_r H_1 + \Delta[HCit^{2-}]\Delta_r H_2 + \Delta[H_2Cit^-]\Delta_r H_3/c^0_{H_3Cit}, \quad (10)$$

где $\Delta[OH^-]$, $\Delta[Cit^{3-}]$, $\Delta[HCit^{2-}]$, $\Delta[H_2Cit^-]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $c^0_{H_3Cit}$ – общая концентрация лимонной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости; $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$ – мольные тепловые эффекты процессов протонирования частиц H_2Cit^-, $HCit^{2-}$ и Cit^{3-} соответственно; ΔH_w – мольный тепловой эффект нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Вклад последнего процесса не превышал 0.01% от экспериментально измеренной величины.

На основании экспериментальных данных, представленных в табл. 2, осуществляли поиск ступенчатых теплот ионизации. Расчет выполняли по программе "HEAT" [23]. Полученные величины представлены в табл. 3. Погрешности в величинах $\Delta_{dis}H$, увеличены по сравнению с вычисленными по методу наименьших квадратов, поскольку погрешность работы установки не позволяет дать их меньше, чем ±0.2 кДж/моль. Результаты определений энтальпий диссоциации по двум методикам хорошо согласуются между собой. Наиболее вероятными являются средневзвешенные значения теплот диссоциации по данным обеих методик, представленные в табл. 4.

Стандартные тепловые эффекты ступенчатой ионизации лимонной кислоты найдены экстраполяцией полученных величин к нулевой ионной силе раствора по уравнению [21]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI. \quad (11)$$

На рис. 2 представлены в качестве примера результаты графической обработки экспериментальных данных по теплотам диссоциации частицы H_3Cit по первой ступени, с помощью уравнения (11) для температуры 298.15 K. Как можно видеть, точки вполне удовлетворительно укладываются на прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок равный тепловому эффекту диссоциации частицы H_3Cit при нулевой ионной силе. Оптимальное положение прямой найдено по методу наименьших квадратов. Стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации лимонной кислоты приведены в табл.4.

Эндотермичность процессов отщепления протонов от частиц H_3Cit, H_2Cit^-, $HCit^{2-}$ возрастает с ростом концентрации фонового электролита. Рост эндотермичности при диссоциации лимонной кислоты по третьей ступени значительно вы-

Таблица 2. Исходные экспериментальные данные по теплотам взаимодействия (кДж/моль) раствора K_3Cit (c = 1.6125 моль/кг р-ра) с раствором HNO_3 (c = 0.00465–0.06198 моль/л р-ра) T = 298.15 K (вторая методика)

c_{HNO_3}, моль/л	m_{K_3Cit}, г	$\Delta_r H_{см} - \Delta_r H_{раз}$	m_{K_3Cit}, г	$\Delta_r H_{см} - \Delta_r H_{раз}$	m_{K_3Cit}, г	$\Delta_r H_{см} - \Delta_r H_{раз}$
	I = 0.5		I = 1.0		I = 1.5	
0.00465	0.50150	0.135	0.49705	0.33	0.49950	0.508
0.00930	0.49910	0.420	0.49605	0.926	0.50475	1.184
0.01395	0.50025	0.952	0.50180	1.578	0.50210	2.073
0.01860	–	–	0.49815	2.481	0.50195	2.771
0.02323	0.49860	2.483	0.49970	3.493	0.49845	4.143
0.02786	0.49910	3.440	0.50075	4.671	0.50140	5.331
0.03095	0.49875	4.102	0.50125	5.526	0.49690	6.187
0.03400	0.49850	4.807	0.49855	6.390	0.50080	7.120
0.03860	0.50260	5.775	0.49785	7.473	0.49940	8.194
0.04320	0.50405	6.932	0.49825	8.677	0.49925	9.544
0.04775	0.50460	8.147	0.50095	9.641	0.50090	10.550
0.05237	0.50450	8.852	0.49880	10.784	0.49960	11.660
0.05689	0.49890	9.805	0.5006	11.544	0.50095	12.497
0.06118	0.49855	10.207	0.50165	12.057	0.49485	13.074

ше, чем по второй и особенно по первой ступени, что связано, по-видимому, с различным характером гидратационных равновесий при диссоциации кислоты в связи с увеличением зарядов продуктов диссоциации этих частиц. Изменение энтропии в процессе диссоциации лимонной кислоты отрицательно и значительно по абсолютной величине, причем возрастание заряда анионной частицы резко сказывается на величине $\Delta_{dis}S$.

Средневзвешенная величина стандартной энтальпии ионизации лимонной кислоты по первой ступени хорошо согласуется с результатами работы [24], $\Delta_{dis}H^\circ$ = 4.17 кДж/моль. Однако, авторы [24] определили константы диссоциации лимонной кислоты потенциометрическим методом при различных температурах от 0 до 50°C с интервалом 5°C. На основании этих данных рассчитаны теплоты ступенчатой диссоциации лимонной кислоты при 298.15 K. Полученные величины ΔH являются менее надежными по сравнению с результатами калориметрических измерений, так как оценены косвенным методом по температурному коэффициенту констант диссоциации, и, естественно, погрешность этих данных достаточно велика. В связи с этим мы отдаем предпочтение значениям ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3 полученным в настоящей работе прямым калориметрическим методом.

Данные по тепловым эффектам ступенчатой диссоциации лимонной кислоты в водном растворе, приведенные в [25], довольно значительно отличаются от наших результатов. Авторами [25] сделана попытка учесть комплексообразование цитрат-иона с катионом фонового электролита (KNO_3); однако она оказалась недостаточно корректной (в частности, в плане оценки констант устойчивости цитратного комплекса калия). Оставляет желать лучшего и чистота фонового элек-

Таблица 3. Тепловые эффекты диссоциации лимонной кислоты (I – вторая методика, II – первая методика, III – средневзвешенные) при 298.15 K и различных значениях ионной силы (нитрат калия), кДж/моль

I	I	II	III
		$H_3Cit = H_2Cit^- + H^+$	
0	4.51 ± 0.50	4.67 ± 0.3	4.59 ± 0.25
0.5	4.77 ± 0.50	5.27 ± 0.2	5.20 ± 0.19
1.0	4.79 ± 0.50	5.46 ± 0.2	5.37 ± 0.19
1.5	4.80 ± 0.50	5.41 ± 0.2	5.32 ± 0.19
		$H_2Cit^- = HCit^{2-} + H^+$	
0	3.50 ± 0.4	3.52 ± 0.3	3.51 ± 0.25
0.5	5.22 ± 0.4	5.06 ± 0.2	5.09 ± 0.18
1.0	5.58 ± 0.4	5.68 ± 0.2	5.66 ± 0.18
1.5	5.69 ± 0.4	5.94 ± 0.2	5.89 ± 0.18
		$HCit^{2-} = Cit^{3-} + H^+$	
0	–2.32 ± 0.30	–2.32 ± 0.3	–2.32 ± 0.30
0.5	0.28 ± 0.30	0.24 ± 0.2	0.24 ± 0.20
1.0	1.46 ± 0.30	1.43 ± 0.2	1.43 ± 0.20
1.5	2.05 ± 0.30	2.80 ± 0.2	2.08 ± 0.20

Таблица 4. Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации лимонной кислоты при 298.15 K и различных значениях ионной силы

I	pK	ΔG, кДж/моль	$\Delta_r H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль K)
		$H_3Cit = H_2Cit^- + H^+$		
0	3.13 ± 0.01	17.86 ± 0.06	4.67 ± 0.3	44.2 ± 0.9
0.5	2.74 ± 0.05	15.63 ± 0.3	5.27 ± 0.2	34.8 ± 1.2
1.0	2.78 ± 0.05	15.86 ± 0.3	5.46 ± 0.2	34.9 ± 1.1
1.5	2.91 ± 0.05	16.60 ± 0.3	5.41 ± 0.2	37.5 ± 1.1
		$H_2Cit^- = HCit^{2-} + H^+$		
0	4.81 ± 0.01	27.44 ± 0.06	3.52 ± 0.3	80.3 ± 0.9
0.5	4.06 ± 0.05	23.17 ± 0.3	5.06 ± 0.2	60.07 ± 1.1
1.0	4.15 ± 0.05	23.86 ± 0.3	5.68 ± 0.2	60.4 ± 1.1
1.5	4.25 ± 0.05	24.25 ± 0.3	5.94 ± 0.2	61.3 ± 1.1
		$HCit^{2-} = Cit^{3-} + H^+$		
0	6.44 ± 0.01	36.75 ± 0.06	–2.32 ± 0.3	131.1 ± 0.9
0.5	5.17 ± 0.05	29.50 ± 0.3	0.24 ± 0.2	98.1 ± 1.1
1.0	5.32 ± 0.05	30.36 ± 0.3	1.43 ± 0.2	97.0 ± 1.1
1.5	5.46 ± 0.05	31.15 ± 0.3	2.8 ± 0.2	97.5 ± 1.1

тролита, используемого в [25]. Обращают на себя внимание значительные погрешности в величинах $\Delta_{dis}H$, указанные авторами [25]. Кроме того, в настоящей работе использованы две независимые термохимические методики, которые дали практически совпадающие результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Norman I., Christer E., Weldon Alice S., Patterson A.L.* // Acta crystallogr. 1960. V. 13. № 5. P. 426.
2. *Roelofsen G., Kantera J.A.*// Cryst. Struct. Commun. 1972. № 1. P. 23.
3. *Simms H.S.* // J. Phys. Chem. 1928. V. 32. P. 1121.
4. *Muus J., Lebel H.* // Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat-fys Medd. 1936. № 19. P. 13.
5. *Grzybowski A.K., Tate S.S., Datta S.P.* //J. Chem. Soc (A). 1970. P. 241.
6. *Bates R.G., Pinching G.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 1274.
7. *Li N.C., Lindenbaum A., White J.M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. V. 12. P. 122.
8. *Okac A., Kolazik Z.* // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 1.
9. *Warner R.G., Weber I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 5086.
10. *Campi E., Ostacoli G., Meirone M., Saini G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 553.
11. *Tate S.S., Grzybowski A.K., Datta S.P.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 3905.
12. *Флянтикова Г.В., Короленко Л.И.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 5. С.2760.
13. *Ramamoorthy S., Manning P.G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 1571.
14. *Heinz E.* // Biochem. Z. 1951. P. 314.
15. *Bates R.G., Bower V.E.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1954. V. 53. P. 283.
16. *Timberlake C.F.* // J. Chem. Soc. 1964. P. 5078.
17. *Скорик Н.А., Кумок В.Н.* // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. С. 1643.
18. *Davies C.W., Hoyle B.E.* // J. Chem. Soc. 1953. P. 4134.
19. *Велоедова Т.В., Казанова Л.В., Скорик Н.А.* // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 6. С. 1580.
20. *Rajan K.S., Marteel A.E.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 462.
21. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
22. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
23. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
24. *Bates R.G., Pinching G.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 1274.
25. *Зеленина Т.Е., Зеленин О.Ю., Васильев В.П., Черников В.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 594.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 239–244

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 535-36

МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ В БЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ЦИКЛОГЕКСАНА, 1,4-ДИОКСАНА И МОРФОЛИНА

© 2007 г. Л. В. Ланшина, А. И. Абрамович

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

E-mail: abramovich@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 14.12.2005 г.

На основе изучения молекулярного рассеяния света, адиабатической сжимаемости и молярного объема в бензольных растворах циклогексана, 1,4-диоксана и морфолина предложена модель структуры этих растворов и показано, что в системе бензол–циклогексан микрогетерогенность обусловлена агломератами, состоящими из молекул бензола, в то время как в двух других системах конгломератами, включающими гетеромолекулярные взаимодействия.

Микрогетерогенность бензольных растворов спиртов и алканов исследуется как термодинамическими методами с помощью анализа избыточных термодинамических функций (энтальпии смешения – ΔH^E, объема смешения V^E, адиабатической сжимаемости β_s^E) [1], так и методом молекулярного рассеяния света [2]. В работе [1] надмолекулярная структура бензольных растворов алканов исследовалась, начиная с алкана, содержащего алкильный радикал довольно большего размера (гексан). Было установлено, что процесс агломерации в этих системах мало зависит от размера этого радикала. Данный вывод согласуется с результатами, полученными методом молекулярного рассеяния света, но для другой системы бензольных растворов, а именно для смеси нормальных алкильных спиртов в бензоле [2]. В последнем случае исследования проводились, начиная с метанола, для которого микрогетерогенность, обусловленная агломерацией молекул спирта и конгломерацией, т.е. совокупностью молекул разного сорта, проявляется в наибольшей степени. В [3] на основе анализа концентрационной зависимости поляризованной части молекулярного рассеяния света и адиабатической сжимаемости бензольных растворов изопропанола, *втор*-бутанола и изобутанола нами было показано, что микрогетерогенная структура этих смесей не зависит ни от длины углеводородной цепочки, ни от положения ОН-группы в молекуле, и стабилизируется системой специфических межмолекулярных контактов.

Цель данной работы – выявление зависимости надмолекулярной структуры бензольных растворов от химической природы молекул второго компонента. В качестве второго компонента выбраны циклогексан C_6H_{12}, 1,4-диоксан $C_4H_8O_2$ и морфолин C_6H_9ON – жидкости, молекулы которых представляют шестичленные циклы.

Как известно, молекулы циклогексана, 1,4-диоксана и морфолина имеют неплоское строение [4] и состоят из смеси конформеров в форме "ванны" и "кресла", равновесие между которыми зависит от химической природы молекул и фазового состояния. Так, молекулы циклогексана существуют в жидкой фазе как в конформации "кресла", так и в конформации "ванны". Молекулы 1,4-диоксана и морфолина в жидкой фазе существуют преимущественно в форме "кресла". Доля конформеров в форме "ванны" для этих молекул пренебрежительно мала, что вызвано отталкиванием гетероатомов [4].

Для решения поставленной задачи анализировались концентрационные зависимости параметров молекулярного светорассеяния (МС), адиабатической сжимаемости (β_s) и молярного объема (V) раствора, полученные нами, а также данные [2, 5–7]. Кроме того, анализировались избыточные части β_s и V как функции объемной доли второго компонента.

Молекулярное рассеяние света. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости $R_0(x_2)$ для бензольных растворов циклогексана, морфолина и 1,4-диоксана. Измерения степени деполяризации (Δ_u) и коэффициента МС (R_0) проводились при 25°С на длине волны $\lambda = 6328$ Å, как и в работе [2]. На этой же длине волны измерялся показатель преломления. Измерения параметров Δ_u и R_0 выполнены на приборе ФПС-3М с усовершенствованной системой регистрации и контроля источника излучения (гелий-неоновый лазер) [8]. Такая установка позволяет измерять коэффициент молекулярного светорассеяния слаборассеива-

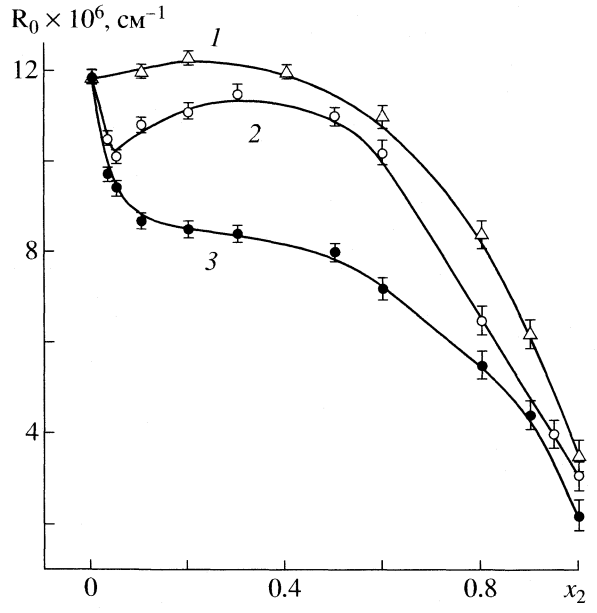


Рис. 1. Концентрационные зависимости общего коэффициента светорассеяния в бензольных растворах циклогексана [2] (*1*), морфолина (*2*) и 1,4-диоксана (*3*); x_2 – мольная доля второго компонента.

ющих жидкостей (циклогексан, морфолин, 1,4-диоксан и т.п.) с погрешностью ~4–5%, а степень деполяризации Δ_u ~ 1–2%. Что касается растворов с бóльшим содержанием бензола, то для них величины R_0 и Δ_u определяются с гораздо лучшей точностью. Измерения R_0 проводились относительно эталонного бензола, для которого при 25°C значение $R_0 = 11.84 \times 10^{-6}$ см$^{-1}$ на длине волны λ = = 6328 Å [9]. В табл. 1 для системы бензол–циклогексан приведены значения R_0 и Δ_u при 20°C [2], но с учетом того, что эталонный бензол имеет указанное выше значение, а для систем бензол–1,4-диоксан, бензол–морфолин приведены полученные нами результаты при 25°C.

С помощью соотношений классической теории молекулярного светорассеяния [10] были выделены отдельные вклады в R_0, а именно поляризованная часть рассеяния (изотропная R_{is}) и деполяризованная (анизотропная R_α):

$$R_\alpha = (13/6)R_0\Delta_u/(1 + \Delta_u), \quad (1)$$

$$R_{is} = R_0 - R_\alpha. \quad (2)$$

Поляризованное рассеяние света (рис. 2) обусловлено медленными процессами (наносекундный диапазон), связанными с образованием агломератов и конгломератов в растворах. Деполяризованное рассеяние обусловлено быстрыми процессами (пикосекундный диапазон), связанными со взаимными ориентационными корреляциями молекул в растворах. Сравнение зависимостей $R_0(x_2)$ и $R_\alpha(x_2)$,

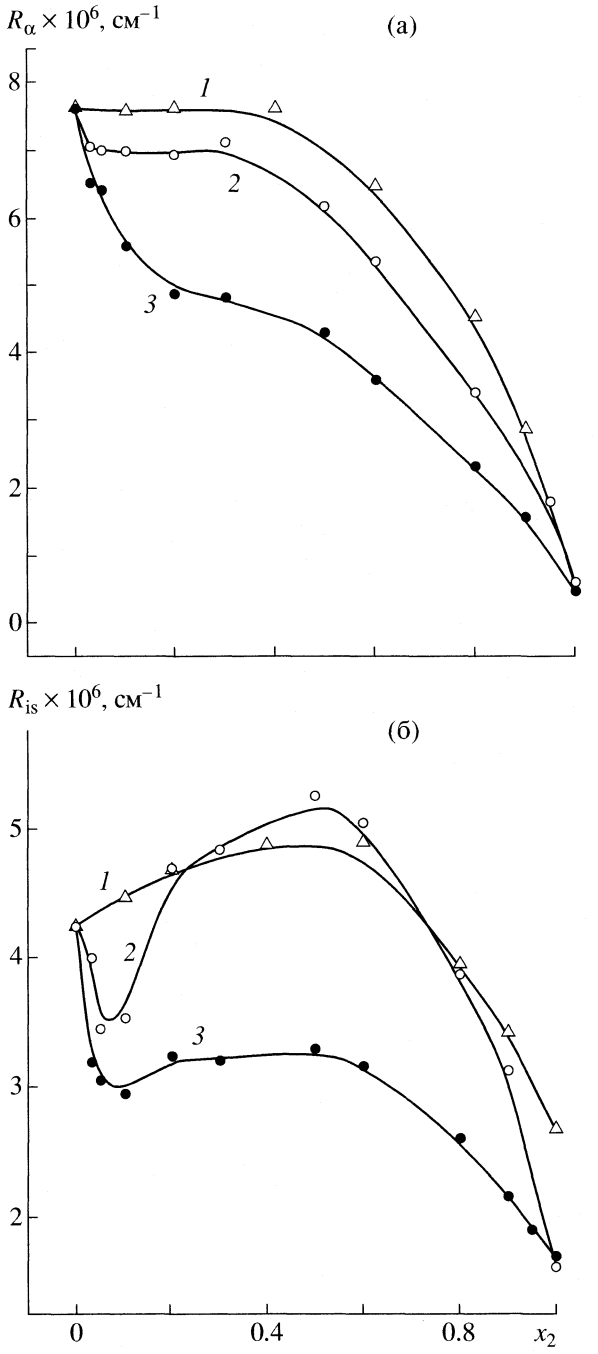


Рис. 2. Концентрационные зависимости деполяризованной (а) и поляризованной (б) частей светорассеяния в бензольных растворах циклогексана [2] (*1*), морфолина (*2*) и 1,4-диоксана (*3*).

представленных на рис. 1 и 2, показывает, что они в основном подобны, т.е. общую концентрационную зависимость интенсивности молекулярного светорассеяния определяют не сами надмолекулярные образования, а энергии межмолекулярных взаимодействий и характер межмолекулярных ориентационных корреляций. В исследуемых на-

ми растворах интенсивности R_0 и R_α уменьшаются в последовательности циклогексан–морфолин–1,4-диоксан.

Как известно [11], деполяризованное рассеяние зависит от функций радиальных (G_R) и угловых (I_k) корреляций между молекулами, определяемых энергией их взаимодействия. Параметр G_R зависит от изотермической сжимаемости, а I_k – от анизотропии тензора поляризуемости молекул (γ^2). В [12] даны эффективные значения γ^2 для циклогексана (1.74×10^{-48} см$^{-1}$) и для 1,4-диоксана (1.78×10^{-48} см$^{-1}$). Значение γ^2 для морфолина нам не удалось найти в литературе, но наличие в молекуле морфолина группы N–H и учет того, что эффективный дипольный момент молекулы 1,4-диоксана (1.63×10^{-30} Кл м [13]) много меньше эффективного дипольного момента молекулы морфолина (6.34×10^{-30} Кл м [14]), позволяет нам заключить, что γ^2 (1,4-диоксана) < γ^2 (морфолина). Исходя из этого становится понятной полученная нами последовательность уменьшения величин R_0 и R_α.

Анализ концентрационной зависимости R_{is} (рис. 2б) показывает общую для всех трех систем особенность – наличие максимума на кривой $R_{is}(x_2)$ в области эквимолярной концентрации, что свидетельствует о наибольшей степени микрогетерогенности, создаваемой молекулярной агломерацией в этой концентрационной области. Однако сама форма зависимости $R_{is}(x_2)$ специфична для каждой системы. Так, в растворах бензол–циклогексан вплоть до $x_2 \approx 0.6$ надмолекулярная структура создается в большей степени агломератами молекул бензола, возникающими за счет агрегации специфических молекулярных контактов бензольных колец. Это заключение основывается на том, что до $x_2 \approx 0.6$ величина R_{is} имеет тот же порядок, что и для чистого бензола, изменяясь всего лишь от 4.3×10^{-6} до 5×10^{-6} см$^{-1}$; и только с дальнейшим ростом концентрации C_6H_{12}, уменьшаясь, стремится к значению для чистого компонента. В чистом циклогексане нет специфических межмолекулярных контактов, его конформеры образуют небольшие кластеры. Таким образом, характер зависимости $R_{is}(x_2)$ в системе бензол–циклогексан обусловлен микрогетерогенностью, создаваемой агломератами, состоящими из молекул одного сорта, т.е. молекул бензола.

Для двух других систем (бензол–морфолин, бензол–1,4-диоксан), зависимости $R_{is}(x_2)$ подобны: наблюдаются минимум при $x_2 \approx 0.1$, излом при $x \approx 0.2$ и максимум при $x \approx 0.5$ (максимум как и в растворах с циклогексаном). Такое поведение $R_{is}(x_2)$ позволяет объяснить результаты многочисленных исследований колебательных спектров молекул в рассматриваемых нами растворах [15, 16], кото-

Таблица 1. Показатель преломления n_λ, степень деполяризации Δ_u и коэффициент молекулярного рассеяния света растворов бензол–циклогексан при 20°C [2], бензол–1,4-диоксан и бензол–морфолин при 25°C; x_2 – мольная доля второго компонента

x_2	n_λ	Δ_u	$R_0 \times 10^6$ см$^{-1}$
бензол–циклогексан			
0	1.4977	0.424	11.84
0.10	1.488	0.408	12.0
0.20	1.479	0.398	12.2
0.40	1.462	0.387	12.8
0.60	1.448	0.357	11.4
0.80	1.436	0.325	8.4
0.90	1.430	0.267	6.3
1.00	1.424	0.083	3.2
бензол–1,4-диоксан			
0	1.4977	0.424	11.84
0.03	1.494	0.46	10.1
0.05	1.491	0.46	9.6
0.10	1.493	0.45	9.0
0.20	1.486	0.40	8.5
0.30	1.479	0.40	8.4
0.50	1.467	0.37	7.9
0.60	1.456	0.35	7.2
0.80	1.440	0.32	5.5
0.90	1.433	0.30	4.3
0.95	1.424	0.28	3.3
1.00	1.420	0.12	2.2
бензол–морфолин			
0	1.4977	0.424	11.84
0.03	1.494	0.40	10.5
0.05	1.493	0.45	10.0
0.10	1.491	0.45	10.8
0.20	1.487	0.36	11.2
0.30	1.483	0.35	11.5
0.47	1.474	0.31	11.5
0.60	1.470	0.30	10.1
0.80	1.458	0.23	6.5
0.90	1.456	0.20	4.9
1.00	1.452	0.10	2.0

Таблица 2. Плотность ρ, скорость ультразвука v_0, и адиабатическая сжимаемость β_s при 25°C растворов бензол–циклогексан [5], бензол–1,4-диоксан и бензол–морфолин

x_2	ρ, г/см^3	v_0, м/с	$\beta_s \times 10^{11}$, атм$^{-1}$
	бензол–циклогексан		
0.00	0.87375	1300.0	67.9
0.2	0.8507	1287.0	70.9
0.4	0.8231	1271.0	75.3
0.6	0.8033	1251.5	79.5
0.8	0.7873	1258.5	80.3
1.0	0.7738	1261.0	81.3
	бензол–1,4-диоксан		
0.00	0.87375	1300.0	67.9
0.03	0.8785	1301.2	67.2
0.05	0.8816	1302.4	66.9
0.10	0.8892	1304.8	66.1
0.20	0.9048	1309.3	64.5
0.30	0.9202	1313.8	63.0
0.50	0.9515	1323.6	60.1
0.60	0.9669	1327.8	58.7
0.80	0.9985	1338.4	56.0
0.90	1.0144	1343.7	54.6
0.95	1.0225	1346.8	53.9
1.00	1.0286	1349.2	53.2
	бензол–морфолин		
0.00	0.87375	1300.0	67.9
0.03	0.8775	1304.5	67.0
0.05	0.8801	1307.5	66.5
0.10	0.8866	1315.0	65.2
0.20	0.8998	1330.1	62.8
0.30	0.9120	1345.4	60.6
0.47	0.9370	1374.6	56.5
0.60	0.9496	1391.6	54.4
0.80	0.9731	1417.2	51.2
0.90	0.9879	1431.2	49.4
1.00	0.9970	1445.7	48.0

рые показывают наличие специфических контактов бензол–морфолин или бензол–1,4-диоксан. Можно предположить, что уже при небольших добавках морфолина или 1,4-диоксана в бензол агломераты бензола разрушаются, и микрогетерогенность раствора создается конгломератами, в которых имеются гетеромолекулярные взаимодействия. Эти конгломераты могут быть различными по структуре в зависимости от состава смеси, что в нашем эксперименте выражается формой зависимости $R_{is}(x_2)$. Необходимо учесть, что конформеры молекул 1,4-диоксана и морфолина имеют различную структуру (форма "кресел" неодинакова).

Адиабатическая сжимаемость и молярный объем растворов. Поскольку адиабатическая сжимаемость $\beta_s = 1/\rho v_0^2$ является функцией плотности и скорости ультразвука, то наша задача сводилась к их определению. Измерения проводились при 25°C. Плотность определялась пикнометрическим методом с точностью $\pm 4 \times 10^{-4}$ г/см^3, скорость ультразвука измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц с погрешностью ±0.1 м/с. Результаты измерений представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости $\beta_s(\varphi_2)$, где φ_2 – объемная доля растворяемого компонента. Характерно, что, если в системе бензол–циклогексан значение β_s увеличивается с ростом концентрации растворяемого компонента, то в двух других системах, наоборот – уменьшается. При этом уменьшение β_s для смесей бензол–морфолин наибольшее, что свидетельствует о бóльшей энергии специфических межмолекулярных контактов.

Более детальную картину изменений структуры в указанных системах можно получить, анализируя избыточную часть сжимаемости β_s^E. Для определения избыточной сжимаемости использовалось соотношение:

$$\beta_s^E = \beta_s - (\varphi_1\beta_{s_1} + \varphi_2\beta_{s_2}), \qquad (3)$$

где β_s – адиабатическая сжимаемость раствора, β_{s_1} и β_{s_2} – адиабатическая сжимаемость чистых компонентов, φ_1 и φ_2 – их концентрации, выраженные в объемных долях. Эмпирически установлено, что если в растворе гомомолекулярное взаимодействие сильнее, чем гетеромолекулярное, то как и другие избыточные термодинамические функции (энтальпия, мольный объем и др.) $\beta_s^E > 0$, в противном случае $\beta_s^E < 0$. В системе бензол–циклогексан $\beta_s^E(\varphi_2) > 0$ во всем концентрационном интервале (рис. 4а), что еще раз подтвер-

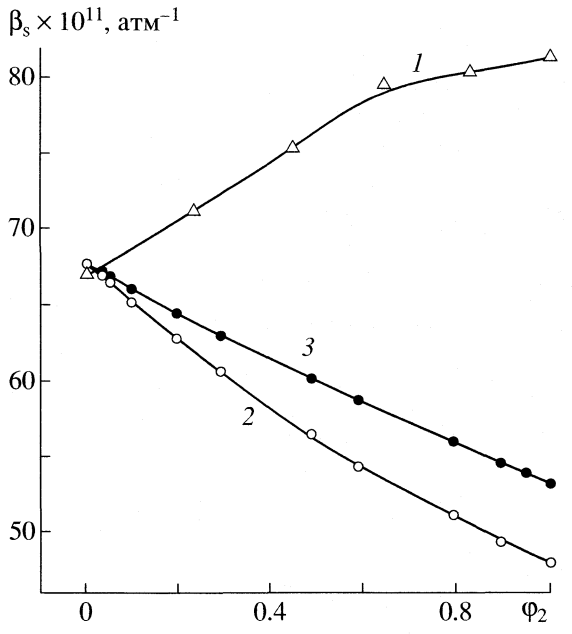


Рис. 3. Концентрационные зависимости адиабатической сжимаемости в бензольных растворах циклогексана [5] (*1*), морфолина (*2*) и 1,4-диоксана (*3*); φ_2 – объемная доля второго компонента.

ждает выводы, сделанные при анализе поляризованной части МС, когда зависимость $R_{is}(x_2)$ объяснялась наличием в системе бензол–циклогексан микрогетерогенности за счет агломератов молекул бензола. В двух других системах, по-видимому, уже при малых концентрациях растворенного компонента образуются конгломераты. Для растворов бензол–морфолин β_s^E по абсолютной величине больше, чем для растворов бензол–1,4-диоксан. Это свидетельствует о том, что в первом случае энергия межмолекулярных взаимодействий больше, чем во втором. Отметим, что в растворах бензол–1,4-диоксан отклонения величины $\Delta\beta_s^E$ от нуля небольшие, т.е. гомомолекулярные и гетеромолекулярные взаимодействия близки по энергиям.

Молярный объем растворов. Молярный объем раствора V определялся из измерений плотности. Избыточная часть объема V^E рассчитывалась по формуле:

$$V^E = V - [x_2M_1/\rho_1 + (1 - x)M_2/\rho_2], \qquad (4)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности чистых компонентов при 25°C, M_1 и M_2 – их молекулярные массы, x_2 – мольная доля второго компонента. Полученные значения молярного объема, его идеальной и избыточной частей для систем бензол–1,4-диоксан и бензол–морфолин представлены в табл. 3.

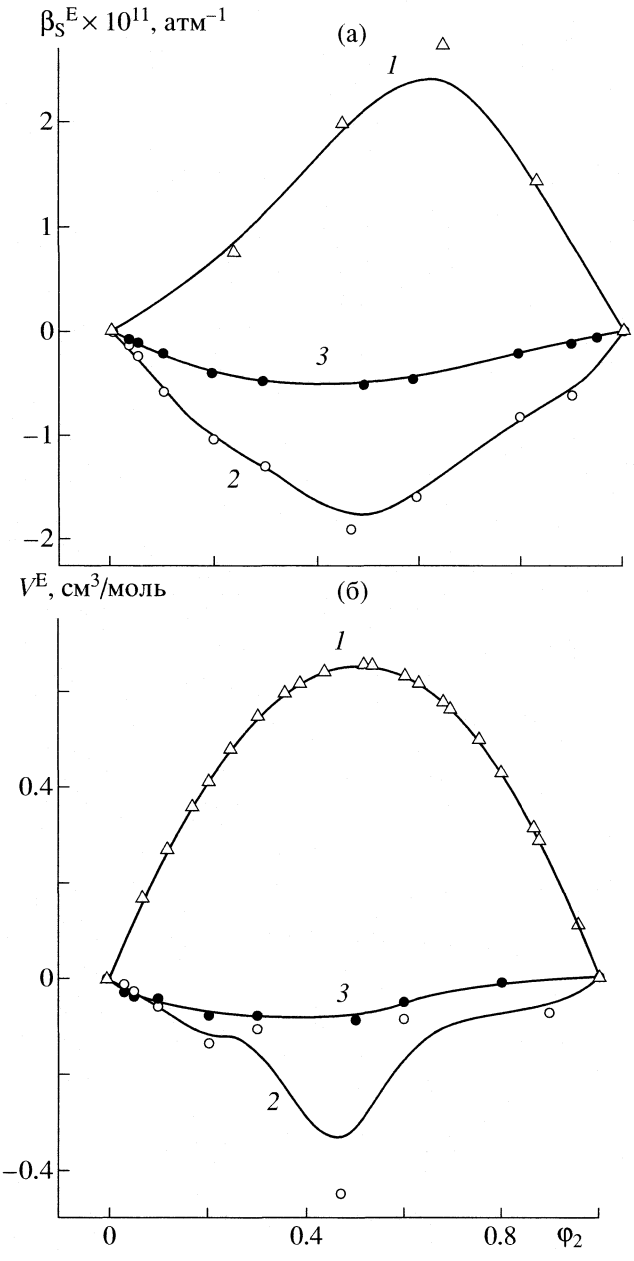


Рис. 4. Концентрационные зависимости избыточной части адиабатической сжимаемости (а) и молярного объема (б) в бензольных растворах циклогексана [5] (*1*), морфолина (*2*) и 1,4-диоксана (*3*).

Представленные на рис. 4б концентрационные зависимости $V^E(\varphi_2)$ исследуемых систем растворов еще раз подтверждают предложенную нами модель их надмолекулярной структуры, согласно которой, физико-химические свойства системы бензол–циклогексан определяются агломератами из молекул бензола, по крайней мере, до $x_2 = 0.6$. В двух других системах присутствуют конгломераты, в которых молекулярное взаимодействие имеет следующие особенности: в системе бензол–

Таблица 3. Молярный объем V, его идеальная часть $V_{ид}$, избыточный молярный объем V^E растворов бензол–циклогексан [5], бензол–1,4-диоксан и бензол–морфолин при 25°С

x_2	V, см^3/моль	$V_{ид}$	V^E
бензол–циклогексан			
0.07761	91.1033	90.9187	0.1846
0.16324	92.9254	92.5745	0.3509
0.23923	94.5102	94.0439	0.4663
0.28560	95.4659	94.9406	0.5253
0.30777	95.9203	95.3693	0.5510
0.32612	96.2932	95.7241	0.5691
0.40543	97.8823	97.2560	0.6263
0.51519	100.0347	99.3802	0.6545
0.60972	101.8370	101.2081	0.6289
0.67510	103.0546	102.4723	0.5823
0.71180	103.7296	103.1820	0.5476
0.80139	105.3412	104.9144	0.4268
0.80396	105.3885	104.9641	0.4244
0.89070	106.9041	106.6414	0.2627
0.90596	107.1582	106.9365	0.2217
0.94369	107.8103	107.6661	0.1442
0.95064	107.9286	107.8005	0.1281
бензол–1,4-диоксан			
0.00	89.410	89.410	0.0
0.03	89.265	89.294	–0.029
0.05	89.177	89.215	–0.038
0.10	88.976	89.017	–0.041
0.20	88.545	88.621	–0.076
0.30	88.148	88.224	–0.076
0.50	87.346	87.432	–0.086
0.60	86.987	87.036	–0.049
0.80	86.233	86.243	–0.010
1.00	85.700	85.700	0.0
бензол–морфолин			
0.00	89.410	89.410	0.0
0.03	89.333	89.344	–0.011
0.05	89.273	89.298	–0.025
0.10	89.127	89.184	–0.057
0.20	88.819	88.954	–0.135
0.30	88.618	88.725	–0.107
0.47	87.886	88.335	–0.449
0.60	87.952	88.037	–0.085
0.90	87.276	87.349	–0.073
1.00	87.120	87.120	0.0

1,4-диоксан гомо- и гетеромолекулярные взаимодействия мало отличаются друг от друга, а в системе бензол–морфолин гетеромолекулярные взаимодействия значительно сильнее гомомолекулярных. По виду кривых $\beta_s(\varphi_2)$ (рис. 4), $\beta_s^E(\varphi_2)$ (рис. 4а), $V^E(\varphi_2)$ (рис. 4б) последних двух систем растворов можно заключить, что в этих растворах существуют конгломераты двух типов: один – в области малых концентраций второго компонента, другой – в области больших ($\varphi_2 \geq 0.4$) концентраций.

Таким образом, выводы об особенностях надмолекулярной структуры изученных трех систем растворов: бензол–циклогексан, бензол–1,4-диоксан и бензол–морфолин, сделанные на основе изучения МС, подтверждаются результатами исследования концентрационных зависимостей адиабатической сжимаемости, избыточной части адиабатической сжимаемости и избыточной части молярного объема.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32946).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rubio R.G., Menduica C., Peca D.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. P. 1425.
2. *Wahid H.* // J. Mol. Liq. 1993. V. 55. P. 73.
3. *Ланшина Л.В., Абрамович А.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 711.
4. *Эльдерфильд Р.* // Гетероциклические соединения. 1960. Т. 6. С. 425.
5. *Tamura K., Ohomuro K., Murakami S.* // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. P. 859.
6. *Oswal S.L., Phalak R.P.* // J. Sol. Chem. 1993. V. 22. P. 43.
7. *Takigawa T., Tamura K.* // J. Chem. Thermodyn. 2000. V. 2. P. 1045.
8. *Ланшина Л.В., Сивакова С.И.* // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1219.
9. *Pomeroy P., Vaughon D.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3191.
10. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
11. *Келих С.* Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 670 с.
12. *Wahid H.* // J. Mol. Liq. 1993. V. 55. P. 43.
13. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 2. С. 134.
14. *Beine A.H., Lux A., Stockhausen M. et al.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. B. 94. S. 162.
15. *Marsault I.P.* // Comp. rend. 1968. V. 266B. P. 334.
16. *Pelliccia-Galaud M.F.* // Comp. rend. 1973. V. 277C. P. 137.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 245–248

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.351:544.332:544.355-128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРЕНИЯ L-ФЕНИЛАЛАНИНА В ВОДЕ

© 2007 г. А. В. Кустов, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: kustov@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.01.2006 г.

Измерены тепловые эффекты растворения L-фенилаланина в воде в широком интервале концентраций и температур. Обнаружено, что в исследуемом концентрационном интервале величины энтальпий растворения L-фенилаланина не зависят от содержания аминокислоты в растворе. Рассчитаны стандартные энтальпии и теплоемкости растворения, изменение энтропии в процессе растворения аминокислоты и растворимость L-фенилаланина в исследуемом интервале температур.

Исследование термодинамических свойств водных растворов аминокислот представляет значительный научный и практический интерес. Однако экспериментальных данных, охватывающих более или менее значительный интервал температур, к настоящему времени получено очень мало [1]. Особенно это относится к растворам ароматических аминокислот, таких как фенилаланин, тирозин или триптофан, где проведение измерений сопряжено со значительными экспериментальными сложностями, связанными с малой растворимостью указанных биологически активных веществ. Ранее [2, 3] нами были представлены энтальпии растворения L-фенилаланина в воде при 298 и 313 K и показано, что в пределах погрешности измерения энтальпии растворения аминокислоты в достаточно широком концентрационном интервале не зависят от содержания аминокислоты в растворе. В настоящей работе представлены результаты калориметрических измерений при 288, 293, 306, 313 и 318 K и рассчитаны термодинамические характеристики растворения L-фенилаланина в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение тепловых эффектов растворения проводили на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой и автоматическим сбором и обработкой данных. Конструкция калориметра и проверка его работы подробно рассмотрены нами ранее [3].

L-фенилаланин ($C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$, M = = 165.20 г/моль) производства Федеративной республики Германия, расфасованный фирмой "ЛАБТЕХ", ТУ 6-09-4322-78, дополнительной очистке не подвергали, а лишь высушивали в вакууме в течение нескольких дней при 343 K до постоянной массы. В качестве растворителя использовали свежеперегнанный бидистиллят. Высушенный образец аминокислоты, взвешенный с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г, помещали в стеклянную ампулу в специальном боксе, осушенном оксидом фосфора (V). Ампулу помещали в герметизированную посредством ртутного затвора калориметрическую ячейку, все детали которой выполнены из титана. Растворитель загружали по массе и предварительно подогревали до температуры опыта с целью уменьшения парового пространства в ячейке и нежелательного увеличения давления в процессе выхода на режим вследствие нагрева. Процесс растворения аминокислоты инициировали путем разрушения ампулы о дно калориметрического стакана. Продолжительность главного периода опыта даже при 288 K не превышала 10 мин, поэтому для расчета истинного изменения температуры в опыте использовали метод Дикинсона. Как и в [3], учитывали побочные эффекты, сопровождающие процесс растворения, поскольку изменение температуры в ходе опыта было незначительно и во многих случаях составляло тысячные доли градуса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Зависимости энтальпий растворения аминокислоты от концентрации приведены на рисунке. Проведенный анализ показывает, что при всех исследованных температурах зависимости энтальпий растворения от моляльности аминокислоты в исследуемом концентрационном интервале не наблюдается. Таким образом, как и в случае неэлектролитов [4], стандартные энтальпии растворения могут быть определены как средние значения в ряду интегральных энталь-

Таблица 1. Интегральные энтальпии растворения ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) L-фенилаланина в воде при 288–318 K

m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$
288 K		313 K	
0.002842	6.46	0.02555	10.93
0.003371	6.30	306 K	
0.003891	6.33	0.005284	9.75
0.004954	6.44	0.005654	9.85
0.007729	6.29	0.006104	9.66
293 K		0.007347	9.75
0.001697	7.36	0.008579	9.80
0.002213	7.10	0.01156	9.56
0.004441	7.19	0.01228	9.57
0.004863	7.22	0.01278	9.69
0.006376	7.40	0.01403	9.56
0.006487	7.11	0.01552	9.68
0.006656	7.30	0.02458	9.64
0.01142	7.25	0.03377	9.62
313 K		318 K	
0.008500	10.98	0.007125	12.04
0.004184	10.95	0.008218	11.94
0.005328	10.89	0.008467	11.93
0.006567	10.89	0.01380	11.94
0.009035	10.96	0.02012	12.00
0.01231	10.95	0.03492	11.99
0.01573	10.90		

пий. Результаты приведены в табл. 2. При 298 K приведены оба полученных нами значения [2, 3]. При дальнейших расчетах использовалось значение работы [3], поскольку оно отражает результаты измерений в широкой области концентраций аминокислоты и имеет меньшую стандартную ошибку.

Анализ полученных данных показывает, что зависимость $\Delta_p H°–f(T)$ близка к линейной. Однако представляется необходимым проверить, действительно ли подобная зависимость является наилучшим описанием эксперементальных данных. Для анализа температурной зависимости стандартных энтальпий растворения L-фенилаланина в воде были использованы выражения, примененные нами ранее для анализа тепловых свойств растворов бромидов тетраалкиламмония в воде и водно-амидных системах [6, 7]. Оказалось, что экспериментальные данные действительно наилучшим образом передаются посредством линейного описания:

$$\Delta_p H°(T) = 8.20(0.02) + 0.186(0.002) \times \times 298.15(T/298.15 - 1), \quad (1)$$

$$s_f = 0.05 \text{ кДж/моль},$$

где величины в скобках – стандартные отклонения коэффициентов от рассчитанных средних значений. Следовательно, теплоемкость растворения L-фенилаланина в воде в исследуемом интервале температур постоянна и составляет ΔC_p° = = 187 ± 6 Дж/(моль K). Изменение теплоемкости в процессе переноса 1 моля аминокислоты из твердого состояния в воду с образованием бесконечно разбавленного раствора ΔC_p° связано с парциальной мольной теплоемкостью растворенного вещества при бесконечном разбавлении $\bar{C}_p^\circ$ соотношением:

$$\Delta C_p^\circ = \bar{C}_p^\circ - C_{p\,кр}, \quad (2)$$

где $C_{p\,кр}$ – теплоемкость кристаллической аминокислоты. В работе [8] были измерены теплоемкости ряда твердых аминокислот, а также теплоемкости их водных растворов. Используя приведенное авторами [8] значение $C_{p\,кр}$ = 203.1 ± 0.2 и полученную нами величину ΔC_p°, легко определить по уравнению (2) парциальную мольную теплоемкость L-фенилаланина при бесконечном разбавлении. Полученное значение $\bar{C}_p^\circ$ = 389 ± 4 Дж/(моль K) находится в согласии с данными [8]: 391 ± 7 Дж/(моль K).

Как видно, парциальная мольная теплоемкость L-фенилаланина в водном растворе положительна и велика, что характерно для гидро-

Таблица 2. Стандартные энтальпии ($\Delta_p H°$, кДж/моль) и энтропии ($\Delta_p S°$, Дж/(моль K)) растворения, а также растворимость (C_{sm}, моль аминокислоты/55.51 моль воды) L-фенилаланина в воде при 288–318 K

Y	288 K	293 K	298 K	306 K	313 K	318 K
$\Delta_p H°$	6.36 ± 0.07	7.24 ± 0.08	8.23 ± 0.07 [3] 8.00 ± 0.14 [2] 8.31 ± 0.16 [5]	9.67 ± 0.07	10.93 ± 0.03 10.85 ± 0.08 [2]	11.97 ± 0.04
$\Delta_p S°$	–27.05	–23.85	–20.71	–15.78	–11.58	–8.63
C_{sm}	0.00274	0.00288	0.00304 [10]	0.00333	0.00365	0.00391

Примечание. Погрешности выражены в виде удвоенного стандартного отклонения среднего результата.

фобных веществ таких, как, например, бромиды тетраалкиламмония [6] или бензол [4]. Величина $\bar{C}_p^\circ$ для L-фенилаланина заметно больше, чем для алифатических или неполярных аминокислот, что, очевидно, связано с вкладом гидрофобного бензольного остова, поскольку для бензола в воде $\bar{C}_p^\circ$ = = 361 Дж/(моль K) [9]. Представляет интерес проверить, выполняется ли аддитивность групповых вкладов в случае ароматических аминокислот. Для аланина авторами [8] приводится значение $\bar{C}_p^\circ = 146 \pm 5$ Дж/(моль K). Очевидно, что, суммируя теплоемкости бензола и аланина, можно получить значение $\bar{C}_p^\circ$, превышающее экспериментальное для L-фенилаланина, хотя порядок величины получается верный. Наблюдаемое различие вызвано потерей двух атомов водорода при образовании молекулы ароматической аминокислоты, а также вкладом от взаимного влияния бензольного остова и аланильного остатка в молекуле фенилаланина, что и приводит к меньшему значению $\bar{C}_p^\circ$, чем можно было бы ожидать, исходя из простой аддитивной схемы.

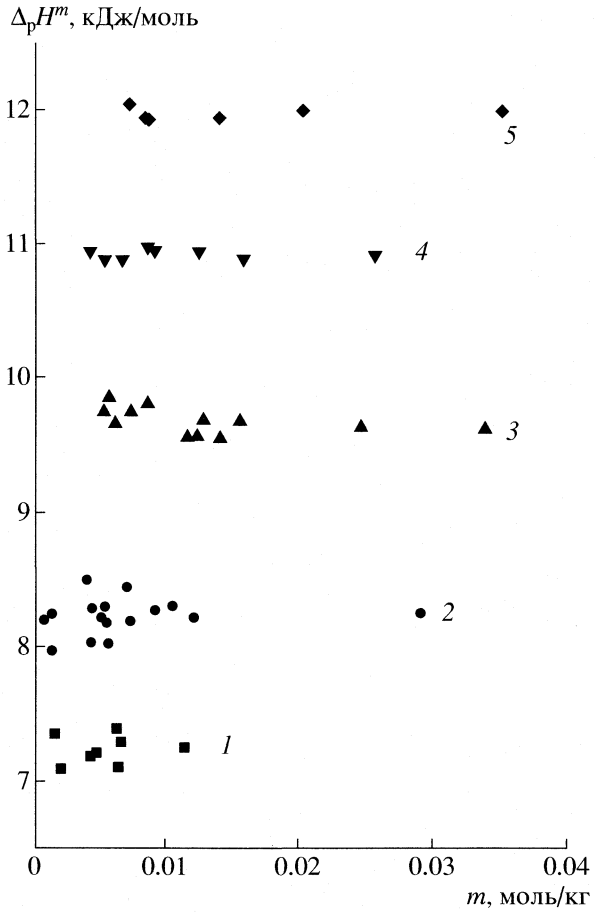
В [10] была измерена растворимость широкого набора аминокислот в воде и водных растворах мочевины при 298 K. Оказалось, что растворимость L-фенилаланина достаточно мала – 2.80 г на 100 г воды или x_2 = 0.003044 мол. доли. Известно [11], что для определения предельных коэффициентов активности веществ с очень малой взаимной растворимостью можно использовать метод растворимости. Действительно, из данных [11] видно, что даже в случае достаточно высоких значений x_2 = 0.05–0.1 мол. доли, величины стандартной энергии Гиббса растворения $\Delta_p G^\circ$, рассчитанные из данных по растворимости и полученные с помощью метода газожидкостной хроматографии, различаются не больше, чем на 1 кДж/моль, хотя коэффициенты активности γ^∞ при этом могут отличаться весьма значительно. Таким образом, в случае малых x_2 использование данных по растворимости вполне оправдано. Поэтому, используя стандартные термодинамические соотношения, имеем

$$\Delta_p G^\circ = RT \ln \gamma^\infty \approx RT \ln(1/x_2) \qquad (3)$$

и

$$\ln \gamma^\infty(T_2) - \ln \gamma^\infty(T_1) = -\frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_p H^\circ}{T^2} dT. \qquad (4)$$

Тогда с учетом того, что теплоемкость растворения в интервале 293–318 K не зависит от температуры, из уравнений (1) и (4) можно рассчитать температурные изменения коэффициентов активности и далее определить термодинамические характеристики растворения аминокислоты в исследуемом температурном интервале. Полученные результаты приведены в табл. 2. Как видно, при увеличении температуры от 288 до 318 K растворимость аминокислоты возрастает более чем в 1.5 раза. И энтропийный и энтальпийный факторы в исследованном температурном интервале противодействуют переходу L-фенилаланина из твердой фазы в раствор. Однако, с увеличением температуры ($-T\Delta_p S^\circ$) сильно уменьшается, что и обусловливает рост растворимости аминокислоты.



Зависимости интегральных энтальпий растворения L-фенилаланина в воде от концентрации при 293 (*1*), 298 [3] (*2*), 306 (*3*), 313 (*4*) и 318 K (*5*).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-96401рег., 06-03-96320рег.) и Фондом содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Куликов О.В., Лапшев П.В.* // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность / Под. ред. акад. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. С. 184–253.

2. *Бекенева А.В., Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 1697.
3. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // Там же. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
4. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
5. *Abu-Hamdlyyah M., Shehabuddln A.* // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 74.
6. *Кустов А.В., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 1.
7. *Kustov A.V., Smirnova N.L., Korolev V.P.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 427. № 1–2. P. 43.
8. *Spink C.H., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 561.
9. *Gill S.J., Nichols N.F., Wadsö I.* // Ibid. 1976. V. 8. № 5. P. 445.
10. *Nosaki Y., Tanford C.* // J. Biol. Chem. 1963. V. 238. № 12. P. 4074.
11. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 249–257

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8;541.67

ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2007 г. В. А. Дуров, И. Ю. Шилов

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

E-mail: durov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.02.2006 г.

Развит модельный подход для расчета вкладов межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции жидкостей с учетом их надмолекулярной структуры. Энергия межмолекулярных взаимодействий включает вклады дисперсионных, отталкивательных, дипольных и специфических взаимодействий. Для дисперсионных взаимодействий предложены соотношения, последовательно учитывающие вклады координационных сфер. На основе результатов компьютерного моделирования сопоставлены "дискретные" и "континуальные" методы оценки дисперсионных вкладов. Обсуждены особенности координационных чисел в жидком метаноле, обусловленные водородными связями. Показано, что образование Н-связей в метаноле приводит к "расщеплению" первой координационной сферы, свойственной простым жидкостям типа аргона, на две сферы, и как следствие, к сопоставимым вкладам первой и второй координационных сфер в дисперсионную составляющую энергии межмолекулярных взаимодействий. Дипольные взаимодействия описаны в рамках обобщенной концепции реактивного поля, учитывающей структуру надмолекулярных агрегатов. Оценка вкладов направленных короткодействующих нековалентных взаимодействий во внутреннюю энергию жидкостей выполнена в рамках термодинамического описания процессов надмолекулярной агрегации. Проведен расчет энергии межмолекулярных взаимодействий и энтальпии испарения жидкого метанола для модели надмолекулярной структуры жидкости, состоящей из цепочечных и гребнеобразных ассоциатов произвольной длины с ответвлениями единичной длины в главной цепи. Проанализированы зависимости энергии межмолекулярных взаимодействий и ее составляющих от констант равновесия процессов цепочечной и разветвленной ассоциации. Показано, что энергия межмолекулярного взаимодействия в жидком метаноле определяется главным образом вкладами дисперсионных и специфических взаимодействий и относительно слабо чувствительна к степени разветвленности ассоциатов. Рассмотрено соотношение вкладов в энергию взаимодействия, обусловленных ближними и дальними трансляционно-ориентационными корреляциями молекул жидкости.

Развитие квазихимических моделей в теории жидких систем связано с разработкой методов описания надмолекулярной структуры в терминах ассоциатов различной топологии и состава и расчета физико-химических свойств жидкостей и растворов. Единый подход к описанию надмолекулярной структуры и различных макроскопических свойств позволил развить новые методы изучения строения жидких систем, и в частности, дальних корреляций молекул за пределами ближайших координационных сфер, недоступных исследованию другими методами [1–5].

В этой работе выполнено дальнейшее развитие предложенных в [6–11] методов расчета энергии межмолекулярных взаимодействий (U^{int}) в ассоциированных жидкостях и растворах с учетом их надмолекулярной структуры. В качестве приложения проведен расчет энергии межмолекулярных взаимодействий в жидком метаноле в рамках модели гребнеобразных ассоциатов произвольной длины, имеющих ответвления единичной длины в главной цепи [12].

Мольная энергия межмолекулярных взаимодействий (U^{int}) определяется как разность между внутренней энергией (U) жидкости и гипотетического идеального газа, состоящего из тех же молекул, при тех же температуре и плотности [13, 14]. Величина U^{int} жидкости при параметрах состояния, отвечающих равновесию жидкость–пар, связана с экспериментально определяемой мольной энтальпией испарения жидкости ΔH_{vap} соотношением

$$U^{int} = -(\Delta H_{vap} - RT), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Соотношение (1), в котором предполагается, что паровая фаза является идеальной и система находится вдали от критической точки, является основным методом экспериментальной оценки энергии взаимодействия.

Энтальпия испарения жидкости относится к основным термодинамическим характеристикам индивидуального вещества. Она широко применяется в термодинамических и теплофизических

расчетах [15] и используется как параметр в теориях растворов [14]. Для теоретического расчета энтальпии испарения обычно применяют корреляционные уравнения, связывающие ее с критическими параметрами вещества или нормальной температурой кипения [16, 17]. К корреляционным методам, использующим информацию о структуре молекул вещества, относятся метод групповых вкладов [15, 18] и метод молекулярных дескрипторов [19]. Для нахождения сложных нелинейных зависимостей между структурой молекулы, описываемой набором молекулярных дескрипторов, и теплотой испарения в последнее время используется метод вычислительных нейронных сетей [20, 21]. В целом, методы, использующие корреляционные уравнения, носят по существу эмпирический характер. Эти подходы не опираются на данные о реальной энергетике межмолекулярных взаимодействий и структуре жидких систем, а параметры используемых уравнений определяются из большого массива экспериментальных данных.

Для расчета энергии взаимодействия (энтальпии испарения) жидкостей методами статистической термодинамики применялось компьютерное моделирование – методы Монте-Карло и молекулярной динамики (см. например [22, 23]), а также метод интегральных уравнений, в частности, атом-атомный вариант уравнения Орнштейна–Цернике (модель RISM – Reference Interaction Site Model) [24, 25] и уравнения Чандлера–Силби–Ладани [25]. Используемые в этих расчетах параметры межмолекулярного потенциала обычно оптимизируются с учетом экспериментальных теплот испарения, и поэтому расчет энергии взаимодействия методами компьютерного моделирования не является по существу априорным. Исключение составляет моделирование с межмолекулярными потенциалами, полученными квантово-химическими методами ab initio [26]. В этом случае для получения удовлетворительного согласия с экспериментом оказывается необходимым явный учет трехчастичных взаимодействий.

Для расчета теплоты испарения жидкостей предлагались также методы термодинамической теории возмущений [27], модель ERAS [28] и некоторые другие модельные подходы [29, 30]. Здесь следует отметить, что большинство приведенных подходов предназначены для расчета только термодинамических свойств жидких систем, относительно слабочувствительных к надмолекулярной структуре. Обобщенные квазихимические модели позволяют в рамках единого подхода описывать комплекс термодинамических, а также диэлектрических и оптических свойств жидкостей и растворов [1–5]. Диэлектрические и оптические свойства жидкостей весьма чувствительны к характеру надмолекулярной организации жидкостей, в том числе и к дальним трансляционно-ориентационным корреляциям молекул за пределами ближайших координационных сфер.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Энергия межмолекулярных взаимодействий

Мольная энергия межмолекулярных взаимодействий U^{int} рассчитывается в соответствии с принятым в теории межмолекулярных взаимодействий разбиением потенциала на составляющие [31, 32] как сумма вкладов дисперсионных U^{dis}, отталкивательных U^{rep}, дипольных U^{dip} и специфических взаимодействий (для определенности – водородных связей) U^{HB}:

$$U^{int} = U^{dis} + U^{rep} + U^{dip} + U^{HB}. \qquad (2)$$

Вклад дисперсионных взаимодействий

Дисперсионный вклад U^{dis} в мольную энергию жидкости с центральным потенциалом межмолекулярного взаимодействия дается уравнением [14]

$$U^{dis} = \frac{2\pi N_A^2}{V_m}\int_0^\infty \varphi^{dis}(r)g(r)r^2 dr, \qquad (3)$$

где N_A – число Авогадро, V_m – мольный объем жидкости, $\varphi^{dis}(r)$ – потенциал дисперсионного взаимодействия, $g(r)$ – парная корреляционная функция, r – расстояние между центрами масс молекул.

Для жидкости, состоящей из многоатомных молекул, формулу (3) следует рассматривать как приближенную, считая потенциал взаимодействия $\varphi^{dis}(r)$ и парную корреляционную функцию $g(r)$ усредненными по ориентациям молекул. Необходимая для расчета по формуле (3) парная корреляционная функция $g(r)$ может быть получена из дифракционного эксперимента или компьютерного моделирования. Если функция $g(r)$ не доступна в удобной для расчетов форме, но известны ее интегральные характеристики – радиусы координационных сфер и соответствующие координационные числа, то дисперсионный вклад U^{dis} можно оценить по приближенному "дискретно-континуальному" соотношению:

$$U^{dis} = \frac{N_A}{2}\sum_{i=1}^{k} z_i \varphi^{dis}(r_{Mi}) + \frac{2\pi N_A^2}{V_m}\int_{r_{mk}}^\infty \varphi^{dis}(r)r^2 dr, \qquad (4)$$

где z_i – число молекул в i-ой координационной сфере, r_{Mi} – радиус этой сферы, r_{mk} – радиус границы между k-ой и $(k + 1)$-ой координационными сферами. В формуле (4) в явной форме учитываются первые k координационных сфер, за пределами которых трансляционными корреляциями молекул пренебрегается, т.е. $g(r) = 1$ при $r \geq r_{mk}$.

Вклад отталкивательных взаимодействий

Отталкивательный вклад U^{rep} в энергию ассоциированной жидкости выражается уравнением (5), аналогичным соотношению (3):

$$U^{rep} = \frac{2\pi N_A^2}{V_m}\int_0^\infty \varphi^{rep}(r)g(r)r^2dr, \qquad (5)$$

где $\varphi^{rep}(r)$ – потенциал отталкивательного взаимодействия.

Вклад дипольных взаимодействий

Дипольный вклад в энергию ассоциированной жидкости дается уравнением [6.9]:

$$U^{dip} = -\frac{4\pi N_A^2}{9}\frac{(\varepsilon_s^2-\varepsilon_\infty)(\varepsilon_\infty+2)}{(2\varepsilon_s^2+\varepsilon_\infty^2)}\sum_n \frac{c_n}{n}\langle M_n^2\rangle, \qquad (6)$$

где ε_s, ε_∞ – статическая и деформационная диэлектрическая проницаемость жидкости соответственно, c_n – мольно-объемная концентрация агрегата, содержащего n молекул (n-мера), $\langle M_n^2\rangle$ средний квадрат его дипольного момента. Необходимая для расчетов по формуле (6) диэлектрическая проницаемость ε_s рассчитывается в рамках модели надмолекулярной структуры жидкости, охарактеризованной концентрациями и дипольными моментами агрегатов [1–5, 33], при помощи соотношений

$$\frac{9kT(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s+\varepsilon_\infty)V_m}{4\pi N_A\varepsilon_s(\varepsilon_\infty+2)^2} = \langle\mu^2\rangle = \sum_n \frac{c_n}{c^\circ}\langle M_n^2\rangle, \qquad (7)$$

где k – константа Больцмана, $c^\circ = 1/V_m$ – общая (брутто) мольно-объемная концентрация жидкости в расчете на мономерные единицы.

Соотношение (6) получено в [6] в рамках модифицированной модели реактивного поля [34], использованной для оценки дипольных взаимодействий полярных поляризуемых надмолекулярных агрегатов. В работе [6] также найдены соотношения для расчетов вкладов дипольных взаимодействий в энтропию, энергии Гельмгольца и Гиббса индивидуальных жидкостей; в работах [7, 10, 11] подход, развитый в [6], обобщен для растворов.

Вклад специфических взаимодействий

Вклад специфических взаимодействий (водородных связей) U^{HB} рассчитывается по формуле

$$U^{HB} = \frac{\Delta U^\circ_{HB} n_{HB}}{2} \approx \frac{\Delta H^\circ_{HB} n_{HB}}{2}, \qquad (8)$$

где n_{HB} – среднее число водородных связей, приходящихся на одну молекулу, ΔU°_{HB}, ΔH°_{HB} – стандартные энергия и энтальпия образования водородной связи.

Рассмотрим приложения формул (2)–(8) для расчета энергии межмолекулярных взаимодействий в жидком метаноле.

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО МЕТАНОЛА

О модели гребнеобразных ассоциатов произвольной длины с ответвлениями единичной длины

Соотношения для расчета структурных характеристик и диэлектрических свойств жидкости в рамках модели гребнеобразных ассоциатов произвольной длины с ответвлениями единичной длины получены в работе [12]. Образование цепочечных ассоциатов в этой модели рассматривается как последовательное присоединение молекул спирта друг к другу и описывается константой равновесия димеризации K и константой дальнейшего роста цепи, начиная с тримеров, K'. Образование разветвленных гребнеобразных структур рассматривается как присоединение молекулы к цепочечному ассоциату (главной цепи) и описывается константой равновесия K_B.

Длина ответвления в главной цепи ограничена одной молекулой. Ответвления разрешены на всех молекулах главной цепи кроме первой и последней, что связано с проблемой перечисления ассоциатов, а также с использованием единственной константы равновесия, описывающей процесс ветвления, для всех молекул главной цепи. Структура ассоциатов определяется матрицами перехода между системами координат соседних молекул $\langle\mathbf{T}\rangle = \langle\mathbf{T}^{(1)}\rangle$, $\langle\mathbf{T}_B\rangle = \langle\mathbf{T}^{(2)}\rangle$, определенными для спиртов в работе [35], где верхние индексы 1 и 2 соответствуют двум разным состояниям водородной связи, которые различаются взаимной ориентацией молекул. Таким образом, в модели учитывается как "скелетная" изомерия ассоциатов, так и изомерия, связанная с разными состояниями водородной связи. В качестве иллюстрации, на рис. 1 изображены все учитываемые в модели ассоциаты, у которых длина главной цепи $m = 4$.

В [12] показано, что структуре метанола при $T \approx 298$ K соответствуют значения констант $K = K' = 100$ (здесь и далее для концентрационных констант подразумевается единица измерения л/моль) и параметра ветвления главной цепи $\alpha = K_B/K' = 0.16$. При этом доля молекул, образующих три водородные связи, f_3 составляет ≈10%, что соответствует оценкам, полученным методами компьютерного моделирования: $f_3 = 6$–16% [22, 36, 37].

Рассмотрим оценки вкладов различных составляющих межмолекулярных взаимодействий в энергию взаимодействия жидкого метанола.

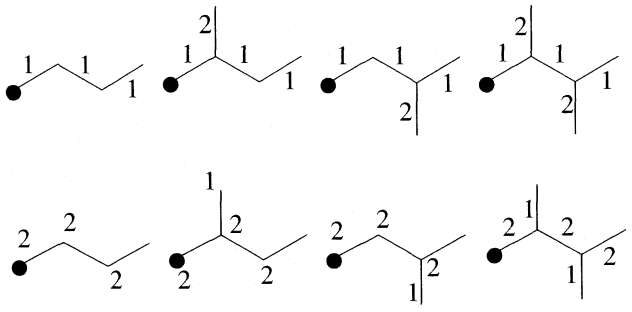


Рис. 1. Ассоциаты с ответвлениями единичной длины при длине главной цепи $m = 4$. Ребра графа соответствуют водородным связям, а вершины – молекулам спирта. Числа 1 и 2 обозначают состояния Н-связей. Жирной точкой обозначена молекула, с которой начинается нумерация.

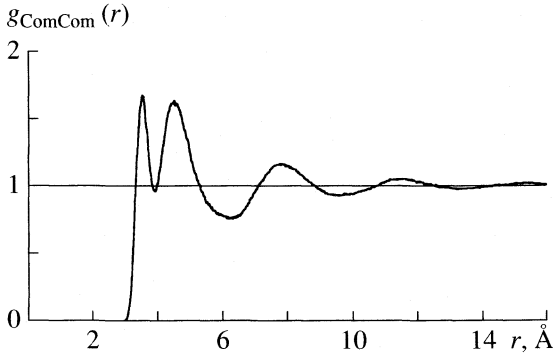


Рис. 2. Парная корреляционная функция для центров масс молекул $g_{ComCom}(r)$ жидкого метанола при 298 K [37].

Дисперсионный вклад

Для оценки дисперсионного потенциала $\varphi^{dis}(r)$ в формуле (3) возьмем потенциал Лондона [14]:

$$\varphi^{dis}(r) = -\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 I}{r^6}, \qquad (9)$$

где α – поляризуемость молекулы, I – потенциал ионизации. Следуя работе [10], поляризуемость молекулы α выразим через деформационную поляризацию жидкости P_∞:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi}\frac{P_\infty}{N_A}. \qquad (10)$$

Отметим, что формула (10) предполагает включение в поляризуемость молекулы α помимо электронной составляющей α_e, также и ее ядерной составляющей α_n; соотношение этих величин может быть оценено как $\frac{\alpha_e}{\alpha} = \frac{\alpha_e}{\alpha_e + \alpha_n} = \frac{R_D}{P_\infty} = \frac{8.23}{9.86} = 0.83$, где R_D – молекулярная рефракция [38].

Используя соотношения (9) и (10), преобразуем формулу (3) к виду:

$$U^{dis} = -\frac{27}{32\pi}\frac{P_\infty^2 I}{V_m}\int_0^\infty \frac{g(r)}{r^4}dr. \qquad (11)$$

В качестве парной корреляционной функции $g(r)$ используем корреляционную функцию $g_{ComCom}(r)$ для центров масс молекул (рис. 2), полученную методом Монте-Карло в работе [37]. Проведя расчеты для $T = 298$ K с параметрами $P_\infty = 9.86$ см^3/моль [39], $I = 10.85$ эВ [40], $V_m = 40.73$ мл/моль [41], получаем $U^{dis} = -(6.40 + 5.78 + 1.07 + 0.44) = -13.69$ кДж/моль, где слагаемые отвечают соответственно первой, второй, третьей и всем остальным, начиная с четвертой, координационным сферам. Эти расчеты показывают, что вклады от первой и второй сфер соизмеримы друг с другом: 47 и 42% от полной дисперсионной энергии, соответственно. Эта ситуация существенно отличается от распределения вкладов в энергию взаимодействия от координационных сфер в "простых" жидкостях, которые монотонно и весьма быстро убывают: например, вклады первой и второй сфер жидкого аргона при 85 K дают соответственно 85 и 12% от полной дисперсионной энергии (рассчитано по формуле (11) по данным [42]).

"Дискретно-континуальное" приближение (4), требующее значительно меньше информации о парной корреляционной функции $g(r)$, с явным учетом первых трех координационных сфер и с использованием потенциала Лондона (9) имеет вид:

$$U^{dis} = -\frac{27}{128\pi^2}\frac{P_\infty^2 I}{N_A}\left(\frac{z_1}{r_{M1}^6} + \frac{z_2}{r_{M2}^6} + \frac{z_3}{r_{M3}^6}\right) - \frac{9}{32\pi}\frac{P_\infty^2 I}{V_m r_{m3}^3}. \qquad (12)$$

Координационные числа z_1, z_2, z_3 для метанола рассчитаны из данных компьютерного моделирования [37] по формулам

$$z_1 = n(r_{M1}); \quad z_2 = n(r_{M2}) - n(r_{M1}); \quad z_3 = n(r_{M3}) - n(r_{M1}) - n(r_{M2}), \qquad (13)$$

где $n(r)$ – текущее координационное число, полученное интегрированием корреляционной функции $g_{ComCom}(r)$ для центров масс молекул.

В итоге, с использованием параметров $z_1 = 2.1$, $z_2 = 11.9$, $z_3 = 35.9$, $r_{M1} = 3.50$ Å, $r_{M2} = 4.50$ Å, $r_{M3} = 7.80$ Å, $r_{m3} = 9.44$ Å, расчет дает $U^{dis} = -(6.85 + 8.60 + 0.96 + 0.44) = -16.85$ кДж/моль. Сопоставление с результатами вычислений по соотношению (11) показывает, что с наибольшей погрешностью в этом приближении рассчитывается вклад второй координационной сферы, которой соответствует широкий и несимметричный второй пик функции $g_{ComCom}(r)$ [37] (рис. 2). Следовательно, немонотонность изменения вкладов последо-

вательных координационных сфер в расчетах по формуле (12), как показывает сопоставление с результатами расчетов по формуле (11), приведенными выше, является артефактом "дискретизации" структуры жидкости. Сопоставление приведенных данных о координационных числах жидкого метанола с координационными числами жидкого аргона ($z_1 = 12$, $z_2 = 42$ [42]) показывает, что образование водородной связи приводит к "расщеплению" первой координационной сферы, свойственной простой жидкости, на два слоя.

Исследуем, в какой мере формула (12) может быть упрощена с целью уменьшения необходимых для расчета структурных параметров. Если в явном виде учитывать только две ближайшие координационные сферы, то формула (4) для дисперсионного вклада U^{dis} в энергию взаимодействия примет вид:

$$U^{\text{dis}} = \frac{N_A}{2}[z_1\varphi^{\text{dis}}(r_{M1}) + z_2\varphi^{\text{dis}}(r_{M2})] + \\ + \frac{2\pi N_A^2}{V_m}\int_{r_{m2}}^{\infty}\varphi^{\text{dis}}(r)r^2dr. \quad (14)$$

Расчет по формуле (14) дает –17.01 кДж/моль, что лишь на 1% превышает (по абсолютной величине) результат расчета по (12).

Если же в явном виде учитывать только первую координационную сферу, то (4) примет вид:

$$U^{\text{dis}} = \frac{N_A z_1\varphi^{\text{dis}}(r_{M1})}{2} + \frac{2\pi N_A^2}{V_m}\int_{r_{m1}}^{\infty}\varphi^{\text{dis}}(r)r^2dr. \quad (15)$$

Расчет по формуле (15) дает –13.11 кДж/моль, что составляет 78% от результата вычислений по соотношению (12). Практическое совпадение этого численного значения с результатом расчета по (11), вероятно, является результатом компенсации погрешностей расчета, которые в общем случае трудно проконтролировать.

Весьма привлекательным с практической точки зрения является метод оценки дисперсионного вклада, вообще не использующий характеристик "реальной" парной корреляционной функции [10]. Он основан на следующей аппроксимации корреляционной функции $g(r)$ [10, 43]:

$$g(r) = \begin{cases} 0, & r < a, \\ 1, & r \geq a, \end{cases} \quad (16)$$

где "онзагеровский" радиус молекулы a определяется через мольный объем жидкости V_m соотношением [44]

$$4\pi a^3/3 = V_m/N_A. \quad (17)$$

В этом случае получаем формулу

$$U^{\text{dis}} = \frac{2\pi N_A^2}{V_m}\int_0^{\infty}\varphi^{\text{dis}}(r)g(r)r^2dr = -\frac{3N_A P_\infty^2 I}{8V_m^2}, \quad (18)$$

расчет по которой дает U^{dis} = –23.01 кДж/моль, что на 68% превышает (по абсолютной величине) результат вычислений по формуле (11). Главной причиной этого расхождения представляется неадекватность аппроксимации функции $g(r)$ соотношением (16).

Таким образом, различные попытки упрощения (11) приводят к отклонениям до ≈9 кДж/моль. Проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что для оценки дисперсионного вклада в жидком метаноле необходим учет структуры жидкости хотя бы в пределах первых двух координационных сфер. Анализ корреляционной функции $g_{\text{ComCom}}(r)$ показывает, что особенностью метанола является аномально низкое значение первого координационного числа, которое обусловлено в основном водородными связями. Хотя в значения координационных чисел второй и последующих координационных сфер вносят вклад и молекулы, входящие вместе с центральной частицей в состав одного и того же ассоциата, эти вклады, как показывают приведенные выше оценки, невелики. Суммарное значение первых двух координационных чисел метанола, как отмечалось, близко к первому координационному числу простых жидкостей, приблизительно равному 12. Поэтому характеристики второй и последующих координационных сфер определяются главным образом универсальными взаимодействиями. Это позволяет предложить следующее модельное приближение для расчета дисперсионного вклада, которое использует единственный параметр, заимствованный из данных компьютерного моделирования, а именно, радиус первой координационной сферы r_{M1}:

$$U^{\text{dis}} = \frac{N_A}{2}(n_{\text{HB}}\varphi^{\text{dis}}(r_{M1}) + 12\varphi^{\text{dis}}(2b)) + \\ + \frac{2\pi N_A^2}{V_m}\int_{3b}^{\infty}\varphi^{\text{dis}}(r)r^2dr = \quad (19)$$

$$= -\frac{27}{128\pi^2}\frac{P_\infty^2 I}{N_A}\left(\frac{n_{\text{HB}}}{r_{M1}^6} + \frac{12}{(2b)^6}\right) - \frac{9}{32\pi}\frac{P_\infty^2 I}{V_m(3b)^3}.$$

В соотношении (19) первое координационное число определяется средним числом водородных связей, образуемых одной молекулой – n_{HB}; для оценки радиуса и координационного числа второй координационной сферы предполагается, что структура жидкости характеризуется плотнейшей шаровой упаковкой, а за пределами второй координационной сферы молекулярные корреляции отсутствуют: $g(r) = 1$.

Для метанола в рамках простейшей модели гребнеобразной ассоциации величина n_{HB} рассчитывается при помощи формул (39)–(41) работы [12]. Радиус молекулы b находится по соотношению

$$\frac{4\pi b^3}{3} = \eta \frac{V_m}{N_A}, \qquad (20)$$

где $\eta = 0.7405$ – коэффициент плотности упаковки [45]. При $n_{HB} = 1.954$ (значение, характерное для метанола в модели гребнеобразной ассоциации при $T \approx 298$ K [12]) расчет по формуле (19) приводит к величине $U^{dis} = -(6.38 + 7.87 + 1.15) = -15.40$ кДж/моль, что находится во вполне удовлетворительном согласии с расчетом по формуле (11).

Отметим, что при расчетах по соотношениям (11)–(15), (19) вклад дисперсионных взаимодействий определяется для жидкости, структура которой обусловлена всеми межмолекулярными взаимодействиями в системе. Это соответствует принятому в данной работе способу разделения вкладов различных составляющих межмолекулярных взаимодействий в энергию жидкости. Альтернативной схемой могла бы быть оценка вкладов при последовательном "включении" различных взаимодействий, каждый раз сопровождаемом соответствующей перестройкой структуры жидкости.

Отталкивательный вклад

Для оценки вклада U^{rep} (5) примем, что потенциал отталкивательного взаимодействия $\varphi^{rep}(r)$ имеет вид

$$\varphi^{rep}(r) = A/r^{12}, \qquad (21)$$

где A – константа. Снова используя модель плотнейшей шаровой упаковки для второй координационной сферы, примем, что расстояние $2b$ (см. соотношение (20)) соответствует минимуму суммы дисперсионной и отталкивательной энергии двух молекул, не образующих водородную связь (ван-дер-ваальсова пара). В результате, используя выражения (9) и (21), получаем:

$$\varphi^{rep}(2b) = -\frac{1}{2}\varphi^{dis}(2b) \qquad (22)$$

и соответственно

$$U^{rep} = -\frac{1}{2}\frac{N_A}{2}12\varphi^{dis}(2b) = \frac{1}{2}\frac{27}{128\pi^2}\frac{P_\infty^2 I}{N_A}\frac{12}{(2b)^6}. \qquad (23)$$

Подставляя в (23) численные значения, находим, что $U^{rep} = 3.93$ кДж/моль.

Дипольный вклад

Диэлектрическая проницаемость ε_s, необходимая для расчета U^{dip} по формуле (6), рассчитывается в рассматриваемой модели цепочечных и гребнеобразных агрегатов с ответвлениями единичной длины в главной цепи по уравнениям (1) и (32)–(36) работы [12] на основании данных о надмолекулярной структуре жидкости (см. также уравнение (7)). Для вычисления суммы по n в формуле (6) необходимо провести суммирование по четверке индексов, однозначно определяющих структуру агрегата, а именно, $\{m, i, p, l\}$, где m – число молекул в главной цепи, i – число ответвлений, p – номер структурного изомера агрегата, определяющий положение ответвлений в главной цепи, l – состояние водородной связи в главной цепи.

Для оценки U^{dip} (6) воспользуемся приближением, в котором дипольные моменты всех изомеров $\{m, i, p, l\}$ приравниваются к дипольному моменту изомера $\{m, i, 1, l\}$, в котором все i ответвлений занимают ближайшие позиции к началу главной цепи. В этом случае аналитическое суммирование по индексам p и l приводит к выражению:

$$\begin{aligned}\sum_n \frac{c_n}{n}\langle M_n^2\rangle \approx c_1\mu^2 + \\ + 2Kc_1^2\sum_{m=2}^{\infty}(K'c_1)^{m-2}\sum_{i=0}^{m-2}\frac{C_{m-2}^i(K_B c_1)^i}{m+i}\Big\{(m+i)\mu^2 + \\ + 2\tilde{\boldsymbol{\mu}}[m\langle\mathbf{T}\rangle(\mathbf{E}_3 - \langle\mathbf{T}\rangle)^{-1} - \\ - \langle\mathbf{T}\rangle(\mathbf{E}_3 - \langle\mathbf{T}\rangle^m)(\mathbf{E}_3 - \langle\mathbf{T}\rangle)^{-2}]\boldsymbol{\mu} + \\ + 2\tilde{\boldsymbol{\mu}}\left(\sum_{j=1}^{m}\sum_{s=2}^{i+1}\langle\mathbf{T}^{s-j}\rangle\right)\langle\mathbf{T}_B\rangle\boldsymbol{\mu} + \\ + 2\tilde{\boldsymbol{\mu}}\tilde{\mathbf{T}}_B[(i-1)\langle\mathbf{T}\rangle - i\langle\mathbf{T}\rangle^2 + \langle\mathbf{T}\rangle^{i+1}]\times \\ \times(\mathbf{E}_3 - \langle\mathbf{T}\rangle)^{-2}\langle\mathbf{T}_B\rangle\boldsymbol{\mu}\Big\},\end{aligned} \qquad (24)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ – вектор-столбец дипольного момента молекулы, C_{m-2}^i – биномиальный коэффициент, равный числу изомеров, различающихся расположением ответвлений в главной цепи, $\mathbf{E}_3$ – единичная матрица 3-го порядка, знак тильда (~) обозначает операцию транспонирования матрицы.

При значениях констант $K = K' = 100$ и параметра ветвления $\alpha = K_B/K' = 0.16$ расчет с использованием соотношений (6), (24) дает значение вклада дальнодействующих составляющих дипольных взаимодействий $U^{dip} = -0.29$ кДж/моль.

Вклад водородных связей

Формула (8) не требует дальнейших упрощений. В соответствии с [46] для энтальпии образования водородной связи между молекулами метанола принимаем значение $\Delta H^{\circ}_{HB} = -20$ кДж/моль. При $K = K' = 100$ и $\alpha = K_B/K' = 0.16$ расчет дает значение $U^{HB} = -19.54$ кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 показаны энергия взаимодействия U^{int} (2) и вклады в нее дипольных U^{dip} (6), (24) дисперсионных U^{dis} (19) и специфических взаимодействий (водородных связей) U^{HB} (8) в зависимости от параметра ветвления цепи $\alpha = K_B/K'$ при трех значениях констант последовательной ассоциации $K = K'$. Значение константы $K' = 100$ (здесь и далее подразумевается, что $K = K'$) приблизительно соответствует жидкому метанолу при $T = 298$ K [12, 46]. Расчет при значениях констант $K' = 10$ и 1 проводился, следуя работе [12], с целью изучения чувствительности вкладов в энергию взаимодействия к параметрам модели надмолекулярной агрегации. Значениям константы $K' = 100$, 10 и 1 для жидкости, состоящей только из цепочечных агрегатов, т.е. при $\alpha = 0$, соответствуют средние степени ассоциации $\bar{n} = 36$, 12 и 5 [12].

Из полученных данных следует, что основной вклад в энергию межмолекулярных взаимодействия в жидком метаноле дают дисперсионные взаимодействия и водородные связи. Оба этих вклада, U^{dis} и U^{HB}, увеличиваются по абсолютной величине с возрастанием константы роста цепи K' и параметра ветвления цепи α. Вклад дальнодействующих составляющих дипольных взаимодействий U^{dip} мал (<1% при $K' = 100$) и, напротив, демонстрирует убывание (по абсолютной величине) с ростом K' и α. При $K' = 100$ и 10 полная энергия взаимодействия U^{int} практически постоянна, а при $K' = 1$ она слабо увеличивается по абсолютной величине с ростом параметра α.

Таким образом, величина U^{int} определяется такими характеристиками надмолекулярной структуры, как координационные числа первой, z_1, и второй, z_2, координационных сфер и средним числом водородных связей, приходящихся на одну молекулу n_{HB} (см. (8), (14), (19)), причем для метанола при $T = 298$ K величина $z_1 \cong n_{HB} = 1.95$. Величина n_{HB} связана со средней степенью ассоциации $\bar{n}$ соотношением $n_{HB} \cong 2(\bar{n} - 1)/\bar{n}$, которое справедливо для модели цепочечных ассоциатов, и может рассматриваться как нижняя оценка величины n_{HB} для слабо разветвленных ассоциатов.

Из сказанного следует, что локальная надмолекулярная структура, характеризуемая координационным числом z_1, связана с дальними трансляционно-ориентационными корреляциями молекул, характеризуемыми средней степенью ассоциации $\bar{n}$, через среднее число Н-связей, образуемых одной молекулой спирта n_{HB}. Поэтому, в целом, полная энергия взаимодействия U^{int} метанола определяется как усредненными характеристиками надмолекулярной структуры жидкости в пре-

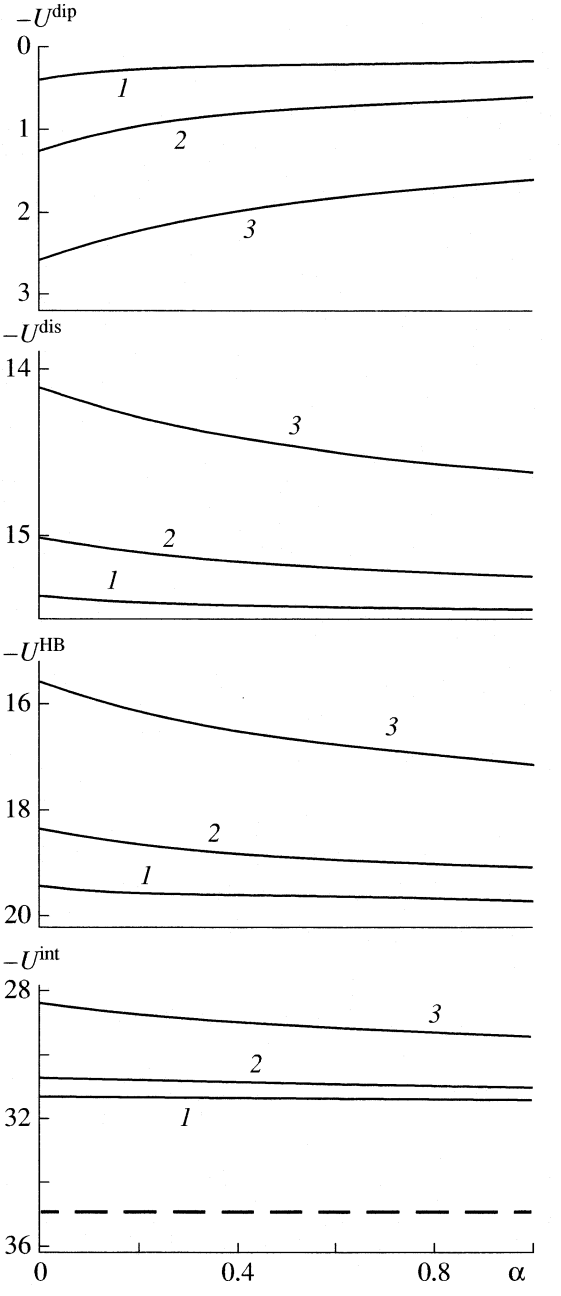


Рис. 3. Зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия U^{int} метанола и вкладов дипольных U^{dip}, дисперсионных U^{dis} и специфических взаимодействий (водородных связей) U^{HB} (кДж/моль) от параметра $\alpha = K_B/K'$ при $K = K' = 100$ (*1*), 10 (*2*), 1 л/моль (*3*). Пунктирной линией показано экспериментальное значение.

делах первых двух координационных сфер, так и дальними корреляциями молекул.

Вместе с тем, следует отметить, что при возрастании средней степени ассоциации $\bar{n}$ почти на порядок (см. выше) вклад водородных связей U^{HB} увеличивается по абсолютной величине на 15–24%, а полная энергия взаимодействия U^{int} – на 7–10% (при заданном значении энтальпии образования водородных связей ΔH°_{HB}). Это обусловлено слабой функциональной зависимостью величины n_{HB} от средней степени ассоциации $\bar{n}$ при рассматриваемых относительно больших значениях $\bar{n}$.

Еще менее чувствительна U^{int} к такому аспекту надмолекулярной структуры, как разветвленность ассоциатов. Количественной характеристикой последней может служить, например, среднее число ответвлений в ассоциате $\bar{N}_B$, которое при изменении параметра разветвления $\alpha = K_B/K'$ от 0 до 1 (при $K' = 100$) меняется от 0 до 18. Малая чувствительность энергии взаимодействия U^{int} к степени разветвления обусловлена как слабой чувствительностью вкладов различных взаимодействий в эту функцию, так и взаимной компенсацией изменений этих вкладов при изменении параметра α. В свете этих результатов представляются малоперспективными продолжающиеся попытки построить и обосновать структурные модели спиртов, опираясь лишь на данные об их теплотах испарения (см., например, [47]).

При $\alpha = 0.16$ (значение, характерное для метанола при $T \approx 298$ K [12]) и $K' = 100$ получаем: $U^{dis} = -15.40$, $U^{rep} = 3.93$, $U^{dip} = -0.29$, $U^{HB} = -19.54$ и $U^{int} = -31.30$ кДж/моль, что вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $U^{int} = -34.92$ кДж/моль, рассчитанным из теплоты испарения $\Delta H_{vap} = 37.42 \pm 0.10$ кДж/моль при $T = 298$ K [15, 40, 48, 49]. Минимальная погрешность расчета, связанная с допущениями модели и погрешностями используемых параметров, составляет 3 кДж/моль.

Отметим, что в данном подходе не проводится калибровка параметров модели по экспериментальной теплоте испарения метанола или каких-либо других веществ. Как отмечалось, такая калибровка весьма распространена, например, при построении эмпирических межмолекулярных потенциалов, используемых в компьютерном моделировании [22]. Поэтому согласие с экспериментом позволяет сделать вывод, что, несмотря на ряд допущений модельного характера, развитый метод описания энергии взаимодействия в целом правильно отражает роль различных взаимодействий в энергетике жидкости.

Предложенный метод расчета вкладов межмолекулярных взаимодействий в энергию жидкости может быть реализован и для более сложной модели структуры метанола. Например, могут быть учтены циклические агрегаты спирта (как, однако, показано в [37, 39], их роль в чистом спирте мала, например, массовая доля циклических ассоциатов оценивается величиной $w_{cycl} \leq 2\%$ [39]), неравенство констант равновесия димеризации K и дальнейшего роста линейных цепей K' [35, 46] и более длинные ответвления в главной цепи [50]. Однако, полученные зависимости для более простой модели (рис. 3) позволяют утверждать, что более детальный учет структуры метанола не приведет к качественному пересмотру полученных результатов.

Таким образом, развит предложенный в [6–11] модельный подход для расчета вкладов дисперсионных, отталкивательных, дипольных и специфических межмолекулярных взаимодействий во внутреннюю энергию жидкостей с учетом их реальной надмолекулярной структуры. Проведен расчет энергии межмолекулярных взаимодействий и энтальпии испарения жидкого метанола для модели надмолекулярной структуры жидкости, состоящей из гребнеобразных ассоциатов произвольной длины, имеющих ответвления единичной длины в главной цепи. Проанализированы зависимости энергии межмолекулярных взаимодействий и ее составляющих от констант равновесия процессов цепочечной и разветвленной ассоциации. Показано, что энергия межмолекулярного взаимодействия в жидком метаноле определяется главным образом вкладами дисперсионных и специфических взаимодействий и относительно слабо чувствительна к степени разветвленности ассоциатов.

Работа поддержана Государственной программой поддержки ведущих научных школ (контракт № 02.445.11.7071) и Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № 04-03-32819).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дуров В.А.* Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170.
2. *Durov V.A.* // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. № 1. P. 41.
3. *Durov V.A.* // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 1. P. 1.
4. *Durov V.A.* Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories, and Simulations / Ed. by J. Samios, V.A. Durov, NATO Science Series. II. Mathematics, Physics, and Chemistry, V. 133, Kluwer, Dordrecht, 2004. P. 17.
5. *Durov V.A.* // J. Mol. Liquids. 2005. V. 118. № 1–3. P. 101.
6. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1750.
7. *Дуров В.А.* // Там же. 1989. Т. 63. № 7. С. 1759.
8. *Дуров В.А.* // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2033.

9. *Дуров В.А., Бурсулая Б.Д., Иванова Н.А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 34.
10. *Дуров В.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
11. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Там же. 1994. Т. 68. № 1. С. 184.
12. *Дуров В.А., Артемов М.Н.* // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 270.
13. *Рудаков Е.С.* Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Наука, 1968.
14. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
15. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. М.: Наука, 1981.
16. *Рид Р., Праузниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982.
17. *Vetere A.* // Fluid Phase Equil. 1995. V. 106. № 1–2. P. 1.
18. *Chein-Hsiun T., Chiu-Ping L.* // Fluid Phase Equil. 1996. V. 121. № 1–2. P. 45.
19. *Needham D.E., Wei I., Seybold P.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 13. P. 4186.
20. *Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефиров Н.С.* // Докл. АН. 1993. Т. 332. № 6. С. 713.
21. *Gakh A.A., Gakh E.G., Sumpter B.G. et al.* // J. Fluorine Chem. 1995. V. 73. № 1. P. 107.
22. *Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1276.
23. *Martin M.G., Biddy M.J.* // Fluid Phase Equil. 2005. V. 236. № 1–2. P. 53.
24. *Талицких С.К., Халатур П.Г.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 137.
25. *Lue L., Blankschtein D.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 13. P. 5427.
26. *Niesar U., Corongiu G., Clementi E. et al.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 20. P. 7949.
27. *Natarajan G., Viswanath D.S.* // Fluid Phase Equil. 1984. V. 18. № 3. P. 237.
28. *Kulikov D., Verevkin S., Heintz A.* // Ibid. 2001. V. 192. № 1–2. P. 187.
29. *Сапера С.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 16. P. 7592.
30. *Nasehzadeh A., Azizi K.* // J. Mol. Struct. (Theochem) 2003. V. 638. № 1–3. P. 197.
31. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981.
32. Молекулярные взаимодействия. / Под ред. Г. Ратайчак, У. Орвил-Томаса. М.: Мир, 1984.
33. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2833.
34. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
35. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
36. *Palinkas G., Hawlicka E., Heinzinger K.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 16. P. 4334.
37. *Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A.* // Chem. Physics. 1999. V. 241. № 1. P. 75.
38. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.
39. *Durov V.A., Shilov I.Yu.* // J. Mol. Liquids. 2001. V. 92. № 3. P. 165.
40. CRC Handbook of chemistry and physics. 73rd ed. CRC Press, Boca Raton, 1993.
41. *Wilhoit R.C., Zwolinski B.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1. 1973. V. 2. P. 1.
42. *Yarnell J.L., Katz M.J., Wenzel R.G., Koenig S.H.* // Phys. Rev. A 1973. V. 7. № 6. P. 2130.
43. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
44. *Onsager L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486.
45. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир. 1987.
46. *Дуров В.А., Усачева Т.М.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
47. *Benson S.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 43. P. 10645.
48. *Polak J., Benson G.C.* // J. Chem. Therm. 1971. V. 3. № 2. P. 235.
49. *Konicek J.* // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. № 5. P. 1496.
50. *Дуров В.А., Артемов М.Н., Шилов И.Ю.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2193.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 258–264

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.184+544.182.2+544.183.4

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ РЕЗОНАНСОВ В АТОМАХ И ИОНАХ С ДВУМЯ И ТРЕМЯ ЭЛЕКТРОНАМИ МЕТОДОМ СТАБИЛИЗАЦИИ

© 2007 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

Государственный научный центр Российской Федерации
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва
E-mail: mis@cc.nifhi.@ac.ru

Поступила в редакцию 29. 12.2005 г.

Для атомов и ионов с двумя и тремя электронами развит метод расчета энергий и ширин резонансов на основе метода стабилизации. Рассчитаны энергии 28 резонансов с симметрией ^nS и спиновыми мультиплетностями n = 1, 2, 3, 4 для H^-, He, Li^+, He^- и Li. Энергии некоторых резонансов получены впервые. Для четырех резонансов H^-, He и He^- численно получены ширины резонансов. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными и расчетами разных авторов. Отмечено очень хорошее согласие с данными по энергиям (неточности от 0.005 до 0.5 эВ) и ширинам резонансов (неточности ~10–20%).

В данной работе приведены результаты расчета электронной структуры нестационарных состояний, которые характеризуются энергией и временем жизни по отношению к распаду, в результате которого систему покидает один электрон. Такие состояния называются резонансами. В квантовой механике атомов и молекул всегда был особый интерес к такого рода состояниям. К настоящему времени различными теоретическими и экспериментальными методами получены энергии и времена жизни резонансов атомов и ионов с небольшим числом электронов. Часть этих результатов приведена в табл. 1. В последнем и предпоследнем столбцах ее приведены энергии резонансов для двух- и трехэлектронных состояний симметрии ^nS со спиновыми мультиплетностями n = 1, 2, 3, 4 для атомов и ионов H^-, He, Li^+, He^- и Li из работ [1–19]. Нами проведен расчет этих же состояний одним методом, разработанным на основе метода стабилизации [20]. В результате мы получили возможность не только достичь более глубокого понимания природы нестабильного состояния такого рода, но и найти новые резонансы для систем с малым числом электронов, которые не были рассмотрены ранее.

Интерес к резонансам вначале был вызван необходимостью интерпретации экспериментов с рассеянием электронов на атомах и молекулах. В этих экспериментах наблюдались резонансы с энергиями ≥10 эВ. В наших работах по интерпретации процессов с переносами электронов в неполярных и полярных жидкостях, включая объяснение природы сольватированных электронов в жидкостях, понятие резонанса – одно из основных, причем здесь важны резонансы с энергиями ниже 2 эВ [21–27]. Энергии резонансов такой величины крайне трудно получить в традиционных экспериментах с электронными пучками. Проведенная нами интерпретация экспериментов по выходу электронов из металлического электрода в жидкие инертные газы и по захвату электронов каплями жидкого гелия свидетельствует о наличии нестабильных анионов M^- (M – атом редкого газа) или резонансов с энергиями от 0.5 до 1.5 эВ [24]. Изложенное выше побуждает интерес к расчетам резонансов с небольшими энергиями.

Для отыскания энергий резонансов применяются приближенные методы, один из которых – метод стабилизации [20]. Суть метода заключается в следующем. Волновая функция системы представляется в последовательно увеличивающемся базисе из n нормируемых функций φ_i $(1 \le i \le n)$ (которые не должны быть ортогональны пространству функций непрерывного спектра рассматриваемой системы). Затем строятся матрицы интегралов перекрываний $S^{(n)}$ и оператора энергии $H^{(n)}$, после чего решается задача на обобщенные собственные значения, как и в обычном линейном вариационном методе

$$H^{(n)}\psi_i^{(n)} = E_i^{(n)} S^{(n)} \psi_i^{(n)}.$$

В результате получаются последовательно увеличивающиеся множества приближенных собственных энергий $E_i^{(n)}$ как функции размера базиса n. Функцию $E_i^{(n)}$ будем называть термом i-го энергетического уровня по аналогии с атомно-молекулярной задачей, если рассматривать натуральное число n как параметр семейства гамильтонианов. Если в системе при малых энергиях имеется дискретный спектр, то (как следует из ва-

Таблица 1. Энергии стационарных и квазистационарных состояний (резонансов) атомов и ионов с двумя и тремя электронами (эВ)

Система	I	II	III	IV
H^- (^1S)				
$1s^2$	−0.75515	−0.39444	−0.75515 [1]	−0.8 ± 0.1 [2] −0.77 ± 0.02 [3]
Резонансы				
	9.5569		9.559 [4] 9.560 [5] 9.574 [6]	9.56 [7] 9.558 [8] 9.61 [9]
	10.1778	10.5609	10.178 [4–6]	–
H^- (^3S)				
	10.1471		10.149 [4] 10.150 [5] 10.151 [6]	–
	10.2024		10.202 [4] 10.201 [6]	–
He (^1S)				
$1s2s$	20.6196			20.61579 [10]
$1s3s$	22.9245			22.92033 [10]
$1s4s$	23.6807			23.67359 [10]
Резонансы				
$2s2s$	57.83	58.67	57.85 [11, 12]	57.82 [13]
$2p2p$	62.09		62.1 [11, 12]	62.06 [13]
$2s3s$	62.96	62.78	62.94 [11] 62.96 [12]	62.94 [13]
	64.01	63.71	64.14 [11]	64.18 [13]
He (^3S)				
$1s2s$	19.8235			19.81963 [10]
$1s3s$	22.7226			22.71848 [10]
$1s4s$	23.5993			23.59398 [10]
Резонансы				
$2s3s$	62.62	62.43	62.62 [11, 12]	
$2p3p$	63.78		63.78 [11, 12]	
	64.08	63.59		
	64.52	64.05		
	64.64	64.29		
	71.20	70.93	71.20 [11]	
Li^+ (^1S)				
$1s2s$	60.9278			60.92271 [10]
$1s3s$	69.2803			69.27965 [10]
$1s4s$	72.1145			72.10883 [10]
Резонансы				
$2s2s$	146.251	147.703	146.34 [14] 146.0 [15]	146.2 (см. [15])
$2p2p$	153.725		154.185 [14] 153.8 [15]	–
$2s3s$	159.572	159.735	159.684 [14] 159.4 [15]	

Таблица 1. Окончание

Система	I	II	III	IV
Li^+ (^3S)				
$1s2s$	59.0270			59.02083 [10]
$1s3s$	68.7865			68.78081 [10]
$1s4s$	71.9143			71.90864 [10]
Резонансы				
$2s3s$	158.908	158.975	158.931 [14]	–
			158.7 [15]	
	161.082	162.690	161.126 [14]	
	163.090	164.246	163.11 [14]	
He^- (^2S)				
Резонансы				
$1s2s^2$	19.13	19.14	19.363 [16]	19.35 [17]
He^- (^4S)				
Резонансы				
		22.13		
Li (^2S)				
$1s^23s$		3.33088		3.37313 [10]
$1s^24s$		4.30192		4.340944 [10]
Резонансы				
$1s2s^2$		56.89	56.54 [18]	56.35 (см. [18])
$1s2s3s$		61.50	62.03 [18]	61.992 [18]
				62.00 (см. [18])
Li (^4S)				
$1s2s3s$		61.07		61.69 [10]
$1s2s4s$		62.42		63.18 [10]
$1s2s5s$		62.93		63.73 [10]
Резонансы				
		71.90		
		72.57		

Обозначения: I и II – данные наших расчетов с r_{ij} и без r_{ij} соответственно; III и IV – результаты расчетов других авторов и экспериментальные данные соответственно.

риационного принципа) несколько низших последовательностей $E_1^{(n)}$, $E_2^{(n)}$, ..., $E_k^{(n)}$, последовательно убывая с ростом n, стремятся к энергиям связанных состояний E_1, E_2, ..., E_k или к их оценкам сверху в случае, если базис функций φ_i не стремится к полному базису при $i \longrightarrow \infty$. Более высокие по энергии термы, лежащие в непрерывном спектре, в некотором диапазоне значений n ведут себя хаотичнее, хотя, как и раньше, являются убывающими функциями.

Рано или поздно каждый энергетический терм $E_i^{(n)}$ выйдет или к энергии стационарного состояния E_i (если число таких состояний не менее i), или к нижней границе непрерывного спектра. Однако, если последовательно убывая, терм $E_i^{(n)}$ проходит вблизи резонанса, его поведение качественно меняется: на кривой, которая соединяет значения $E_i^{(n)}$ с разными значениями n, образуется явно выраженный горизонтальный излом, который может простираться на несколько последовательных значений n, т.е. кривая $E_i^{(n)}$ из монотонно и закономерно убывающей становится практически горизонтальной, *стабилизируется*. Через несколько приращений n терм $E_i^{(n)}$ снова выйдет на прежний режим убывания, но теперь к резонансной энергии подойдет идущий за ним выше $(i + 1)$-й терм, и вся история повторится.

Таким образом, в области непрерывного спектра среди хаотического нагромождения убывающих термов в окрестности энергии резонанса, начиная с некоторого n, всегда имеются значения энергии, образованные из стабилизированных участков различных термов. Этот легко наблюдаемый визуально эффект позволяет определять энергии резонансов. Достоинством метода стабилизации по сравнению с прочими (метод проекционных операторов, метод сильной связи) [28] является отсутствие необходимости построения эффективного гамильтониана и работы с гораздо более сложными функциями непрерывного спектра.

Двухэлектронные системы (H^-, He, Li^+). Для рассмотрения S-термов двухэлектронного атома с зарядом ядра Z удобно перейти от введенных Хиллераасом трех координат электронов (r_1, r_2 и r_{12}), которые полностью определяют волновую функцию S-состояния, к периметрическим координатам u, v и w [29]:

$$u = \varepsilon(r_2 + r_{12} - r_1),$$
$$v = \varepsilon(r_1 + r_{12} - r_2),$$
$$w = 2\varepsilon(r_1 + r_2 - r_{12}),$$

где параметр ε связан с энергией E соотношением: $E = -\varepsilon^2$. Якобиан J перехода от декартовых координат к периметрическим следует из равенства:

$$dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2 = 8\pi^2 r_1r_2r_{12}dr_1dr_2dr_{12},$$

так что

$$J = (\pi^2/32\varepsilon^6)(u + v)(2u + w)(2v + w).$$

Если $0 \le r_1, r_2 < \infty$ и $|r_1 - r_2| \le r_{12} < r_1 + r_2$, то область определения новых координат: $0 \le u, v, w < \infty$. Базисный набор функций выбирается в виде

$$|ijk\rangle = \varphi_{ijk}(u, v, w) =$$
$$= L_i(u)L_j(v)L_k(w)\exp(-(u + v + w)/2),$$

где $L_i(u) \equiv L_i^{(0)}(u)$ – полиномы Лагерра с нулевым индексом. Асимптотический вид базисных функций

$$\varphi \sim \exp(-(u + v + w)/2) = \exp(-\varepsilon(r_1 + r_2))$$

определяется по действию на φ оператора кинетической энергии. Волновая функция в данном базисе имеет вид

$$\psi = \sum_{ijk = 0, \infty} C_{ijk}\varphi_{ijk}.$$

Так как перестановка электронов местами меняет координаты u и v, то для получения волновой функции синглетного состояния необходимо потребовать, чтобы $C_{ijk} = C_{jik}$, а для триплетного $C_{ijk} = -C_{jik}$. В силу того, что волновая функция зависит не только от линейных вариационных параметров C_{ijk}, но и от нелинейного параметра ε, уравнения вариационного метода слегка изменяются. Так как периметрические координаты безразмерны, а ε имеет размерность обратной длины, то матрица перекрываний пропорциональна ε^{-6}, матрица оператора потенциальной энергии $(-Z/r_1 - Z/r_2 + 1/r_{12}) \sim \varepsilon^{-5}$, а кинетической энергии – пропорциональна ε^{-4}. Поэтому матричное уравнение Шредингера имеет вид:

$$(\varepsilon^{-4}T + \varepsilon^{-5}V)\psi = (-\varepsilon^2)\varepsilon^{-6}S\psi,$$

где T, V и S – уже не зависящие от ε сомножители соответствующих матриц, матричные элементы которых оказываются целыми числами, а сами матрицы сильно разреженными. После приведения уравнение Шредингера записывается как

$$V\psi = -\varepsilon(T + S)\psi.$$

Существенное достоинство описанного введения вариационного параметра ε в экспоненту в волновой функции в том, что в таком виде вариационный принцип уже не нацелен на описание преимущественно основного состояния, но эффективно описывает состояния, лежащие в высокоэнергетической части непрерывного спектра, и сохраняет линейный вид приведенного уравнения Шредингера. Так как базисные функции φ_{ijk} задаются тройкой целочисленных индексов, то удобно объединить их в группы, каждая из которых содержит функции одного суммарного порядка $n = i + j + k$, а для реализации метода стабилизации удобно наращивать на единицу n, тем самым увеличивая базис сразу на несколько функций. Тогда оказывается, что размер базиса для последовательных значений $n = 0, 1, 2, \ldots$ как для синглетного, так и для триплетного случая равен $(3(-1)^n + 45 + 68n + 30n^2 + 4n^3)/48$.

Трехэлектронные системы (He^-, Li). В случае трехэлектронного атома волновая функция любого состояния может быть задана как функция шести расстояний r_1, r_2, r_3, r_{23}, r_{31}, r_{12} и трех углов Эйлера. При нулевом орбитальном моменте системы угловая зависимость в волновой функции исчезает, так что она оказывается завясящей только от длин r_i, r_{ij}. Для задачи четырех тел не существует аналога периметрических координат, так что первоначальный базис выбирается непосредственно как произведение обезразмеренных исходных координат на экспоненту

$$|ijklmn\rangle = (\varepsilon r_1)^i(\varepsilon r_2)^j(\varepsilon r_3)^k(\varepsilon r_{23})^l(\varepsilon r_{31})^m(\varepsilon r_{12})^n \times$$
$$\times \exp[-\varepsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2],$$

где связь параметра ε с энергией определяется из асимптотики действия оператора кинетической энергии на базисную функцию: $E = -3\varepsilon^2/8$. В первоначальном базисе матричные элементы оператора энергии и интегралы перекрывания выражаются через девятимерные интегралы $J(i, j, k, l, m, n)$:

$$J(i,j,k,l,m,n) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 (\varepsilon r_1)^i (\varepsilon r_2)^j (\varepsilon r_3)^k \times$$

$$\times (\varepsilon r_{23})^l (\varepsilon r_{31})^m (\varepsilon r_{12})^n \exp(-\varepsilon(r_1 + r_2 + r_3)) =$$

$$= \varepsilon^{-9} \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 x_1^i x_2^j x_3^k x_{23}^l x_{31}^m x_{12}^n \exp(-x_1 - x_2 - x_3),$$

$$\mathbf{x}_i = \varepsilon \mathbf{r}_i.$$

Эти интегралы могут быть вычислены разложением в ряд [30] или при помощи вычисляемого аналитически [31] первообразного интеграла

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \times$$

$$\times \frac{\exp(-a_1 r_1 - a_2 r_2 - a_3 r_3 - a_{23} r_{23} - a_{31} r_{31} - a_{12} r_{12})}{r_1 r_2 r_3 r_{23} r_{31} r_{12}}.$$

Поскольку построение матриц удобно производить с независящей от спина координатной частью базисной функции, она должна быть соответствующим образом симметризована. Можно показать [32], что полной волновой функции дублетного состояния ($S^2 = 3/4$, $S_z = +1/2$) соответствует координатная часть $F(1, 2, 3)$, обладающая следующими свойствами относительно перестановок координат трех электронов:

$$F(1, 2, 3) = -F(2, 1, 3)$$

$$F(1, 2, 3) + F(3, 1, 2) + F(2, 3, 1) = 0,$$

а полная волновая функция имеет вид:

$$\Psi(1, 2, 3) = F(1, 2, 3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) +$$

$$+ F(3, 1, 2)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + F(1, 2, 3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3).$$

Для квартетного состояния полная волновая функция может быть представлена в виде произведения:

$$\Psi(1, 2, 3) = F(1, 2, 3)\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3),$$

где координатная часть $F(1, 2, 3)$ антисимметрична относительно перестановок любых двух частиц. Таким образом, правильные по симметрии функции выражаются через первоначальный базис для дублетного состояния:

$$\varphi_{ijklmn} = |ijklmn\rangle + |ikjlnm\rangle - |jikmln\rangle - |kijnlm\rangle,$$

$$\chi_{ijklmn} = |jkimnl\rangle + |ikjlnm\rangle - |kjinml\rangle - |kijnlm\rangle,$$

$$\psi_{ijlm} = |ijilml\rangle - |jiimll\rangle.$$

Для того, чтобы первые две группы функций не имели общих элементов, пары индексов необходимо каким-либо образом упорядочить: занумеровать и следить, чтобы номера пар удовлетворяли соотношениям: $nom(i, l) < nom(j, m) < nom(k, n)$, а в третьей группе потребовать $nom(i, l) \neq nom(j, m)$. Как и в двухэлектронном случае, уместно распределить базис на подмножества, каждое из которых состоит из функций с равным суммарным порядком показателей степени $N = i + j + k + l + m + n$ и добавлять на каждом следующем шаге метода стабилизации в базис для построения матриц все функции с данным N. Но в таком неограниченном варианте размерность задачи растет слишком быстро (для первых 20 значений N порядок матриц оказывается 2, 9, 27, 69, 153, 306, 570, 999, 1665, 2666, 4122, 6183, 9039, 12915, 18081, 24864, 33642, 44856, 59024, 76734). Поэтому среди базисных функций необходимо произвести селекцию. Уместным представляется ограничить суммарную степень по менее важным корелляционным двухиндексным переменным r_{ij} единицей:

$$l + m + n \leq 1,$$

а "степень локализации" по переменным, определяемая как

$$q = (i^2 + j^2 + k^2 + l^2 + m^2 + n^2)/(i + j + k + l + m + n)^2,$$

$$(0 < q \leq 1),$$

ограничить числом, близким к единице. Было найдено, что как правило больший вклад в энергию дают функции, сильно локализованные на одной или нескольких переменных, типа

$$(\varepsilon r_1)^6 \exp[-\varepsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2]$$

или $(\varepsilon r_1)^5 (\varepsilon r_{12}) \exp[-\varepsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2]$,

тогда как функции типа

$$(\varepsilon r_1)(\varepsilon r_2)(\varepsilon r_3)(\varepsilon r_{23})(\varepsilon r_{31})(\varepsilon r_{12}) \exp[-\varepsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2]$$

дают малый вклад.

По соображениям вычислительного удобства после построения матриц в базисе функций $\{\varphi, \chi, \psi\}$ эти матрицы перестраиваются в новом базисе $\{\varphi', \chi', \psi'\}$, в котором производится замена базисных векторов по следующему правилу:

$$(\varepsilon r_1)^i (\varepsilon r_2)^j (\varepsilon r_3)^k (\varepsilon r_{23})^l (\varepsilon r_{31})^m (\varepsilon r_{12})^n \times$$

$$\times \exp[-\varepsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow L_i(\varepsilon r_1) L_j(\varepsilon r_2) L_k(\varepsilon r_3) L_l(\varepsilon r_{23}) L_m(\varepsilon r_{31}) L_n(\varepsilon r_{12}) \times$$

$$\times \exp[-\varepsilon(r_1 + r_2 + r_3)/2].$$

Благодаря такому осциллирующему базису разброс в величинах матричных элементов не достигает огромных размеров, и диагонализация больших матриц возможна с хорошей точностью. После выполнения этих операций матричное уравнение Шредингера имеет вид

$$V\Psi = -\varepsilon(T + 3/8S)\Psi.$$

Интерпретация энергии и ширины резонанса. На графике зависимости решений секулярного уравнения (энергий) от n в области резонанса можно увидеть значения энергий $E_i^{(n)}$ с разными n и i, которые лежат в узкой области энергий

$$E(1) < E_i^{(n)} < E(2) \qquad (1)$$

при $n_1 < n < n_2$ и $i_1 < i < i_2$. Точки, попавшие в область (1), принадлежат разным линиям $E_i^{(n)}$ с разными i, и поэтому с ростом n значения энергий в

Таблица 2. Энергии (E) и ширины некоторых резонансов (эВ), полученные методом стабилизации

Система	E	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
H^- (^1S)					
$1s^2$	9.5569	0.035	0.025	0.0475 [5] 0.0544 [6]	0.043 [7]
He (^1S)					
$2p2p$	62.09	0.0079	0.0055	0.00601 [12]	
$2s3s$	62.96	0.045	0.033	0.0371 [12]	
He^- (^2S)					
$1s2s^2$	19.14	0.009	0.007	0.014 [16]	0.008 [19]

Обозначения: Δ_1 и Δ_2 – ширина резонанса по Гауссу и Лоренцу; Δ_3 и Δ_4 – результаты расчетов и экспериментальные данные других авторов соответственно.

этой области меняются немонотонным образом. Эти точки обозначают область *резонанса*. Среднее значение энергий $E_i^{(n)}$ из области резонанса определяет энергию резонанса. Эти энергии приведены в табл. 1. Разброс $E_i^{(n)}$ около среднего значения определяется шириной резонанса, так как точки попадают в область энергий резонанса, характеризуемую энергией и шириной, случайным образом из-за случайного выбора базисных функций в разложении вариационной волновой функции. При другом выборе базиса мы получили бы другие точки на рисунке, но все они легли бы в ту же область резонанса и дали бы ту же энергию и ширину резонанса. В табл. 1 приведены энергии, полученные в базисе без учета функций с координатами r_{ij}, т.е. без учета корреляций в расположении электронов, а также энергии, полученные с учетом электронных корреляций или базисных функций, содержащих множители r_{ij}. Видно, что включение или не включение функций с множителями r_{ij} влияет не только на величину энергии резонанса, но и на возможность определить его существование: некоторые резонансы без учета корреляционных координат просто не видны.

Мы аппроксимировали плотность распределения полученных нами значений $E_i^{(n)}$ в области резонанса гауссовой или лоренцовой формой, и в соответствии с этим определили значения соответствующих ширин по Гауссу или Лоренцу. Найденные таким образом значения ширин приведены в табл. 2, где они сопоставлены с вычисленными и экспериментальными значениями. Для самых разных резонансов в разных системах обнаружено очень хорошее согласие наших результатов как для энергий резонансов, так и для их ширин, с данными, полученными экспериментально или вычисленными разными методами другими авторами. Попутно были вычислены энергии стабильных S-термов рассмотренных систем. Сопоставление результатов расчета для энергий термов с экспериментом и расчетами других авторов (см. табл. 1) также показало эффективность нашей методики, построенной на основе метода стабилизации.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33118).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pekeris C.L.* // Phys. Rev. 1962. V. 126. № 4. P. 1470.
2. *Хвостенко В.И., Дукельский В.М.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 37. С. 651.
3. *Weisner J.D., Armstrong B.H.* // Proc. Phys. Soc. 1964. V. 83. Pt. 1. № 531. P. 31.
4. *O'Malley T.F., Geltman S.* // Phys. Rev. 1964. V. 137. P. A1344.
5. *Burke P.G., Taylor A.J.* // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. P. 549.
6. *Seiler G.J., Oberoi R.S., Callaway J.* // Phys. Lett. 1970. V. 31A. P. 547.
7. *McGowan J.W.* // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 165.
8. *Sanche L., Burrow P.D.* // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 1639.
9. *Edwards A.K., Risley J.S., Geballe R.* // Phys. Rev. A. 1971. V. 3. P. 583.
10. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html
11. *Erkoc S., Uzer T., Oksuz I.* // Phys. Rev. A. 1977. V. 15. № 4. P. 1805.
12. *Chang T.N.* // Ibid. 1993. V. 47. № 1. P. 705.
13. *Hicks P.J., Comer J.* // J. Phys. B. 1975. V. 8. P. 1866.
14. *Bruch R., Paul G., Andra J., Lipsky L.* // Phys. Rev. A. 1975. V. 12. № 5. P. 1808.
15. *Vo Ky L., Faucher P., Zhou H.L. et al.* // Ibid. 1998. V. 58. № 5. P. 3688.
16. *Temkin A., Bhatia A.K., Bardsley J.N.* // Ibid. 1971. V. 5. № 4. P. 1663.
17. *Schultz G.J.* // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. P. 104.
18. *McIlrath T.J., Lucatorto T.B.* // Ibid. 1977. V. 38. № 24. P. 1390.
19. *Gibson J.R., Dolder K.T.* // J. Phys. B. 1969. V. 2. P. 1180.

20. *Hazi A.U., Taylor H.S.* // Phys. Rev. A. 1970.V. 1. № 4. P.1109.
21. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 338.
22. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 940.
23. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1458.
24. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Там же. 2004. Т. 78. № 4. С. 744.
25. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Там же. 2005. Т. 79. № 1. С. 92.
26. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 2. С. 56.
27. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2022.
28. *Месси Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. Гл. 4.
29. *Pekeris C. L.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 5. P. 1649.
30. *Larsson S.* // Ibid. 1968. V. 169. № 1. P. 49
31. *From D., Hill R.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. № 3. P. 1013
32. *White R., Stillinger H.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 11. P. 5812.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 265–271

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЖИДКИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

© 2007 г. М. Р. Киселев, И. И. Бардышев

Российская академия наук,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
E-mail: bardyshev@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 21.01.2006 г.

Исследованы возможность существования и поведение молекулярных агрегатов в низкомолекулярных эпоксидных смолах. Глобулярная морфология установлена для всех жидких смол с использованием трансмиссионной электронной спектроскопии и ламелярная – для закристаллизовавшейся ЭД24 с привлечением дополнительно атомно-силового микроскопа. Изучено термическое поведение олигоэпоксидов в диапазоне от –100°С до 100°С. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружены в жидких смолах переходы: T_g и T_{ll}, а также расположенный между ними пик плавления T_m для твердой смолы ЭД24. Наличие перехода T_{ll} подтверждено методом аннигиляции позитронов. Установлено, что морфологическая картина термически нестабильна и полностью вырождается при T_{ll}. Показаны существенные изменения морфологии и теплофизических параметров смол после их виброобработки и наличие "преемственной" (генетической) связи между морфологией олигомеров и их сетчатых полимеров.

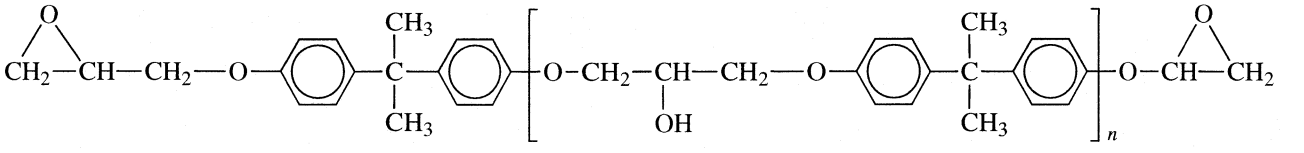
Имеются два подхода к интерпретации макроскопических свойств термосетчатых полимеров (ТС), получаемых отверждением олигомеров: их рассматривают либо как однородные трехмерные сетки, либо как гетерогенные системы. Олигомеры по сравнению с полимерными материалами позволяют упростить многие технологические и прикладные задачи, поэтому класс этих соединений занял прочное место в полимерном материаловедении. Однако если химия этих соединений изучена глубоко и всесторонне, то физическая химия, особенно их жидкого состояния, изучена недостаточно.

В настоящее время утверждается представление о жидких олигомерных системах как об ассоциатных структурах [1]. Такой вывод может быть сделан и в отношении эпоксидных смол на основании изучения их методами электронной микроскопии (ЭМ) [2, 3], ИК-спектроскопии, релеевского светорассеяния и брюллюэновской спектроскопии [4], вискозиметрии и диэлектрических измерений [5].

Цель данного исследования – уточнить и дополнить уже имеющиеся сведения о структуре эпоксидных олигомеров, выяснить влияние химического состава, молекулярной массы (M), температурного и виброакустического воздействия и предыстории образцов на их некоторые свойства и морфологию. Актуальность данного исследования обусловлена возможным существованием "преемственных" связей между структурой и свойствами исходной (неотвержденной) и конечной (отвержденной) системами, что позволит целенаправленно варьировать динамику процесса полимеризации и получать материал с заданными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные эпоксидиановые олигомеры (ЭД16, ЭД20, ЭД22, ЭД24) и TGEG (триглицидилэфиргликоль-Epon 812). Эпоксидиановые смолы (ЭД) указанных марок общей химической формулы

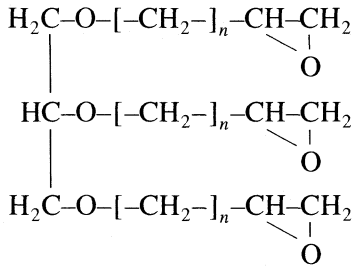


отличались друг от друга молекулярными массами (M_n, M_w), эпоксидным числом (ЭЧ), содержанием первого гомолога – диглицидилового эфира дифенилолпропана (I), (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики исходных олигомеров [6]

Олигомер	ЭЧ, %	M_n	M_w	c_I, мол. %
I	25.3	340	340	100
ЭД24	22.9	349	356	96.1
ЭД22	22.2	368	391	91.3
ЭД20	20.0	376	400	86.9
ЭД16	13.1	551	686	51.2

Смола Epon 812 в отличие от ЭД-смол не содержит бензольных колец. Ее химическая формула:



Теплофизические измерения выполняли на приборе Mettler Toledo 821e в атмосфере He при скорости сканирования 10 K/мин в диапазоне температур от –100 до 100°C. Погрешность измерений составляла по температуре 0.5 K, по компенсационной мощности не более 1 мкВт.

Для исследования микроструктуры эпоксидных олигомеров использовали метод аннигиляции позитронов (АП). Позитронная аннигиляционная спектроскопия (PASCA) проявляет исключительную чувствительность к присутствию в структуре материала пустот наноразмерного диапазона. В жидкостях, аморфных твердых телах и полимерах микропустоты молекулярного размера (нанопоры) являются эффективными ловушками диффундирующих в объеме материла атомов позитрония (Ps). Это позволяет количественно определить размер (R_v) и концентрацию (N_v) нанопор, совокупность которых составляет так называемый свободный объем полимера V_f [7].

В данной работе использовали метод измерения формы кривых угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов (УК) в модификации 1D-геометрии. Использовали установку с параллельно-щелевой геометрией, имеющую угловое разрешение ~0.8 мрад. В качестве источника позитронов использовали изотоп Na-22 активностью 10 мКи.

При захвате атомов Ps в нанопоры на кривых УК в области малых углов разлета (менее 5 мрад) появляется так называемая "узкая" компонента C_n, ширина которой зависит от размера ловушек R_v, а ее интенсивность I_n тем больше, чем выше концентрация ловушек N_v [7]. Увеличение как R_v, так и N_v приводит к уменьшению полуширины экспериментальной кривой УК или к увеличению счета в пике кривой. Таким образом, для изучения температурных зависимостей свободного объема нет необходимости измерять полную форму кривой УК, что требует большого времени (~10 ч при данных параметрах установки), а достаточно измерять счет в пике кривой при нулевом угле разлета (~5 мин на одно измерение).

Для изучения морфологии эпоксидов использовали метод криофрактографии: каплю смолы замораживали в жидком пропане, переохлажденном жидким азотом до –180°C. Скол проводили при достижении вакуума 3×10^{-6} мм рт.ст. На сколотые поверхности образца напыляли платиноуглеродную (Pt–C) смесь, затем – чистый углерод в течение нескольких секунд. Реплики переносили на поверхность смеси ацетон–вода в отношении 4 : 1 и выдерживали в течение 1.5 ч. После многократной промывки в смесях и в свежих порциях дистиллированной воды реплики переносили на опорные сеточки. Препараты просматривали на трансмиссионном электронном микроскопе (ЭМ) марки JEM-100 при ускоряющем напряжении 80 кВ.

Влияние температурного поля на морфологию изучали на смолах ЭД20 и ЭД24. Смолы нагревали до заданной температуры, дальнейшее препарирование проводили по описанной выше методике.

Виброобработку осуществляли на диспергаторе УЗДН-1 при подводимой мощности 400 Вт на частоте 22 кГц при температуре, близкой к комнатной, в течение 5.10,15.20 и 30 мин. Виброакустическое воздействие на морфологию и температуру стеклования (T_g) изучали на смоле ЭД16. Морфологические и калориметрические исследования выполняли через 0.5–1 ч после снятия силового поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общепринято считать ЭД-олигомеры аморфными системами. Однако вследствие наличия в их составе первого гомолога I с $n = 0$, являющегося в чистом виде кристаллическим соединением с температурой плавления, равной 45°C, они должны обладать способностью к кристаллизации. Действительно, как было установлено в [6], смола ЭД24 через 3–4 месяца хранения при 20–25°C мутнеет, а впоследствии на дифракционной кривой рассеяния обнаруживаются узкие максимумы, соответствующие кристаллическому I. С учетом этих результатов в работе использовали смолы после их длительного хранения в комнатных условиях (не менее 6 месяцев). Отметим, что все смолы перед измерениями представляли собой вязкие жидкости за исключением ЭД24, которая за период хранения из жидкого перешла в твердоподобное состояние. Вследствие этого факта смо-

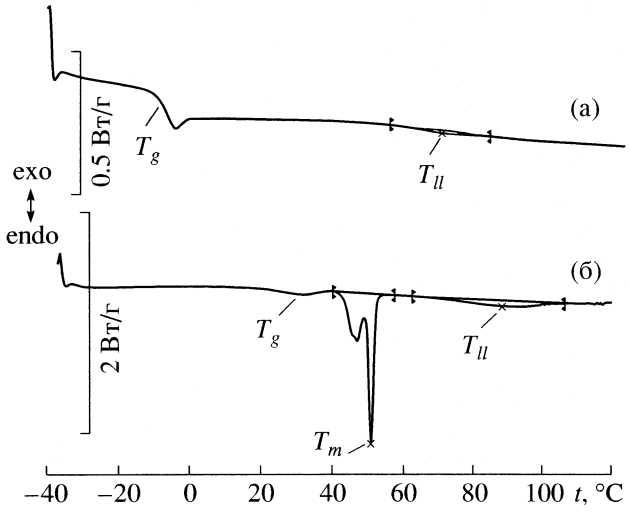


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания эпоксидиановых олигомеров: а – жидкого ЭД22, б – твердого ЭД24.

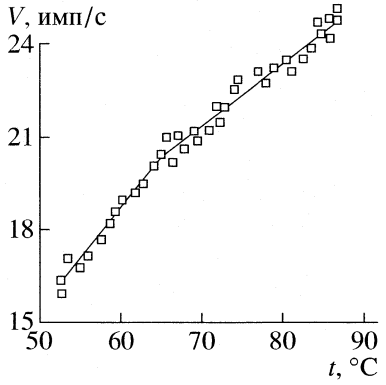


Рис. 2. Температурная зависимость скорости счета v в пике кривой УК для эпоксидной смолы ЭД20.

лу изучали в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком. Перевод твердоподобной смолы в жидкость осуществляли подогревом ее до 90°C с последующим охлаждением. Для изучения морфологии твердой смолы дополнительно к трансмиссионному ЭМ привлекался атомно-силовой микроскоп (AFM). {NanoScope II, Santa Barbara, USA}.

На рис. 1 представлены термограммы смол ЭД22 и ЭД24. На калориметрической кривой ЭД22 видны два перехода: первый – в виде четкого изгиба и второй – при более высокой температуре в виде размытого эндопика с шириной интервала 20–25°C. Подобный вид кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) был отмечен для всех жидких ЭД-смол, при этом положение изгиба определяет T_g на температурной шкале, а наличие эндопика в области температур выше T_g мы трактуем как переход в системе от структурированной жидкости к истинно жидкому состоянию и обозначаем его температуру как T_{ll} по аналогии с работой [8].

Термограмма твердой ЭД24 имеет три перехода: T_g, T_m – плавление кристаллической фазы и T_{ll}. Расчеты энтальпий тепловых эффектов (ΔH), скачка теплоемкости (ΔC_p) и определение положения T_g, T_m, T_{ll} на температурной шкале осуществляли компьютерным способом. Результаты обработки термограмм сведены в табл. 2, из которой следует вывод о влиянии химического состава и характеристик олигомеров (табл. 1) на их основные теплофизические параметры.

Важно отметить, что температуры T_{ll} всех ЭД-смол находятся в более высокой температурной области, чем значение T_m, обнаруженное в единственном олигомере ЭД24. Интересен и тот факт, что значения T_{ll}/T_g для ЭД-олигомеров хорошо совпадают не только между собой, но и с отношениями для олигомеров полистирола, а для ЭД24 практически соблюдается правило двух третей: $T_g = (2/3)T_m$ – эмпирическое правило Кауцмана [8].

Свободный объем имеет прямое отношение к структуре материала и его реологическому поведению. На рис. 2 приведена температурная зависимость скорости счета (v) в пике кривой УК для эпоксидной смолы ЭД20. Скорость нагрева образца составляла 0.15 К/мин. Во всем диапазоне температур с ростом температуры наблюдается увеличение v, что, естественно, связано с возрастанием свободного объема олигомера. Однако при ~65°C происходит изменение характера зависимости, что выражается в перегибе линии, аппроксимирующей температурную зависимость.

Для выяснения природы наблюдаемых изменений температурной зависимости v были измерены полные кривые УК для ЭД20 при трех температурах: ниже и выше точки перегиба (20, 53 и 84°C). В табл. 3 приведены характеристики экспериментальных кривых УК для исследованных образцов и рассчитанные на основе модели захвата позитронов [7, 9] величины среднего радиуса R_v нанопор – ловушек атомов Ps, их концентрация N_v и суммарный свободный объем олигомера V_f.

Таблица 2. Теплофизические параметры исследуемых образцов

Олигомер	t_g, °C	ΔC_p, Дж/(г К)	t_{ll}, °C	ΔH_{ll}, Дж/г	T_{ll}/T_g
ЭД24	29.5	0.5185	87.9	7.5	1.19
ЭД22	−12.8	0.5635	55.0	0.41	1.26
ЭД20	−9.1	0.5607	57.8	6.35	1.25
ЭД16	6.5	0.4651	68.7	1.72	1.22
Epon 812	−72	0.2989	–	–	–

Примечание. Для ЭД24 значение $t_m = 50.3$°C, $\Delta H_m = 26.5$ Дж/г.

Таблица 3. Аннигиляционные характеристики и параметры свободного объема в ЭД20

t, °C	$\theta \pm 0.1$, мрад	$S \pm 0.01$	$I_n \pm 0.1$, %	θ', мрад	$R_v \pm 0.1 \times 10^8$, см	$N_v \pm 0.1 \times 10^{20}$, см$^{-3}$	V_f
20	8.4	0.47	5.3	4.0	2.6	7.6	0.054
53	7.9	0.22	6.3	2.9	4.4	5.5	0.196
84	7.6	0.23	7.4	2.9	4.4	6.9	0.248

Обозначения: θ – полная ширина на половине высоты (полуширина) кривой угловой корреляции аннигиляционного излучения, S – отношение счета в пике к площади этой кривой, I_n – интенсивность узкой компоненты, θ' – полуширина узкой компоненты, R_v – средний радиус нанопор, N_v – концентрация нанопор, V_f – величина свободного объема.

Из табл. 3 видно, что свободный объем исследуемой системы, как и следовало ожидать, увеличивается с температурой. Выше обнаруженной точки перегиба с увеличением температуры от 53 до 84°C радиус нанопор в системе не меняется, а рост свободного объема происходит за счет увеличения концентрации нанопор. Такое поведение соответствует представлениям о температурном расширении классической френкелевской жидкости [10] и свидетельствует об однородности структуры ЭД20 в указанной области температур. Более сложный характер изменения свободного объема наблюдается при температуре ниже точки перегиба (см. табл. 3). В этой области с ростом температуры происходит заметное увеличение среднего радиуса нанопор – ловушек Ps – при одновременном уменьшении их концентрации. Отметим, что суммарный свободный объем в системе все равно увеличивается.

Обнаруженное явление можно объяснить, если считать, что в системе присутствуют, по крайней мере, два типа нанопор различного размера. С увеличением температуры происходит уменьшение концентрации нанопор, имеющих меньший размер, на фоне продолжающегося роста концентрации более объемных нанопор. Наличие малых нанопор, отличающихся по размеру от характерных нанопор в жидком гомогенном олигомере (выше 65°C) явным образом указывает на существование в исследуемом олигомере структур (молекулярных агрегатов), содержащих характерные для них нанопоры маленького размера. С ростом температуры объемная доля этих агрегатов уменьшается, и выше 65°C они полностью исчезают. Поскольку элементарный свободный объем в агрегатах много меньше, чем в жидком олигомере, очевидно, плотность таких структурных образований выше.

Ранее [11] с использованием метода криофрактографии на поверхности скола неотвержденной смолы ЭД20 были обнаружены глобулярные частицы, распределенные равномерно и неупорядоченно. Средний диаметр, рассчитанный для 300 частиц, составил 26.8 нм. Аналогичная морфологическая картина поверхности сколов была установлена и в данной работе для всех жидких эпоксидов, в том числе и смолы Ероп-812 (рис. 3а). Некоторое различие было подмечено в четкости выявления границ и размеров глобулярных образований. Дискретность и размер структурных элементов, вероятно, зависят от содержания групп и атомов, способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям. Для эпоксидных смол это, прежде всего, группы ОН и эпоксидные группы соседних молекул, способные устанавливать между собой водородные связи. В смоле Ероп 812 группы ОН отсутствуют, в связи с чем в ней глобулы, как морфологические единицы, менее дискретны и более склонны к слиянию друг с другом по сравнению с ЭД-смолами.

На примере двух эпоксидных смол диглицидилэфирбисфенола (DGEBA), химически подобных отечественным эпоксидиановым смолам, было показано [4], что размер молекулярных агрегатов определяется отношением эпоксидных и гидроксильных групп: чем меньше соотношение этих групп, тем больше размер формируемых частиц и, наоборот, чем оно выше, тем меньше размер агрегатов. Отношение указанных групп среди характеристик олигомеров, исследуемых в данной работе, к сожалению, отсутствует (см. табл. 1). Но так как содержание ОН-групп определяется молекулярной массой или числом n, что следует из химической формулы ЭД-смол, можно утверждать, что наибольшее отношение между числом эпокси- и ОН-групп имеет смола ЭД24, а наименьшее – ЭД16. Установленные среднестатистические размеры глобулярных частиц для этих смол соответственно составили 25 и 40 нм (рис. 3а, 3д), что подтверждает сделанное нами ранее предположение и согласуется с результатами [4].

При нагревании смолы характер исходной глобулярной морфологии сохраняется до определенной температуры. Как оказалось, в процессе нагрева одновременно с изменением размера элементов структуры уменьшается плотность их распределения, и возрастает разброс по размерам (рис. 3б). Дальнейшее повышение температуры вырождает глобулярную морфологию, происходит явное разрушение структуры супрамолекулярного уровня, и на поверхности скола обнаруживаются гладкие "бесструктурные" участки (рис. 3в). Система, имевшая "структурную" фазу в области от T_g до T_{II}, теряет ее при нагреве свыше T_{II}.

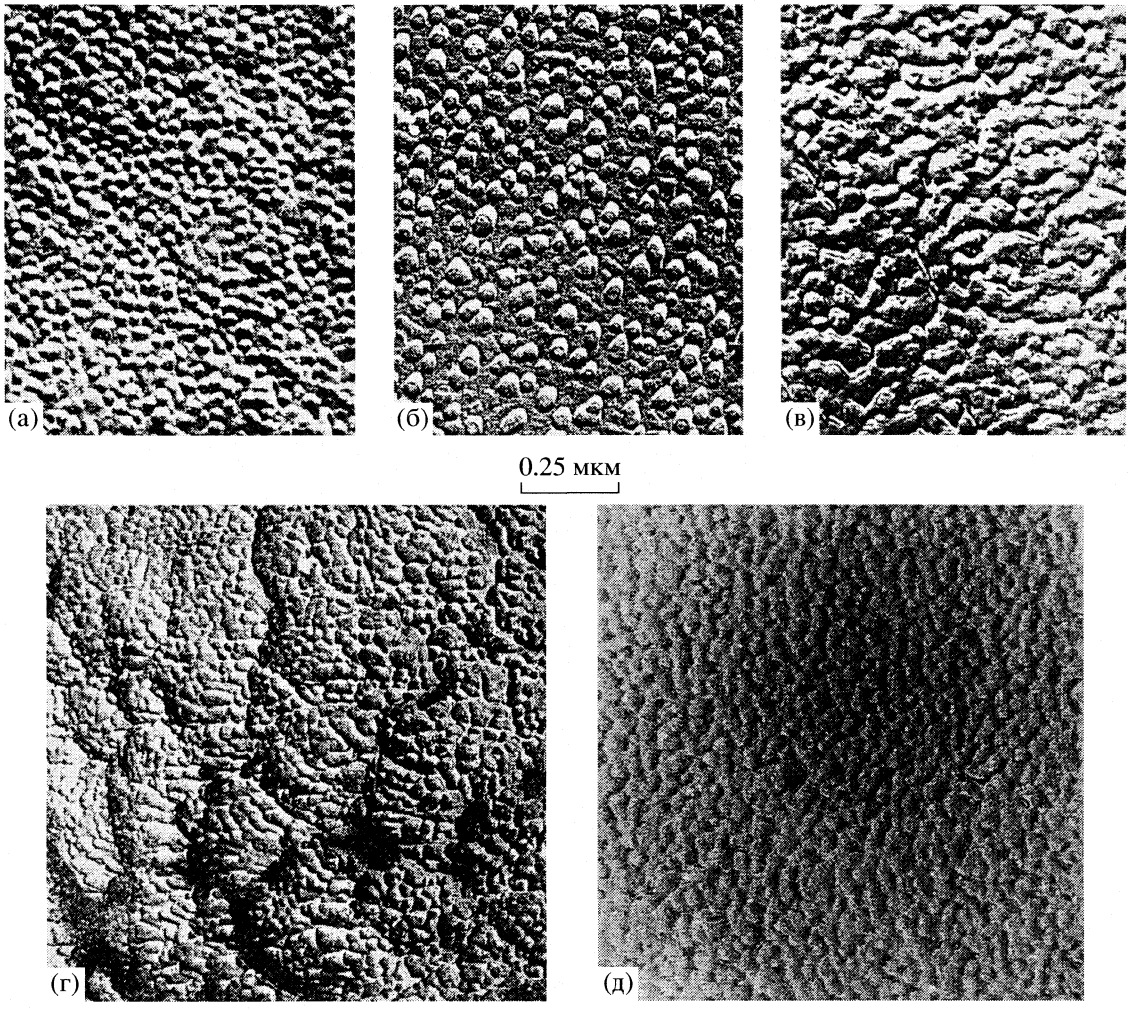


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности сколов эпоксидиановых олигомеров: а – жидкого ЭД24, б и в – ЭД20, нагретого до 50 и до ≅100°С соответственно, г и д – ЭД16 после виброобработки в течение 10 и 30 мин.

Изучение влияния виброакустического воздействия на исходную морфологию показало,что по мере увеличения времени обработки растет агрегация частиц, теряется четкость границ между ними, и увеличивается плотность их упаковки. Описанная картина наблюдается в пределах определенного времени воздействия (в данной работе до 10 мин, рис. 3г). Превышение этого времени сопровождается разрушением созданной структуры, и происходит как бы возврат к исходной структуре (рис. 3д). Наряду с морфологическими изменениями, обусловленными виброакустическим воздействием, наблюдался небольшой рост T_g в пределах 2–4 K, значительные изменения были установлены в величине скачка теплоемкости, причем зависимость ΔC_p от времени обработки носила экстремальный характер, так же как и динамическая вязкость [5] (табл. 4).

Величина ΔC_p характеризует прирост с температурой подвижной фракции в системе, и, следовательно, виброобработка олигомеров сопровождается изменением их энергетического состояния, обусловленного увеличением межмолекулярных связей, например, водородных, что было доказано экспериментом [5].

На рис. 4 представлены микрофотографии затвердевшей смолы ЭД24, полученные на трансмиссионном ЭМ и AFM. Они показывают характерный для многих аморфнокристаллических полимеров пластинчатый (ламеллярный) вид морфологии с

Таблица 4. Влияние времени (τ) виброобработки на t_g и ΔC_p (Дж/г К) смолы ЭД16

τ, мин	t_g, °С	ΔC_p
0	6.5	0.4686
5	8.0	0.5267
10	10.0	0.7796
20	8.5	0.6587
30	7.0	0.4728

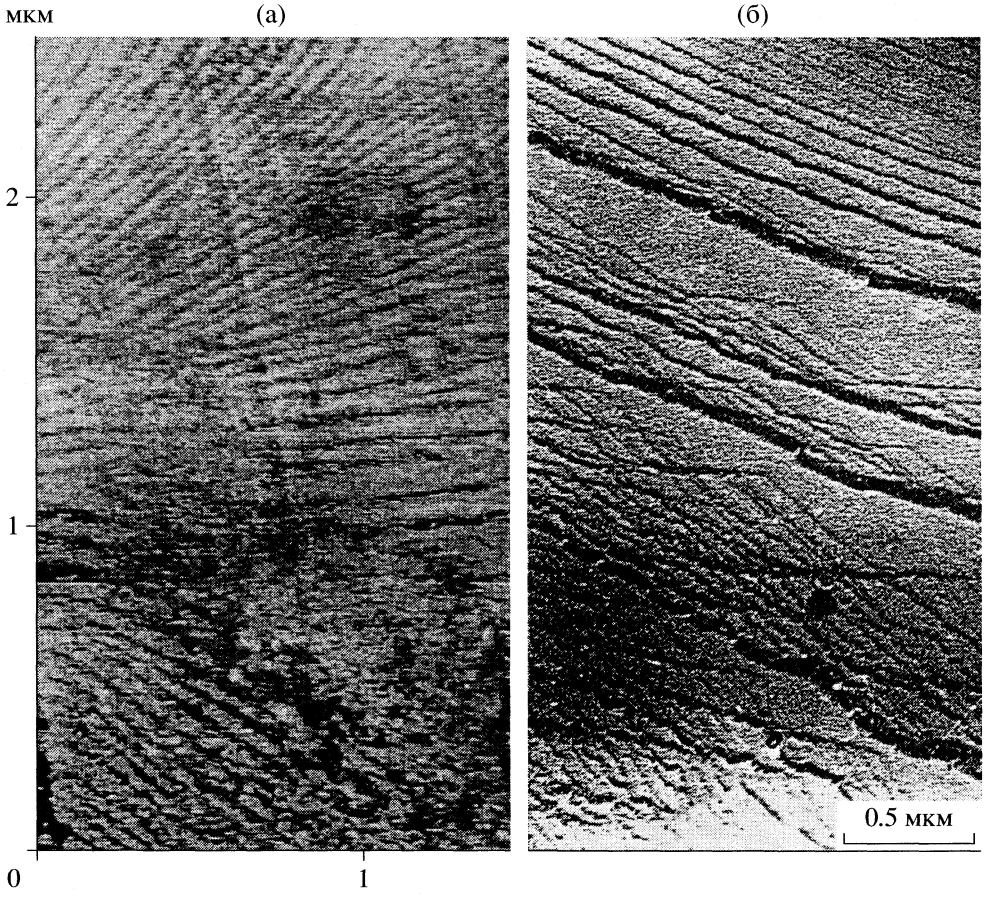


Рис. 4. Топография свободной поверхности (а) и электронная микрофотография поверхности скола (б) закристаллизовавшегося олигомера ЭД24.

толщиной ламелей 12–15 нм. Наличие кристаллической фазы в твердой смоле подтверждает и пик плавления на кривой ДСК рис. 1. Сравнение данных рис. 4 и 3а наглядно демонстрирует различие в характере структуры смолы ЭД24 в зависимости от ее предыстории, определяющей агрегатное состояние: пластинчатой – для твердого и глобулярной – для жидкого олигомеров.

Привлечение различных методов исследования, как нам представляется, позволило дополнить и прояснить имеющиеся в литературе представления о структуре жидких эпоксидных олигомеров. Обнаружение перехода в ЭД-смолах при температурах выше T_g и T_m методами ДСК и АП несомненно доказывает, что жидкие ЭД-смолы можно рассматривать как системы, характеризующиеся образованием ассоциатов. При нагреве свыше T_{ll} поведение ЭД-олигомеров соответствует поведению неструктурированных простых жидкостей. Действительно, для простых жидкостей повышение температуры сопровождается ростом термических флуктуаций [10]. Как следует из анализа результатов АП, в температурной области свыше T_{ll} концентрация дырок – "ловушек" Ps – растет, а их размер остается постоянным, что характерно для поведения простых френкелевских жидкостей.

Глобулярная морфология, установленная в данной работе для эпоксидных смол, вероятно, характерна для представителей олигомеров, находящихся в жидком агрегатном состоянии. Такой вывод подкрепляется как более ранними нашими результатами изучения структуры эфиров олигоэтиленгликолей различной молекулярной массы [12], так и стремлением системы к выигрышу энергии Гиббса за счет приобретения минимальной поверхности.

В связи с установлением негомогенного характера структуры в виде глобулярных образований в жидких эпоксидных смолах важными являются данные о структуре сшитых эпоксидных полимеров [13–15], которые свидетельствуют, что в отвержденных эпоксидных смолах, независимо от химического состава, основной морфологической единицей их структуры является глобула (nodule) [15]. Сопоставление наших результатов с данными [13–15] позволяет утверждать о существова-

нии генетической связи между морфологией олигомеров и сетчатых полимеров на их основе.

Гетерогенность структуры реакционноспособных олигомеров и ее определенная устойчивость к температуре служат основными предпосылками для формирования в процессе отверждения дефектной пространственной сетки. Химические связи, с большей вероятностью вначале образующиеся в пределах ассоциатов, с одной стороны, фиксируют наличие самих ассоциатов, а с другой – дают начало процессу формирования пространственной сетки с различной плотностью сшивки. Указанным фактом, вероятно, и объясняется сравнительно низкая техническая прочность на разрыв большинства сшитых полимеров, получаемых из олигомерных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Берлин А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20. А. № 3. С. 983.
2. *Лоскутов А.И., Загребенникова М.П., Арсеньева П.А.* // Там же. 1974. Т. 16. Б. № 5. С. 334.
3. *Зубов П.И., Киселев М.Р* // X Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. Ташкент, 1976. С. 76.
4. *Stevens G.C., Champion J.V., Liddel P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 2. P. 327.
5. *Хозин В.Г.* // Композиц. полимер. материалы. 1991. Вып. 50. С. 49.
6. *Маркевич М.А.* // Структурно-кинетические аспекты процессов образования эпоксидных олигомеров и трехмерных полимеров на их основе: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ, 1985. С. 406.
7. *Jean Y.C.* // Microchemical J. 1990. V. 42. P. 72.
8. *Boyer R.F.* // J. Polym. Eng. and Sci. 1979. V. 19. № 10. P. 732.
9. *Бартенев Г.М., Кобляков А.И., Бардышев И.И., Бартенева А.Г.* // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29. Б. № 5. С. 347.
10. *Френкель Я.И.* // Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Наука, 1975. С. 426.
11. *Чуваев В.Ф., Киселев М.Р., Бараш А.В., Непомнящая Л.А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 2. С. 426.
12. *Матвеева Н.Г., Киселев М.Р., Берлин А.А., Зубов П.И.* // Там же. 1976. Т. 231. № 2. С. 385.
13. *Старцев В.М., Чалых А.Е., Ненахов С.А., Санжаровский А.Т.* // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 17. Б. № 4. С. 836.
14. *Mijovic J.S., Tsay L.* // Polymer. 1981. V. 22. P. 902.
15. *Takahama T., Geil P.H.* // Makromol. Chem., Rapid Common. 1982. V. 3. P. 389.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 272–281

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.142.4/544.15/544.18/539.193/539.196

ДИНАМИКА СТРУКТУРНОЙ РЕОРГАНИЗАЦИИ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ ПОСЛЕ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

© 2007 г. Ю. В. Новаковская

Московский государственный университет, Химический факультет
E-mail: juliet@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

Квантово-динамические расчеты кластерных катионов воды $(H_2O)_n^+$ размером до шести молекул, имеющих исходную конфигурацию устойчивого изомера нейтрального ассоциата, совмещены со стационарными расчетами тех же катионов с целью неэмпирического изучения релаксации кластеров воды, инициируемой поглощением энергии в диапазоне 11.0–12.0 эВ. Решение электронной задачи и расчет потенциальной энергии систем в зависимости от мультиплетности выполнены в приближении ограниченного или неограниченного метода Хартри-Фока с учетом поправок второго порядка по теории возмущений Меллера–Плессе с базисным набором атомных функций 6-31++G**. Для расчета динамических траекторий использовано приближение Борна–Оппенгеймера. Показано, что формирование устойчивых кластерных катионов воды является многостадийным процессом, а его отдельные стадии качественно правильно передает последовательность точек при поиске оптимальной конфигурации катиона в стационарном квантово-химическом расчете.

Согласно распространенной гипотезе, разделяемой большинством исследователей, основными носителями заряда и в воде, и во льду являются протоны [1–3], существующие в виде аквакомплексов катиона гидроксония $[H_3O(H_2O)_n]^+$. Интересно, что проводимость такого типа можно инициировать, облучая образец аморфного льда ультрафиолетовым светом среднего диапазона [4]. С другой стороны, масс-спектрометрический анализ сформированных при различных условиях в молекулярных пучках положительно заряженных кластеров воды небольшого размера $[(H_2O)_n]^+$ выявляет в них структурные фрагменты $[H_3O(H_2O)_k]^+$ [5–7]. Тот же вывод непосредственно следует из выполненных нами ранее расчетов положительно ионизованных кластеров $[(H_2O)_n]^+$ [8]: в результате отрыва электрона от нейтральных ассоциатов молекул воды в их структуре выделяются фрагменты OH и H_3O^+, взаимное расположение которых зависит от исходной конфигурации нейтрального кластера. Это значит, что механизмы ионизационных процессов в отдельных кластерах воды и в сетке водородных связей конденсированного образца в целом схожи.

В конденсированной фазе только поверхностные молекулы не окружены со всех сторон другими молекулами. Однако именно они будут в первую очередь поглощать излучение. Поэтому о поведении фрагментов сетки водородных связей воды или льда, облучаемых ультрафиолетовым светом, можно судить по состоянию небольших кластеров, в которых все (или почти все) молекулы являются по сути поверхностными. Единственный вопрос – в какой мере влияет реальная система связей воды на интересующий процесс? Будет ли в жидкой воде тепловое движение молекул существенно изменять конфигурацию выделенного фрагмента сетки водородных связей за время, сравнимое с тем, которое требуется на инициированную излучением реорганизацию структуры? А в случае льда будет ли общая жесткость его структуры сильно ограничивать искомую реорганизацию? Чтобы ответить на эти вопросы, надо определить характер и типичные времена интересующих изменений структуры и сопоставить с доступной экспериментальной информацией о динамике молекул и их взаимном расположении в воде и во льду.

Расчеты методом молекулярной динамики с различными полуэмпирическими и неэмпирическими потенциалами [9–13] сходятся в том, что сетка водородных связей воды почти не содержит молекул, которые не имеют водородных связей с соседями. Практически все молекулы образуют от двух до четырех связей, а различия в их энергиях и геометрии позволяют выделять в больших ансамблях относительно небольшие структурные образования в пять–шесть молекул, живущие дольше среднего времени жизни отдельных водородных связей (и внутри них самих, и с окружающими молекулами), которое, согласно измерениям гетеродином фотонного эха воды, составляет в среднем 130 фс [14]. Характеристическое время реорганизации сетки водородных связей, т.е. вре-

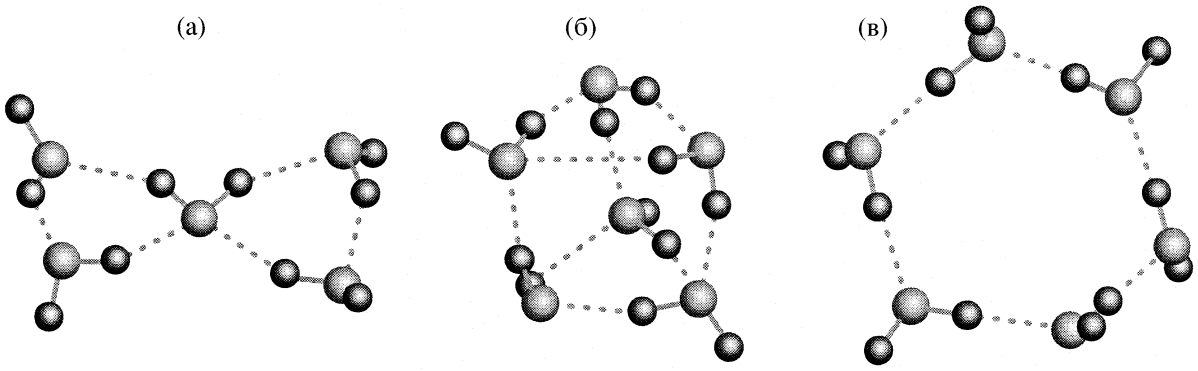


Рис. 1. Структуры нейтральных кластеров воды различного типа: пентамер с четырехкоординированной молекулой в центре (а); гексамер с конфигурацией призмы (б); циклический гексамер (в).

мя, в течение которого пара связанных молекул существует как единый фрагмент структуры, по данным фемтосекундной спектроскопии накачки-зондирования в средней инфракрасной области, колеблется в пределах от 700 до 900 фс [14, 15]. Разрушение же упомянутых локальных образований требует заметного изменения взаимной ориентации молекул, а это соответствует вращательным процессам в системе, характеристические времена которых составляют от 2–5 [16] до 13 пс [14].

Это означает, что время жизни небольших фрагментов сетки водородных связей воды (тем более льда) – около пикосекунды, и если интересующий нас процесс за указанное время в основном завершается, а вовлеченным в него можно считать относительно небольшое число молекул воды, о его характере и механизме можно судить по соответствующим параметрам процессов, протекающих в небольших ассоциатах молекул. Насколько существенно влияют на данный процесс отсутствующие в случае кластера последующие слои молекул воды, можно определить, анализируя структурные и энергетические особенности процесса в зависимости от размера кластера и его конфигурации.

МЕТОД РАСЧЕТА

Нейтральные ассоциаты молекул воды могут иметь разнообразные конфигурации, образованные всевозможными комбинациями базовых структурных элементов – цепочек и циклов молекул. В какой степени интересующий нас процесс зависит от локальных особенностей структуры, можно оценить, рассмотрев наиболее характерные фрагменты сетки водородных связей, включающие молекулы с различным окружением. Поскольку (по данным упомянутых расчетов методом молекулярной динамики) в сетке водородных связей воды преобладают небольшие фрагменты, объединяющие пять–шесть молекул, для изучения были выбраны следующие кластеры: пентамер в виде искаженного тетраэдра с четырехкоординированной молекулой в центре; гексамер с конфигурацией призмы, часть трехкоординированных молекул которого – это доноры (d) двух протонов в водородных связях с соседями, а часть – акцепторы (a) двух протонов; а также гексамер циклического строения, все молекулы которого имеют лишь двух соседей в сетке водородных связей (рис. 1).

Для описания электронной конфигурации ассоциатов молекул воды $(H_2O)_n$ и их катионов достаточно хорошим оказывается однодетерминантное приближение: согласно расчетам многоконфигурационным методом самосогласованного поля в варианте полного активного пространства, образованного возбуждениями n валентных электронов на n низших вакантных орбиталей, вес основной конфигурационной функции состояния близок к 0.92. Это позволяет учитывать энергию электронной корреляции по теории возмущений Меллера–Плессе, ограничиваясь ее вторым порядком (МП2).

Для изучения динамики структурных превращений кластерных систем, инициируемых их ионизацией (т.е. вертикальным отрывом электрона от нейтрального ассоциата, имеющего оптимальную конфигурацию), использован метод классической динамики в приближении Борна–Оппенгеймера. В этом методе движение ядер описывается уравнениями классической физики, в которых силы, действующие на ядра, определены градиентами адиабатического потенциала. Решение электронной задачи (т.е. расчет потенциала и его производных в каждой точке динамической траектории) выполнено в двух вариантах: методом Хартри–Фока (ХФ) и по теории возмущений (МП2). Классические траектории построены с шагом по времени 0.05 фс. При этом длительная эволюция системы – до 1 пс – прослежена

Таблица 1. Вертикальный ($I_в$) и первый частичный адиабатический ($I_а^{(1)}$) потенциалы ионизации (эВ) изучаемых ассоциатов $(H_2O)_n$

Ассоциат	$I_в$	$I_а^{(1)}$
Пентамер	12.08	9.86
Гексамер, цикл	11.72	10.96
Гексамер, призма	11.69	11.13

только в приближении ХФ, а начальный ее этап – до 250 или 500 фс (в зависимости от молекулярного размера системы) – методами ХФ и МП2. Последнее обусловлено прежде всего очень большими вычислительными затратами процедуры МП2. Чтобы получить достаточно надежные результаты, для каждой кластерной системы построены пять траекторий, различающихся небольшими вариациями начальных условий, и в обсуждении фигурируют усредненные по ним результаты.

Базисный набор, использованный для описания ассоциатов молекул воды, представляет собой набор атомных функций гауссова типа 6-31G, дополненный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах (6-31++G**). Согласно нашим ранее выполненным расчетам, такой базис достаточно гибок и позволяет хорошо описывать как процессы образования, деформации и разрушения водородных связей, так и перестройку электронной подсистемы в результате ионизации. В то же время этот базис относительно компактен, что необходимо при построении траекторий, которые отражают динамическую эволюцию систем, объединяющих до 20 атомов.

Все расчеты выполнены с использованием программных пакетов GAMESS [17] и PC GAMESS [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удаление из системы одного электрона создает локальный дефицит электронной плотности, затрагивающий преимущественно одну молекулу. Это локальное уменьшение плотности порождает силу (градиент адиабатического потенциала), действующую на протоны данной молекулы, вовлеченные в водородные связи, в направлении соседних ядер кислорода.

Если молекула включена в цикл, то лишь один из ее протонов участвует в водородной связи, а потому лишь на него такая сила и действует. В более сложных структурах, содержащих трех- и четырехкоординированные молекулы, возможны следующие варианты локального окружения: 1) молекула – донор протона в двух водородных связях и акцептор в одной (координация dda); 2) молекула – донор одного протона и акцептор двух (daa); и наконец, 3) молекула – двойной донор и двойной акцептор протонов (ddaa).

Локальное окружение молекулы и ее соседей определяет "склонность" одних "отдать" сначала электрон, а затем, соответственно, и протон, а других – этот протон присоединить. И стационарные, и динамические расчеты показывают следующее. На первом этапе структурной реорганизации кластера $(H_2O)_n$, из которого «вертикально» удален один электрон, из всех пар соседних молекул $H_2O...H_2O$ в $OH...H_3O$ превратится та, где фрагмент H_3O окажется исключительно донором протонов водородных связей (в особенности всех трех), т.е. будет иметь локальное окружение ddd или dd, а фрагмент OH будет донором своего протона и акцептором не более, чем в двух H-связях, т.е. будет иметь координацию daa или da.

Эту закономерность хорошо иллюстрируют энергетические оценки. В силу схожести характера верхних занятых молекулярных орбиталей (в основном это линейные комбинации *p*-функций атомов кислорода не более, чем четырех молекул), вертикальные потенциалы ионизации ($I_в$) кластерных структур различаются несильно (табл. 1). Энергия же катиона, получаемого в результате первого перемещения протона (назовем соответствующий потенциал ионизации первым частичным адиабатическим потенциалом и обозначим $I_а^{(1)}$), уже четко определена координационным окружением фрагментов OH и H_3O:

$$I_в = E_e'((H_2O)_n^+) - E_e((H_2O)_n),$$

$$I_а^{(1)} = E_e^{(1)}((H_2O)_n^+) - E_e((H_2O)_n),$$

где $E_e((H_2O)_n)$ – энергия нейтрального ассоциата в точке минимума поверхности потенциальной энергии, а $E_e'((H_2O)_n^+)$ и $E_e^{(1)}((H_2O)_n^+)$ – энергии катиона в точках, отвечающих устойчивой конфигурации нейтрального ассоциата и структуре, в которой в результате одного перемещения протона возникла пара фрагментов $H_3O...OH$.

Обе конфигурации гексамера существенно отклоняются от сформулированных выше условий. В случае призмы OH оказывается акцептором трех протонов. В циклической структуре OH выступает как акцептор двух протонов, а H_3O (как донор протонов) образует две водородные связи с соседями. В пентамере же с четырехкоординированной молекулой воды в центре (она-то изначально и теряет электрон) локальная координация фрагмента OH относится к типу da, а формирующийся фрагмент H_3O является донором двух протонов. В результате эта структура имеет по-

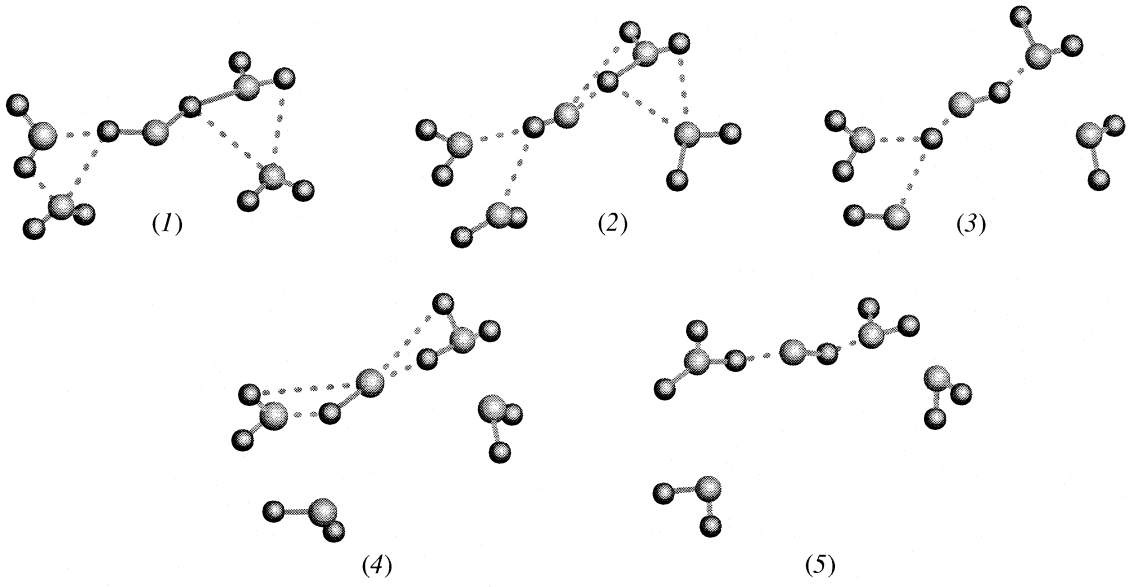


Рис. 2. Отдельные точки траектории динамической эволюции катиона пентамера воды с четырехкоординированной молекулой в центре, фс: 7.2 (*1*); 10.6 (*2*); 18.5 (*3*); 24.4 (*4*); 30.2 (*5*).

тенциал $I_a^{(1)}$ ~ 10 эВ, а оба изомера гексамера – почти на 1 эВ выше (табл. 1).

В обсуждаемом пентамере оба протона центральной молекулы исходно вовлечены в водородные связи, а потому оба "склонны" переместиться к атому кислорода соседней молекулы. Чем более симметрично окружение протонов в подобных структурах, тем более сходны силы, действующие на них, и тем сложнее системе "сделать выбор", какой из них переместить. В итоге, смещению протона предшествует некоторая реорганизация структуры, в результате которой предпочтительным становится перемещение одного из них.

Согласно квантовым динамическим расчетам с адиабатическим потенциалом, определяемым методом МП2, в пентамере с четырехкоординированной молекулой в центре в первые 8 фс (после удаления электрона) система его водородных связей постепенно ослабляется и разрушается (рис. 2). К концу этого интервала бóльшая часть межъядерных расстояний, соответствующих водородным связям, составляет 1.94–2.50 Å, а одна (между центральной и одной из внешних молекул) уменьшается до r(O…H) ~1.42 Å (t = 7.2 фс). В итоге, именно к этой молекуле и смещается протон центральной молекулы, и при t = 10.6 фс в структуре оказываются различимы фрагменты OH и H_3O.

В циклическом гексамере, где все молекулы образуют лишь две связи (одну как донор и одну как акцептор протона) и где углы H–O(H)…H(OH) близки к равновесному в структуре H_3O^+, аналогичные изменения завершаются значительно быстрее – за 4.1 фс (рис. 3), поскольку не требуют заметного изменения ни межмолекулярных расстояний, ни взаимной ориентации молекул. Кроме того, практически сразу за первым переносом протона следует еще один – от молекулы воды к образовавшемуся OH, так что к t ~ 4.5 фс формируется цепочка H_3O…H_2O…OH (рис. 3). Примечательно, что эта "вторая стадия" формально является перемещением не H_3O, а OH. Однако при уже заметном (~1 эВ) возбуждении ядерной подсистемы кластера эта стадия оказывается очень легко обратимой, и к t ~ 9 фс восстанавливается пара H_3O…OH.

В гексамере, имеющем конфигурацию призмы, где все молекулы трехкоординированы, первый этап реорганизации структуры также относительно короток: ~5.8 фс (рис. 4), хотя и сопровождается заметным удлинением половины H-связей. В OH превращается одна из тех молекул, которые как доноры протона образуют лишь одну водородную связь, а в двух других выступают акцепторами. Итак, первая стадия структурной реорганизации всегда приводит к появлению фрагментов OH и H_3O на месте двух молекул воды, однако в зависимости от конфигурации исходного ассоциата характеристическое время этого процесса оказывается различным.

При решении стационарных задач поиска оптимальной конфигурации кластерных катионов $[(H_2O)_n]^+$ первые шаги процедуры оптимизации определены, по существу, теми же градиентами потенциальной энергии системы, расположенной вдали от точки минимума, что и на начальном этапе динамической эволюции. Однако в стационарном подходе изменение ядерной конфигура-

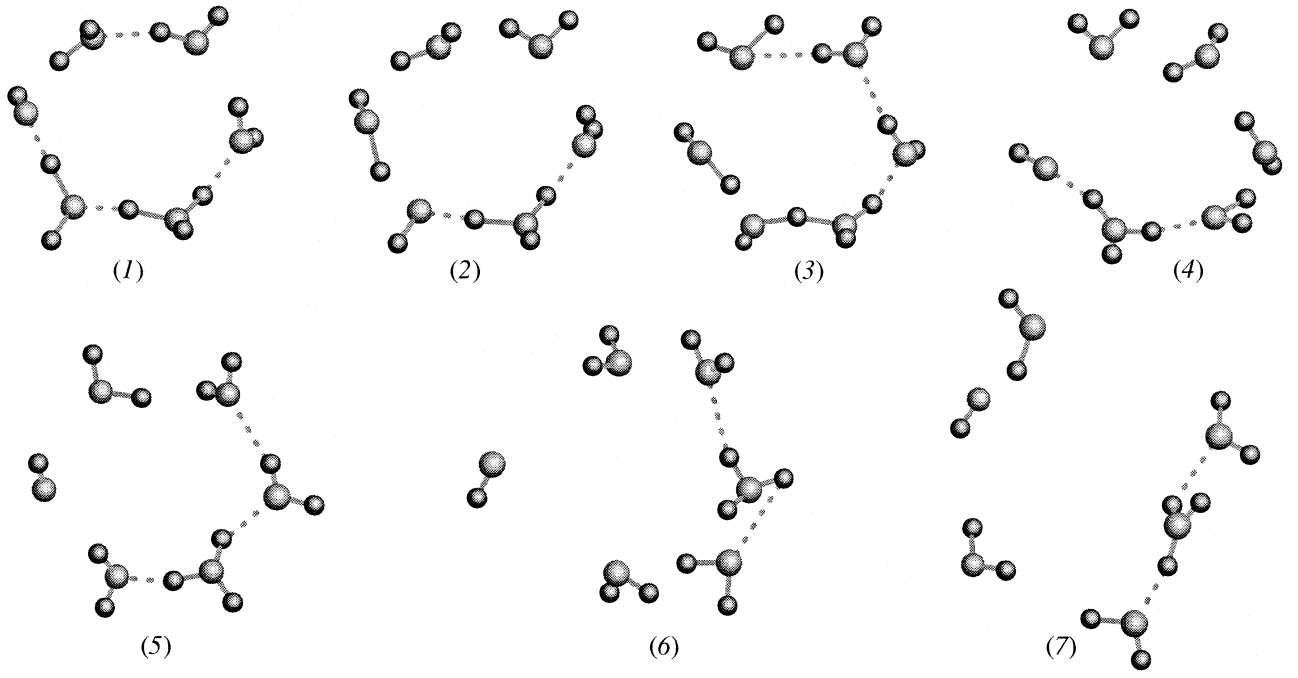


Рис. 3. Отдельные точки траектории динамической эволюции катиона циклического гексамера воды, фс: 4.3 (*1*); 9.0 (*2*); 31.2 (*3*); 36.9 (*4*); 63.0 (*5*); 107.8 (*6*); 192.0 (*7*).

ции не сопровождается появлением избыточной энергии на ядерных степенях свободы (энергии, равной разности значений адиабатического потенциала при двух последовательных конфигурациях). При динамическом же моделировании (в силу постоянства суммарной энергии системы) довольно быстрое снижение электронной энергии сопровождается соответствующим увеличением кинетической энергии ядер, т.е. ростом колебательно-вращательного возбуждения кластера.

Поэтому лишь первые шаги поиска оптимальной конфигурации катиона в целом очень похожи на динамику ядерной подсистемы в начальные 5–10 фс ее эволюции (рис. 5). Так, уже на третьем шаге оптимизации (методом МП2) геометрии гексамера воды, имевшего исходно конфигурацию призмы, и на пятом шаге в случае циклического гексамера в их структурах выделяются фрагменты OH и H_3O благодаря перемещению одного из протонов водородной связи от ядра кислорода его "собственной" молекулы к кислороду соседней. Конфигурация же остальных молекул практически не успевает измениться. Заметим, что дополнительный обратимый перенос протона от соседней с OH молекулы воды и формирование разделенной пары $H_3O...H_2O...OH$ в стационарном расчете катиона циклического гексамера отсутствует. При расчете пентамера (с четырехкоординированной молекулой в центре) выделению фрагментов OH и H_3O предшествует заметное искажение ядерной конфигурации, в результате которого оба трехчленных кольца, стабилизированных водородными связями, разрываются, и структура в целом приобретает вид разомкнутого пятичленного кольца. На это требуется 25 шагов геометрического поиска. В целом это хорошо коррелирует с характером динамической эволюции указанных ассоциатов (хотя число шагов поиска и не пропорционально времени эволюции).

Далее процедура оптимизации полностью определена по-прежнему исключительно градиентами адиабатического потенциала соответствующей системы, а динамическая эволюция в заметной степени "осложнена" колебательно-вращательным возбуждением ядерной подсистемы.

Это возбуждение прежде всего приводит к тому, что первоначальное выделение фрагментов OH и H_3O в структурах катионов не является окончательным. Обратное движение ядер приводит к тому, что в последующие ~10 фс (во всех рассматриваемых катионах) восстанавливается ансамбль молекул воды. Дальнейшая эволюция систем различается в зависимости от их конфигурации.

В пентамере формируется молекулярная цепочка $[H_6O_3]^+$, в которую помимо двух указанных молекул вовлечена еще одна соседняя (рис. 2). В пределах этой цепочки межъядерные расстояния, соответствующие водородным связям, обратимо укорачиваются и удлиняются в пределах 1.32–1.78 Å вплоть до t = 35 фс. При этом сначала одна из концевых молекул цепочки, затем другая

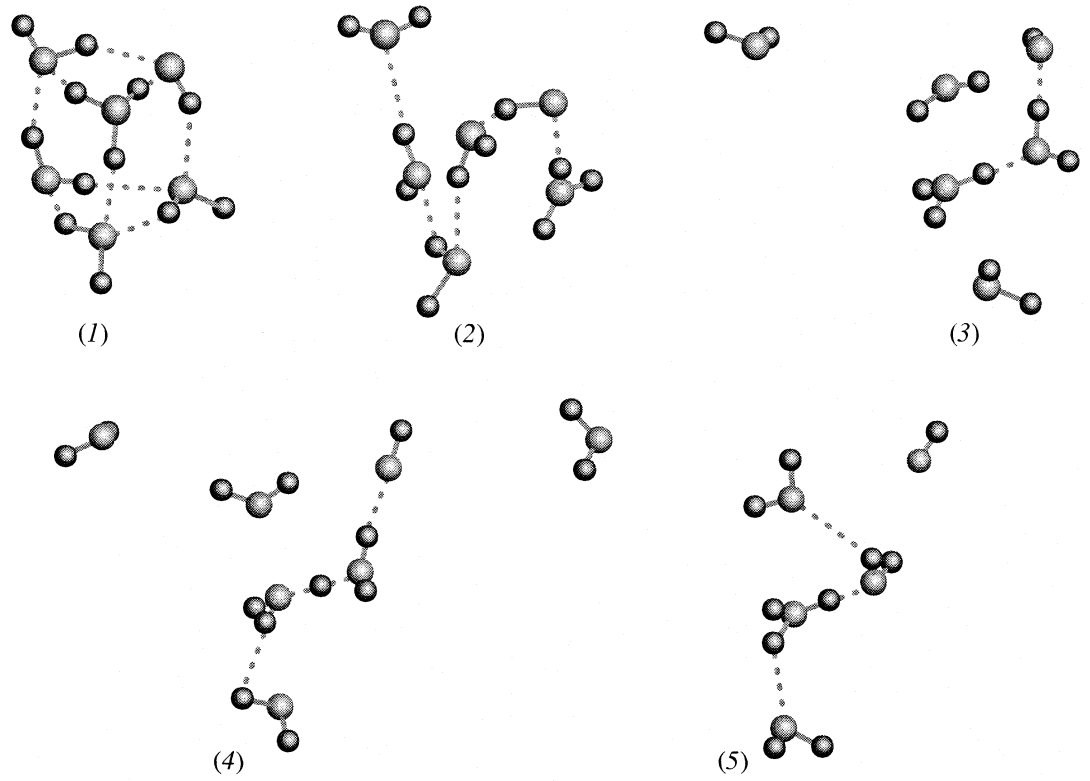


Рис. 4. Отдельные точки траектории динамической эволюции катиона гексамера воды с исходной конфигурацией призмы, фс: 5.8 (*1*); 51.1 (*2*); 143.0 (*3*); 161.0 (*4*); 197.0 (*5*).

присоединяет третий протон, превращаясь в H_3O. Две же оставшиеся молекулы воды постепенно удаляются и друг от друга, и от этой тримолекулярной цепочки. В некоторой степени все это отражают и точки поиска оптимальной конфигурации в стационарной задаче: разомкнутое пятичленное кольцо, образованное теми же пятью фрагментами, постепенно раскрывается, превращаясь окончательно в слегка изогнутую цепочку (рис. 5).

В циклическом гексамере основные изменения происходят тоже в пределах тримолекулярного фрагмента H_6O_3, представляющего собой половину кластерного кольца. В этом фрагменте смещение протонов двух Н-связей происходит почти синхронно, вновь приводя к $t \sim 25$ фс к появлению пары $H_3O\ldots OH$, разделенной молекулой воды. Относительно быстрое обратное движение протонов формирует сначала цепочку $(H_2)O–H–O–H\ldots OH_2$ ($t \sim 31$ фс), затем $H_2O\ldots HO(H)–H–OH$ ($t \sim 34$ фс) и, наконец, контактную пару $H_3O\ldots OH$ ($t \sim 37$ фс).

Начиная с этого момента, фрагмент ОН уже более не исчезает и начинает медленно удаляться от остальной структуры. Одновременно начинается и "миграция H_3O" путем последовательных перемещений протонов от H_3O к соседней молекуле H_2O. В результате к $t \sim 70$ фс H_3O и ОН уже "окончательно" разделены одной молекулой воды. К $t \sim 108$ фс, после обычного возвратно-поступательного перемещения протона между H_3O и следующей молекулой кольца, последняя "присоединяет" его, превращаясь в H_3O, теперь уже отделенный от ОН двумя молекулами воды.

К этому времени ОН и ближайшая к нему молекула, будучи практически не связаны друг с другом, заметно удаляются от фрагмента $[H_2O\ldots H_3O\ldots H_2O\ldots H_2O]$, в пределах которого в последующие ~100 фс происходят поочередные смещения двух протонов H_3O к ближайшим молекулам воды с формированием структур типа $[H_5O_2\ldots H_2O\ldots H_2O]$ ($t \sim 141$ фс) или $[H_2O\ldots H_5O_2\ldots H_2O]$ ($t \sim 170$ фс). К $t \sim 195$ фс на месте исходного кластера остается лишь относительно прочно связанная структура $H_2O\ldots H_3O\ldots H_2O$, отдельные фрагменты которой к $t \sim 500$ фс также в основном теряют связь друг с другом.

В целом, за исключением общего увеличения расстояний между фрагментами структуры и обратных смещений протонов между ядрами кислорода, обусловленных сильным колебательно-вращательным возбуждением молекулярной системы, эти же этапы отражены и в последовательности шагов поиска оптимальной конфигурации катиона. За первым смещением протона, приведшим к формированию фрагментов ОН и H_3O, следуют

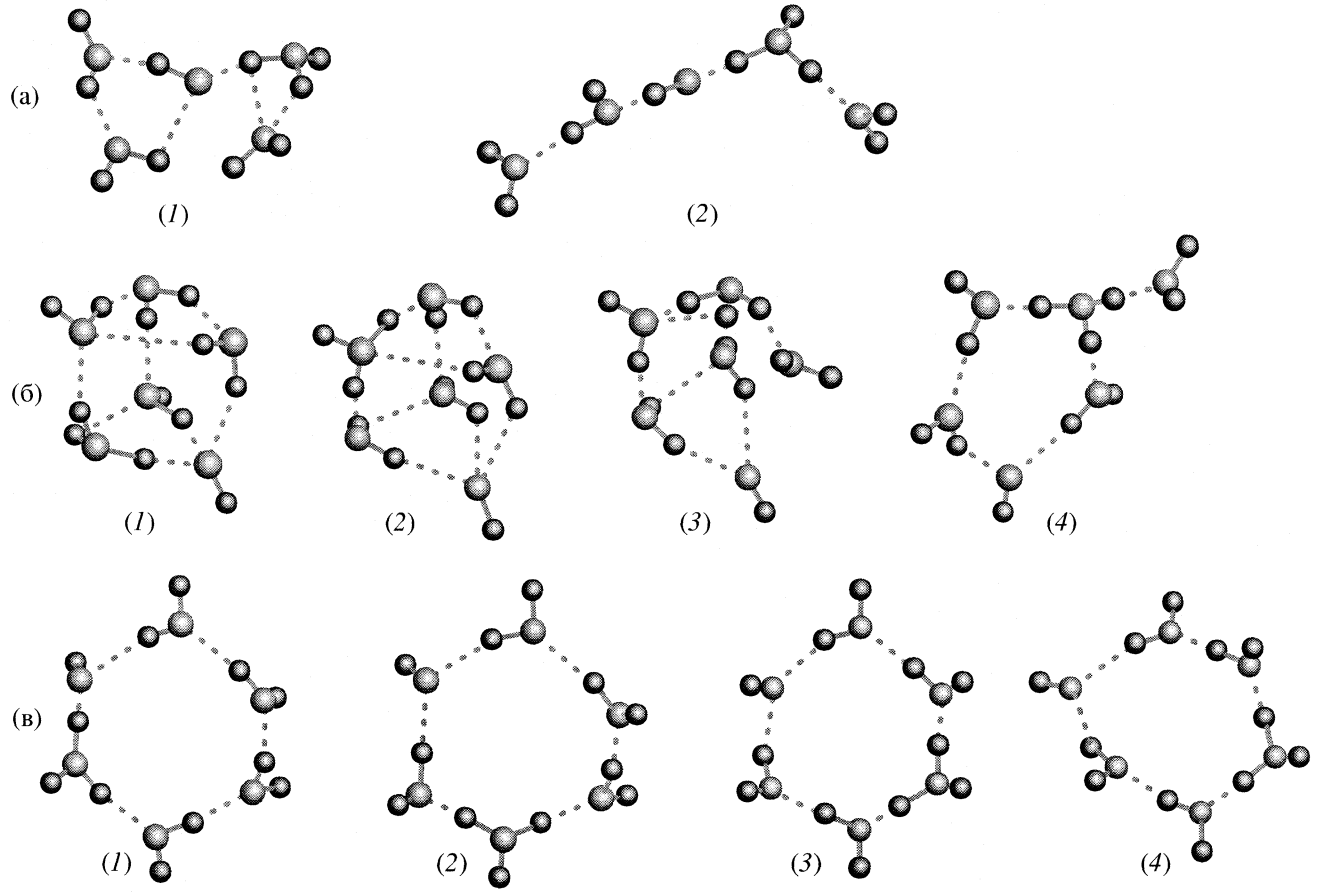


Рис. 5. Конфигурации в выбранных точках процедуры оптимизации геометрии: а – пентамера со структурой искаженного тетраэдра: $N = 25$ (*1*) и точка минимума (*2*); б – гексамера с конфигурацией призмы: $N = 3$ (*1*), 17 (*2*), 46 (*3*) и точка минимума (*4*); в – циклического гексамера: $N = 5$ (1), 18 (*2*), 30 (*3*) и точка минимума (*4*).

еще два (рис. 5), в результате чего эти два фрагмента оказываются расположенными по диагонали шестиугольника, образованного ядрами кислорода ассоциата.

В гексамере, имеющем изначально конфигурацию треугольной призмы, первое обратимое смещение протона происходит вдоль водородной связи молекул в трехчленном кольце, а второе – уже другого протона той же молекулы – вдоль связи между треугольными основаниями призмы (рис. 4). В результате, к моменту $t \sim 51$ фс фрагмент OH остается в одном трехчленном кольце призмы, а H_3O – в другом. На следующее перемещение протона от H_3O к соседней с ним молекуле кольца требуется около 100 фс. Затем, с увеличивающимся периодом (18, 35 фс) происходит миграция протона между двумя данными ядрами кислорода. В итоге к $t \sim 250$ фс уже окончательно формируется структура, в которой фрагменты OH и H_3O расположены по диагонали исходной боковой грани призмы.

Интересно, что в процедуре оптимизации геометрии данного катиона первый сдвиг протона происходит также вдоль ребра трехчленного цикла, однако (в отличие от динамической задачи) это перемещение необратимо. За ним следуют еще два, похожих на две стадии динамической эволюции (при 51 и 98 фс) – вдоль бокового ребра призмы, а затем вдоль стороны второго трехчленного кольца (рис. 5). В итоге, фрагменты OH и H_3O расположены так же, как после 250 фс динамической реорганизации структуры (с точностью до зеркального обращения структуры).

Отметим, что в обеих конфигурациях гексамера постепенное разрыхление структуры со временем приводит к тому, что на каждый следующий акт перемещения протона по системе водородных связей (имеется в виду окончательное смещение, за которым уже не следует обратного сдвига) затрачивается все больше времени (табл. 2).

Интересно также, что общая тенденция фрагментов OH и H_3O оказаться разделенными как минимум одной молекулой воды, прослеживается и в пентамере. В течение 150 фс после отмеченно-

го выше формирования этих фрагментов расстояния между всеми частицами в системе (тремя молекулами воды, радикалом OH и катионом H_3O^+) в основном увеличиваются (рис. 2), но при этом к $t \sim 190$ фс одна из молекул настолько удаляется от фрагмента OH и приближается к H_3O, что происходит еще один перенос протона. В результате между частицами OH и H_3O появляется разделяющая их молекула воды. Этого второго переноса протона не происходит в стационарном расчете, поскольку отсутствие кинетической энергии ядер "лишает" молекулы той свободы перемещения друг относительно друга, какая есть у них в реальности (в газовой фазе).

Дальнейшая эволюция ($t > 500$ фс – судя по данным расчетов методом ХФ[1]) всех трех ансамблей частиц (возникших на месте пентамера и двух структур гексамера) состоит преимущественно в их трансляционно-вращательном движении, разводящем их в пространстве на все большие расстояния и сопровождающемся инверсией иона H_3O^+.

Очевидно, последний этап динамической эволюции возможен лишь в газовой фазе, где движение отдельных частиц ассоциата не ограничено следующими слоями молекул и где эти слои не выступают своего рода "поглотителями" избыточной ядерной энергии, распределяющими ее по многочисленным (прежде всего колебательным) степеням свободы. Эта избыточная энергия относительно велика – формально она равна разности между вертикальным и адиабатическим потенциалами ионизации кластера:

$$\Delta E = E'_e((H_2O)_n^+) - E_e((H_2O)_n^+),$$

где $E_e((H_2O)_n^+)$ и $E'_e((H_2O)_n^+)$ – энергии катиона в точке минимума поверхности потенциальной энергии и при устойчивой конфигурации нейтрального ассоциата. Заметим, что вертикальные потенциалы ионизации кластеров с $n = 2$–12 (табл. 3) различаются незначительно и зависят в большей мере не от размера кластера, а от локального окружения молекулы, теряющей электрон. Поэтому ΔE, увеличиваясь с ростом n, по порядку величины оказывается близка для систем, вдвое или втрое различающихся по размерам, и составляет 2.5–3 эВ. Чем больше эта избыточная энергия, тем больше колебательно-вращательное возбуждение частиц ассоциата.

С одной стороны, это приведет к увеличению времени, которое требуется на первоначальное формирование фрагментов OH и H_3O (из-за многочисленных обратных переносов протона между парой частиц и существенного общего разрыхления структуры, обусловленного разрушением или ослаблением водородных связей и ростом вращательного возбуждения молекул). Ярким примером тому служит характеристическое время этой первой стадии структурной реорганизации в димере воды. В течение 90 фс водородная связь между молекулами многократно разрушается и восстанавливается. Молекулы заметно изменяют

[1] Завышая в среднем характеристические времена каждой стадии (перемещения протона) в 1.5–2 раза в зависимости от типа кластера и особенностей конкретной стадии, метод Хартри-Фока в целом правильно передает последовательность стадий динамической эволюции систем.

Таблица 2. Усредненные характеристические времена τ (фс) последовательных актов перемещения протонов в структуре кластерных катионов $(H_2O)_n^+$; соответствующие им шаги в стационарном поиске оптимальной конфигурации катиона N; и энергии катиона в этих точках ΔE_N, рассчитанные относительно точки минимума (эВ)

Ассоциат	τ	N	ΔE_N
Пентамер	11/23/30	25	0.48
	190	–	–
Гексамер,	4/9/37	5	1.79
цикл	43/63	18	0.42
	108	30	0.14
Гексамер,	5.8	3	2.10
призма	51/153/181	17	0.78
	143/162/197	46	0.37

Примечание. Несколько значений τ, указанных через наклонную разделительную черту, отвечают последовательным актам формирования в структуре одинаково расположенных фрагментов, разделенных в ходе динамической эволюции системы обратными перемещениями протона. Прочерк означает отсутствие соответствующей стадии в последовательности шагов оптимизации геометрии кластера.

Таблица 3. Вертикальные потенциалы ионизации ($I_в$, эВ) ассоциатов $(H_2O)_n$, имеющих конфигурацию, отвечающую глобальному минимуму на потенциальной поверхности, и разница между ними и адиабатическими потенциалами ионизации соответствующих систем (ΔE, эВ)

n	$I_в$	ΔE
3	12.32	2.38
4	12.10	2.44
5	11.96	2.56
6	11.69	2.66
8	11.84	2.57
10	11.62	2.56

расположение друг относительно друга, причем акцептор протона связи превращается со временем в донора. Только к $t \sim 98$ фс в структуре в первый раз происходит перемещение протона и формируются фрагменты H_3O и OH. В пентамере на это потребовалось около 10 фс, а в гексамере – от 4 до 6 фс. Дальнейшие колебательно-вращательные перемещения ядер в димере, как и в более крупных ассоциатах, сначала восстанавливают молекулярный ансамбль, затем вновь приводят к появлению H_3O и OH. На это уходит еще около 30 фс, что уже близко к характеристическим временам этого процесса в кластерах $(H_2O)_n$ с $n = 5$ и 6. Таким образом, чем больше число молекул в кластере, тем быстрее происходит окончательное формирование в нем фрагментов H_3O и OH.

С другой стороны, последующая эволюция – удаление частиц ансамбля друг от друга – оказывается более быстрой в системах меньшего размера: в димере уже при $t = 500$ фс расстояние между ядрами кислорода частиц составляет примерно 5 Å, а к $t = 1$ пс они расходятся более, чем на 10 Å. К этому времени расстояния между центрами масс молекул воды, иона H_3O^+ и радикала OH, возникших на месте исходных пентамера и гексамера воды, не превышают 4–5 Å.

В конденсированных образцах жидкой воды или аморфного льда, аналогами фрагментов сетки водородных связей которых являются ассоциаты молекул воды небольшого и среднего размера, вертикальный отрыв электрона, очевидно, также приведет к формированию фрагментов OH и H_3O. Поскольку, как мы выяснили, на начальном этапе процесса структурная реорганизация очень слабо затрагивает общую систему связей кластера, когда он объединяет хотя бы пять–шесть молекул, можно полагать, что "первичная реакция" жидкой и твердой фаз на облучение будет в целом похожей. Дальнейшая эволюция требует различного времени и в той или иной мере разрушает исходную сетку водородных связей. При этом в индивидуальных кластерах воды характеристические времена последующих переносов протона (100–200 фс, см. табл. 2) заметно меньше средних времен жизни фрагментов структуры воды (см. выше). Поэтому, если и в конденсированной фазе нет движений, препятствующих перемещениям протонов между соседними ядрами кислорода (нет теплового возбуждения), то о структурах, возникающих после удаления электрона, можно судить по равновесным конфигурациям положительно заряженных ассоциатов молекул воды среднего размера. Если же колебательно-вращательные движения молекул сильно искажают водородные связи, то время, требующееся на всю последовательность перемещений протонов, может заметно возрасти и приблизиться к среднему времени жизни фрагмента структуры воды. В этом случае результат реорганизации структуры может соответствовать некоторой промежуточной конфигурации катиона, когда фрагменты OH и H_3O разделены не оптимальным (для изолированного ассоциата) числом молекул воды.

Таким образом, совместный анализ динамических траекторий, отражающих эволюцию ассоциата молекул воды после вертикального отрыва от него электрона (при поглощении энергии ~11–12 эВ), и последовательностей точек в стационарных расчетах оптимальной ядерной геометрии такого ассоциата дает представление о возможном характере структурной реорганизации фрагментов сетки водородных связей воды. При этом поведение систем в газовой фазе полностью определено большим избытком энергии на ядерных степенях свободы. В результате со временем ассоциат полностью распадается на отдельные частицы (молекулы воды, ион гидроксония и гидроксил-радикал), которые теряют связь и удаляются друг от друга тем быстрее, чем меньше исходная система. В конденсированной фазе этот распад системы невозможен из-за наличия последующих слоев молекул воды. Поэтому результирующая конфигурация локального фрагмента структуры должна быть похожа либо на оптимальную геометрию ассоциата воды соответствующего размера (если в системе нет существенного теплового движения молекул), либо на структуру, отвечающую промежуточной точке поиска оптимальной конфигурации катиона (если тепловое возбуждение системы заметно искажает водородные связи между молекулами).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (код проекта № 05-03-33153), Фонда Содействия Отечественной Науке и Федеральной программы поддержки Ведущих научных школ (проект РИ-112/001/056) и благодаря возможности проделать большую часть динамических расчетов на компьютерном кластере Graalen, великодушно предоставленной отделением физической химии университета Гетеборга (Швеция).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tuckerman M.E., Laasonen K., Sprik M., Parinello M.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 150.
2. *Lobaugh J., Voth G.A.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 2056.
3. *Vuilleumier R., Borgis D.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 284. P. 71.
4. *Petrenko V.F., Khustnatdinov N.N.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 9096.
5. *Yamagguchi S., Kudoh S., Kawai Y. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 377. P. 37.
6. *Angel L., Stace A.J.* // Ibid. 2001. V. 345. P. 277.

7. *de Visser S.P., de Koning L.J., Nibbering N.M.M.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 15444.
8. *Novakovskaya Yu.V., Stepanov N.F.* // J. Chem. Phys. A. 1999. V. 103. P. 3285.
9. *Jorgensen W.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 335.
10. *Jorgensen W.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 4156.
11. *Niesar N., Corongiu G., Clementi E. et al.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7949.
12. *Nigra P., Kais S.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 305. P. 433.
13. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
14. *Yeremenko S., Pshenichnikov M.S., Wiersma D.A.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 369. P. 107.
15. *Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H.J.* // Science. 1997. V. 278. P. 658.
16. *Lawrence C.P., Skinner J.L.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 369. P. 472.
17. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
18. *Granovsky A.A.* PCGAMESS. V. 7.0. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 282–292

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.142.4/544.15/544.18/539.193/539.196

АДИАБАТИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ. НЕЭМПИРИЧЕСКАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

© 2007 г. Ю. В. Новаковская

Московский государственный университет, Химический факультет

E-mail: juliet@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 28.03.2006 г.

С целью определения вероятности и механизма ионизации кластеров воды, инициируемой поглощением энергии, равной их адиабатическому потенциалу ионизации, изучена эволюция колебательно возбужденного циклического тетрамера воды. Расчеты выполнены методом классической динамики в приближении Борна–Оппенгеймера. Для расчета адиабатического потенциала системы и сил, действующих на ядра, использован второй порядок теории возмущений Меллера–Плессе с расширенным двухэкспонентным базисом 6-31++G**. Отмечено, что начальные состояния кластерной системы различались распределением энергии по внутри- и межмолекулярным колебательным степеням свободы. Найдены варианты начальных условий, инициирующих формирование последовательности фрагментов $H_3O...H_2O...OH$, при которой вертикальный отрыв электрона требует сообщения системе энергии, равной ее адиабатическому потенциалу ионизации.

В [1] мы рассмотрели динамическую эволюцию кластеров молекул воды различной конфигурации после их вертикальной ионизации. Небольшие кластеры молекул служили моделью фрагментов реальной сетки водородных связей воды. При этом было учтено, что при наличии "окружающих" слоев молекул воды динамическая перестройка таких кластеров должна быть пространственно ограниченной: протоны водородных связей должны приблизительно так же перемещаться между соседними ядрами кислорода, а радикального изменения взаимной ориентации молекул или существенного изменения расстояний между ними быть не должно.

Отдельные этапы этой динамической эволюции были сопоставлены с шагами поиска оптимальной конфигурации катионов в рамках стандартной градиентной процедуры оптимизации. В качестве начального приближения и в динамических, и в стационарных расчетах были взяты устойчивые структуры нейтральных кластеров воды. Оказалось, что о структурах, динамически формирующихся в сетке водородных связей воды в результате воздействия излучения с энергией 11–12 эВ (отвечающего вертикальной ионизации нейтральных ассоциатов) можно судить по данным стационарных квантовохимических расчетов. Конечно, при наличии альтернативных путей перемещения протонов между молекулами воды последовательность шагов поиска оптимальной структуры катиона не всегда воспроизводит наиболее вероятный путь динамической эволюции, однако принципиальных отличий в результирующих конфигурациях отмечено не было.

Время, необходимое системе для осуществления серии последовательных перемещений протонов вдоль цепочки водородных связей ассоциата, не превышает 100–200 фс, что близко к среднему экспериментальному времени жизни отдельных водородных связей, составляющему ~130 фс (согласно измерениям гетеродином фотонного эха воды) [2]. Это заметно меньше характеристического времени реорганизации сетки водородных связей, которое колеблется в пределах от 700 до 900 фс (по данным фемтосекундной спектроскопии накачки–зондирования в средней инфракрасной области) [2, 3].

Очевидно, в результате подобной структурной реорганизации формируются конфигурации катионов, электронные энергии которых превышают энергии исходных нейтральных ассоциатов молекул воды на их адиабатический ($I_а$), а не вертикальный ($I_в$) потенциал ионизации:

$$I_в = E'_e((H_2O)_n^+) - E_e((H_2O)_n),$$

$$I_а = E_e((H_2O)_n^+) - E_e((H_2O)_n),$$

где $E_e((H_2O)_n)$ и $E_e((H_2O)_n^+)$ – энергии нейтрального или заряженного ассоциата в точках минимума соответствующих поверхностей потенциальной энергии, а $E'_e((H_2O)_n^+)$ – энергия катиона в точке, отвечающей устойчивой конфигурации нейтрального ассоциата. Разница энергий $\Delta E = I_в - I_а$, как

было отмечено в [1], составляет 2.5–3.0 эВ для ассоциатов небольшого и среднего размера. В случае индивидуальных ассоциатов появление такого избытка энергии на их ядерных степенях свободы приводит к заметному колебательно-вращательному возбуждению, в конечном итоге разрушающему исходно связанную структуру. При наличии же окружающих слоев молекул воды в образце конденсированной фазы, где подобный ассоциат является просто одним из фрагментов сетки водородных связей, такой избыток энергии может быть относительно легко локализован соседними молекулами воды при незначительном возмущении общей системы водородных связей.

С практической точки зрения более интересен механизм ионизации кластерных систем, инициируемой поглощением энергии, равной адиабатическому потенциалу ионизации кластера. В этом случае не отрыв электрона должен приводить к перестройке ядерной подсистемы, а существенное возбуждение и реорганизация последней должны создавать условия для отрыва электрона. Моделированию именно этого процесса и посвящена данная работа.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Корректное решение поставленной задачи предполагает анализ квантово-динамической эволюции системы $\{(H_2O)_n^+ + e\}$ с учетом двух состояний – связанного, отвечающего нейтральному кластеру $(H_2O)_n$ в его основном электронном состоянии, и несвязанного, где каждая из подсистем описана своей волновой функцией, основного состояния катиона $(H_2O)_n^+$ и свободного электрона соответственно. Судя по результатам расчетов ионизованных кластеров воды [1], путь их структурной реорганизации, хотя и вполне четко определен (во многом предсказуем), но явно включает заметные перемещения ядер как минимум трех–четырех молекул воды. Это означает, что для полноценного решения квантовой динамической задачи необходимо построение областей по меньшей мере 36-мерных сечений соответствующих потенциальных поверхностей. На современном уровне развития квантовой механики и квантовой химии это задача невыполнимая. Единственной альтернативой является изучение динамики нейтрального кластера на одной поверхности потенциальной энергии (например, в приближении Борна–Оппенгеймера) при различном начальном распределении энергии возбуждения по ядерным степеням свободы и определение условий, при которых такая эволюция системы приводит к появлению конфигурации, похожей на один из возможных изомеров катиона. Если при этой конфигурации суммарная энергия нейтральной системы близка к энергии какого-либо электронно-колебательно-вращательного состояния катиона, может произойти отрыв электрона. Единственное необходимое условие – заметное перекрывание волновых функций молекулы в исходном (нейтральном) и конечном (катион + свободный электрон) состоянии.

Из квантовохимических расчетов систем $(H_2O)_n^+$ и динамического моделирования структурной релаксации кластеров воды после вертикального удаления из них электрона следует, что непременными фрагментами структуры катиона являются H_3O^+ и OH, либо непосредственно связанные друг с другом, либо разделенные одной или несколькими молекулами воды. Следовательно, в результате искомой перестройки структуры нейтрального кластера молекул воды должны появляться фрагменты H_3O и OH. И вероятность отрыва электрона определена прежде всего распределением электронной плотности в комплексах $H_3O(H_2O)_kOH$. Радикал гидроксония – метастабильная частица [4–7], высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) которой по существу является ридберговой орбиталью, которую аппроксимирует линейная комбинация атомных функций O(3*s*) и H(2*s*). Мы дополнительно провели квантовохимические расчеты комплексов $H_3O(H_2O)_k$ и выяснили, что с увеличением числа молекул воды вокруг радикала H_3O ВЗМО становится все более диффузной. В частности, ВЗМО комплекса $H_3O(H_2O)_3$ по-прежнему представима линейной комбинацией функций O(3*s*) и H(2*s*), однако центрированных не на ядрах фрагмента H_3O, а на ядрах окружающих его молекул воды. При наличии шести молекул в разложении ВЗМО доминируют уже функции O(3*s*) и H(2*s*), центрированные на ядрах молекул второй сольватной оболочки радикала, а в присутствии фрагмента OH максимум плотности ВЗМО смещен на него. При этом остальные занятые молекулярные орбитали комплекса в целом похожи на орбитали системы $H_3O(H_2O)_k^+$, имеющей ту же геометрическую конфигурацию. Следовательно, интеграл перекрывания волновых функций комплекса $H_3O(H_2O)_k$ и системы $\{H_3O(H_2O)_k^+ + \text{свободный } \bar{e}\}$ должен быть относительно большим. Следовательно, вероятность отрыва электрона от кластера $(H_2O)_n$, в структуре которого присутствует фрагмент H_3O, тоже должна быть велика при условии, что суммарная энергия нейтрального кластера не ниже суммарной энергии какого-либо состояния катиона при этой конфигурации ядер. Соответственно задача сводится к определению начальных условий, которые обеспечивают искомую структурную реорганизацию кластера.

Динамическая задача была решена в приближении Борна–Оппенгеймера, что фактически отвечает разделению движений ядер и электронов. Ядра эволюционируют по законам классической физики, а силы, обусловливающие их движение, определяются решением квантовой задачи о состоянии электронной подсистемы, т.е. адиабатическим потенциалом и его производными при каждой фиксированной конфигурации ядер. При решении электронной задачи были использованы два подхода – неограниченный метод Хартри–Фока (ХФ) и отвечающий ему второй порядок теории возмущений Меллера–Плессе (МП2). Базисный набор представлял собой стандартный двухэкспонентный гауссов базис 6-31G, расширенный поляризационными и диффузными функциями на всех ядрах: 6-31++G**.

В качестве стартовой конфигурации кластера всегда использовали структуру, отвечающую минимуму потенциальной энергии, для которой в гармоническом приближении были определены частоты и формы нормальных колебаний. Начальные условия задавались различным распределением энергии возбуждения ΔE, равной или меньшей, чем адиабатический потенциал ионизации, по колебательным степеням свободы кластера. Фактически это означало сообщение системе дополнительной энергии, равной

$$E_0 + \Delta E = \sum_{j=1}^{N} 1/2\omega_j + \sum_{i=1}^{M} k_i\omega_i,$$

где E_0 – суммарная энергия нулевых колебаний кластера, N – число всех его колебательных степеней свободы, M – число возбужденных колебаний, ω_i – частота i-го нормального колебания, k_i – кратность его возбуждения. Соответственно, в начальный момент времени скорости ядер и направления их движения определены частотой и формой (амплитудой, зависящей от степени возбуждения) колебаний.

В рамках такой модели энергия может свободно перераспределяться между осцилляторами соответственно лишь соотношению их частот и фаз. Однако, как будет видно в дальнейшем, характеристические времена интересующих нас процессов соответствуют одному–четырем периодам высокочастотных внутримолекулярных колебаний и не превышают полупериода межмолекулярных колебаний кластера. При таких временах перераспределение энергии пренебрежимо мало, и движения ядер определены в основном как раз теми колебаниями, которые возбуждены изначально.

Высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния молекул, как известно, лучше описывает модель локальных колебаний. Однако в случае кластеров молекул воды могут быть использованы и нормальные колебания. Обусловлено это следующими особенностями нормальных мод этих систем. Нормальные колебания ассоциатов воды четко могут быть разделены на внутри- и межмолекулярные. Межмолекулярные колебания являются либо вращениями и качаниями, либо поступательными смещениями большого числа молекул воды и по своей природе сильно делокализованы: локальное изменение электростатического потенциала, вызванное либрационными или трансляционными колебаниями одной молекулы, неизбежно приводит к аналогичным смещениям ядер соседних молекул. Среди внутримолекулярных колебаний кластера $(H_2O)_n$ есть n колебаний, являющихся линейными комбинациями деформационных колебаний отдельных молекул. Они по тем же причинам, что и межмолекулярные колебания, сильно делокализованы: синхронно изменяется взаимное расположение ядер большого числа молекул.

Остальные внутримолекулярные колебания – это комбинации валентных колебаний отдельных молекул. Они могут быть разделены на две группы. В одну входят такие комбинации симметричных и антисимметричных растяжений O–H-связей, при которых смещаются протоны, не участвующие в водородных связях. При переходе от простых циклов к структурам типа клетки эти колебания становятся практически локализованными: с заметной амплитудой движется лишь один из протонов кластера. Вторая группа образована смещениями мостиковых протонов, причем одновременно изменяют свое положение не более двух–трех ядер, принадлежащих молекулам либо одного цикла, либо двух соседних. Частоты этих колебаний практически независимо от размера кластера лежат в диапазоне от 3500 до 3600 $см^{-1}$. С учетом столь небольшой разницы в частотах линейные комбинации соответственно двух или трех нормальных мод (назовем их дополнительными) дают чисто локализованные колебания, при которых лишь один мостиковый протон перемещается между соседними ядрами кислорода. Именно эти колебания являются реакционными с точки зрения рассматриваемого нами процесса структурной реорганизации кластера.

Поэтому в динамических расчетах исходное колебательное возбуждение было распределено всегда таким образом, чтобы дополнительные моды были одинаково возбуждены, что соответствовало локальным изменениям расстояний O–H…O. При этом мы исходили из предположения, что поглощение большой энергии (9–10 эВ) должно инициировать прежде всего локальные колебания; с меньшей вероятностью – деформационные колебания молекул в одном или двух смежных циклах и с еще меньшей вероятностью – сильно делока-

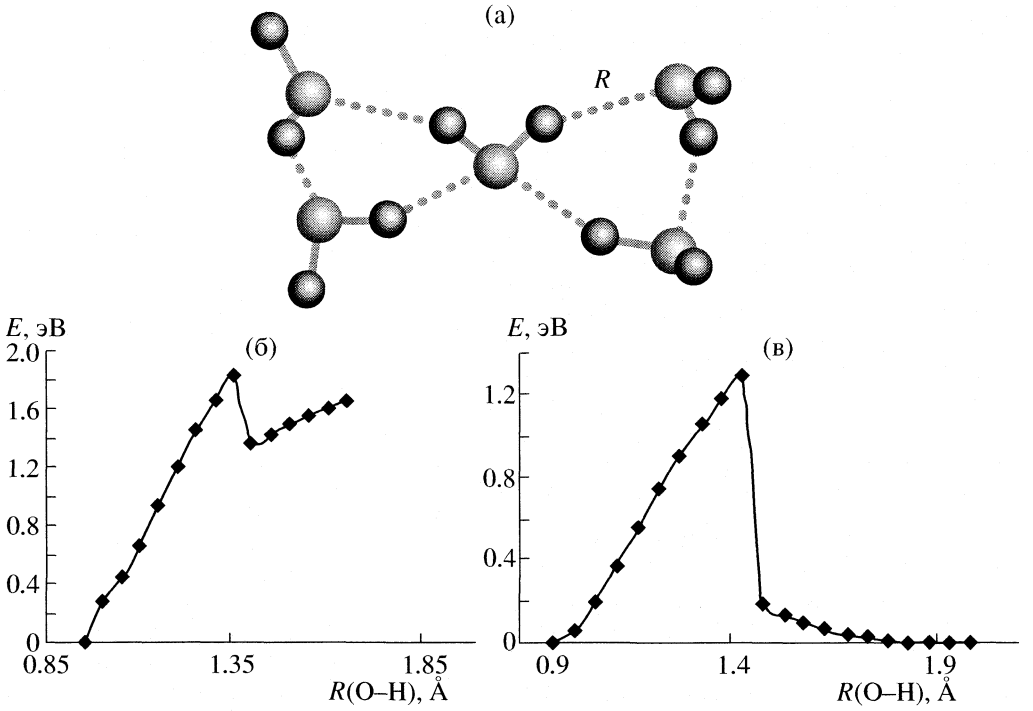


Рис. 1. Структура пентамера воды (а) и сечения поверхности потенциальной энергии, отвечающие изменению расстояния R(O–H) в нем в приближениях ХФ (б) и МП2 (в).

лизованные межмолекулярные колебания. Однако мы также учитывали, что в соответствии с температурными условиями реального процесса активными могут быть и некоторые либрационные и трансляционные колебания.

Все расчеты выполнены с использованием квантовохимических программных пакетов GAMESS [8] и PC GAMESS [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модельный путь переноса протона в нейтральном ассоциате воды

В положительно заряженных кластерах, получаемых вертикальной ионизацией одного из устойчивых изомеров нейтрального кластера, выделение фрагмента H_3O – процесс, энергетически выгодный. В нейтральных же системах формирование аналогичного фрагмента – процесс, требующий преодоления заметного потенциального барьера, превышающего разницу в энергиях структур H_3O и $H + H_2O$. Более того, нейтральная частица H_3O [10, 11] и ее гидратные комплексы $H_3O(H_2O)_n$ метастабильны и имеют энергию, превышающую, по нашим данным, энергии соответствующих систем $(H_2O)_{n+1} + H$ на 0.6–0.9 эВ. С одной стороны, это означает, что формирование либо контактной пары фрагментов H_3O^+ и OH^-, либо разделенной молекулами воды требует определенного (минимального) колебательного возбуждения ядерной подсистемы. С другой стороны, для выяснения даже качественных особенностей динамики таких систем необходим метод, корректно моделирующий процесс $H_3O^+ \longrightarrow H_2O + H^+$ в кластере молекул воды. Как показывают неэмпирические динамические расчеты в приближении Борна–Оппенгеймера, уже однократное возбуждение нормального колебания, по форме отвечающего асимметричному искажению пирамиды H_3O с удалением одного из ее протонов, оказывается достаточным для инициирования более или менее быстрой миграции этого протона к соседней молекуле воды, а в конечном итоге – к отрыву атома водорода от кластера $(H_2O)_k$.

Поэтому был проанализирован путь реакции переноса протона от центральной четырехкоординированной молекулы воды в пентамере (рис. 1а) к одной из внешних молекул. Расчеты сечения потенциальной поверхности системы $(H_2O)_5$ вдоль пути реакции были выполнены в приближениях ХФ и МП2 следующим образом. При каждом фиксированном расстоянии O–H (R на рис. 1а) между ядром кислорода центральной молекулы и ее ядром водорода, отодвигаемым (с шагом 0.05 Å) в сторону ядра кислорода соседней молекулы, структура ассоциата была полностью оптимизирована. Результирующие сечения представлены на рис. 1б, в.

Согласно расчетам методом ХФ (рис. 1б), энергия системы возрастает вплоть до расстояния, при котором оказывается возможным формирование

фрагмента H_3O^+ на месте внешней молекулы рассматриваемой структуры. При этом расстоянии энергия уменьшается на ~0.45 эВ. Формальный барьер на пути образования H_3O^+ оказывается ~1.8 эВ. Дальнейшее увеличение расстояния между ядром водорода и фрагментом OH^- центральной молекулы приводит к удлинению водородной связи между этим фрагментом и вновь образовавшимся H_3O^+ и, соответственно, к некоторому повышению энергии. Таким образом, метод ХФ предсказывает устойчивое выделение фрагментов H_3O^+ и OH^- в пределах рассматриваемого пентамера воды.

При использовании метода МП2 вплоть до расстояния, при котором оказывается возможным формирование фрагмента H_3O, картина выглядит в целом так же, не считая меньшей высоты барьера. Однако, при R ~ 1.45 Å резкое понижение энергии системы связано не с появлением этого фрагмента, а с радикальной перестройкой всей ядерной подсистемы в пределах одного тримолекулярного кольца. Почти синхронное перемещение протонов в этом кольце приводит вновь к формированию кольца из трех объединенных водородными связями молекул, только с измененным направлением этих связей. Дальнейшее увеличение расстояния R сопровождается постепенным понижением энергии вплоть до исходного значения, поскольку у молекул появляется возможность разойтись на оптимальные расстояния в трехчленном кольце. Таким образом, возникающая при R ~ 1.45 Å асимметричная структура фрагмента H_3O, как и следовало ожидать, не превращается в симметричную пирамидальную, а распадается на H_2O и H. Последний перемещается к соседней молекуле кольца, вынуждая один из ее собственных атомов водорода, в свою очередь, сделать то же самое. В итоге восстанавливается молекулярный ансамбль $(H_2O)_n$, пусть и с неоптимальными расстояниями между молекулами.

Следовательно, о динамической эволюции колебательно-возбужденных систем $(H_2O)_n$ правильное представление могут дать расчеты лишь тем методом, который учитывает энергию электронной корреляции и потому позволяет корректно описать согласованные переносы протонов различных молекул воды. Это отличает нейтральные системы от их катионов $(H_2O)_n^+$, для которых метод ХФ давал качественно правильную картину динамической реорганизации [1], и от протонированных кластеров воды $H^+(H_2O)_n$, в которых перенос протона может быть корректно описан как в рамках модельного гамильтониана валентных связей [12], так и методом Кара–Паринелло, базирующемся на теории функционала плотности [13, 14], или в смешанном квантово-классическом приближении [15].

Структурные особенности и энергетика катионов кластеров воды

В качестве модельного структурного фрагмента сетки водородных связей было выбрано четырехчленное молекулярное кольцо (рис. 2а), и проанализирована его динамическая эволюция при различном начальном возбуждении ядерной подсистемы. С одной стороны, по данным молекулярно-динамических расчетов [16, 17], наряду с пяти- и шестичленными кольцами, это один из наиболее распространенных структурных фрагментов жидкой воды и аморфного льда. С другой стороны, циклический тетрамер представляет собой относительно небольшую систему, для которой вполне реальным оказывается построение десятков траекторий динамической эволюции длиной до 2000–10000 шагов в приближении МП2. При шаге по времени 0.05 фс это позволяет проследить пути реорганизации структуры в течение ~100–500 фс. Характер этой реорганизации в основном определен суммарной энергией возбуждения, сообщаемой системе, и тем, как в начальный момент времени оно распределено по колебательным степеням свободы кластера.

Для выяснения того, приведет ли определенное возбуждение ядерной подсистемы нейтрального ассоциата к желаемому результату (возможной последующей ионизации), необходима информация о структурной реорганизации этого ассоциата после его вертикальной ионизации и об изменении электронной энергии катиона в ходе этого процесса. Согласно динамическому расчету эволюции циклического тетрамера воды после вертикальной ионизации, уже через 9.9 фс в нем впервые формируются фрагменты H_3O^+ и OH. При этом из-за уменьшения потенциальной энергии кластера на ~1 эВ происходит колебательное возбуждение ядерной подсистемы, и перемещение протона оказывается неокончательным: при его обратном движении восстанавливается пара молекул воды. Но уже по истечении 33.4 фс следующее перемещение протона приводит к устойчивому выделению фрагмента OH (рис. 2б). В пределах же ансамбля $[H_2O...H_2O...H_3O]$ происходят "возвратно-поступательные" перемещения протона между фрагментом H_3O и соседней молекулой воды, приводящие периодически (при 44, 86, 141 фс) к появлению структуры, в которой пара фрагментов H_3O и OH разделена молекулой воды (рис. 2б). Такая конфигурация оптимальна и по данным стационарных квантовохимических расчетов (рис. 2в).

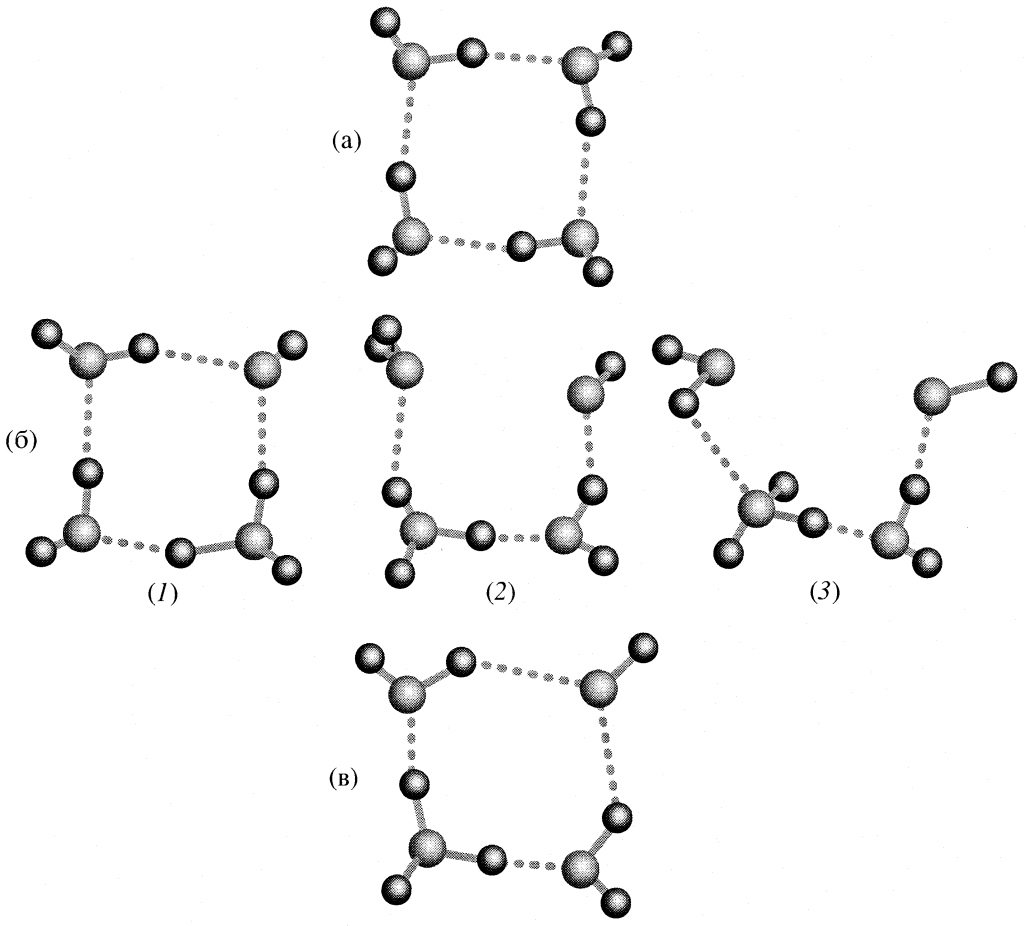


Рис. 2. Циклическая конфигурация тетрамера (а); характерные стадии его структурной реорганизации после вертикальной ионизации (б) при t, фс: 9.9 (*1*); 44.0 (*2*) и 86.0 (*3*) и оптимальная конфигурация его катиона (в).

Соответствующий адиабатический потенциал ионизации тетрамера равен 9.66 эВ. При этом, судя по последовательности точек процедуры оптимизации геометрии катиона, промежуточные потенциалы ионизации, отвечающие стадиям формирования сначала фрагмента $H_3O^+...OH$, а затем $H_3O^+...H_2O...OH$, составляют 11.06 и 9.76 эВ. Как видим, релаксация структуры после появления цепочки $H_3O^+...H_2O...OH$ понижает энергию системы всего лишь на 0.1 эВ, что пренебрежимо мало по сравнению с самим потенциалом ионизации. В то же время потенциал ионизации, отвечающий формированию контактной пары фрагментов H_3O и OH, превышает адиабатическую величину на 1 эВ. Это значит, что структурная реорганизация нейтрального тетрамера после сообщения ему энергии возбуждения, равной I_a, только в том случае может обеспечить условия для отрыва от него электрона, если приведет к появлению в структуре искомой цепочки фрагментов $H_3O...H_2O...OH$.

Динамика колебательно-возбужденных ассоциатов воды

Интервал рассмотренных нами энергий начального возбуждения тетрамера воды был ограничен сверху адиабатическим потенциалом (9.66 эВ).

При примерно вдвое меньшем возбуждении (4.93 эВ), равномерно распределенном по всем внутримолекулярным колебаниям кластера, т.е. при однократном возбуждении всех валентных и деформационных колебаний молекул, протоны водородных связей смещаются в сторону ядер кислорода соседних молекул воды не более, чем до середины соответствующих расстояний O...O, даже если в некоторые моменты времени они сокращаются (до ~2.5 Å по сравнению с обычным 2.8 Å). Одна из причин – в постоянном изменении взаимной ориентации и расстояний между молекулами воды.

Возбуждение только валентных колебаний (т.е. отсутствие дополнительной энергии на деформационных степенях свободы), даже при понижении суммарной энергии возбуждения до 3.73 эВ, уже создает условия, при которых протон одной

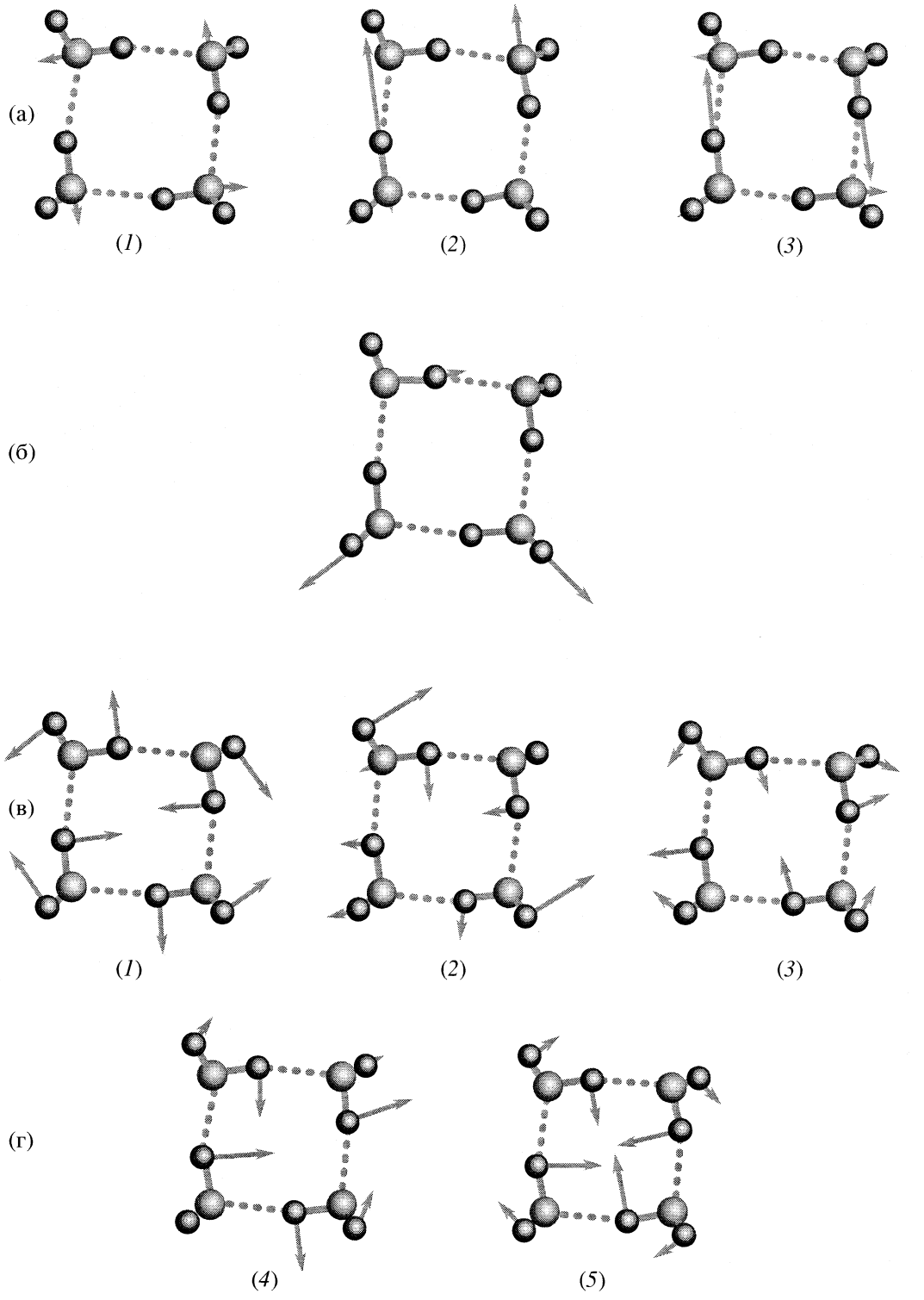


Рис. 3. Типичная форма внутримолекулярных валентных колебаний циклического тетрамера воды с частотами: а – 3501 (*1*), 3582 (*2*) и 3620 $см^{-1}$ (*3*); б – 3951 $см^{-1}$ и в – 435 (*1*), 461 (*2*), 798 (*3*), 840 (*4*) и 1017 $см^{-1}$ (*5*).

из молекул практически переходит к соседней, и к моменту времени $t \sim 36$ фс в структуре формируется фрагмент H_3O, хотя и искаженный. Однако, структурная пара $H_3O\ldots OH$ весьма неустойчива, и уже к 44 фс восстанавливается ансамбль молекул воды, эволюционирующий далее почти так же, как и в первом случае.

Среди валентных колебаний, с точки зрения интересующего нас процесса перемещения протонов, наиболее важны низкочастотные: ν =

= 3500.9, 3582.6, 3584.2 и 3620.2 см$^{-1}$[1] (рис. 3б). Их форма отвечает комбинациям симметричных и антисимметричных растяжений O–H-связей отдельных молекул воды, при которых преимущественно смещаются именно протоны водородных связей. Более высокочастотные валентные колебания практически вырождены: ν = 3950.4, 3951.1, 3951.3 и 3951.7 см$^{-1}$ (рис. 3а), и представляют собой такие комбинации растяжений O–H-связей молекул, при которых с максимальной амплитудой движутся протоны, не вовлеченные в водородные связи.

Если изначально возбудить только более высокочастотные валентные колебания, причем часть из них двукратно или даже четырехкратно, так что суммарная избыточная энергия системы равна 3.5 эВ, динамическая реорганизация системы не дает желаемого результата. Если же практически такая же суммарная избыточная энергия (3.6 эВ) сообщена более низкочастотным валентным колебаниям, что отвечает их двукратному возбуждению, то на месте одной пары молекул воды уже при $t \sim 9$ фс (через один период соответствующих колебаний) формируются фрагменты $H_3O^+...OH^-$. Но такое распределение возбуждения не создает условий для предпочтительного перемещения отдельных протонов. Поэтому после восстановления молекулярного ансамбля (в результате обратного движения протона водородной связи) эволюция этой системы состоит в основном в более или менее синхронных смещениях всех четырех ядер водорода, вовлеченных в водородные связи, в направлении ядер кислорода соседних молекул воды. При этом расстояния O–H в исходных молекулах увеличиваются не более, чем до 1.3–1.4 Å.

Сообщение такой системе дополнительного возбуждения, равномерно распределенного по всем остальным модам кластера (как внутри-, так и межмолекулярным), отнюдь не способствует достижению желаемого результата. Напротив, это общее возбуждение кластера приводит к заметному относительному поступательному и вращательному движению молекул, так что к моменту $t \sim 9.2$ фс, когда протон одной из молекул удаляется от своего ядра кислорода на расстояние ~1.74 Å (и мог бы объединиться с соседней молекулой во фрагмент H_3O), объединения не происходит. Причина в том, что к этому времени расстояния между молекулами оказываются слишком велики (расстояние до второго ядра кислорода тоже ~1.82 Å), а ориентационные (деформационные и либрационные) колебания молекул приобретают значительную амплитуду.

[1] Частоты в тексте даны без масштабирования, поскольку избыточная энергия, сообщаемая системе, определена суммой именно таких величин.

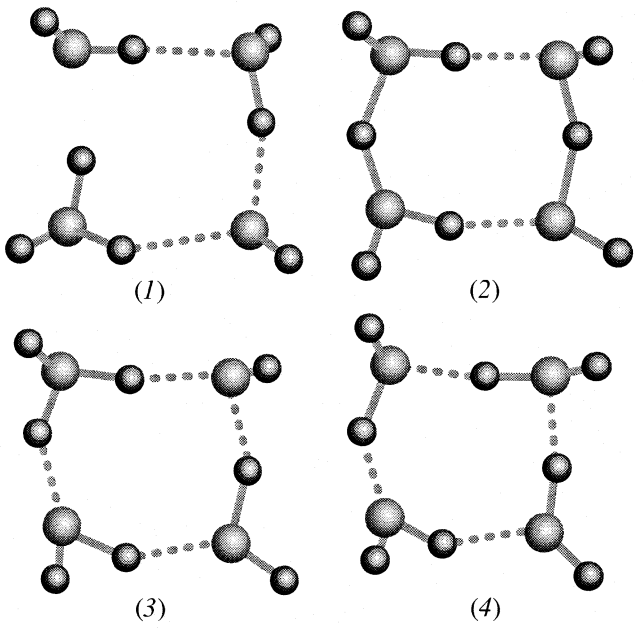


Рис. 4. Отдельные точки траектории (фс) динамической эволюции тетрамера при трехкратном возбуждении колебаний ν = 3501 и 3620 см$^{-1}$ и однократном возбуждении колебаний ν = 3583 и 3584 см$^{-1}$: 10.5 (*1*), 35.5 (*2*), 37.9 (*3*), 42.5 (*4*).

Это означает, что формирование разделенной молекулой воды пары фрагментов $H_3O^+...OH^-$ требует такого возбуждения внутримолекулярных колебаний с частотами ~3500–3600 см$^{-1}$, которое бы доминантно определяло характер динамической эволюции системы, создавая условия для преимущественного перемещения последовательно нескольких протонов водородных связей.

При трехкратном возбуждении двух колебаний (ν = 3501 и 3620 см$^{-1}$[2]) и однократном возбуждении двух других (ν = 3583 и 3584 см$^{-1}$) уже через 10.5 фс происходит первое перемещение протона с образованием пары $H_3O^+...OH^-$ (рис. 4). За 35.5 фс формируются две цепочки, в каждую из которых оказывается вовлеченным один из фрагментов, H_3O или OH: $(H_2)O–H–O(H_2)$ и HO–H–OH. В их пределах центральные протоны почти синхронно перемещаются между ядрами кислорода, так что в следующие 3 фс происходит по существу зеркальное обращение структуры. А еще через 5 фс восстанавливается ансамбль молекул воды, в

[2] Колебание с частотой 3501 см$^{-1}$ представляет собой одновременное согласованное смещение всех четырех протонов водородных связей тетрамера, а колебание с ν = 3620 см$^{-1}$ – аналогичное, но "антисимметричное" движение, при котором протоны водородных связей соседних молекул кольца смещаются в противоположные стороны (один – к, а второй – от своего ядра кислорода). Два же оставшихся, почти вырожденных по частоте колебания (ν = 3583 и 3584 см$^{-1}$) суть синхронные "антисимметричные" смещения только двух протонов, принадлежащих молекулам, которые расположены по диагонали структурного четырехугольника.

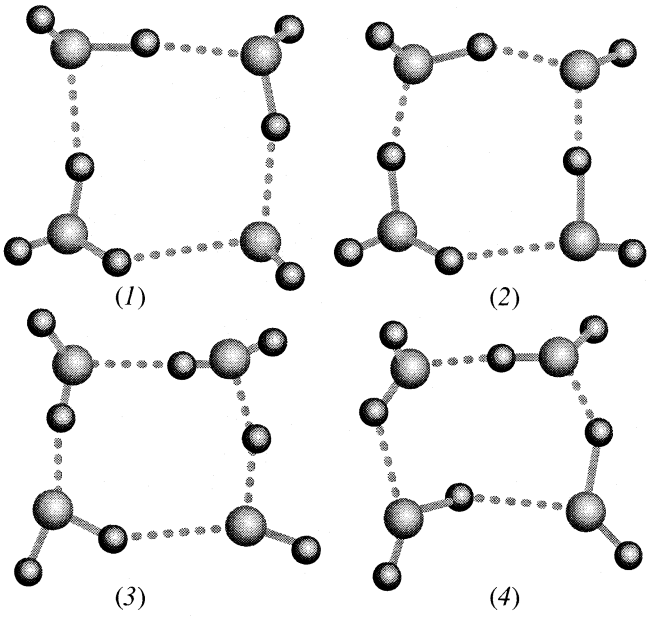


Рис. 5. Отдельные точки траектории (фс) динамической эволюции тетрамера при четырехкратном возбуждении колебаний ν = 3501 и 3620 $см^{-1}$ и однократном возбуждении колебаний ν = 3583 и 3584 $см^{-1}$: 9.4 (*1*), 23.6 (*2*), 37.0 (*3*), 47.7 (*4*).

котором на протяжении последующих ~100 фс периодически выделяются фрагменты $[H_4O_2]$, $[H_3O_2]$ и $[H_5O_2]$ с заметно сокращенными расстояниями между ядрами кислород. Но четкие структурные единицы H_3O и OH более не появляются. Таким образом, асимметричное распределение возбуждения в 3.6 эВ, обеспечивающее бóльшую амплитуду локальных колебаний лишь двух мостиковых протонов, уже провоцирует последовательные неоднократные перемещения протонов водородных связей, хотя по-прежнему, фрагменты H_3O...OH остаются ближайшими соседями.

При четырехкратном возбуждении колебаний с ν = 3501 и 3620 $см^{-1}$ и по-прежнему однократном возбуждении двух других (т.е. при суммарной кинетической энергии ядер 4.42 эВ) происходят уже два последовательных переноса протона (рис. 5). При t ~ 9.4 фс появляется контактная пара H_3O^+...OH^-, а при t ~ 23.6 фс – разделенная H_3O^+...H_2O...OH^-, причем на второй стадии формально мигрирует фрагмент OH, а не H_3O. В последующие 20–25 фс все протоны водородных связей четырехчленного кольца смещаются более или менее синхронно, что отвечает быстрому "перемещению" обоих фрагментов (гидроксила и гидроксония) по кольцу, в итоге вновь сближающему их, а затем и к восстановлению молекулярного ансамбля (рис. 5).

Дальнейшее увеличение суммарной энергии возбуждения до 5.31 эВ при ее равномерном распределении по четырем реакционным колебаниям (отвечающем трехкратному возбуждению каждого из них) в целом дает похожий результат при некотором общем ускорении процессов структурной реорганизации. При t ~ 8.6 фс на месте двух молекул кольца появляется пара H_3O...OH. Следующее перемещение протона от гидроксония к соседней молекуле воды при t ~ 19.8 фс порождает искомую конфигурацию H_3O...H_2O...OH. Но уже к t ~ 24.3 фс еще один перенос протона, теперь от молекулы воды к гидроксилу, вновь делает фрагменты H_3O и OH непосредственными соседями, а к 29–30 фс восстанавливается ансамбль молекул воды, приобретших заметное вращательное возбуждение, которое препятствует последующим переносам протонов водородных связей.

При асимметричном распределении еще большей энергии возбуждения (6.19 эВ) – пятикратном возбуждении пары колебаний ν = 3501 и 3620 $см^{-1}$ и двукратном возбуждении двух оставшихся – первые два перемещения протонов, приводящие последовательно к образованию контактной и разделенной пары фрагментов H_3O и OH занимают почти столько же времени: t ~ 8.5 и 18.5 фс. К 24 фс после относительно согласованных переносов протонов восстанавливаются четыре молекулы воды, но в отличие от всех предыдущих случаев это восстановление не является окончательным. И к ~53.7 фс вновь возникает пара H_3O...OH, исчезающая к ~59 фс.

Как видим, формирование искомого структурного фрагмента $[H_3O...H_2O...OH]$ происходит при суммарной энергии на низкочастотных валентных колебаниях кластера не менее 4 эВ, что соответствует в среднем двух-трехкратному возбуждению каждого из них. В этом случае почти независимо от того, насколько равномерно распределена эта энергия, примерно через 18–20 фс структура перестраивается таким образом, что (при наличии еще ~5.6 эВ, что в сумме даст адиабатический потенциал ионизации циклического тетрамера) может оказаться возможным отрыв электрона. Для того чтобы выяснить, как это дополнительное возбуждение кластера влияет на его эволюцию, мы рассмотрели различные варианты его распределения.

При трехкратном возбуждении низкочастотных (реакционных) валентных колебаний и однократном возбуждении всех остальных колебаний кластера (что определяет суммарную энергию возбуждения 9.39 эВ) перемещение протонов водородных связей происходит на фоне поступательно-вращательного движения молекул воды. Молекулы совершают "крутильные колебания" вокруг осей, ортогональных плоскости ядер кислорода, и вокруг осей O...O (рис. 3в). Периоды таких колебаний составляют соответственно 72–81 и 33–42 фс. Во втором случае положения ядер молекулы достигают своего максимального отклонения за 20 фс, т.е. как раз за то время, которое

требуется (см. выше) для последовательной миграции двух протонов, приводящей к формированию структурной цепочки $H_3O...H_2O...OH$.

В результате движение протонов водородных связей оказывается рассогласованным, а само их перемещение происходит не по прямой, соединяющей соседние ядра кислорода, а по довольно крутой дуге. При этом за 15.9 фс (примерно за два периода соответствующих колебаний) формируется контактная пара фрагментов $H_3O^+...OH^-$, а еще через два периода, т.е. уже к $t \sim 29$ фс, обратное перемещение протона восстанавливает ансамбль молекул воды. После этого уже никакой радикальной перестройки структуры не наблюдается. Причина в том, что благодаря большим амплитудам колебательно-вращательного движения отдельных молекул, у протонов появляется заметный импульс в сторону от кластера, препятствующий их перемещениям к соседним ядрам кислорода.

Наибольшее "возмущение", препятствующее требуемому перемещению пары протонов водородных связей, производят относительно высокочастотные межмолекулярные колебания: упомянутое качание молекул воды во взаимно-ортогональных плоскостях ($\nu \sim 411$, 435, 461, 463 и 798 $см^{-1}$) и смещения протонов водородных связей либо ортогонально плоскости кислородного кольца, либо по его диагонали ($\nu \sim 839$, 840 и 1017 $см^{-1}$). Усиливают это возмущение деформационные колебания молекул воды.

Так, если при том же трехкратном возбуждении низкочастотных валентных колебаний оставить деформационные колебания невозбужденными, а соответствующую энергию распределить по всем межмолекулярным колебаниям (т.е., возбудить их двукратно), на формирование пары $H_3O...OH$ и обратное восстановление молекулярного ансамбля требуется почти такое же время, как и в предыдущем случае: ~19 и 34 фс.

Если же "забрать" часть энергии у внутримолекулярных валентных колебаний, перераспределив оставшуюся так, чтобы пара колебаний оказалась возбужденной четырехкратно, а пара – однократно (что, по предыдущим наблюдениям, даже предпочтительнее), но при этом в дополнение к двукратному возбуждению всех межмолекулярных колебаний однократно возбудить деформационные моды, картина принципиально изменяется. Не формируется даже контактная пара фрагментов $H_3O...OH$. Максимальное расстояние, на которое протону водородной связи "удается" удалиться от ядра кислорода его молекулы, не превышает 1.45 Å. Расстояния же между молекулами быстро (за 30 фс) возрастают до 3.4 Å.

Напротив, отсутствие дополнительной энергии на деформационных и высокочастотных межмолекулярных модах ($\nu \sim 411$–1704 $см^{-1}$) даже при трехкратном возбуждении всех остальных межмолекулярных колебаний уже через 8.3 фс (один период колебаний протонов водородных связей) приводит к появлению пары фрагментов $H_3O...OH$. А еще через ~ 9.5–11.7 фс образуется цепочка $H_3O...H_2O...OH$.

Практически тот же результат наблюдается при следующем распределении энергии возбуждения. Высокочастотные валентные и высокочастотные межмолекулярные колебания не возбуждены, деформационные колебания возбуждены однократно, а все остальные, т.е. реакционные и низкочастотные межмолекулярные колебания, – четырехкратно. В этом случае на формирование контактной пары фрагментов $H_3O...OH$ затрачивается ~10.2 фс, а разделенной – еще 10.9 фс. Единственное существенное отличие от рассмотренных ранее вариантов – в том, что общее возбуждение кластера заметно сокращает "времена жизни" конфигураций с выделенными фрагментами H_3O и OH, поскольку перемещение протонов становится "более синхронным". Соответственно, конфигурация фрагмента H_3O оказывается менее симметричной: межъядерные расстояния O–H лежат в диапазоне 1.04–1.32 Å.

В целом, как мы видим, сообщение кластеру энергии возбуждения, приблизительно равной его адиабатическому потенциалу ионизации, может инициировать такую его структурную перестройку, в результате которой уже через два–три периода колебаний, отвечающих перемещению протонов водородных связей, возникает конфигурация, близкая к оптимальной структуре катиона. В этот момент и может произойти отрыв электрона, т.е. переход системы в новое электронное состояние – ионизация.

Таким образом, динамические расчеты модельной кластерной системы – циклического-тетрамера воды – показывают, что, начиная с двух-трехкратного возбуждения валентных внутримолекулярных колебаний, по форме отвечающих преимущественно смещениям протонов водородных связей, оказывается возможной такая реорганизация структуры, которая создает условия для ионизации, требующей суммарных энергетических затрат порядка адиабатического потенциала системы. Такая ионизация, судя по мгновенным конфигурациям системы в отдельных точках динамической траектории, может произойти уже примерно через 20 фс после сообщения системе возбуждения. Это время почти вдвое меньше того, которое затрачивает система для достижения той же конфигурации после вертикальной ионизации устойчивого нейтрального кластера. Более того, к этому моменту суммарное возбуждение ядерной подсистемы составляет во втором случае уже более 2 эВ, а в первом – близко к нулю. Это означает, что именно адиабатическая ионизация (т.е. коле-

бательное возбуждение нейтральной системы, инициирующее потерю ею электрона) должна значительно быстрее приводить к формированию устойчивого (практически невозбужденного) катионного кластера.

О процессах в образцах аморфного льда (структура которого изобилует локальными дефектами, более четко выделяющими небольшие структурные фрагменты, но заметно менее гибка, чем у воды) можно судить по расчетам динамической эволюции кластеров, где возбуждены в основном именно валентные внутримолекулярные и низкочастотные межмолекулярные колебания. Причина в том, что деформационные и высокочастотные межмолекулярные колебания, "затрудняющие" искомую реорганизацию структуры, должны быть существенно ограничены и даже нивелированы жесткой сеткой водородных связей льда.

В воде же при наличии собственного теплового возбуждения молекул (в основном их вращений, либраций и трансляций) и при существенно большей гибкости системы водородных связей формирование структур, в которых фрагменты OH и H_3O разделены оптимальным (для катионов) количеством молекул воды, должно быть затруднено. Скорее всего, будет происходить не более двух последовательных переносов протона с формированием фрагментов типа $[H_3O...H_2O...OH]$. На это требуется около 20 фс, что составляет примерно четверть или половину периода межмолекулярных колебаний, сильно изменяющих взаимную ориентацию молекул воды и препятствующих переносам протонов при $t > 20$ фс.

Поэтому о характере адиабатической ионизации жидкой воды можно, по-видимому, судить по промежуточным точкам процедуры оптимизации геометрии катионов, которые, как мы выяснили [1], неплохо коррелируют со структурами, возникающими после первых двух перемещений протонов водородных связей колебательно-возбужденного нейтрального кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (код проекта № 05-03-33153), ИНТАС (проект № 04-83-3850) и Федеральной программы поддержки Ведущих научных школ (проект РИ-112/001/056). Большая часть динамических расчетов выполнена на кластере компьютеров Graalen, доступ к которому был любезно предоставлен отделением физической химии университета Гетеборга (Швеция). Я хочу выразить также огромную благодарность проф. Н.Ф. Степанову за многочисленные полезные замечания и неоднократные обсуждения модельных концепций и результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новаковская Ю.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Yeremenko S.* Pshenichnikov M.S., Wiersma D.A. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 369. P. 107
3. *Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H.J.* // Science. 1997. V. 278. P. 658.
4. *Niblaeus K.S.E., Roos B.O., Siegbahn P.E.M.* // Chem. Phys. 1977. V. 25. P. 207.
5. *Chen F., Davidson E.R.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 10915.
6. *Luo M., Jungen M.* // Chem. Phys. 1999. V. 241. P. 297.
7. *Ermoshin V.A., Sobolewski A.L., Domcke W.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 356. P. 556.
8. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
9. *Granovsky A.A.* PC GAMESS. V. 7.0. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
10. *Park J.K.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 315. P. 119.
11. *Ermoshin V.A., Sobolewski A.L., Domcke W.* // Ibid. 2002. V. 356. P. 556.
12. *Vuilleumier R., Borgis D.* // Ibid. 1998. V. 284. P. 71.
13. *Geissler P.L., Dellago C., Chandler D. et al.* // Ibid. 2000. V. 321. P. 225.
14. *Geissler P.L., Voorhis T.V., Dellago C.* // Ibid. 2000. V. 324. P. 149.
15. *Zahn D., Brickmann J.* // Ibid. 2000. V. 331. P. 224.
16. *Jorgensen W.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 4156.
17. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J. et al.* // Ibid. 1983. V. 79. P. 926.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 293–299

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.332.2.031:547.388.4:544.182.34

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ И АДДИТИВНО-ГРУППОВОЙ РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИЛАМИНОВ И ОКСИМОВ

© 2007 г. Д. С. Шайхлисламов, М. Р. Талипов, С. Л. Хурсан

Башкирский государственный университет, Уфа

E-mail: rNoname@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.04.2006 г.

Произведена оценка качества расчета энтальпий образования замещенных гидроксиламинов и оксимов композитными методами G2, G3, G3B3 и G3MP2B3. Для улучшения точности расчета выполнена внешняя корректировка композитных методов. Для расчета больших соединений, содержащих более семи-восьми неводородных атомов, использован метод гомодесмических реакций. Проведен анализ энтальпий образования оксимов и гидроксиламинов на соответствие правилу аддитивности. Вычислены энтальпийные вклады термохимических групп, характерных для исследуемых соединений, и отмечены некоторые закономерности их изменения. Сделан вывод о возможности с высокой точностью рассчитывать энтальпии образования органических производных оксимов и гидроксиламинов различного строения.

Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ – фундаментальная физико-химическая величина, характеризующая данное соединение. Знание величин $\Delta_f H^\circ$ соединений, участвующих в исследуемой реакции, позволяет на качественно ином уровне изучать механизм химического превращения, надежно рассчитывать энергетические затраты каждой стадии химического процесса, выявляя движущие силы процесса и способы управления им. В то же время для некоторых классов органических соединений сведений об энтальпиях образования либо очень мало, либо они вообще отсутствуют [1–3]. К таким соединениям относятся производные гидроксиламина и продукты их дегидрирования по C–N-связи – оксимы. Экспериментальному определению энтальпий образования соединений указанных классов препятствуют их высокая реакционная способность и нестабильность [4]. В связи с этим привлекательным выглядит использование неэмпирических квантово-химических методов расчета для определения термохимических характеристик гидроксиламинов и оксимов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все квантово-химические расчеты проводили с помощью программы Gaussian 98, Revision A.7 [5]. Для расчета энергетических характеристик исследуемых соединений использовали неэмпирические композитные квантово-химические методы расчета G2, G3, G3B3 и G3MP2B3 [6–8]. Стандартную энтальпию образования рассчитывали через энтальпию атомизации соединения $C_xH_yN_zO_k$, которая определяется выражениями:

$$\Delta_{at}H^\circ = xH^\circ_{298}(C) + yH^\circ_{298}(H) + zH^\circ_{298}(N) + kH^\circ_{298}(O) - H^\circ_{298}(C_xH_yN_zO_k), \quad (1)$$

$$\Delta_{at}H^\circ = x\Delta_fH^\circ_{298}(C) + y\Delta_fH^\circ_{298}(H) + z\Delta_fH^\circ_{298}(N) + k\Delta_fH^\circ_{298}(O) - \Delta_fH^\circ_{298}(C_xH_yN_zO_k), \quad (2)$$

где H°_{298} – стандартная энтальпия атома или соединения, вычисленная композитными методами, $\Delta_fH^\circ_{298}$ – стандартная энтальпия образования.

Комбинируя эти уравнения, получим

$$\Delta_fH^\circ_{298}(C_xH_yN_zO_k) = x[\Delta_fH^\circ(C) - H^\circ_{298}(C)] + y[\Delta_fH^\circ(H) - H^\circ_{298}(H)] + z[\Delta_fH^\circ(N) - H^\circ_{298}(N)] + k[\Delta_fH^\circ(O) - H^\circ_{298}(O)] + H^\circ_{298}(C_xH_yN_zO_k) = x\Phi(C) + y\Phi(H) + z\Phi(N) + k\Phi(O) + H^\circ_{298}(C_xH_yN_zO_k). \quad (3)$$

Здесь Ф (Хартри) – энтальпийные функции соответствующих атомов, рассчитанные из экспериментальных энтальпий образования атомов и их энтальпий, рассчитанных методами G2, G3, G3B3 и G3MP2B3, равные:

Метод	G2	G3	G3B3	G3MP2B3
Ф(H)	0.580671	0.581674	0.581758	0.582812
Ф(C)	38.054905	38.098321	38.099056	38.061390
Ф(N)	54.695629	54.742012	54.742831	54.704612
Ф(O)	75.074573	75.123534	75.124836	75.084608

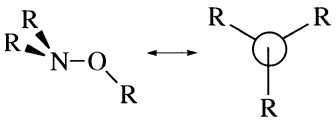
Оценку качества результатов, полученных композитными методами, проводили путем сравнения расчетных данных с известными экспериментальными величинами $\Delta_f H°$ для 11 простейших гидроксиламинов и оксимов, а также аммиака [2, 3], (табл. 1, соединения 1–12). Хотя композитные методы обеспечивают удовлетворительную точность расчета, наблюдается систематическое отклонение вычисленного значения энтальпии образования соединения от экспериментального. Для проведения внешней корректировки композитного метода использовали расширенный тестовый набор, состоящий из экспериментальных энтальпий образования гидроксиламинов, оксимов, а также ряда простых азот- и кислородсодержащих соединений (табл. 1).

Расчет энтальпийных характеристик молекул, содержащих семь и более атомов второго периода Периодической таблицы, с использованием композитных методов затруднен или вообще невозможен ввиду больших затрат временных и компьютерных ресурсов. Для таких соединений использовали более экономичный подход – вычисление тепловых эффектов изодесмических реакций с сохранением в исходных веществах и продуктах реакции неизменного ближайшего химического окружения атомов – метод гомодесмических реакций (ГДР) [9]. Его достоинства – высокая точность, быстрота расчета и нетребовательность к ресурсам. Ранее нами метод ГДР был успешно применен для вычисления энтальпий образования ряда азот-, кислород- и фторсодержащих органических соединений [10–13]. В таких реакциях неучитываемая энергия электронной корреляции в исходных соединениях и продуктах примерно одинакова и взаимно сокращается при вычислении теплового эффекта $\Delta_f H°$ [9].

Расчеты проводили в рамках ограниченного метода Кона–Шама с использованием трехпараметрового гибридного функционала Бекке и корреляционного функционала Ли, Янга и Парра, а также валентно-расщепленного базисного набора с включением поляризационных *d*-функций: RB3LYP/6-31G(*d*). Данные расчетов в этом приближении прекрасно согласуются с результатами значительно более сложных расчетов. В частности, показано, что величины тепловых эффектов изодесмических реакций (ИДР), полученные методами RB3LYP/6-31G(*d*) и QCISD(T)/6-311G(*d*,*p*), различаются не более чем на 1.1 кДж/моль. Такая же картина наблюдается при усложнении базисного набора до 6-311+(3*df*,2*p*). Необходимо отметить, что энергии нулевых колебаний и термические поправки ($H^\circ_{298} - H^\circ_0$) для индивидуальных соединений можно не учитывать при вычислении теплового эффекта ИДР, так как их общий вклад в тепловой эффект реакции близок к нулю.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение. Расчет композитными методами абсолютных энтальпий гидроксиламинов и оксимов проводили для наиболее устойчивых конформационных состояний. Полные энергии конформеров исследуемых соединений рассчитывали в приближении B3LYP/6-31G(*d*). Конформационное поведение гидроксиламинов, по-видимому, сходно с таковым для органических пероксидов [14], т.е. определяется взаимным отталкиванием неподеленных электронных пар (НЭП) атомов азота и кислорода и аномерной стабилизацией скошенных состояний вследствие делокализации НЭП в разрыхляющую σ* – орбиталь соседней полярной связи O–C (N–C). Суммарное влияние этих конформационных факторов приводит к устойчивым симметричным состояниям типа:



Конформационное поведение оксимов более сложно, на него влияют следующие факторы.

1. Положение связи O–R относительно кратной связи. Наиболее выгодной конформации соответствует антиперипланарная ориентация заместителя R.

2. Вращение заместителя R вокруг связи OCH_2–R. При введении отличного от водорода заместителя R в метильную группу более выгодной становится конформация с синклинальной ориентацией фрагмента R относительно плоскости, содержащей группу атомов C=N–O–C (так, разность энергий ΔE между *sc*- и *ap*-конформациями O-пропил-формальдоксима равна –1.6 кДж/моль).

3. *цис–транс*-Изомерия и пространственная ориентация алкильной группы, связанной с атомом углерода кратной связи. Найдено, что *транс*-форма оксима преобладает (например, ΔE(*цис–транс*) = = 1.6 кДж/моль для ацетальдоксима), а связь β-C–H находится в синперипланарной ориентации к кратной связи (величина ΔE между *sp*- и *ap*-конформациями ацетальдоксима равна –8.4 кДж/моль). В дизамещенных по атому углерода алкилоксимах один из заместителей принужден находиться в *цис*-положении к атому кислорода. В этом случае более выгодна такая ориентация алкила, когда атом C (или H для метильного заместителя) находится в антиперипланарном положении к двойной связи.

Таблица 1. Энтальпии образования соединений ($-\Delta_f H°$, кДж/моль)

№	Соединение	Опыт	G2	G3	G3B3	G3MP2B3
			Основной тестовый набор			
1	NH_3	45.9	47.7	45.6	44.8	45.6
2	NH_2OH	41.8	45.4	42.4	43.7	43.3
3	H_2NOCH_3	25.1	31.2	27.2	28.2	26.5
4	CH_3NHOH	50.2	54.5	49.0	50.1	48.8
5	CH_3NHOCH_3	37.7	38.9	34.7	35.3	32.7
6	$(C_2H_5)_2NOH$	121.7	120.7	122.4	123.2	121.5
7	$H_2C{=}NOH$	(–29.3)	–11.9	–17.7	–17.3	–16.8
8	$CH_3CH{=}NOH$	22.6	22.5	21.9	22.3	22.5
9	$(CH_3)_2C{=}NOH$	62.8	64.5	63.5	62.2	62.1
10	Изоксазол	–82.0	–81.7	–80.4	–80.0	–78.7
11	3-Метилизоксазол	–35.6	–42.0	–37.6	–37.4	–36.8
12	5-Метилизоксазол	–34.1	–38.1	–33.3	–33.2	–32.7
			Расширенный тестовый набор			
13	CH_3OH	201.0	198.0	201.0	201.8	202.3
14	C_2H_5OH	235.3	231.5	234.2	234.5	234.9
15	CH_3OCH_3	184.1	186.8	185.5	185.8	185.3
16	Фуран	34.7	30. 9	34.2	33.3	38.3
17	CH_3NH_2	22.5	24.7	22.1	20.1	20.6
18	$CH_3CH_2NH_2$	47.5	50.6	49.8	48.2	48.9
19	CH_3NHCH_3	19.0	22.0	17.7	15.6	15.6
			Гидроксиламины			
20	$H_2NOC_2H_5$	–	61.7	62.8	61.6	60.0
21	C_2H_5NHOH	–	79.6	76.6	77.5	76.3
22	$(CH_3)_2NOH$	–	67.0	65.6	65.8	63.9
23	$H_2NOC_3H_7$	–	81.6	82.1	83.2	79.2
24	C_3H_7NHOH	–	98.5	96.2	97.1	95.8
25	$C_2H_5(CH_3)NOH$	–	95.7	93.7	94.5	92.8
26	$CH_3NHOC_2H_5$	–	70.6	68.5	69.6	66.3
27	$C_2H_5NHOCH_3$	–	67.3	62.5	63.0	60.5
28	$(CH_3)_2NOCH_3$	–	–	52.2	52.5	49.3
29	$H_2NOC_4H_9$	–	–	102.0	103.5	99.6
			Оксимы			
30	$H_2C{=}NOCH_3$	–	–29.6	–31.9	–31.5	–32.4
31	$H_2C{=}NOC_2H_5$	–	–	1.3	1.7	1.1
32	$C_2H_5CH{=}NOH$	–	–	35.3	35.9	36.2
33	$CH_3CH{=}NOCH_3$	–	8.4	8.8	9.5	7.1
34	$H_2C{=}NOC_3H_7$	–	–	22.9	22.6	22.0
35	$C_3H_7CH{=}NOH$	–	–	61.9	62.2	62.6
36	$C_2H_5(CH_3)C{=}NOH$	–	–	82.9	83.0	83.0
37	$CH_3CH{=}NOC_2H_5$	–	–	41.7	41.4	40.3
38	$C_2H_5CH{=}NOCH_3$	–	–	27.2	27.0	25.9
39	$(CH_3)_2C{=}NOCH_3$	–	52.1	52.5	51.2	49.4

Примечание. В скобках приведено значение, вызывающее сомнение.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (4); r – коэффициент корреляции

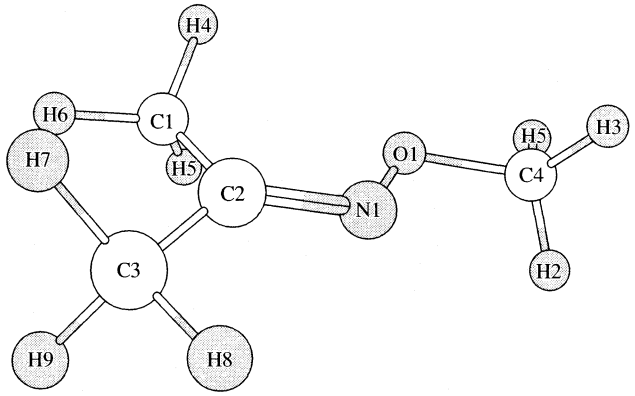
Метод	$-a$, кДж/моль	b	r
G2	3.6 ±0.9	0.956 ±0.009	0.9993
G3	3.9 ±0.4	0.983 ±0.004	0.9998
G3B3	2.1 ±0.5	0.992 ±0.005	0.9998
G3MP2B3	3.2 ±0.6	0.998 ±0.007	0.9997

Таблица 3. Термохимические вклады ($\Delta_f H°$, кДж/моль) для расчета энтальпий образования алифатических гидроксиламинов и оксимов

Вклад	$\Delta_f H°$	Вклад	$\Delta_f H°$
C–(C)(H)$_3$	–42.2	O–(C)(H)	–158.6
C–(N)(H)$_3$	–42.2	O–(N)(H)	–117.6*
C–(O)(H)$_3$	–42.2	O–(O)(H)	–68.2
C–(C)$_2$(H)$_2$	–20.6	O–(C)$_2$	–112.3
C–(N)(C)(H)$_2$	–27.6	O–(N)(C)	–60.7*
C–(O)(C)(H)$_2$	–33.9	O–(O)(C)	–18.8
C–(C)$_3$(H)	–7.9	C–(C=N)(H)$_3$	–42.2
C–(N)(C)$_2$(H)	–21.8	C–(C=N)(C)(H)$_2$	–19.9
C–(O)(C)$_2$(H)	–30.1	C–(C=N)(C)$_2$(H)	–6.2
C–(C)$_4$	2.1	C–(N=C)(H)$_3$	–42.2
C–(N)(C)$_3$	–13.4	C–(N=C)(C)(H)$_2$	–23.9
C–(O)(C)$_3$	–27.6	C–(N=C)(C)$_2$(H)	–18.8
N–(C)(H)$_2$	20.1	C=N–(H)$_2$;(C)	121.7
N–(N)(H)$_2$	47.7	C=N–(C)(H);(C)	123.1
N–(O)(H)$_2$	75.3*	C=N–(C)$_2$;(C)	125.1
N–(C)$_2$(H)	64.4	C=N–(H)$_2$;(O)	121.7*
N–(N)(C)(H)	87.4	C=N–(C)(H);(O)	123.1*
N–(O)(C)(H)	110.7*	C=N–(C)$_2$;(O)	125.1*
N–(C)$_3$	102.1	O–(N=C)(H)	–103.5*
N–(N)(C)$_2$	122.2	O–(N=C)(C)	–47.3*
N–(O)(C)$_2$	136.0*		

Примечание. Звездочкой отмечены значения, полученные в данной работе.

Ниже в качестве примера приведена структура О–метилацетоксима, иллюстрирующая отмеченные выше закономерности строения оксимов:



Энтальпии образования. Среднее абсолютное отклонение энтальпий образования гидроксиламинов и оксимов, рассчитанных методами G2, G3, G3B3 и G3MP2B3, от экспериментальных величин (соединения 1–12 табл. 1) составляет 4.6, 3.9, 2.6 и 3.8 кДж/моль соответственно. Таким образом, для наиболее сложного и затратного метода (G2) наблюдается наибольшее отклонение. В ряду G3-методов обращает на себя внимание факт, что расчет структуры и энергии нулевых колебаний с помощью теории функционала плотности B3LYP/6-31G(*d*) (G3B3) вместо оптимизации методом MP2/6-31G(*d*) и решения колебательной задачи в приближении HF/6-31G(*d*) (G3) приводит к существенному улучшению результатов расчета. Упрощение композитного метода до G3MP2B3 закономерно понижает точность расчета.

С целью увеличения точности воспроизведения термохимических величин расчетные значения энтальпий образования расширенного тестового набора (соединения 1–19 табл. 1) подвергли внешней корректировке. Для всех методов выполняется линейная зависимость (рисунок)

$$\Delta_f H°(\text{эксп}) = a + b\Delta_f H°(\text{расч}), \qquad (4)$$

позволяющая учесть систематическую ошибку композитного метода, а также проанализировать тестовый набор на наличие сомнительных данных. Найдено, что для всех композитных методов максимальное отклонение расчета от эксперимента наблюдается для $H_2C{=}NOH$, составляющее 10–16 кДж/моль. Учитывая прекрасное соответствие расчетных и экспериментальных величин $\Delta_f H°$ для расширенного тестового набора, а также химическую неустойчивость формальдоксима, литературное значение $\Delta_f H°$ для этого соединения можно отнести в разряд сомнительных. Исключив $H_2C{=}NOH$ из расширенного тестового набора, мы определили параметры a и b уравнения (4) для всех используемых композитных методов (табл. 2).

Исправленные после проведения внешней коррекции расчетные значения энтальпий образования исследуемых соединений приведены в табл. 1. Среднее абсолютное отклонение расчета от экспериментальных данных для основного тестового набора уменьшилось до 2.8 (G2), 1.3 (G3), 1.4 (G3B3) и 1.5 (G3MP2B3) кДж/моль. Это позволяет рекомендовать использованную в работе процедуру (расчет $\Delta_f H°$ композитным методом с последующей внешней коррекцией) в качестве высокоточного метода теоретического определения энтальпий образования замещенных гидроксиламинов и оксимов. С учетом наименьших затрат времени и компьютерных ресурсов и при сопоставимой точности в ряду G3-методов, наиболее привлекательным выглядит метод G3MP2B3.

Аддитивно-групповой анализ. Для массива рассчитанных данных проведен теоретический анализ на соответствие правилу аддитивности, выполняющемуся для различных классов органических соединений [15]. Вычислены энтальпийные вклады термохимических групп, характерных для исследуемых гидроксиламинов и оксимов. При расчете вкладов учитывали следующее.

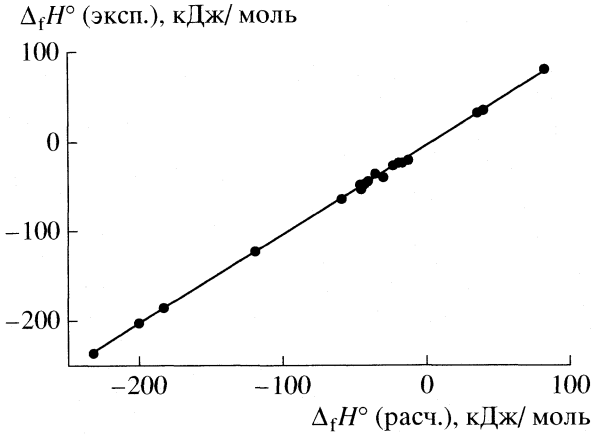
1. Ранее на примере аддитивно-группового анализа $\Delta_f H°$ органических иминов показано [11], что фрагмент >C=N– необходимо рассматривать как единый центральный "атом" термохимической группы, связанный с тремя "лигандами": двумя заместителями при атоме углерода и одним – у атома азота.

2. При вычислении величин вкладов использовали известные инкременты аддитивной схемы Бенсона (табл. 3).

3. В качестве исходных данных для расчета использовали энтальпии образования, найденные экспериментально и вычисленные методами G3, G3B3 и G3MP2B3 (табл. 1).

Ввиду особенностей строения гидроксиламинов и оксимов, из массива $\Delta_f H°$ возможно вычисление только сумм специфических для этих классов соединений энтальпийных вкладов. Результаты расчетов приведены в табл. 4, данные которой представляют собой, по существу, две системы неоднородных линейных уравнений (по шесть для каждого класса соединений) с пятью неизвестными вкладами в каждой. Эти системы имеют множество решений, поэтому для вычисления вкладов необходимы дополнительные условия.

Согласно табл. 3, прослеживается закономерность в изменении величин термохимических вкладов $C–(X)(C)_{3-k}(H)_k$ (k = 0, 1, 2) при последовательной замене лиганда X в ряду C–N–O. Учитывая линейность изменения электроотрицательности этих атомов (например, 2.5–3.0–3.5 по Полингу), мы предположили аналогичный, близкий к линейному характер изменения вкладов $N–(X)(C)_{2-l}(H)_l$ (l = 0, 1, 2) и $O–(X)(C)_{1-m}(H)_m$ (m = 0, 1), X ≡ C, N или O.



Корреляция экспериментальных и рассчитанных (G3MP2B3) энтальпий образования для соединений тестового набора.

С помощью этого дополнительного условия величины термохимических вкладов гидроксиламинов рассчитываются однозначно, они приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 4, для ряда C-замещенных оксимов, последовательное замещение атомов водорода на C практически не изменяет суммы термохимических вкладов: 17.3–20.4–21.6 кДж/моль. Ситуация не изменяется при замене H на C у атома кислорода. Аналогичная закономерность найдена нами ранее [11] в ряду термохимических вкладов иминов $C=N–(C)_{2-n}(H)_n$; (X) (n = 0, 1, 2), X ≡ H или C. На основании этого мы сделали предположение о близости величин соответствующих вкладов иминов и оксимов: $\Delta_f H°[C=N–(C)_{2-n}(H)_n; (C)] = \Delta_f H°[C=N–(C)_{2-n}(H)_n; (O)]$. Данное предположение подтверждается равенством величин структурно-подобных энтальпийных вкладов с ненасыщенным центральным атомом углерода: $\Delta_f H°[C_d–(C)(H)] = \Delta_f H°[C_d–(O)(H)]$ и $\Delta_f H°[C_d–(C)_2] = \Delta_f H°[C_d–(O)(C)]$ [15]. Дополнительное условие дает возможность раздельного определения вкладов оксимов, рассчитанные значения приведены в табл. 3.

Найденные в работе термохимические вклады аддитивной схемы Бенсона позволяют проводить экспресс-оценку энтальпий образования гидроксиламинов и оксимов, выявлять недостоверные экспериментальные данные. В табл. 5 проведено сравнение результатов аддитивных расчетов с экспериментальными энтальпиями образования октанальдоксима, 2-октаноноксима и циклогексанальдоксима. Видно, что экспериментальная величина $\Delta_f H°$ для $C_6H_{13}(CH_3)C=NOH$ сомнительна, тогда как результаты расчета и эксперимента для альдоксимов хорошо согласуются друг с другом.

Гомодесмические реакции. Аддитивно-групповой метод термохимических вкладов имеет из-

Таблица 4. Результаты аддитивно-группового анализа массива энтальпий образования гидроксиламинов и оксимов (кДж/моль)

Суммарный вклад	$\Delta_f H°$	№
$[N–(O)(H)_2] + [O–(N)(H)]$	−42.8 ± 0.9	2
$[N–(O)(H)_2] + [O–(N)(C)]$	15.1 ± 0.9	3, 20, 23, 29
$[N–(O)(C)(H)] + [O–(N)(H)]$	−6.8 ± 0.4	4, 21, 24
$[N–(O)(C)(H)] + [O–(N)(C)]$	49.9 ± 0.9	5, 26, 27
$[N–(O)(C)_2] + [O–(N)(H)]$	18.4 ± 1.0	6, 22, 25
$[N–(O)(C)_2] + [O–(N)(C)]$	75.3 ± 1.8	28
$[C=N–(H)_2;(O)] + [O–(N=C)(H)]$	17.3 ± 0.5	7
$[C=N–(H)_2;(O)] + [O–(N=C)(C)]$	74.4 ± 0.5	30, 31, 34
$[C=N–(C)(H);(O)] + [O–(N=C)(H)]$	20.4 ± 0.6	8, 32, 35
$[C=N–(C)(H);(O)] + [O–(N=C)(C)]$	76.9 ± 1.1	33, 37, 38
$[C=N–(C)_2;(O)] + [O–(N=C)(H)]$	21.6 ± 0.5	9, 36
$[C=N–(C)_2;(O)] + [O–(N = C)(C)]$	76.8 ± 0.8	39

Примечание. В последнем столбце указаны номера соединений, использованных для расчета данного энтальпийного вклада (согласно табл. 1).

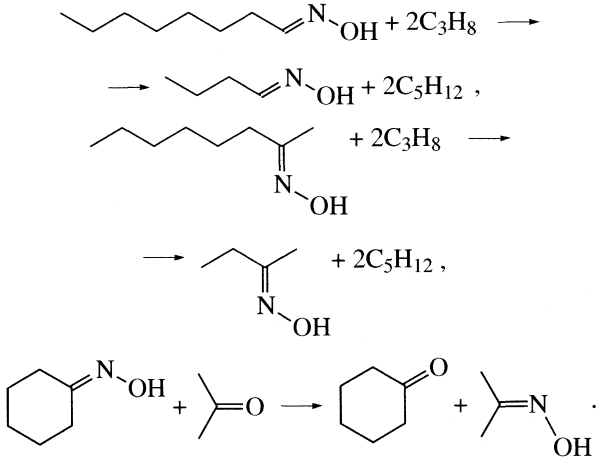
вестные недостатки, главный – необходимость учета различных поправок на невалентные взаимодействия. В частности, для расчета $\Delta_f H°$ циклогексанальдоксима необходима поправка на энергию напряжения цикла (табл. 5). С другой стороны, композитные методы имеют ресурсные ограничения: даже наиболее простой метод G3MP2B3 не применим для молекулярных систем, содержащих более семи-восьми атомов второго периода. Следовательно, необходима экономичная квантово-химическая процедура для расчета энтальпий образования соединений среднего и большого размеров. Для больших соединений высокую точность расчета удается сохранить, используя ГДР (ИДР с сохранением группового баланса).

Таблица 5. Сравнение энтальпий образования оксимов, определенных экспериментально [3] (I), аддитивным (II) и методом ГДР (III) ($-\Delta_f H°$, кДж/моль)

Соединение	I	II	III
$C_7H_{15}CH=NOH$	149.4 ± 3.9	144.7	146.1
$C_6H_{13}(CH_3)C=NOH$	180.8 ± 4.1	165.1	166.9
$c\text{-}C_6H_{10}=NOH$	74.9	72*	75.5

* Рассчитано с учетом энергии напряжения цикла 8 кДж/моль (среднее из энергий напряжения цикла в метиленциклогексане и циклогексаноне).

Надежность определения энтальпий образования оксимов с помощью расчета теплового эффекта ГДР иллюстрируют данные табл. 5. Для исследуемых соединений составлены следующие ГДР:



Все приведенные реакции практически термонейтральны, что свидетельствует о полной взаимной компенсации невалентных взаимодействий в исходных веществах и продуктах реакции. Энтальпии образования оксимов легко вычислить, используя величину теплового эффекта ГДР и известные энтальпии образования остальных участников реакции. Как видно, результаты расчета методом ГДР близки к оценкам, полученным аддитивным методом, что свидетельствует о надежности предлагаемых подходов к теоретическому

определению энтальпий образования оксимов и гидроксиламинов.

Итак, в данной работе неэмпирическими композитными квантовохимическими методами семейства Gaussian: G2, G3, G3B3 и G3MP2B3 определен массив энтальпий образования замещенных гидроксиламинов и оксимов. Предложенная в работе схема (расчет $\Delta_f H^\circ$ композитным методом с последующей внешней коррекцией) позволяет определять с высокой степенью точности $\Delta_f H^\circ$ исследуемых соединений, оценивать надежность литературных данных. Показана эффективность метода ГДР при определении энтальпий образования больших соединений. Аддитивно-групповой анализ полученного массива $\Delta_f H^\circ$ использован для вычисления термохимических вкладов в $\Delta_f H^\circ$, характерных для оксимов и гидроксиламинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al.* // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
2. *Chase M.W. (Jr.), Davies C.A., Downey J.R., (Jr.), Frurip D.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. Suppl. 1. V. 14. P. 1.
3. *Mallard W.G., Linstrom P.J.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, February 2000.
4. *Неницеску К.Д.* Органическая химия / Пер. с рум. М.: Мир, 1962. Т. 1.
5. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 98. Revision A.7. Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 1998.
6. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 18. P. 7764.
7. *Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // Ibid. 1999. V. 110. № 10 P. 4703.
8. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A.* // Ibid. 1991. V. 94. № 11 P. 7221.
9. *Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R., Pople J.A.* Ab Initio Molecular Orbital Theory. N.Y.: John Wiley & Sons, 1986.
10. *Хурсан С.Л., Михайлов Д.А., Гусманов А.А., Борисов И.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 815
11. *Хурсан С.Л.* // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 481.
12. *Иванов С.П., Хурсан С.Л.* // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1283–1288.
13. *Khursan S.L.* // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. Suppl. 1. P. S34.
14. *Antonovsky V.L., Khursan S.L.* Physical Chemistry of Organic Peroxides. Leiden; Boston: Koninklijke Brill NV, 2005.
15. *Benson S.W.* Thermochemical Kinetics. N.Y.: John Wiley & Sons, 1976.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 300–304

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 537.226:548.737

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ ПО ДАННЫМ ЭКЗОЭМИССИИ

© 2007 г. И. В. Крылова, Л. Н. Иванов, В. Е. Божевольнов, А. В. Северин

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

E-mail: krylova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 13.02.2006 г.

Изучена низкотемпературная (20–360°C) экзоэмиссия отрицательных зарядов с нанокристаллического гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Установлено, что в результате термоциклирования и хранения образцов при 20°C происходят процессы самоорганизации, приводящие к разделению зарядов с образованием отрицательно-заряженного слоя на поверхности; образующийся заряд длительно сохраняется при повышенной температуре и спадает лишь в ходе охлаждения в температурной области структурного перехода, что характерно для термоэлектретов. Сделан вывод, что для образцов гидроксиапатита, прокаленных при высокой температуре (>800°C) образования устойчивых электретов не происходит.

Гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП) – одно из немногих биосовместимых минеральных веществ, что обуславливает постоянный интерес к его синтезу и свойствам. В настоящее время разработаны разнообразные способы синтеза ГАП с различной формой и размером кристаллов, а также получены композиционные материалы на основе ГАП с широким спектром физико-химических свойств и областей применения. В первую очередь это относится к использованию ГАП как биоматериала в различных областях медицины. Однако отмечено, что даже незначительные вариации в условиях синтеза существенно влияют на свойства ГАП и, в частности, на его биологическую активность. При этом обычно используемые методы анализа (как правило, связанные с анализом макрообъема вещества) не дают достаточных оснований для объяснения этих отличий. В то же время неоднократно отмечалось, что ряд характеристик ГАП во многом связан со структурой его поверхностных слоев [1, 2].

Целью настоящей работы явилось исследование процессов самоорганизации и структурных переходов в ходе термоциклирования нанокристаллического ГАП методами низкотемпературной (20–360°C) экзоэмиссии (ЭЭ) отрицательных зарядов [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использован нанокристаллический ГАП, синтезированный по методике [4] путем кратковременной подачи в реактор, заполненный интенсивно перемешиваемым 0.02 моль/дм^3 термостатированным (20°C) раствором $Ca(OH)_2$, струи раствора H_3PO_4 (атомное отношение количеств кальция и фосфора $Ca/P = 1.67 \pm 0.01$) с последующим перемешиванием смеси при 25°C. Средний размер частиц составлял 50 нм при толщине, близкой к параметру b решетки (0.82 нм). После сублимационной сушки, по данным анализа функции распределения, большинство частиц имело толщину 1–2 нм.

При длительном хранении (>10^5 с) в суспензии пластины ГАП утолщаются (до 10 раз), при этом, по данным рентгенофазового анализа, дифрактограмма становится типичной для трехмерно-кристаллического ГАП [4].

Согласно данным химического анализа, после сушки на воздухе при 20°C до постоянной массы синтезированный ГАП имеет состав $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$. При этом молекулы воды ($3H_2O$) не входят в кристаллическую решетку гидроксиапатита, а она хемосорбирована нанопластинами ГАП, поверхность которых велика (до 600 м^2/г). При нагреве кристаллов при 112–127°C до постоянной массы они теряют две молекулы воды (3.6 вес. %) в расчете на формульную единицу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, одна из которых (H_2O–I) обратимо поглощается из атмосферного воздуха при 20°C и относительной влажности ~50%, а другая (H_2O–II) – нет. При кратковременном повторном нагреве образца с поглощенной (H_2O–I) при 260–300°C вместе с (H_2O–I) выделяется еще одна молекула воды (H_2O–III), которые снова обратимо адсорбируются из атмосферы при 20°C. Обезвоженный таким образом образец после прогрева при 260°C не изменяет своей массы в процессе нагрева до 830°C. Лишь с 830°C начинается превращение ГАП в оксиапатит, сопровождающееся

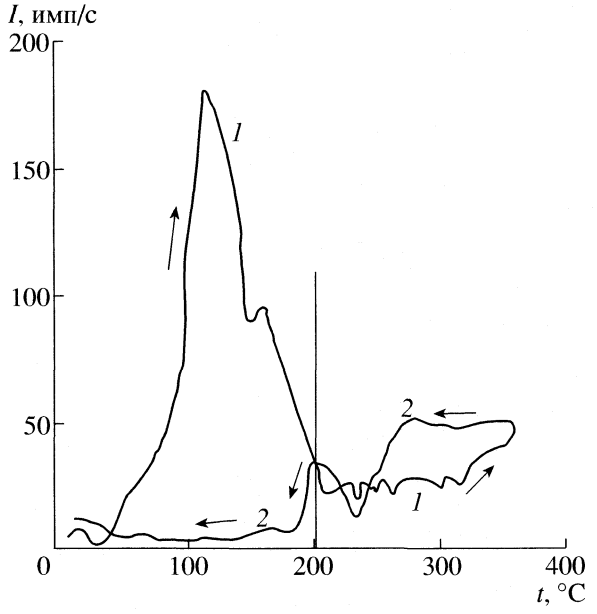


Рис. 1. ЭЭ с образца нанокристаллического исходного ГАП в первом цикле испытаний в ходе нагрева (*1*) и последующего охлаждения (*2*).

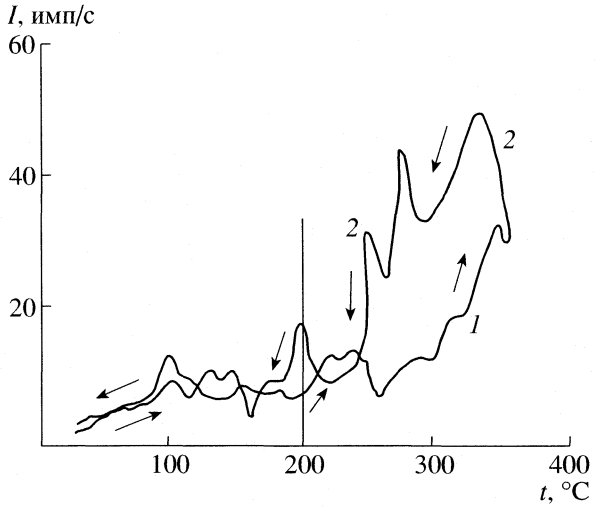


Рис. 2. ЭЭ с образца нанокристаллического ГАП во втором цикле испытаний в ходе нагрева (*1*) и последующего охлаждения (*2*).

укрупнением исходных нанокристаллов в 3–4 раза, с последующей потерей массы в 1.8%.

ЭЭ с воздушно-сухого ГАП, представляющего собой трехмерные нанокристаллические образования, регистрировали газопроточным счетчиком Гейгера, модифицированным специально для измерения термо- и фотостимулированной эмиссии [5]. При подаче на детектор положительного потенциала регистрировали ЭЭ отрицательных зарядов. В качестве гасящего газа в счетчике использовали метан. После помещения образца (~50 мг) в камеру счетчика и продува метаном регистрировали "фон", который во многих случаях существенно превышал естественный фон прибора (составлявший ≤2 имп/с), и представлял "послеэмиссию" (ПЭ) с поверхности образца, т.е. эмиссию слабосвязанных с поверхностью отрицательных зарядов, обусловленную предысторией образца. Эта эмиссия спадает во времени по закону, представляющему, как правило, сумму экспонент. После затухания ПЭ до уровня естественного фона измеряли термостимулированную эмиссию (ТСЭ) отрицательных зарядов при нагревании образца со скоростью ~10 град/мин в интервале 20–360°C и ЭЭ при последующем спонтанном охлаждении. Схема прибора и методика измерений подробно описана в [3]. Напряженность электрического поля между детектором – положительно заряженной нитью торцового счетчика – и образцом (на заземленой подставке) составляла ~1550 В/см.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В начальный момент измерений ПЭ исходных образцов была, как правило, мала и составляла 10–15 имп/с. При нагревании проявлялся интенсивный сдвоенный пик ТСЭ при 120–160°C (рис. 1, кривая *1*), соответствующий максимальной скорости потери веса по данным ДТГ (125°C). Таким образом, очевидно, что этот пик характеризует в наших образцах десорбцию воды в отрицательно заряженной форме. Аналогичные пики наблюдаются для большинства кристаллогидратов, гидроксидов или оксидов, содержащих на поверхности адсорбированную воду [3]. В ходе охлаждения образцов в области 360–200°C имеет место гистерезис, и кривая *2* на рис. 1 обнаруживает пик ЭЭ при 200°C. Вертикальная линия на кривых (при 200°C) соответствует структурному фазовому переходу (СФП) (моноклинной модификации в гексагональную [6, 7]).

При повторном нагревании после четырехдневного перерыва (рис. 2) основной пик ТСЭ при 120°C также проявлялся, что связано с обратимостью процесса десорбции воды, но интенсивность его была мала по сравнению с исходным образцом. Однако, кривая ЭЭ при охлаждении повторяла гистерезис в первом эксперименте и имела четыре четко выраженных пика при 330, 275, 250 и 200°C.

Полученные нами данные совпадают с имеющимися литературными данными по ТСЭ ГАП и свидетельствуют о наличии множественных экзотермических структурных фазовых переходов (СФП), происходящих, в том числе, при нагревании частично обезвоженного ГАП. Так, в [6] проведен анализ работ, касающихся температур фазовых переходов биосовместимого ГАП состава

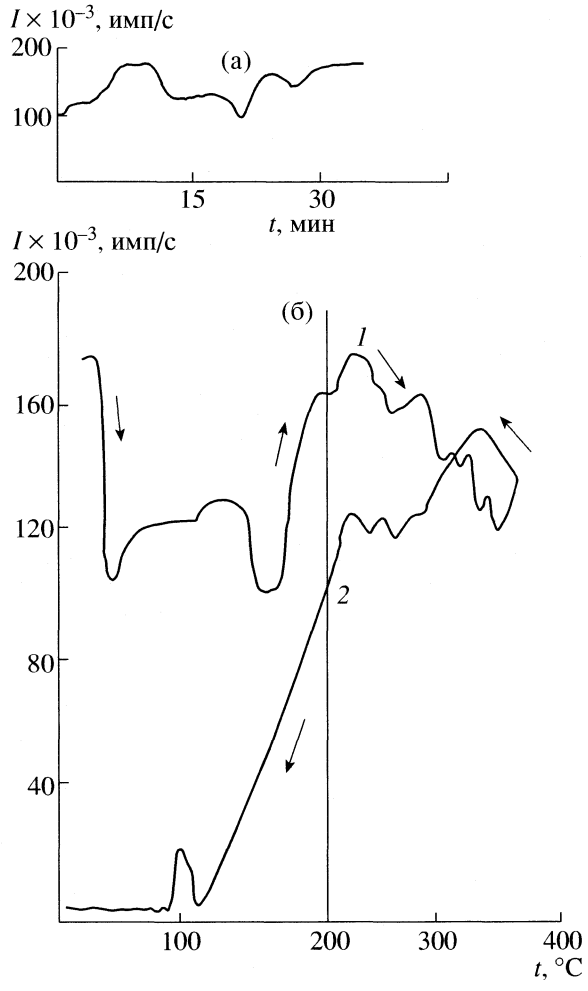


Рис. 3. Послеэмиссия с нанокристаллического ГАП в третьем цикле испытаний (после 16 суток хранения при 20°C (а). ЭЭ (б) в ходе последующего нагрева (*1*) и охлаждения (*2*).

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, определенных в разных работах различными физическими методами. Кристаллическая структура ГАП представляется авторами [6] в виде каналов из ионов Ca^{2+}, образующих форму треугольников и перпендикулярно к ним расположенных дипольных OH^--групп. По данным термостимулированной экзоэмиссии [7] пики интенсивности, отнесенные авторами к СФП, расположены при 120, 150, 200, 290 и 390°C, по результатам измерений термостимулированных токов проводимости [8] – при 211.5, 356 и 620°C; по данным РФА при 200°C; по результатам исследования диэлектрических характеристик [9] – 60, 150, 200 и 300°C. При этом авторы [6] температуру СФП 200°C, определенную всеми описанными методами, относят к переходу ГАП из моноклинной структуры в гексагональную с переориентацией дипольных OH^--групп в каналах из ионов Ca^{2+}.

После 16-ти дневного хранения (при 20°C) по нашим данным ЭЭ (рис. 3) в электронной структуре ГАП произошли резкие изменения. При подаче на детектор положительного потенциала наблюдалась интенсивная ПЭ, составлявшая $\approx 180 \times \times 10^3$ имп/с, интенсивность которой, испытывая некоторые колебания (от 200×10^3 до 180×10^3 имп/с) не спадала во времени в течение >30 мин (рис. 3а). Столь длительное удерживание заряда на поверхности ГАП свидетельствует о разделении зарядов на образце с образованием электрета (термоэлектрета по [10]).

Известно, что заряд электрета может быть сформирован в результате ориентации имеющихся (в полярных молекулах) диполей, захвата зарядов структурными дефектами, а также накопления зарядов вблизи неоднородностей типа границ между аморфной и кристаллической областями или границами зерен [10]. В диэлектриках электреты образуются при нагревании в электрическом поле до высоких температур и охлаждении в этом же поле. Условия нашего эксперимента вполне соответствовали условиям возможного образования электрета. Согласно [7] при $T = 200$°C происходит поворот OH^--групп на 180° во всех исследованных ГАП. Одновременно, дегидратация ГАП при T = 120–150°C приводит к образованию дефектов, и это способствует локализации на них слабосвязанных зарядов (электронов, ионов), приводя к разделению зарядов и образованию в приповерхностном слое внутренних полей высокой напряженности.

В наших условиях электрет мог образоваться как в процессах 2-х кратного термоциклирования ("самосборка" нанокристаллов по [11]), так и последующего хранения при 20°C в течение 16-ти суток ("электростатическая самосборка" нанокристаллического материала [12]). При последующем нагревании [10] происходит термостимулированный разряд электрета, который ввиду увеличения подвижности зарядов происходит относительно быстро (термически стимулированный разряд ТСР или деполяризация).

На рис. 3б приведена кривая изменения поверхностного заряда с нанокристаллического ГАП по нашим данным ТСЭ (после 16-ти дневного хранения). Видно, что в первые минуты нагревания до $\approx$50°C происходит резкий спад (примерно в 2 раза) эмиссионного тока (частичная деполяризация электрета), однако при дальнейшем нагревании на фоне достаточно интенсивной ТСЭ ($\geq 10^5$ имп/с) проявляются максимумы при 115 и 200–260°C, отвечающие температуре дегидратации и структурному переходу моноклинная – гексагональная фаза ГАП по [6]. Наибольший интерес представляет ход кривой ЭЭ при охлаждении (кривая 3б). Резкий спад заряда происходит в интервале $t \leq 225$°C, когда согласно [6] происходит переориентация диполей OH^--групп относительно Ca^{2+}-каналов, и достигает уровня фона при $t < 100$°C. При хране-

нии в течение суток вновь происходит накопление отрицательных зарядов на поверхности ГАП: Значение ПЭ при подаче положительного потенциала на детектор составляло ~700 имп/с, которая, однако спадала со временем.

Попытка получить электретное состояние через сутки после деполяризации электрета не увенчалась успехом, хотя вид кривой ТСЭ сохраняется и явления гистерезиса также наблюдаются (рис. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что резкий спад ЭЭ (деполяризация) происходит в ходе охлаждения при 220–200°С. Это, возможно, связано со спецификой нанокристаллического состояния ГАП и обусловлено наличием при этой температуре СПФ, связанного с переориентацией диполей OH^- относительно каналов ионов Ca^{2+}. В случае дефектной структуры, препятствующей полной ориентации OH^--групп во всем канале катионов Ca^{2+}, частичная ориентация заканчивается при 290–300°С после преодоления потенциального барьера, образованного структурными дефектами. При этом происходит и смещение электрического центра тяжести OH^--групп относительно плоскости Ca^{2+} треугольника, которое реализуется скачком при 300°С. По-видимому, эти процессы и способствуют образованию электрета.

В ходе регистрации ЭЭ происходят пробои в промежутке электрет-электроды. В нашем случае пробои происходят вследствие поляризации ГАП и десорбции воды как хемосорбированной, так и образующейся при конденсации OH^--групп. В работе [9] отмечается возможность в ГАП сегнето- или антисегнетоэлектрического состояния, т.е. наличия в нем спонтанно поляризованных областей (доменов), существующих в отсутствии электрического поля. Эти пробои свидетельствуют о существовании в ГАП областей с полями высокой напряженности. При приложении положительного потенциала на детектор возможно инициирование поверхностных разрядов, ток в которых составляет от 16×10^3 до 25×10^8 имп/с. Число микропробоев резко возрастает после разрядки электрета, особенно в области 300–330°С, где происходит частичное удаление OH^--групп и образование дефектов типа F^--центров. Согласно [2] в присутствии дефектов облегчается диффузия ионов к поверхности, что способствует увеличению электрической неоднородности. Соответствующая кривая ТСЭ (рис. 4) имеет большое число всплесков эмиссии. В присутствии дефектов температура СФП моноклинная-гексагональная фаза повышается до 300–350°С [6]. Число стриммеров при охлаждении образца значительно меньше. Они происходят, в основном, в области температур от 230 до 330°С, характерной для переориентации диполей OH^- в дефектном образце.

Прокаленный при 850°С ГАП исследовался по той же программе, что и исходный образец. В пер-

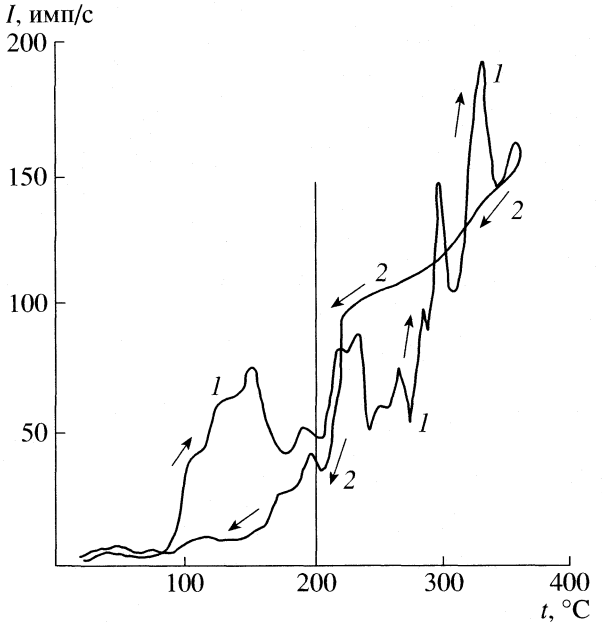


Рис. 4. ЭЭ с нанокристаллического ГАП в четвертом цикле испытаний через сутки после третьего цикла: в ходе нагрева (*1*) и последующего охлаждения (*2*).

вом цикле испытаний ПЭ была мала (6–9 имп/с); ТСЭ также превышала 200 имп/с, слабо зависела от температуры, несколько повышаясь лишь при $t > 300$°С, что соответствует полной переориентации диполей OH^--групп по [9]. Однако, как и для исходного образца нанокристаллического ГАП, в интервале от 360 до 220°С имел место гистерезис и проявлялся небольшой пик ЭЭ при охлаждении при 150°С, отвечающий при нагреве эмиссии вследствие дегидратации и последующей кристаллизации образца. При повторном нагреве (через 5 суток) интенсивность ПЭ и ТСЭ при $t >$ 175°С несколько возрастает и сохраняются явления, обуславливающие гистерезис при охлаждении (при 360–220°С).

Хранение образца в течение 11-ти суток приводит к резкому возрастанию ПЭ при температуре ~20°С (до 2800 имп/с), которая, однако, в отличие от исходного нанокристаллического образца ($\tau = 9$ мин) быстро ($\tau = 9$ мин) спадает во времени до уровня фона. Дальнейшее хранение (16 суток) привело к еще большему нарастанию токов ПЭ (до 20000 имп/с), которое однако также в отличие от исходного нанокристаллического ГАП в течение 1 мин резко спадала (на два порядка величины), но затем медленно (в течение 10 мин) затухала до уровня фона. Следовательно, устойчивый электрет с большой плотностью поверхностного заряда при наличии глубоких ловушек отрицательных зарядов для прогретого при 850°С кристаллического ГАП не образуется.

Таким образом, по данным ЭЭ нанокристаллический ГАП является существенно-неоднородным материалом. Об этом свидетельствуют процессы электризации, стриммерных разрядов, а также существование гистерезисных явлений. Возможно, что на определенной стадии термоциклирования в интервале 20–360°C происходит самоорганизация ("электростатическая самосборка") нанокристаллов с образованием электретов, длительно сохраняющих отрицательный заряд на поверхности. Сделанное заключение подтверждается, по нашему мнению, и отсутствием образования устойчивых электретов при термоциклировании и хранении образцов, прогретых при 850°C с укрупненными кристаллами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zu H.B., Campball Ch.T., Graham D.J., Rather B.D.* // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 2886.
2. *Dawes M.Z., Langford S.C., Dickinson J.T.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 197–198. P. 89.
3. *Крылова И.В.* Химическая электроника. М.: Изд-во МГУ, 1993. 168 с.
4. *Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В. и др.* // Докл. АН. 2000. Т. 373. С. 355.
5. *Крылова И.В., Свитов В.И., Окс Н.А.* // Заводск. лаб. 1982. № 7. С. 55.
6. *Захаров Н.А., Орловский В.П., Топоров Ю.П., Клюев В.А.* // Изв. АН. Сер. физ. 2002. Т. 66. С. 808.
7. *Орловский В.П., Захаров Н.А., Клюев В.А., Топоров Ю.П.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. С. 1103.
8. *Hicmi N., Zacabanne C., Young R.A.* // J. Phys. Chem. Solid. 1984. V. 45. P. 70.
9. *Орловский В.П., Захаров Н.А., Иванов А.А.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. С. 736.
10. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983.
11. *Wang Z.Z., Zhang W.H., Ruan M.-Z. et al.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3015.
12. Min Xiao. // High Technol. Zoff. 2000. V. 10. P. 99.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 305–314

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АНАЛИЗ РАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА, КИСЛОРОДА И ИХ СМЕСЕЙ НА ЦЕОЛИТЕ NaX ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ –20 ДО +30°С

© 2007 г. Е. А. Устинов

Научно-производственная компания "Провита", Санкт-Петербург

E-mail: eustinov@mail.wplus.net

Поступила в редакцию 22.09.2005 г.

На основе статистической термодинамики рассмотрена равновесная адсорбция кислорода, азота и их смесей на цеолите NaX в области температур от –20 до +30°С по данным Горбунова и др. [1]. Для нахождения зависимости внутренней энергии и энтропии индивидуальных газов в полости цеолита от числа молекул в полости использован метод регуляризации, что существенно повысило надежность определяемых функций. С помощью полученных зависимостей и разработанного нового алгоритма расчета бинарной адсорбции проанализирована зависимость теплоты сорбции от заполнения и состава газовой смеси. Найдены закономерности, которые могут быть использованы для моделирования процессов разделения воздуха методом короткоцикловой безнагревной адсорбции.

Анализ равновесной адсорбции азота, кислорода и смесей этих газов на цеолитах представляет значительный практический интерес при моделировании процессов разделения воздуха методом короткоцикловой безнагревной адсорбции (КБА), или, как такие процессы обозначают в зарубежной литературе, PSA (Pressure Swing Adsorption). В используемом в таких процессах диапазоне давлений при комнатных температурах индивидуальные изотермы адсорбции обычно слабо выпуклы. Это позволяет использовать упрощенные модели для описания адсорбции чистых компонентов на цеолитах и их бинарной смеси. Однако при длительной работе крупных адсорбционных установок разделения воздуха, когда теплообмен с окружающей средой затруднен, происходит значительное охлаждение участка слоя, с которого продуцируется более сорбируемый компонент (азот). Температура может понижаться до –20°С. В этих условиях требуются более точные модели бинарной адсорбции газов, позволяющие надежно рассчитывать адсорбцию кислорода и азота из смеси и теплоту сорбции.

Обзор и анализ наиболее известных феноменологических теорий многокомпонентной адсорбции газов можно найти, например, в [2]. Наибольшее практическое применение для расчетов бинарных и многокомпонентных смесей получила теория идеального адсорбционного раствора Майерса и Праусница [3]. Популярность этой теории обеспечила ее простота и термодинамическая строгость. В последнее время сделана достаточно успешная, хотя и чисто эмпирическая, попытка распространить эту теорию на неидеальные смеси [4–6]. Удачный подбор трехконстантного уравнения для избыточной энергии Гиббса позволил описать не только изотермы адсорбции смесей, но и парциальные теплоты адсорбции. Здесь следует также отметить, что Майерс и его сотрудники разработали оригинальную схему экспериментальных калориметрических измерений теплот адсорбции смесей [7, 8], что представляет важную дополнительную информацию о состоянии адсорбированных веществ и возможность более жесткой проверки различных теорий.

Обзор подходов к описанию адсорбции, основанных на методах статистической термодинамики приведены, например, в монографии [9], где отмечается (глава X, раздел 48), что применительно к цеолитам статистические методы впервые начали применяться Бакаевым [10]. Развитие этого подхода представлено в [11–15]. В частности, была предложена методика определения свободной энергии Гельмгольца молекул в полости цеолита и модель расчета бинарной смеси по индивидуальным изотермам, что оказалось точнее, чем предсказывает теория идеального адсорбционного раствора [3]. Большое внимание было уделено анализу свойств адсорбционной фазы. Так, было показано, что характер зависимости внутренней энергии и энтропии поглощенного газа от числа молекул в полости цеолита тесно связан с наличием или отсутствием ион-квадрупольного взаимодействия [11, 14–15]. С учетом этой особенности поведение адсорбированной бинарной смеси может быть очень точно предсказано по индивидуальным изотермам, хотя в рамках теории идеального адсорбционного раствора

Майерса и Праусница эта система резко неидеальна и проявляет отрицательное отклонение от закона Рауля.

Особенность развитой на основе статистической термодинамики методологии состоит в отказе от попыток предсказания изотерм адсорбции прямыми численными расчетами, исходя из модельных (весьма упрощенных) потенциалов парного взаимодействия. На современном этапе это можно сделать только приближенно, иногда лишь на качественном уровне. Вместо этого предложено находить информацию о состоянии исследуемого газа в виде термодинамических функций непосредственно из экспериментальных данных с тем, чтобы в последующем можно было предсказывать поведение бинарных и многокомпонентных систем, используя простейшие комбинационные правила. Нерешенной проблемой остается низкая точность определения термодинамических функций, соответствующих заданному числу молекул в полости цеолита. Например, если предположить, что в полости может находиться в пределе 10 молекул, то число искомых параметров, подлежащих определению из семейства изотерм, равно, по меньшей мере, двадцати (по десять значений внутренней энергии и энтропии). Такая задача относится к классу некорректных задач и требует специальных приемов. Для того, чтобы преодолеть эту трудность, ранее мы использовали аппроксимирующие функции (как правило, в виде полиномов невысокой степени) для зависимости термодинамических функций от числа молекул в полости. Однако более точным и обоснованным методом является метод регуляризации, впервые разработанный Тихоновым [16–18].

Поэтому в настоящей работе мы используем метод регуляризации для определения внутренней энергии, энтропии и свободной энергии Гельмгольца адсорбированных молекул кислорода и азота в полостях цеолита NaX. Исходные экспериментальные данные взяты из работы Горбунова и соавторов [1], которые являются одними из самых точных и полных из имеющихся в литературе. Вторая цель настоящего исследования состоит в анализе изостерической теплоты адсорбции при изменении состава газовой смеси и заполнения.

МОДЕЛЬ

Наиболее строгий анализ равновесной адсорбции индивидуальных газов и их смесей на цеолитах может быть осуществлен на основе методов статистической термодинамики, в частности, с помощью большого канонического распределения Гиббса, которое предложено для описания поведения газа или пара в открытом (то есть обменивающимся с окружающей средой молекулами и теплом) ансамбле статистически независимых подсистем. Цеолиты – очень удобный объект исследования методом статистической термодинамики, поскольку полости цеолита одинаковы, а размер полостей и их количество хорошо известны из независимых данных. Единственное допущение, которое необходимо использовать – это допущение о статистической независимости молекулярных кластеров, находящихся в соседних полостях.

В работе [15] впервые применен очень эффективный алгоритм расчета термодинамических функций, основанный на квази-кинетическом подходе. Сущность этого подхода состоит в анализе динамического равновесия, что приводит к уравнениям, полностью совпадающим с уравнениями, полученными методами классической статистической термодинамики, но расчет статистических сумм как для индивидуальных компонентов, так и бинарных смесей осуществляется с помощью очень простого рекуррентного уравнения. Предполагается, что молекулы в полости цеолита образуют кластеры и распределены по "локализациям". Название локализация введено для того, чтобы отличать их в общем случае от активных центров, которые ассоциируются с катионами. Локализация – это точка в пространстве поры, являющаяся одним из центров механического равновесия молекулы. Локализацией может быть как катион, так и точка устойчивого равновесия вблизи соседних молекул. Этот последний тип локализации не существует в пустой полости и появляется в процессе ее заполнения. Локализации могут быть пронумерованы в порядке их последовательного заполнения. Первая молекула занимает первую локализацию, вторая – вторую, и т.д. Используются следующие допущения:

1) вероятность адсорбции молекулы j-го компонента в полости пропорциональна парциальной плотности (давлению) этого компонента в газовой фазе $\rho_j = p_j/RT$;

2) вероятность десорбции молекулы j-го компонента из полости, содержащей k молекул, пропорциональна коэффициенту $K_{j,k}$ (зависящему только от температуры), если эта молекула занимает локализацию с номером k. В противном случае десорбция запрещена.

Рассмотрим теперь, как эта модель работает в случае адсорбции чистых компонентов и газовых смесей.

Равновесная адсорбция индивидуальных компонентов

Рассмотрим равновесие для компонента с номером j, когда этот компонент сорбируется индивидуально. Обозначим ω_i вероятность того, что в полости содержится i молекул. Тогда условие динамического равновесия, т.е. условие равенства

скоростей адсорбции и десорбции приводит к соотношению:

$$K_{j,i}\omega_i = \omega_{i-1}\frac{p}{RT}, \quad i = 1, 2, \ldots \tag{1}$$

Из этой рекуррентной формулы легко получить:

$$\omega_i = \omega_0\left(\frac{p}{RT}\right)^i \exp\left(-\sum_{k=1}^{i} \ln K_{j,k}\right). \tag{2}$$

Множитель ω_0 означает вероятность того, что в полости не содержится ни одной молекулы. Этот множитель может быть найден из условия нормализации

$$\sum_i \omega_i = 1. \tag{3}$$

Комбинируя уравнения (2) и (3), найдем вероятность события, что в полости находится i молекул:

$$\omega_i = \xi^{-1} Q_i \lambda^i, \tag{4}$$

где

$$\begin{gathered} Q_i = \exp(-F_i/k_B T), \\ \xi = \sum_i \lambda^i Q_i, \\ F_i = i\mu^\circ + \Delta F_i = i\mu^\circ + k_B T \sum_{k=1}^{i} \ln K_{j,k}, \\ \lambda = \exp(\mu/RT). \end{gathered} \tag{5}$$

В этих уравнениях Q_i – статистическая сумма, ξ – большая статистическая сумма в расчете на одну полость, F_i – свободная энергия Гельмгольца совокупности i молекул в полости, T – температура; μ – химический потенциал, μ° – стандартное значение химического потенциала при некотором стандартном давлении (мы будем использовать 1 Па в качестве стандартного давления), k_B – константа Больцмана; R – газовая постоянная. Химический потенциал, как видно из сравнения уравнений (2) и (5),

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT\ln(p/RT). \tag{6}$$

Уравнение (6) справедливо в случае, если адсорбируемый газ в объемной фазе ведет себя как идеальный газ, и p/RT есть плотность идеального газа ρ_j. В общем случае

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT\ln(\rho). \tag{6a}$$

При этом вместо давления p необходимо использовать фугитивность f.

Величина сорбции индивидуального компонента a_j пропорциональна среднему по ансамблю числу молекул в полости, а коэффициент пропорциональности равен a_0 – числу полостей в единице массы цеолита. Так, для кристаллического цеолита NaX величина a_0 известна и равна 0.59 моль/кг [14]. Следовательно, величина сорбции может быть определена из следующего уравнения:

$$a = a_0 \xi^{-1} \sum_i i\lambda^i Q_i. \tag{7}$$

В развернутой форме уравнение (7) может быть записано следующим образом:

$$a = a_0\left[\sum_{i=1}^{N} i\exp(i\ln\rho - \Delta F_i/k_B T)\Big/\left(1 + \sum_{i=1}^{N} \exp(i\ln\rho - \Delta F_i/k_B T)\right)\right]. \tag{7a}$$

В этом уравнении верхний предел суммирования N не должен быть меньше некоторой величины, условно соответствующей предельному числу молекул в полости. Для практических расчетов эту величину следует определить таким образом, чтобы дальнейшее увеличение N уже не приводило к уменьшению среднеквадратичного отклонения расчетной изотермы от экспериментальной. Теоретически величина N может быть сколь угодно большой. Это связано с тем, что вклад в суммы членов, соответствующих большим значениям i, быстро убывает и становится пренебрежимо малым за счет резкого увеличения энергии Гельмгольца, или, что эквивалентно, коэффициента $K_{j,i}$, определяющем вероятность десорбции. Это отражает тот факт, что вероятность адсорбции каждой новой молекулы в полости, уже содержащей достаточно большое число молекул, весьма мала.

Влияние температуры на адсорбцию индивидуальных компонентов

Энергия Гельмгольца по определению является разностью внутренней энергии U и произведения температуры и энтропии S. Тогда, если в полости находится i молекул, для изменения энергии Гельмгольца можно записать:

$$\Delta F_i = \Delta U_i - T\Delta S_i. \tag{8}$$

В первом приближении можно принять, что изменения внутренней энергии и энтропии не зависят от температуры, что во многих случаях оправдывается с очень высокой точностью. Введем теперь удельные величины

$$\Delta U_i = i\Delta\bar{U}_i, \quad \Delta S_i = i\Delta\bar{S}_i. \tag{9}$$

Тогда уравнение (7а) можно переписать в следующем виде:

$$a = a_0\left[\sum_{i=1}^{N} i\exp[i(\ln\rho + \Delta\bar{S}_i/k_B - \Delta\bar{U}_i/k_BT)]/\left(1 + \sum_{i=1}^{N}\exp[i(\ln\rho + \Delta\bar{S}_i/k_B - \Delta\bar{U}_i/k_BT)]\right)\right]. \quad (10)$$

При известной экспериментальной изотерме задача сводится к нахождению набора значений параметров $\Delta\bar{S}_k/k_B$ и $\Delta\bar{U}_k$ для $k = 1, 2, \ldots, N$.

Метод определения констант уравнения изотермы чистого компонента

Предположим, что предельное число молекул в полости равно 15. Тогда общее число параметров, которое необходимо найти методом наименьших квадратов равно 30 (значения внутренней энергии и энтропии, соответствующие числу молекул в полости от 1 до 15). При таком большом числе искомых параметров результат становится очень чувствительным к экспериментальным погрешностям. Согласно идее Тихонова [16, 17], влияние экспериментальных погрешностей можно уменьшить введением сглаживающего функционала. Применительно к рассматриваемой нелинейной задаче функционал, который необходимо минимизировать, можно записать в следующем виде:

$$\Re = \sum_i (\ln a_i - \ln a_i^{exp})^2 + \alpha_1\sum_{k=2}^{N-1}[(\Delta\bar{S}_{k-1} - 2\Delta\bar{S}_k + \Delta\bar{S}_{k+1})/k_B]^2 + \alpha_2\sum_{k=2}^{N-1}[(\Delta\bar{U}_{k-1} - 2\Delta\bar{U}_k + \Delta\bar{U}_{k+1})/k_BT_0]^2, \quad (11)$$

где α_1, α_2 – коэффициенты регуляризации; T_0 – опорное значение температуры (в нашем случае в качестве опорной температуры использовано значение 293.15 K); верхний индекс exp означает экспериментальное значение величины сорбции. В выражении (11) введены две сглаживающие функции с коэффициентами α_1 и α_2. В пределе, при очень большом числе параметров выражения в круглых скобках в сглаживающих функциях пропорциональны вторым производным от искомых параметров по их порядковому номеру. Роль сглаживающих функций сводится к "стягиванию" соседних значений параметров, не позволяя им слишком сильно расходиться в результате информационного шума. Сглаживающая функция, записанная в форме уравнения (11), равна нулю, если зависимость $\Delta\bar{S}_k/k_B$ или $\Delta\bar{U}_k$ от порядкового номера k является прямой линией. Любое отклонение от прямой увеличивает соответствующий функционал. Действительная зависимость искомых параметров в общем случае не может быть прямолинейной, но отклонение от прямой линии будет минимизировано в тем большей степени, чем больше параметр регуляризации.

В силу нелинейности задачи, решение при выбранных параметрах регуляризации может быть найдено методом последовательных приближений. На каждой итерации необходимо находить приращения к искомым параметрам, число которых равно числу параметров. Это осуществляется путем линеаризации минимизируемого функционала и сведению условия его минимума к системе линейных алгебраических уравнений. Так как общее число искомых параметров составляет несколько десятков, самым надежным методом решения такой системы на каждом итерационном шаге является метод Гаусса–Зайделя.

Не существует универсальных способов выбора параметров регуляризации. Введение сглаживающих функционалов наряду с уменьшением влияния случайных экспериментальных погрешностей ведет к появлению систематических отклонений. Компромисс между этими тенденциями всегда носит отпечаток субъективности и основанной на опыте исследователя интуиции. Однако разумный путь выбора коэффициента регуляризации состоит в том, чтобы, постепенно увеличивая этот коэффициент, найти такое его значение, после которого среднеквадратичное отклонение расчета и опыта начинает резко возрастать.

Теплота сорбции индивидуального компонента

Теплота сорбции имеет большое значение при расчете и проектировании больших промышленных установок, в частности, установок разделения воздуха методом PSA. Отрицательное влияние температурного профиля, формирующегося по высоте слоя на протяжении нескольких десятков циклов на показатели установки может быть весьма существенным, поэтому неточности в предсказании теплоты сорбции при различных давлениях и составе газовой смеси может заметно исказить расчетные характеристики. Наиболее важной составляющей математической модели является алгоритм расчета теплоты сорбции бинарной смеси. Этот алгоритм будет рассмотрен ниже, а в настоящем подразделе мы рассмотрим путь расчета теплоты сорбции чистого газа исходя из анализа изотерм, снятых при различных температурах.

Основой расчета служит уравнение, аналогичное уравнению Клапейрона–Клаузиуса:

$$q = RT^2(\partial \ln p/\partial T)_a. \quad (12)$$

Перепишем это уравнение в эквивалентной форме, используя выражение для полного дифференциала величины сорбции как функции двух переменных (T и p) при условии равенства нулю полного дифференциала (фиксированная величина сорбции):

$$q = RT - RT^2\left(\frac{\partial a}{\partial \ln p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_\rho. \quad (13)$$

Частные производные от величины сорбции можно найти из уравнения (10), и после их подстановки в уравнение (13) найдем:

$$q = RT - N_A\left(\sum_{i=1}^{N} i(i - \langle i\rangle)\Delta\bar{U}_i\omega_i \Big/ \sum_{i=1}^{N}(i - \langle i\rangle)\omega_i\right). \quad (14)$$

Здесь N_A – число Авогадро; $\langle i\rangle$ – среднее число молекул в полости, т.е. a/a_0; ω_i – вероятность нахождения i молекул в полости:

$$\omega_i = \omega_0 \exp[i(\ln\rho + \Delta\bar{S}_i/k_B - \Delta\bar{U}_i/k_BT)], \quad (15)$$

причем ω_0 – сокращается в числителе и знаменателе выражения (14).

Для предельных случаев, когда величина сорбции стремится к 0 и максимальному значению Na_0, из уравнения (14) можно получить:

$$q = RT - N_A\Delta\bar{U}_1, \quad a \longrightarrow 0$$
$$q = RT - N_A[N\Delta\bar{U}_N - (N-1)\Delta\bar{U}_{N-1}], \quad a \longrightarrow Na_0 \quad (16)$$

Равновесная адсорбция бинарной смеси

Следуя принятой квази-кинетической модели, можно теперь рассмотреть механизм образования и разрушения молекулярного кластера в полости цеолита, содержащей i молекул первого компонента и j молекул второго компонента. Существует две различные возможности для такого кластера:

1) локализация с номером $k = i + j$ занята молекулой первого компонента. Вероятность этого события обозначим $\omega_{i,j}^{(1)}$,

2) локализация с номером $k = i + j$ занята молекулой второго компонента. Вероятность такого события обозначим $\omega_{i,j}^{(2)}$.

В соответствии со вторым допущением в первом случае кластер может покинуть только молекула первого компонента, так как она занимает наименее энергетически выгодное положение из всех ранее занятых. Вероятность десорбции этой молекулы пропорциональна коэффициенту $K_{1,i+j}$. Точно так же во втором случае выход молекулы первого компонента из полости запрещен, и десорбироваться может только молекула второго компонента с вероятностью $K_{2,i+j}$. Соответствующие этим двум возможностям кластеры будем называть кластерами типа 1 и 2.

С другой стороны, кластер типа 1 с числом молекул i и j соответствующих компонентов может возникнуть за счет поглощения из бинарной газовой смеси молекулы первого компонента, если перед этим кластер (все равно какого типа) содержал $i - 1$ молекулу первого компонента и j молекул второго компонента. Вероятность такого события пропорциональна $\rho_1(\omega_{i-1,j}^{(1)} + \omega_{i-1,j}^{(2)})$. Точно так же кластер типа 2 с числом молекул соответственно i и j может образоваться при поглощении молекулы второго компонента, если перед этим кластер любого типа содержал i молекул 1-го компонента и $j - 1$ молекул второго компонента. Вероятность такого события пропорциональна $\rho_2(\omega_{i,j-1}^{(1)} + \omega_{i,j-1}^{(2)})$. Тогда для бинарной адсорбции рекуррентные уравнения для адсорбционного равновесия будут иметь следующий вид:

$$K_{1,i+j}\omega_{i,j}^{(1)} = (\omega_{i-1,j}^{(1)} + \omega_{i-1,j}^{(2)})\rho_1,$$
$$K_{2,i+j}\omega_{i,j}^{(2)} = (\omega_{i,j-1}^{(1)} + \omega_{i,j-1}^{(2)})\rho_2. \quad (17)$$

Если мы не делаем различий между кластерами первого и второго типов (при подсчете общего числа молекул компонентов в полости нам это действительно все равно), то мы можем оперировать суммарной вероятностью $\omega_{i,j} = \omega_{i,j}^{(1)} + \omega_{i,j}^{(2)}$ того, что в полости содержится i и j молекул первого и второго компонентов соответственно. Тогда, комбинируя уравнения системы (17), получим:

$$\omega_{i,j} = K_{1,i+j}^{-1}\omega_{i-1,j}\rho_1 + K_{2,i+j}^{-1}\omega_{i,j-1}\rho_2. \quad (18)$$

Предполагается, что параметры $K_{1,i+j}$ и $K_{2,i+j}$ уже известны из результатов обработки индивидуальных изотерм.

Алгоритм расчета вероятности $\omega_{i,j}$ того, что в полости находится i молекул первого компонента и j молекул второго компонента, довольно прост. Примем, что $\omega_{0,0} = 1$. Последовательно будем увеличивать общее число молекул $k = i + j$ в полости на единицу, учитывая, что $\rho_1 = p_1/RT$ и $\rho_2 = p_2/RT$. Тогда

$$\omega_{i,k-i} = K_{1,k}^{-1}\omega_{i-1,k-i}\rho_1 + K_{2,k}^{-1}\omega_{i,k-i-1}\rho_2,$$
$$i = 0, \ldots, k. \quad (19)$$

Здесь принято, что если один из индексов отрицательный, то вероятность $\omega = 0$, а k последователь-

но увеличивается от 1 до N. Каждый раз правая часть при фиксированном k известна из предыдущих вычислений. Если сумма двух индексов при ω больше N, то $\omega = 0$. После того, как все вероятности найдены, легко определить величины сорбции первого и второго компонентов, которые, очевидно, пропорциональны средним значениям числа молекул каждого компонента в полости:

$$a_1 = a_0 \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} i\omega_{i,j} / \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} \omega_{i,j},$$
$$a_2 = a_0 \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} j\omega_{i,j} / \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} \omega_{i,j} \qquad (20)$$

Теплоты адсорбции бинарной смеси на цеолите

Из термодинамики следует, что теплота сорбции компонента из смеси имеет вид, аналогичный уравнению (12) для индивидуального компонента, но давление под знаком логарифма является парциальным, а частная производная берется при постоянных величинах сорбции того и другого компонента [19]:

$$q_j = RT^2\left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial T}\right)_{a_1, a_2}, \quad j = 1, 2. \qquad (21)$$

Для полных дифференциалов величин сорбции можно записать:

$$da_1 = \left(\frac{\partial a_1}{\partial \ln \rho_1}\right)_{\rho_2, T} d\ln\rho_1 + \left(\frac{\partial a_1}{\partial \ln \rho_2}\right)_{\rho_1, T} d\ln\rho_2 + \left(\frac{\partial a_1}{\partial T}\right)_{\rho_1, \rho_2} dT,$$
$$da_2 = \left(\frac{\partial a_2}{\partial \ln \rho_1}\right)_{\rho_2, T} d\ln\rho_1 + \left(\frac{\partial a_2}{\partial \ln \rho_2}\right)_{\rho_1, T} d\ln\rho_2 + \left(\frac{\partial a_2}{\partial T}\right)_{\rho_1, \rho_2} dT. \qquad (22)$$

Если газовая фаза идеальна, то уравнение (21) можно переписать в виде:

$$q_j = RT + RT^2\left(\frac{\partial \ln \rho_j}{\partial T}\right)_{a_1, a_2}, \quad j = 1, 2. \qquad (23)$$

Тогда при фиксированных значениях a_1 и a_2 из уравнения (22) с учетом (23) получим:

$$(q_1 - RT)\left(\frac{\partial a_1}{\partial \ln \rho_1}\right)_{\rho_2, T} + (q_2 - RT)\left(\frac{\partial a_1}{\partial \ln \rho_2}\right)_{\rho_1, T} + RT^2\frac{\partial a_1}{\partial T} = 0,$$
$$(q_1 - RT)\left(\frac{\partial a_2}{\partial \ln \rho_1}\right)_{\rho_2, T} + (q_2 - RT)\left(\frac{\partial a_2}{\partial \ln \rho_2}\right)_{\rho_1, T} + RT^2\frac{\partial a_2}{\partial T} = 0. \qquad (24)$$

Частные производные от величин сорбции a_1 и a_2 можно легко получить из выражений (20). Тогда после несложных преобразований, решив систему уравнений (24), найдем:

$$q_1 = RT + (f_1\lambda_{2,2} - f_2\lambda_{2,1})/(\lambda_{1,1}\lambda_{2,2} - \lambda_{1,2}\lambda_{2,1}),$$
$$q_2 = RT + (f_2\lambda_{1,1} - f_1\lambda_{1,2})/(\lambda_{1,1}\lambda_{2,2} - \lambda_{1,2}\lambda_{2,1}), \qquad (25)$$

где

$$\lambda_{1,1} = \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} i(i - \langle i\rangle)\omega_{i,j},$$
$$\lambda_{2,1} = \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} j(i - \langle i\rangle)\omega_{i,j},$$
$$\lambda_{1,2} = \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} i(j - \langle j\rangle)\omega_{i,j},$$
$$\lambda_{2,2} = \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} j(j - \langle j\rangle)\omega_{i,j}, \qquad (26)$$

$$f_1 = \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} (i - \langle i\rangle)H_{i,j},$$
$$f_2 = \sum_{i=0}^{N}\sum_{j=0}^{N} (j - \langle j\rangle)H_{i,j}. \qquad (27)$$

Здесь $\langle i\rangle = a_1/a_0$, $\langle j\rangle = a_2/a_0$ – средние значения числа молекул первого и второго компонентов. Переменная $H_{i,j}$ определена как производная

$$H_{i,j} = -RT^2\left(\frac{\partial \omega_{i,j}}{\partial T}\right)_{\rho_1, \rho_2}. \qquad (28)$$

Из уравнения (19) для $H_{i,j}$ можно получить следующее рекуррентное соотношение:

$$H_{i,k-i} = K_{1,k}^{-1}(H_{i-1,k-i} - \omega_{i-1,k-i}\Delta U_{1,k})\rho_1 + K_{2,k}^{-1}(H_{i,k-i-1} - \omega_{i,k-i-1}\Delta U_{2,k})\rho_2 \qquad (29)$$

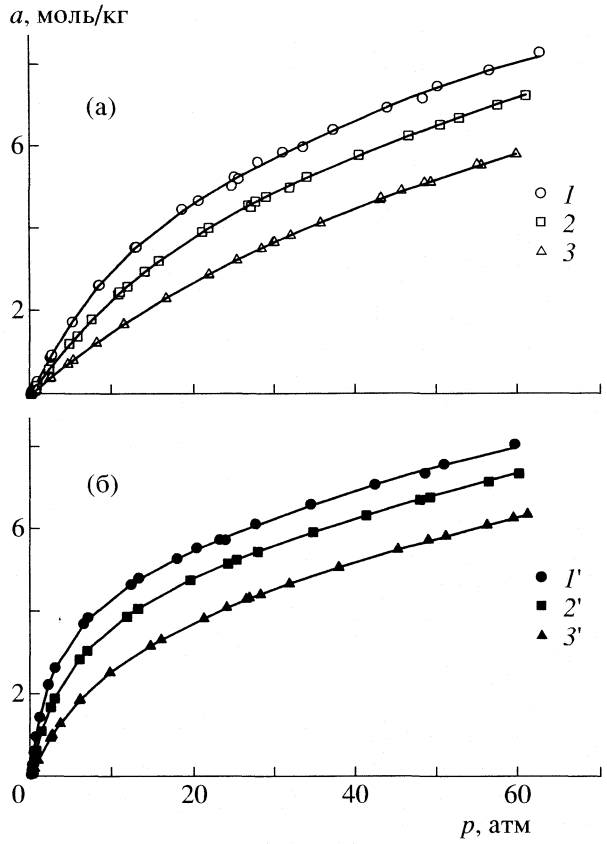


Рис. 1. Изотермы адсорбции кислорода (а) и азота (б) на цеолите NaX [1]. Температура (K): *1*, *1'* – 253.2; *2*, *2'* – 272.7; *3*, *3'* – 303.8.

для $i = 0, \ldots, k$ при фиксированном k, последовательно изменяющемся от 1 до N, причем $H_{0,0} = 0$. В соотношении (29)

$$\Delta U_{j,k} = N_A[k\bar{U}_{j,k} - (k-1)\bar{U}_{j,k-1}], \quad j = 1, 2. \quad (30)$$

Несмотря на кажущуюся громоздкость полученных выражений, расчет парциальных теплот адсорбции прост и занимает очень мало вычислительных ресурсов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция кислорода, азота и их смесей на цеолите NaX изучена волюмометрическим методом, описанным в [1]. В последующих разделах приведены результаты анализа этих данных отдельно для адсорбции чистых компонентов и бинарных смесей.

Индивидуальная адсорбция кислорода и азота

Измерения адсорбции осуществлялось в области давлений до 60 атм при трех температурах: 253.2, 272.7 и 303.8 K. Предельное число молекул в полости было принято равным 16 как для азота,

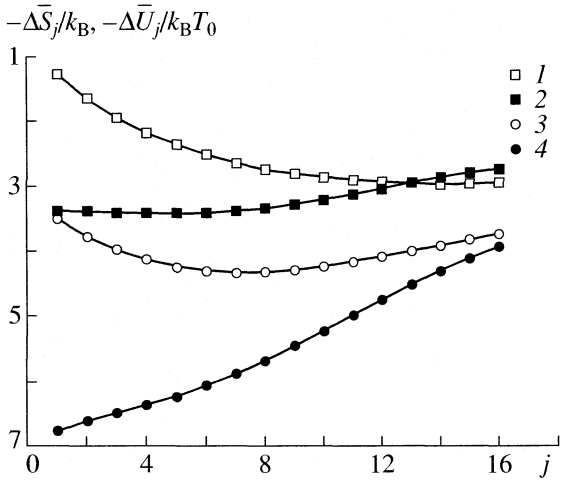


Рис. 2. Зависимости энтропии $\Delta\bar{S}_j/k_B$ (*1*, *2*) и внутренней энергии $\Delta\bar{U}_j/k_BT_0$ (*3*, *4*) от числа молекул в полости цеолита; T_0 – опорное значение температуры (293.15 K); *1* и *3* – кислород, *2* и *4* – азот; j – число молекул в полости.

так и кислорода. Дальнейшее увеличение предельного числа молекул N не влияет на результаты обработки изотерм.

На рис. 1 показаны изотермы кислорода (а) и азота (б) при трех температурах. Сплошные линии – корреляция по предложенной модели, исходя из параметров (16 значений энтропии и 16 значений внутренней энергии), определенных методом наименьших квадратов с использованием метода регуляризации Тихонова. Расхождение расчетных и экспериментальных изотерм, как видно из рисунка, очень невелико. Среднеквадратичное отклонение составляет <1%.

Зависимость энтропии и внутренней энергии адсорбированных молекул (в расчете на одну молекулу) от числа молекул в полости показана на рис. 2. Из рис. 2 следует, что внутренняя энергия молекул кислорода в полости изменяется незначительно. Для азота абсолютное значение внутренней энергии больше, чем для кислорода за счет квадрупольного момента молекул, обусловливающего сильное взаимодействие с катионами. Однако взаимодействие квадруполь – катион является короткодействующим, поэтому после того, как катионы заблокированы первыми молекулами азота, последующие молекулы взаимодействуют с катионами значительно слабее. Это и объясняет уменьшение внутренней энергии по абсолютной величине с ростом заполнения полости азотом, несмотря на увеличение взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом. Монотонное уменьшение энтропии, приходящееся на одну молекулу кислорода с увеличением заполнения, свидетельствует о возрастании про-

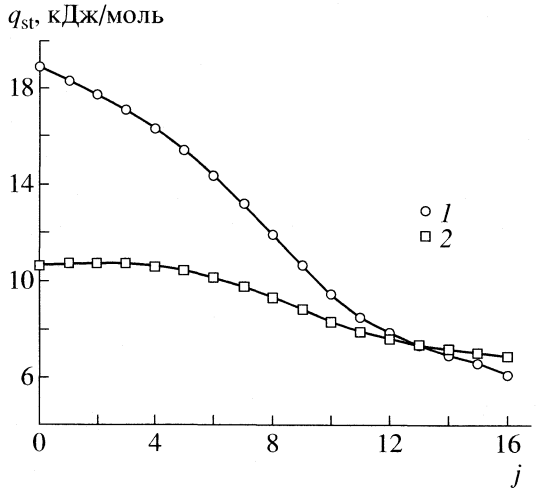


Рис. 3. Зависимости изостерической теплоты сорбции q от заполнения (среднего числа молекул в полости): *1* – азот; *2* – кислород.

странственной упорядоченности молекул кислорода в полости. Увеличение средней плотности молекул кислорода в полости приводит к тому, что каждая молекула теряет возможность занимать какое угодно место в полости и занимает одно из наиболее устойчивых позиций, характерных, например, для плотнейшей упаковки. При адсорбции азота ситуация несколько иная. Жесткая структура, характеризующаяся уменьшением энтропии, формируется при адсорбции первых молекул на активных центрах (катионах). Однако последующие молекулы взаимодействуют с катионами значительно слабее из-за их блокировки и поэтому получают большую степень свободы в перемещении в пространстве полости, что и отражается в небольшом увеличении энтропии. Эта особенность особенно сильно проявляется при адсорбции диоксида углерода, молекулы которого обладают значительно большим квадрупольным моментом, чем молекула азота [11].

Следует отметить, что газовая фаза полагалась идеальной. Однако мы также рассчитали термодинамические функции, учитывая неидеальность газовой фазы по уравнению Бендера [20]. В этом случае вместо давления использовалась фугитивность. Оказалось, что все термодинамические функции практически совпали с функциями, найденными из предположения об идеальности газовой фазы вплоть до предельного заполнения адсорбционного пространства. Следовательно, газовую фазу для рассматриваемой системы с достаточной точностью можно считать идеальной вплоть до давления 5–6 МПа.

На рис. 3 показано изменение изостерической теплоты адсорбции с заполнением для кислорода и азота. Как видно из рисунка, теплота сорбции кислорода примерно до пяти молекул на полость поддерживается почти постоянной на уровне ~10.7 кДж/моль, а затем немного снижается. Теплота сорбции азота с ростом заполнения монотонно уменьшается от 18.6 до 6.1 кДж/моль.

Адсорбция смеси кислорода и азота

Измерения в бинарном адсорбционном равновесии осуществлялось в отдельных сериях [1], в каждой из которых в измерительной ячейке некоторого известного объема, включающего навеску цеолита и свободный объем, поддерживалось постоянным общее количество одного из компонентов. Сначала в систему напускался какой-либо чистый газ, например, кислород, а после установления равновесия в систему подавали порцию азота. Азот распределялся между навеской цеолита и свободным объемом, а ранее адсорбированный кислород при этом частично вытеснялся из адсорбционной фазы, и его парциальное давление в свободном объеме измерительной ячейки возрастало. Затем, после установления равновесия, в ячейку вводили следующую порцию азота. Так получали отдельную серию с постоянным содержанием кислорода. Содержание кислорода в разных сериях было различным и менялось в широких пределах. Аналогично создавались и серии, в которых в измерительной ячейке поддерживалось постоянным некоторое количество азота.

На рис. 4 в качестве примера показаны взаимозависимости парциальных давлений и величин сорбции азота и кислорода для 12 серий при адсорбции бинарной смеси при температуре 303.8 K. Индексы 1 и 2 обозначают кислород и азот, соответственно. В сериях с постоянным содержанием кислорода (1) повышение содержания азота приводит к перераспределению кислорода между адсорбционной и газовой фазой. Кислород частично вытесняется из цеолита, и вследствие этого его парциальное давление в газовой фазе растет, а величина сорбции уменьшается. Особенно это заметно при больших заполнениях, когда конкуренция в адсорбционной фазе усиливается. Точно так же в сериях с постоянным содержанием азота (2) введение кислорода в систему приводит к вытеснению азота из цеолита, но в этом случае вытеснительный эффект не так сильно выражен. Пунктирные линии показывают ход экспериментальных зависимостей, сплошные линии – расчет, выполненный по предложенной модели на основе информации об индивидуальной адсорбции. Согласие расчета и опыта хорошее.

Теплота сорбции в бинарной системе $O_2 - N_2$ – цеолит NaX

Теплоты адсорбции кислорода и азота как функции общего давления при фиксированном составе газовой фазы показаны на рис. 5 в диапазо-

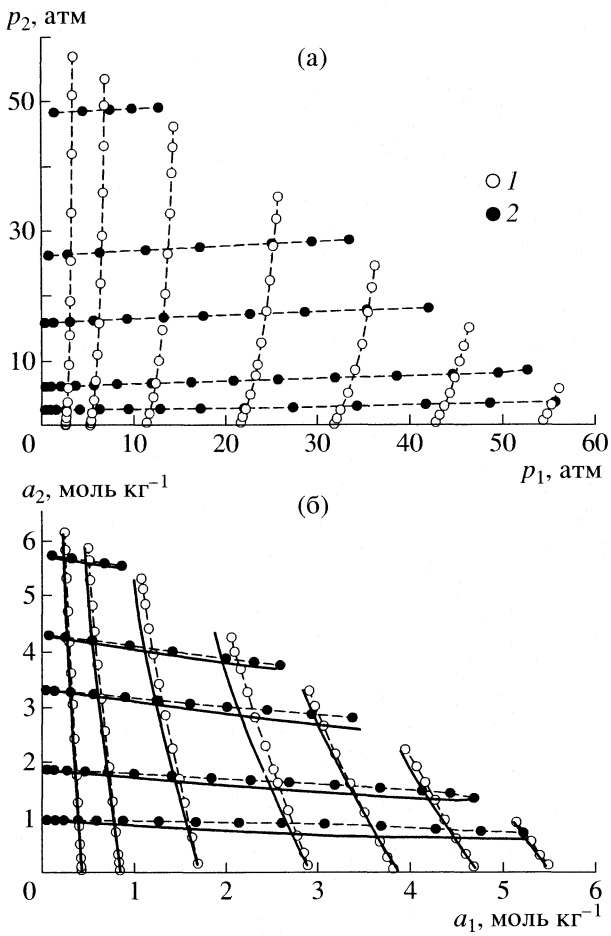


Рис. 4. Адсорбционное равновесие в системе $O_2 - N_2$ цеолит NaX при температуре 303.8 K [1]. В сериях *1* общее количество кислорода в измерительной ячейке постоянно; *2* – серии с постоянным общим количеством азота в ячейке. Сплошные линии – расчет по термодинамической модели; а – зависимость парциального давления азота от парциального давления кислорода в различных сериях; б – зависимость величины сорбции азота от величины сорбции кислорода.

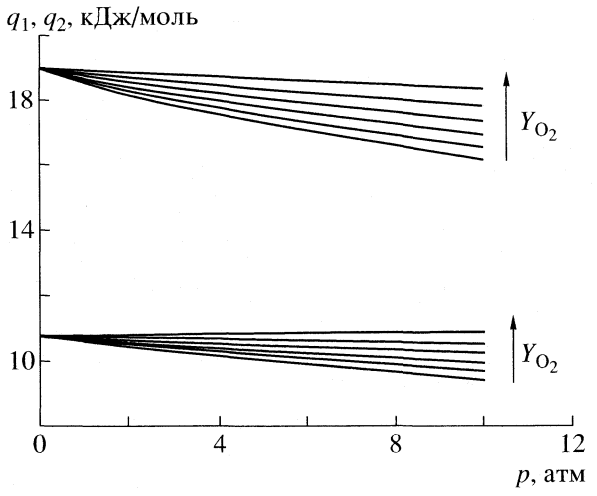


Рис. 5. Зависимости парциальной теплоты сорбции кислорода (нижняя серия) и азота (верхняя серия) от общего давления при фиксированном составе газовой фазы и T = 303.8 K. Мольная доля кислорода изменяется от 0 до 1 с приращением 0.2.

не давлений до 10 атм. При очень малых значениях общего давления парциальные теплоты адсорбции не зависят от состава газовой и адсорбционной фаз и совпадают с величинами, определяемыми из индивидуальных изотерм. С ростом давления теплоты адсорбции уменьшаются. Интересной особенностью является то, что в области средних и высоких давлений теплота сорбции как кислорода, так и азота увеличивается с ростом мольной доли кислорода в газовой фазе.

Рис. 6 иллюстрирует изменение суммарной теплоты сорбции, выделяющейся за счет поглощения обоих компонентов при повышении общего давления на единицу. Каждая кривая рассчитана для фиксированного состава газовой фазы. Нижняя и верхняя кривые соответствуют изменению теплоты сорбции с давлением чистого кислорода и азота. Эти зависимости полезны для оценки разогрева или охлаждения слоев адсорбента в процессе адсорбционного разделения воздуха.

Интерес также представляет зависимость парциальных теплот адсорбции от величины сорбции одного компонента при фиксированном среднем числе молекул в полости другого компонента. Так, на рис. 7 приведены зависимости парциальной теплоты сорбции кислорода q_1 (а) и азота q_2 (б) от величины сорбции азота при фиксированной величине сорбции кислорода. Предадсорбция кислорода при той же величине сорбции азота снижает теплоту сорбции для обоих компонентов. Зависимость теплот адсорбции при фиксированном заполнении цеолита азотом имеет аналогичный характер.

Таким образом, рассмотрена квази-кинетическая модель бинарной адсорбции кислорода и азота на цеолите NaX в области температур от –20 до 30°C в широкой области давлений. Предложенная модель приводит к результатам, идентичным тем, которые можно получить методами статистической термодинамики, но позволила сформулировать эффективный алгоритм расчета бинарной адсорбции. Показано, что вплоть до давления 60 атм в исследуемой области температур газовую фазу можно рассматривать как идеальную. Предложенная модель хорошо предсказывает экспериментальные изотермы в исследованном диапазоне температур и давлений. Показано, что теплота сорбции зависит от величин адсорбции обоих компонентов. Разработанная модель может быть эффективно использована для расчетов процессов разделения воздуха и других газовых смесей.

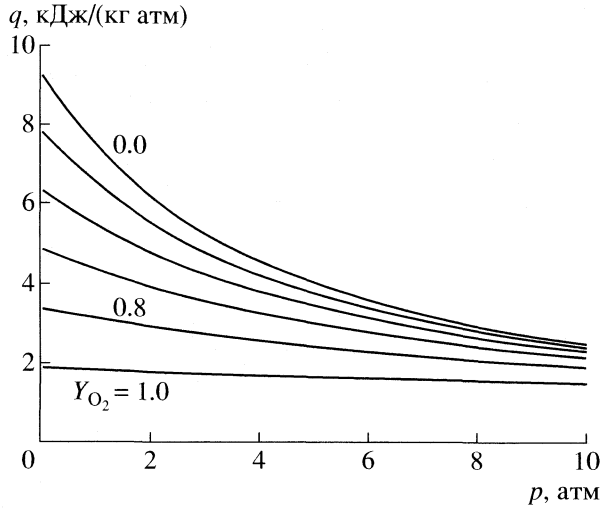


Рис. 6. Суммарная теплота сорбции при фиксированной мольной доле кислорода в газовой фазе. Для кривых снизу вверх мольная доля кислорода изменяется от 0 до 1 с приращением 0.2.

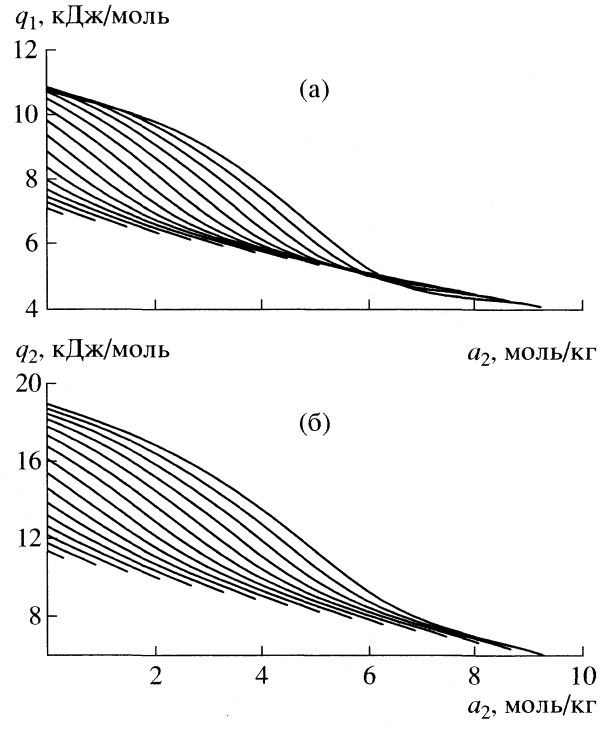


Рис. 7. Изменение теплоты адсорбции O_2 (а) и N_2 (б) из смеси O_2–N_2 на цеолите NaX от величины адсорбции азота при фиксированной величине сорбции кислорода. Для кривых, расположенных сверху вниз, величина сорбции O_2 соответствует целому числу молекул O_2, начиная с 0 до 15; T = 303.8 K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горбунов М.Б., Архаров А.М., Горбунова Н.А. и др.* Результаты экспериментального исследования равновесной адсорбции смеси N_2–O_2 на цеолите NaX при повышенных давлениях. М., 1984. Деп. в ВИНИТИ. № 1600–84 Деп.
2. *Ustinov E.A.* // Adsorption. 2000. V. 6. P. 195.
3. *Myers A.L., Prausnitz J.M.* // AIChE J. 1965. V. 11. P. 121.
4. *Siperstein F.R., Myers A.L.* // Ibid. 2001. V. 41. P. 1141.
5. *Myers A.L., Siperstein F.R.* // Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 187–188. P. 73.
6. *Myers A.L.* // Adsorption. 2005. V. 11. P. 37.
7. *Dunne J.A., Rao M., Sircar S. et al.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 5896.
8. *Dunne J.A., Rao M., Sircar S. et al.* // Ibid. 1997. V. 13. P. 4333.
9. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М. : Изд-во МГУ, 1983.
10. *Бакаев В.А.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 2. С. 369.
11. *Устинов Е.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1262.
12. *Устинов Е.А.* Адсорбция бинарной смеси CO_2 и C_2H_6 на цеолите NaX // Там же. 1999. Т. 73. № 9. С. 1633.
13. *Ustinov E.A., Klyuev L.E.* // Adsorption. 1999. V. 5. № 4. P. 333.
14. *Устинов Е.А., Ващенко Л.А., Поляков Н.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2001. № 2. С. 212.
15. *Ustinov E. A., Do D. D.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3567.
16. *Тихонов А.Н.* // Докл. АН СССР. 1943. Т. 39. С. 195.
17. *Тихонов А.Н.* // Там же. 1963. Т. 153. С. 49.
18. *Tikhonov A.N., Arsenin V.Y.* Solutions of ill-posed problems. N.Y.: Wiley.
19. *Sircar S.* // Langmuir. 1991. V. 7. P. 3065.
20. *Platzer B., Maurer G.* // Fluid Phase Equilibria. 1993. V. 84. P. 79.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 315–319

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.12:546.34.713

ДИНАМИКА ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ОБМЕНА НА КАТИОНИТЕ СО СТРУКТУРОЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

© 2007 г. Е. В. Саенко, А. С. Колышкин, В. В. Вольхин

Пермский государственный технический университент

E-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru

Поступила в редакцию 20.10.2005 г.

Исследована динамика сорбции ионов лития катионитом со структурой литий-марганцевой шпинели из нейтральных растворов на фоне большого количества ионов натрия. Показано, что динамика ионного обмена из смеси этих ионов существенно отличается от динамики ионного обмена из их индивидуальных растворов. Наблюдаемые факты объясняются исходя из предположения, что в условиях большого содержания ионов натрия в растворе они насыщают поверхность катионита, и ионы лития обмениваются преимущественно с ионами натрия, сорбированными поверхностными ионообменными центрами. Предложенная гипотеза подтверждена методом математического моделирования.

В условиях устойчивого роста производства литиевых электрохимических источников тока, потребности в соединениях лития возрастают. Поскольку литий является рассеянным элементом, наиболее перспективным методом извлечения лития из природных рассолов является использование высокоселективных неорганических ионообменников. Такие материалы позволяют извлекать литий из водных растворов при содержании целевого иона на несколько порядков меньшем общего солевого фона. Этим требованиям удовлетворяет катионит со структурой литий-марганцевой шпинели [1, 2]. Его высокая селективность к ионам лития объясняется плотностью структуры шпинели, внутрь которой могут проникать только ионы лития и протоны [2, 3]. Другие катионы способны обмениваться лишь на поверхности первичных кристаллитов и в дефектных участках структуры. Хотя данный катионит является типичным бипористым сорбентом [4, 5], кинетика сорбции лития на нем лимитируется стадией внутренней диффузии [6].

Использование катионита со структурой литий-марганцевой шпинели для практических целей извлечения лития предполагает реализацию процесса в динамических условиях. Адекватное описание динамики сорбционного процесса возможно лишь при одновременном учете как термодинамических, так и кинетических факторов. Эта задача особенно усложняется при рассмотрении трехкомпонентного обмена, когда процессы обмена разных видов ионов недопустимо рассматривать независимо.

Данная работа посвящена исследованию динамики ионного обмена на катионите со структурой литий-марганцевой шпинели в системе Li^+–Na^+–H^+, в условиях, когда концентрация ионов натрия значительно превышает концентрацию ионов лития. Таким образом, моделируется процесс сорбции ионов лития из растворов с высоким содержанием посторонних ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый сорбент синтезировали по методике, представленной в [6]. В конкретных экспериментах использовали фракцию катионита 0.18…0.25 мм, полученную рассевом.

Динамику ионного обмена исследовали из нейтральных растворов, пропуская их через колонку диаметром 5 мм и высотой 300 мм, заполненную катионитом. Раствор пропускали со скоростью 100 ± 5 мл/ч, последовательно отбирая пробы объемом 50 мл. Анализ растворов на содержание лития и натрия выполняли на пламенном фотометре FLAPO-4 фирмы "Карл Цейс", Йена.

Математическая модель динамики ионного обмена

Динамику ионного обмена предложено описывать моделью фронтальной динамики с внутридиффузионной кинетикой, без учета продольной диффузии [7]. В этом случае уравнение баланса i-го иона по длине колонны запишется следующим образом:

$$v\frac{\partial c_i}{\partial x} + \varepsilon\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial a_i}{\partial t} = 0, \qquad (1)$$

где x – координата по высоте колонны, t – время, v – скорость пропускания раствора, отнесенная к площади сечения колонны (фиктивная скорость), $c_i(x, t)$ – концентрация i-го иона в растворе между

гранулами, $a_i(x, t)$ – концентрация того же иона в сорбенте, ε – порозность слоя.

Уравнение (1) дополняется начальными и граничными условиями:

$$c_i(0, t) = c_i^0,$$

$$c_i(x, 0) = 0.$$

Аналогично для каждого из ионов запишется уравнение кинетики ионного обмена:

$$\frac{\partial c_i^p}{\partial t} + \frac{\partial a_i^p}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(D_i r^2 \frac{\partial c_i^p}{\partial r}\right), \qquad (2)$$

здесь r – координата-радиус внутри гранулы, $c_i^p(x, t, r)$ – концентрация i-го иона в растворе, заполняющем поры гранулы, $a_i^p(x, t, r)$ – концентрация того же иона в сорбированном состоянии, D_i – коэффициент диффузии i-го иона в порах гранулы. Начальные и граничные условия запишутся следующим образом:

$$c_i^p(x, t, r_0) = c_i,$$

$$\left.\frac{\partial c_i^p}{\partial r}\right|_{r=0} = 0,$$

$$c_i^p(x, 0, r) = 0,$$

где r_0 – радиус гранул. Зависимость между величинами a_i и a_i^p может быть выражена:

$$a_i = \frac{3(1-\varepsilon)}{r_0^3}\int_0^{r_0} a_i^p r^2 dr. \qquad (3)$$

Если пренебречь влиянием коиона, диссоциацией воды и предположить электронейтральность как по грануле, так и по слою сорбента, то можно записать:

$$\sum c_i = \sum c_i^0 = c_0,$$

$$\sum a_i = a_0,$$

$$\sum c_i^p = c_0, \qquad (4)$$

$$\sum a_0^p = a_0,$$

здесь a_0 – концентрация ионообменных центров. Использование зависимостей (4) позволяет при решении исключить один из компонентов системы, например ион водорода.

Предложенная система дополняется уравнениями изотерм, общего вида:

$$a_i = f_i(c_1 \ldots c_n).$$

Данную задачу удобно решать в безразмерном виде. Для этого делаются следующие преобразования:

$$u_i = c_i/c_0,$$

$$q_i = a_i/a_0,$$

$$T = \frac{D_1}{R^2(\Gamma_1 + 1)}\left(t - \frac{x\varepsilon}{v}\right),$$

$$X = \frac{x\varepsilon}{v}\frac{D_1\Gamma}{R^2(\Gamma_1 + 1)},$$

$$R = r/r_0,$$

где $\Gamma_i = f_i(c_1^0 \ldots c_i^0)/c_i^0$, что приводит для случая трехкомпонентной системы к выражениям вида:

$$\partial u_1/\partial X + \partial q_1/\partial T = 0,$$

$$\partial u_2/\partial X + \partial q_2/\partial T = 0,$$

$$\frac{\partial u_1^p}{\partial T} + \Gamma_1\frac{\partial q_1^p}{\partial T} = \frac{(\Gamma_1 + 1)}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial u_1^p}{\partial R}\right), \qquad (5)$$

$$\frac{\partial u_2^p}{\partial T} + \Gamma_2\frac{\partial q_2^p}{\partial T} = \frac{(\Gamma_1 + 1)}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{D_2}{D_1}\frac{\partial u_2^p}{\partial R}\right),$$

$$q_i = 3\int_0^1 q_i^p R^2 dR.$$

Концентрация третьего иона, например, иона водорода, может быть получена из уравнений связи между компонентами (4). Система уравнений (5) дополняется соответствующими начальными и граничными условиями и может быть решена численными методами для различных условий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Катионит со структурой литий-марганцевой шпинели является слабокислотным ионообменником. Исследования показали [8], что при сорбции катионитом ионов щелочных металлов из нейтральных растворов будут задействованы ионообменные центры, которые могут быть охарактеризованы величиной pK = 2.0–2.5. Эта величина, в целом, подтверждается полученными кривыми титрования (рис. 1), хотя из них следует, что даже в кислой и слабокислой областях сорбент не является истинно монофункциональным. В кислой области константа обмена ионов натрия должна быть несколько выше, чем ионов лития. Тем не менее, можно утверждать, что процесс сорбции ионов, как лития, так и натрия будет характеризоваться вогнутой изотермой обмена, что должно приводить к торможению кинетики ионного обмена и снижению поглотительной способности слоя в динамических условиях.

Экспериментальные исследования динамики двухкомпонентного ионного обмена в нейтральных растворах подтвердили низкую поглотительную способность слоя при сорбции ионов щелочных металлов. На рис. 2 точками обозначены выходные кривые ионного обмена из индивидуальных растворов хлоридов натрия (1М) и лития (0.01 М). Высота слоя в случае сорбции натрия составляла 11 см, лития – 7 см, что в безразмерных величинах дает $X = 0.03$ и $X = 0.6$. Сплошными линиями показаны выходные кривые в этих точках, полученные решением задачи (5). При решении задачи динамики сорбции константа обмена, как ионов лития, так и ионов натрия принималась равной 1×10^{-2}. Как видно, полученные экспериментальные зависимости хорошо описываются предложенной моделью динамики ионного обмена.

Из представленных графиков следует, что при пропускании раствора, как хлорида натрия, так и хлорида лития через слой ионообменника катионы поглощаются в незначительной степени. Это означает, что сорбция ионов лития из нейтральных растворов в области реализации вогнутой изотермы является технологически не целесообразной.

Однако при сорбции из раствора, в котором одновременно содержатся ионы лития и натрия ситуация оказалась совершенно иной. Так, на рис. 3 приведены выходные кривые сорбции ионов лития из растворов, где концентрация ионов натрия составляет 1 М. Характер кривых принципиально отличен от полученных при сорбции из растворов, в которых содержится только литий. Здесь при малых временах концентрация ионов лития на выходе из колонки невелика, время проскока значительно увеличивается по мере понижения содержания лития в исходном растворе, что абсолютно нехарактерно для процессов ионного обмена, описываемых вогнутой изотермой. Выходная кривая натрия при этом имеет вид максимально близкий к случаю двухкомпонентного обмена.

Такая форма выходных кривых возможна лишь в случае, когда процесс характеризуется константой обмена большей 0.2–0.5. Однако, как следует из данных потенциометрического титрования (рис. 1, *1*), константа обмена между ионами лития и водорода существенно меньше этого значения. Предположение о том, что константа обмена Li^+/H^+ повышается в присутствии ионов Na^+ также не подтвердилось. Титрование раствора, в котором одновременно содержатся натрий и литий (рис. 1, *3*), не выявило существенных изменений ионообменного равновесия $(Na^+, Li^+) \longleftrightarrow H^+$.

Проведенные ранее исследования кинетики ионного обмена на катионите со структурой литий-марганцевой шпинели [6] хотя и показали, что скорость обмена зависит от ионного состава

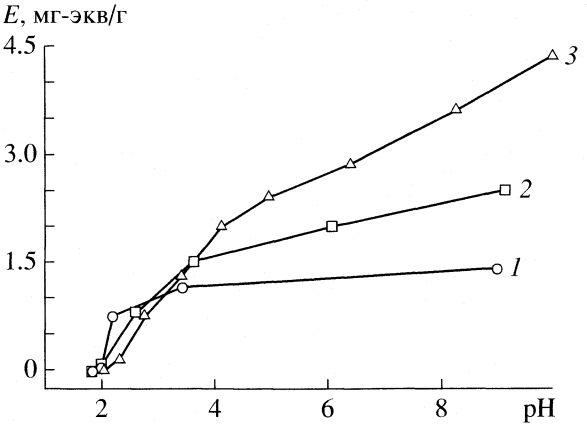


Рис. 1. Зависимости емкости сорбента от pH при сорбции из растворов: *1* – Li^+ 0.1 М, *2* – Na^+ 0.1 М, *3* – Li^+ 0.1 М + Na^+ 0.1 М.

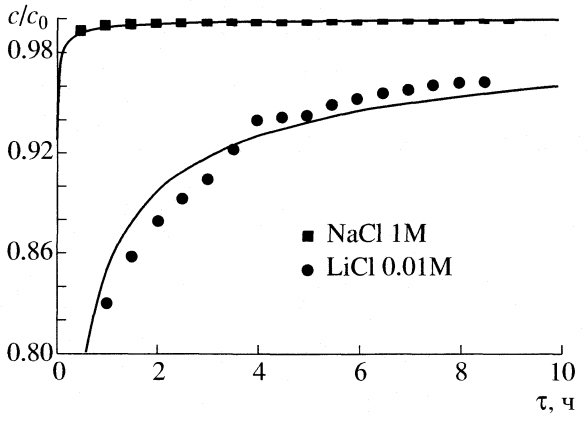


Рис. 2. Выходные кривые двухкомпонентного обмена.

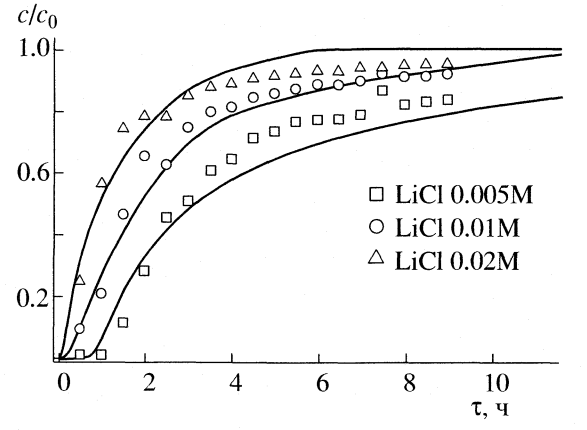


Рис. 3. Выходные кривые сорбции лития при трехкомпонентном обмене.

раствора, объяснить характер выходных кривых при исследовании динамики изменениями кинетического режима не позволили. Следовательно, причина столь значительной чувствительности выходных кривых сорбции лития к содержанию в растворе ионов натрия связана с особенностями многокомпонентного обмена в данной системе.

Стоит отметить, что селективность катионита со структурой литий-марганцевой шпинели к ионам Li^+ не может быть выражена через соотношение констант обмена различных пар ионов. У них могут быть разные позиции в структуре. Так, ионы лития и протоны способны проникать вглубь кристаллических блоков, а ионы Na^+ не могут. Однако раствор сорбируемых ионов непосредственно контактирует только с поверхностью кристаллитов, где ионы натрия и лития могут обмениваться на одинаковых сорбционных центрах. Ядра кристаллитов, недоступные для ионов Na^+, непосредственно с раствором не контактируют. Поэтому при обмене ионов лития и протонов, вероятно, более обоснованно рассматривать одновременно равновесия между раствором, заполняющим поры, и поверхностью кристаллитов (одна ступень) и между поверхностью кристаллитов и их ядрами (другая ступень).

В случае присутствия в растворе только ионов лития и водорода центры внутри кристаллитов и на поверхности выполняют одну и ту же функцию, поэтому равновесием между различными центрами внутри кристаллитов можно пренебречь. Напротив, при наличии в растворе ионов натрия в значительно большей концентрации, чем ионов лития, ионы лития обмениваются практически исключительно на внутренних ионообменных центрах. Однако следует признать, что количественное описание равновесия внутри кристаллических блоков затруднено.

Поэтому для объяснения наблюдаемых фактов предлагается следующая гипотеза. Несмотря на то, что обмен натрия также характеризуется вогнутой изотермой, его высокая концентрация способствует быстрому насыщению поверхностных ионообменных центров, причем по всей высоте слоя катионита в колонке. Обмен же между литием и натрием должен описываться изотермой по форме близкой к линейной, т.е. протекать несравнимо быстрее, чем ионов металлов с ионами водорода.

В этом случае механизм обмена можно упрощенно представить следующим образом. Ионы натрия насыщают поверхностный слой, обмениваясь с ионами водорода. Ионы лития далее обмениваются преимущественно с ионами натрия, поскольку их содержание в поверхностном слое высоко, а изотерма обмена Na^+/Li^+ имеет форму, близкую к линейной. После сорбции на поверхности ионы лития диффундируют внутрь кристаллитов, при этом в обратном направлении перемещаются протоны. Так как поверхностный слой кристаллитов насыщен по ионам натрия, а объем – по ионам водорода, за сорбцией ионов Li^+ на поверхности кристаллитов со значительной вероятностью следует их диффузия внутрь кристаллических блоков. Поэтому равновесие обмена ионов лития можно приблизительно описать следующим образом:

$$\begin{aligned} a_{Li} &= 0 \quad \text{при} \quad c_{Li} = 0, \\ a_{Li} &= k a_{Na} \quad \text{при} \quad c_{Li} > 0, \end{aligned} \tag{6}$$

где k – коэффициент, характеризующий соотношение поверхностной и защищенной от ионов Na^+ емкостей.

Обработка экспериментальных данных в соответствии с предложенной моделью равновесия (рис. 3, сплошные линии) дает более адекватные результаты, чем в случае описания обмена ионов лития при помощи вогнутой изотермы. Наблюдаемые расхождения могут быть вполне объяснены, как дополнительными неучтенными факторами (внешняя и продольная диффузия), так и более сложным характером равновесия (6). Последнее видится наиболее вероятной причиной отклонения экспериментальных данных от рассчитанных с условием (6), поскольку очевидно, что по мере насыщения внутреннего слоя ионами лития обмен будет все в большей степени описываться вогнутой изотермой, и роль ионов натрия, как посредника при транспорте ионов лития внутрь кристаллических блоков, будет снижаться. Этим, в частности, можно объяснить отсутствие насыщения слоя при больших временах.

Предположение о том, что сорбция лития может ускоряться в присутствии ионов натрия было подтверждено серией экспериментов, в которых содержание лития в растворе оставалось постоянным, а натрия, напротив, росло. Однако влияние ионов натрия становится заметным лишь при соотношении $Na : Li > 10$.

Таким образом, при описании динамики многокомпонентного ионного обмена, необходимо иметь ввиду, что даже при формально простых равновесиях, динамический режим обмена смеси ионов разных видов может принципиально отличаться от случая сорбции ионов одного вида. В рассмотренном примере ярко проявляется влияние на динамику сорбции ионов лития ионов других видов, которые в обычной практике считаются конкурирующими, и их наличие в растворе нежелательно. В данном случае процесс сорбции лития облегчается, благодаря присутствию ионов натрия, которые выступают, своего рода, "катализатором обмена". Это стало возможным благодаря тому, что кристаллиты исследуемого катионита содержат ионообменные центры двух типов. При этом обмен на центрах, защищенных сито-

вым эффектом, возможен лишь после сорбции ионов на поверхностных центрах и их последующей диффузии вглубь кристаллитов.

Очевидно, что это явление может наблюдаться и для других систем, прежде всего тех, в кристаллических блоках которых можно выделить участки с различными сорбционными и транспортными свойствами для ионов разных видов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 40. № 9. P. 2054.
2. *Леонтьева Г.В.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2196.
3. *Ammundsen B., Aitchison Ph.B., Burns G.R. et al.* // Solid State Ionics 97. 1997. P. 269.
4. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986.
5. *Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И.* // Успехи химии. 2002. Е. 71. № 2. С. 159.
6. *Колышкин А.С., Саенко Е.В., Нагорный О.В., Вольхин В.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 75. № 3. С. 552.
7. *Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н.* Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983.
8. *Вольхин В. В., Леонтьева Г. В.* // Журн. неорган. материалы. 1969. Т. 5. № 7. С. 1224.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 320–326

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕДОКС-СОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА С УЧЕТОМ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРОНОИОНООБМЕННИКЕ

© 2007 г. Д. В. Конев*, Т. А. Кравченко*, А. И. Калиничев**, В. А. Крысанов*

*Воронежский государственный университет

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

E-mail: krav@chem.vsu.ru, kalinitc@mol.ru

Поступила в редакцию 24.01.2006 г.

Предложена физико-химическая модель редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды металлсодержащим электроноионообменником, учитывающая дисперсность металлических частиц, специфику их химического окисления и взаимосвязь общей скорости процесса со свойствами ионообменной матрицы. На ее основе дана математическая формулировка задачи, выполнены численное решение и его теоретический анализ в зависимости от основных параметров сорбционной системы. Введен критерий, позволяющий оценивать вклады диффузионной и кинетической стадий с учетом дисперсности металлических частиц.

Композитные материалы на основе ультрадисперсных металлов являются объектом детального изучения различных научных направлений [1]. Гетерогенность таких систем – источник их высокой каталитической активности [2, 3], сообщает им значительную адсорбционную емкость [4] и в случае металлсодержащих электроноионообменников (ЭИ) служит отправной точкой при описании равновесия ионного и электронного обмена [5]. Все известные кинетические модели редокс-сорбции на ЭИ [6–8] основаны на квазигомогенном приближении сорбента, использование которого отождествляет протекание в системе химического превращения с продвижением в пространстве границы, разделяющей исходные вещества и продукты реакции окисления металла.

В рамках этого приближения практически невозможен учет экспериментально обнаруженного влияния размера частиц металла на общую скорость восстановительной сорбции кислорода [9]. Остается за рамками модельных представлений такой немаловажный фактор, как участие продуктов окисления металла в процессе ионного обмена. Кроме того, квазистационарность большинства моделей с движущимися границами исключает из рассмотрения начальный этап процесса, а специфика введения некоторых модельных параметров делает невозможным их определение в независимом эксперименте. Указанные обстоятельства в сочетании с активно развиваемым в работах [10–15] двухзонным подходом при рассмотрении равновесия и кинетики ионного обмена обусловливают актуальность математического описания макрокинетики редокс-сорбции с учетом двухфазности металлсодержащего ЭИ как композита металл–ионообменник.

Задача настоящей работы – построение математической модели редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды металлсодержащими ЭИ, учитывающей дисперсность распределенных по ионообменной матрице частиц металла и специфику их взаимодействия с кислородом. С этой целью ограничимся рассмотрением ЭИ в водородной ионной форме и с содержанием металла, эквивалентным ионообменной емкости, так как химическая реакция окисления в данном случае одностадийна и не претерпевает качественных изменений механизма с развитием процесса во времени.

МОДЕЛЬ СОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Будем рассматривать зерно сорбента как макропористую среду шарообразной формы, по поровому объему которой равномерно распределены монодисперсные сферические частицы металла. Внутренняя поверхность пор содержит химически связанные с материалом основы ионы H^+ (рис.1). Физическими характеристиками сорбента являются: радиус пористой среды (зерна) R_0; отношение свободного объема пор к объему зерна (κ); радиус частицы металла (r_0); количество металла (ε) и ионов водорода в зерне (μ).

При погружении зерна сорбента в водный раствор кислорода происходит проникновение моле-

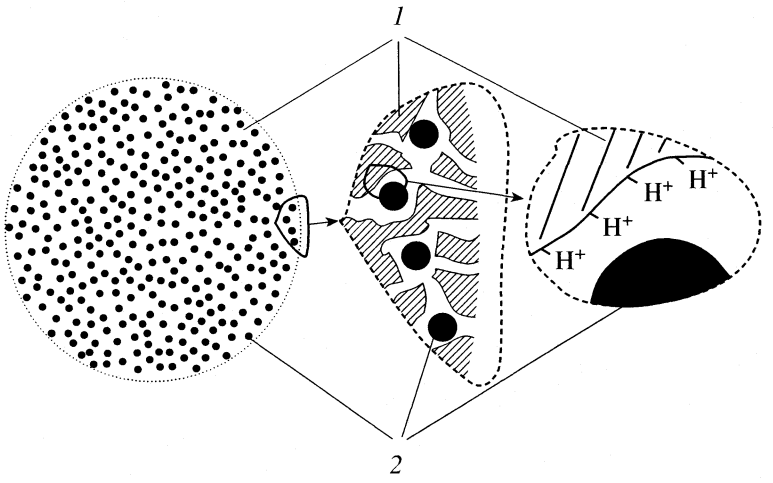


Рис. 1. Модель сорбента; 1 – полимерная матрица, 2 – частицы металла.

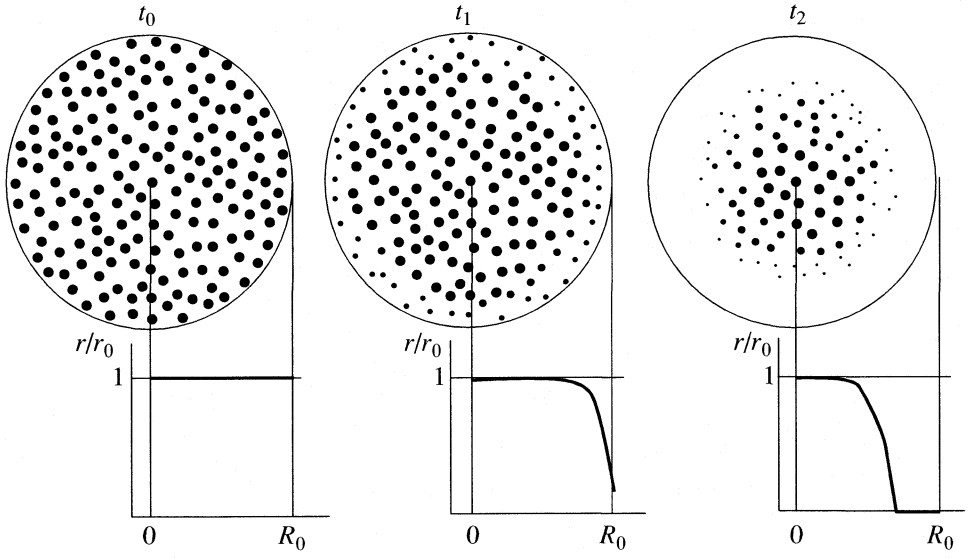


Рис. 2. Зерно ЭИ на различных стадиях процесса окисления металла ($t_2 > t_1 > t_0$).

кул O_2 в поры с последующим химическим взаимодействием с частицами металла по реакции

$$(4/z)\mathrm{Me} + \mathrm{O_2} + 4\mathrm{H^+} \longrightarrow (4/z)\mathrm{Me^{z+}} + 2\mathrm{H_2O}. \qquad (1)$$

Зерно сорбента окружено раствором кислорода с концентрацией c_0. Предполагается, что гидродинамические условия обеспечивают постоянство концентрации кислорода на поверхности, а переход кислорода из раствора в сорбент не сопровождается процессами перераспределения, т.е. приповерхностная концентрация кислорода в порах сорбента равна c_0. Суммарный объем металла, диспергированного по зерну, значительно меньше порового объема. В частности, объем эквивалентного ионообменной емкости количества для большинства металлов составит не более 3% объема пор макропористого ионообменника. Следовательно, можно принять, что доля свободного порового объема определяется характеристиками ионообменной матрицы и не меняется в ходе окисления ($\kappa \neq \kappa(t)$). При взаимодействии частиц металла с кислородом, доставляемым от внешней границы зерна диффузионным переносом с коэффициентом диффузии D, происходит гомотетичное уменьшение их размера в соответствии с некоторым кинетическим законом (рис.2). Образующийся продукт окисления металла (Me^{z+}) не влияет на характер диффузионного переноса кислорода и в построении уравнений баланса не учитывается. Характеристиками сорбционной системы являются: концентрация кислорода в растворе

(c_0), коэффициент диффузии кислорода в порах (D), константа скорости (k) химической реакции (1).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

За основу примем приведенное в [16] уравнение баланса для элементарного объема пористой среды $V_{пс}$ (в нашем случае – зерна):

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i}{\partial t} + \mathrm{div}(n_i \mathbf{u}) = D_{m,i}(\Delta n_i + \lambda_i \Delta T), \qquad (2)$$

где n_i и N_i – концентрации i-го компонента в растворе и сорбенте в расчете на объем пористой среды, T – температура, $D_{m,i}$ – коэффициент молекулярной диффузии, $\mathbf{u}$ – линейная скорость протока внутри пористой среды, λ_i – коэффициент термодиффузии, Δ – оператор Лапласа. Учитывая, что для рассматриваемой системы $\Delta T = \mathbf{u} = 0$, получим

$$\partial n_i/\partial t + \partial N_i/\partial t = D_{m,i}\Delta n_i. \qquad (3)$$

Переходя к концентрации кислорода в расчете на единицу объема порового раствора c_{O_2}, вместо первого слагаемого в уравнении (3) будем иметь $\kappa \partial c_{O_2}/\partial t$ – изменение концентрации кислорода в элементарном объеме пористой среды $V_{пс}$. Правая часть уравнения для сферической симметрии перепишется в виде

$$D\left(\frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial c_{O_2}}{\partial R}\right).$$

Коэффициент D в неявном виде содержит параметр κ.

Второе слагаемое описывает сток сорбируемого вещества на частицах металла из элементарного объема $V_{пс}$ и может быть получено на основании кинетического закона взаимодействия кислорода с дисперсным металлом. Примем, что это взаимодействие протекает по реакции (1) и описывается соотношением

$$d\nu_{O_2}/dt = -k s_{Me} c_{H^+}^n c_{O_2}^m, \qquad (4)$$

т.е. количество кислорода $d\nu_{O_2}$, исчезающее в объеме $V_{пс}$ за время dt пропорционально площади поверхности металлических частиц s_{Me}, заключенных в $V_{пс}$, а также концентрациям ионов водорода и молекул кислорода в поровом растворе. Здесь n и m – формальные кинетические порядки по ионам водорода и кислороду соответственно. Преобразуем (4) с учетом соотношения $N_ч = \rho V_{пс}$ (где $N_ч$ – общее число частиц в объеме $V_{пс}$, ρ – количество частиц металла в единице объема пористой среды (объемная плотность, м$^{-3}$))

$$\frac{\partial N_ч}{\partial t} = -\frac{1}{V_{пс}}\frac{\partial \nu_{O_2}}{\partial t} = \frac{1}{V_{пс}} k s_{Me} c_{H^+}^n c_{O_2}^m. \qquad (5)$$

При этом $s_{Me} = 4\pi r^2 N_ч = 4\pi r^2 \rho V_{пс}$, и окончательно получим

$$\partial N_ч/\partial t = 4\pi k r^2 \rho c_{H^+}^n c_{O_2}^m. \qquad (6)$$

Данная величина рассчитывается на основании известного количества металла в зерне, а также объемов частицы металла и зерна сорбента:

$$\rho = \frac{\varepsilon V_m}{(16/9)\pi^2 r_0^3 R_0^3}. \qquad (7)$$

Таким образом, уравнение баланса (3) с учетом (7) запишется в виде:

$$\kappa\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial c_{O_2}}{\partial R}\right) - 4\pi k r^2 \rho c_{H^+}^n c_{O_2}^m. \qquad (8)$$

Выражение для концентрации ионов водорода может быть получено исходя из следующих рассуждений. Пусть $\alpha(t)$ – отношение количества металла, окислившегося к моменту времени t, к его первоначальному количеству, тогда количество вступивших в реакцию ионов водорода равно $2\alpha(t)\varepsilon$. Очевидно, что количество непрореагировавших ионов водорода $\mu - 2\alpha(t)\varepsilon$, деленное на поровый объем $(4/3)\pi R_0^3 \kappa$, пропорционально их концентрации в порах сорбента к моменту времени t:

$$c_{H^+}(t) = \theta\frac{\mu - (4/z)\alpha(t)\varepsilon}{(4/3)\pi R_0^3 \kappa}. \qquad (9)$$

Данные рассуждения верны при соблюдении двух условий. Во-первых, интенсивность стока H^+ на поверхности частиц металла по реакции (1) значительно меньше скорости выравнивающего градиент диффузионного распределения протонов по зерну, т.е. концентрация протонов не является функцией координаты R, а только времени. Во-вторых, коэффициент пропорциональности θ, представляющий собой по существу степень диссоциации ионогенных групп, сохраняет свое значение независимо от количества ионов Me^{z+} и остается постоянным на всех этапах редокс-сорбционного процесса независимо от степени истощения ионообменной емкости. Для макропористых ионообменников с сильнокислотными ионогенными группами предположение о постоянстве θ представляется оправданным.

Подставив уравнение (9) в (8), получим

$$\kappa\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial c}{\partial R}\right) - 4\pi^{1-n}kr^2\rho\left(\frac{3\theta(\mu - (4/z)\alpha(t)\varepsilon)}{4\kappa R_0^3}\right)^n c^m. \quad (10)$$

Запишем (6) для одной частицы металла:

$$d\nu_{O_2}/dt = -k \times 4\pi r^2 c_{H^+}^n c_{O_2}^m. \quad (11)$$

Переходя к скорости растворения металла, получим

$$\frac{z}{4}\frac{d\nu_{Me}}{dt} = -k \times 4\pi r^2 c_{H^+}^n c_{O_2}^m. \quad (12)$$

Очевидно, что количество металла связано с радиусом кристаллита следующим образом:

$$d\nu_{Me} = dV_{Me}/V_m = (4/V_m)\pi r^2 dr, \quad (13)$$

где V_m – мольный объем металла. Выражение (12) с учетом (13) преобразуется к виду

$$dr/dt = -(4/z)V_m k c_{H^+}^n c_{O_2}^m. \quad (14)$$

Поскольку уравнения (10) и (14) содержат зависимость $r(R, t)$, то для перехода к экспериментально фиксируемой характеристике $\alpha(t)$ необходимо воспользоваться соотношением:

$$\alpha = 1 - \frac{3}{r_0^3 R_0^3}\int_0^{R_0} R^2 r(R, t)^3 dR, \quad (15)$$

которое представляет собой отношение суммарного объема частиц к моменту времени t к исходному объему введенного в ионообменник металла.

Окончательно система уравнений примет вид

$$\begin{cases} \kappa\dfrac{\partial c}{\partial t} = D\left(\dfrac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \dfrac{2}{R}\dfrac{\partial c}{\partial R}\right) - \\ -4\pi^{1-n}Kr^2\rho\left(\dfrac{3(\mu - (4/z)\alpha(t)\varepsilon)}{4\kappa R_0^3}\right)^n c^m, \\ \dfrac{\partial r}{\partial t} = -\dfrac{4}{z}V_m K\left(\dfrac{3(\mu - 2\alpha(t)\varepsilon)}{4\pi\kappa R_0^3}\right)^n c^m, \\ \alpha = 1 - \dfrac{3}{r_0^3 R_0^3}\displaystyle\int_0^{R_0} R^2 r(R, t)^3 dR. \end{cases} \quad (16)$$

Здесь и далее обозначение c_{O_2} заменено на c, $K = k\theta^n$.

Сформулируем условия однозначности для системы (16). Примем, что в момент времени $t = 0$ зерно сорбента свободно от кислорода. На внешней границе зерна выполняется условие постоянства концентрации, а в центре зерна – равенства нулю потока кислорода. Тогда для $c(R, t)$ получим

$$c(R_0, 0) = c_0, \quad c(R, 0) = 0, \quad c(R_0, t) = c_0; \quad Ddc(0, t)/dR = 0. \quad (17)$$

Условия однозначности для $r(R, t)$ определим следующим образом:

$$\begin{cases} r(R, t) = r_0, \\ r(R_0, t) = -\displaystyle\int_0^t \frac{4}{z}KV_m\left(\frac{3(\mu - (4/z)\alpha(t)\varepsilon)}{4\pi\kappa R_0^3}\right)^n c_0^m dt, \\ 0 < t < t^*, \\ r(R_0, t) = 0, \quad t \geq t^*, \end{cases} \quad (18)$$

т.е. в начальный момент времени кристаллиты имеют исходный размер, затем окисляются в соответствии с уравнением (14) (второе уравнение системы 16) при концентрации кислорода c_0 до полного исчезновения. Время t^* определяется условием $r(R_0, t^*) = 0$. Подобное введение в граничные условия компонентов решения использовалось авторами [17] при рассмотрении задачи динамики сорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное решение системы (16) с условиями (17), (18) осуществлялось конечно-разностным методом с использованием неявной двухслойной трехточечной разностной схемы для сеточной функции $C_{i,j}$:

$$\begin{aligned} &A_{i,j}C_{i,j+1}^m + B\left(\frac{1}{i} - 1\right)C_{i-1,j+1} + \left(\frac{\kappa}{\Delta t} + 2B\right)C_{i,j+1} - \\ &- B\left(\frac{1}{i} + 1\right)C_{i+1,j+1} = \frac{\kappa}{\Delta t}C_{i,j}, \\ &A_{i,j} = 4\pi^{1-n}\rho K r_{i,j}^2\left(\frac{3(\mu - (4/z)\alpha_j\varepsilon)}{4\kappa R_0^3}\right)^n, \\ &B = \frac{D}{\Delta R^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь ΔR и Δt – шаги по радиусу зерна и времени, i и j – номера узлов сеточной функции по направлению R и t соответственно. Радиус частиц металла $r_{i,j+1}$ и степень завершенности сорбционного

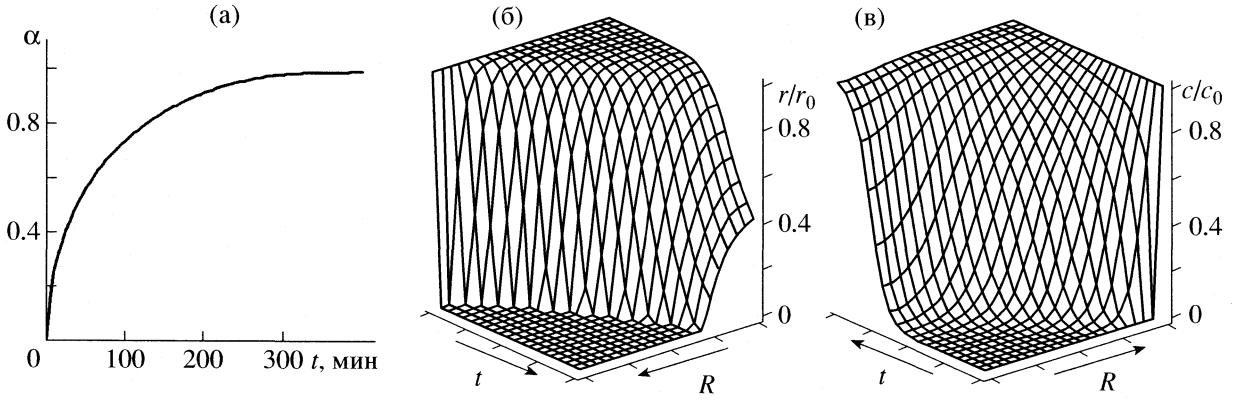


Рис. 3. Результаты численного решения задачи (16)–(18). Зависимость степени завершенности α от времени (а), распределение размеров частиц металла (б) и концентрации кислорода (в) по зерну на различных этапах сорбционного процесса при $R_0 = 0.4$ мм, $r_0 = 1$ мкм, $c_0 = 1.26$ моль/дм^3, $\varepsilon = 3.394 \times 10^{-7}$ моль, $\mu = 6.789 \times 10^{-7}$ моль, $\kappa = 0.5$, $n = 0.5$, $m = 1$ [9], $D = 6 \times 10^{-10}$ м^2 с$^{-1}$, $K = 1 \times 10^{-6}$ м$^{2.5}$ моль$^{-0.5}$ с$^{-1}$.

процесса α_{j+1} на следующем временном слое определялись на основании соотношений

$$r_{i,j+1} = r_{i,j} - \frac{4}{z}\Delta t V_m K\left(\frac{3(\mu - 2\alpha(t)\varepsilon)}{4\pi\kappa R_0^3}\right)^n C_{i,j+1}^m,$$

$$\alpha_{j+1} = 1 - \frac{\Delta R}{R_0^3 r_0^3}(4[(\Delta R)^2 r_{1,j+1}^3 + (3\Delta R)^2 r_{3,j+1}^3 + \quad (20)$$

$$+ \ldots + ((I-1)\Delta R)^2 r_{I-1,j+1}^3] + 2[(2\Delta R)^2 r_{2,j+1}^3 +$$

$$+ (4\Delta R)^2 r_{4,j+1}^3 + \ldots + ((I-2)\Delta R)^2 r_{I-2,j+1}^3] +$$

$$+ (I\Delta R)^2 r_{I,j+1}^3).$$

При расчете задавали значения параметров медьсодержащего ЭИ согласно [9] и произвольные значения кинетических констант D и K, близкие к найденным в [9] из решения обратной кинетической задачи.

Полученное решение в виде зависимостей $\alpha(t)$, $r(R, t)$ и $C(R, t)$ представлено на рис. 3. Существенным отличием приведенных результатов является учет влияния размера частицы металла на длину реакционного фронта, в рамках которого осуществляется уменьшение ее размера от некоторого начального r_0 до нуля в результате окисления. На рис. 4 приведена зависимость формы фронта реакции от радиуса медного кристаллита при постоянных значениях D и K для степени окисления $\alpha = 0.85$. С уменьшением размера частицы металла наблюдается снижение длины реакционного фронта, что в предельном случае $r_0 \longrightarrow 0$ приво-

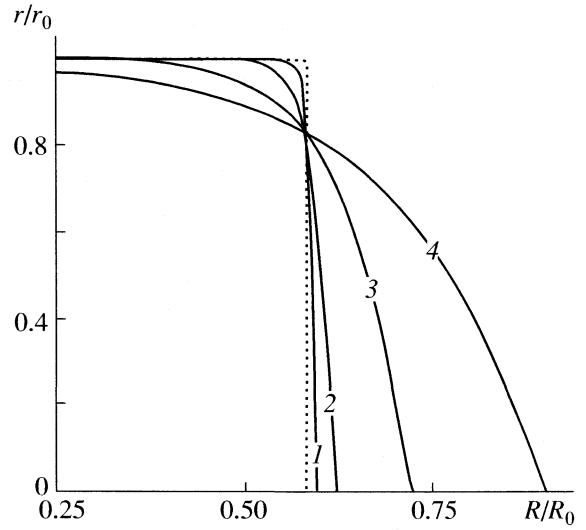


Рис. 4. Зависимость формы реакционного фронта при различных размерах частицы металла r_0: 1 – 0.01, 2 – 0.1, 3 – 1, 4 – 5 мкм. Пунктир – предельный переход к модели с движущейся границей ($r_0 \longrightarrow 0$).

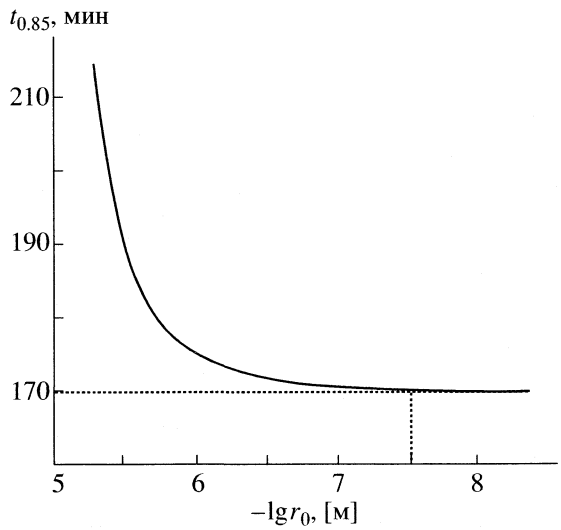


Рис. 5. Зависимость времени достижения $\alpha = 0.85$ от размера частицы металла.

дит к образованию подвижной границы, разделяющей отработанную и неотработанную части сорбента (пунктирная линия).

Рост удельной поверхности металла вызывает увеличение скорости химической стадии и связанное с этим общее ускорение сорбционного процесса, о чем свидетельствует зависимость $t_{0.85}$ от размера частицы меди (рис.5). Независимость скорости окисления металла от размера его частиц, которую иллюстрирует постоянство $t_{0.85}$ при $-\lg r_0 > 7.5$, свидетельствует о полном переходе системы в область, где процесс лимитируется внутренней диффузией в частице.

Вопрос об отыскании критерия вклада различных стадий в общую скорость процесса, где химическая реакция осложнена диффузионным переносом, рассматривался неоднократно [18, 19]. Применительно к системе металлсодержащий ЭИ в H^+-форме – раствор молекулярного кислорода справедливо следующее соотношение, определяющее величину критерия λ:

$$\lambda = Dc_{H^+}^{-0.5}/kR_0. \qquad (21)$$

Однако в исследуемом случае скорость химической стадии характеризуется не только величиной k, но и общей площадью поверхности металла, которая в свою очередь определяется размером частицы r_0. Поскольку данное обстоятельство не учитывается в (21), в качестве критериального примем отношение диффузионного потока в зерно

$$J_{\text{диф}}\big|_{R=R_0} = 4\pi R_0 D c_0 \qquad (22)$$

к интенсивности стока окислителя на всей поверхности заключенных в зерне частиц металла, которое определится соотношением

$$J_{\text{хим}} = ks_{\text{Me}}c_{H^+}^n c^m = 3\varepsilon\frac{V_m}{r_0}K\left(\frac{3\mu}{4\pi\kappa R_0^3}\right)^n c_0^m. \qquad (23)$$

Введенная таким образом величина λ рассчитывается по формуле

$$\lambda = \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{n+1} r_0 R_0 D/\varepsilon V_m K\left(\frac{\mu}{\kappa R_0^3}\right)^n c^{m-1}. \qquad (24)$$

Ее значение стремится к нулю при уменьшении коэффициента диффузии D и увеличении содержания металла, т.е. в условиях, отвечающих диффузионному контролю. В этом же направлении смещает величину λ рост константы скорости и снижение размера частицы металла – факторы, ускоряющие химическую реакцию. Окисление крупных металлических частиц, диспергированных по матрице с высокой диффузионной проницаемостью, характеризуется значениями $\lambda \gg 1$ и лимитируется скоростью собственно химического процесса. Применительно к медьсодержащему ЭИ с учетом значений кинетических порядков n и m, приведенных в работе [9], выражение (24) примет вид

$$\lambda = 8.57 D r_0 R_0^{2.5} \kappa^{0.5}/\varepsilon V_m K \mu^{0.5}. \qquad (25)$$

Для кинетических параметров, использованных при расчете формы реакционного фронта (рис. 4), величина λ составляет 5.9×10^{-5}, 5.9×10^{-4}, $5.9 \times \times 10^{-3}$ и 2.9×10^{-2} для кривых *1–4* соответственно. Учитывая зависимость $t_{0.85}$ от r_0 (рис. 5), можно сделать вывод, что значимое влияние размера частицы заключенного в полимерный носитель металла на скорость его окисления будет иметь место при $\lambda > 2 \times 10^{-4}$.

Таким образом, переход от квазигомогенного приближения сорбента к модели, учитывающей двухфазность системы металл–ионообменник, при математическом описании редокс-сорбции позволяет учитывать влияние размера частицы металла на форму и длину реакционного фронта, а также на общую скорость окисления. В заключение отметим, что большинство параметров модели (μ, ε, r_0, κ) допускают непосредственное экспериментальное измерение. Величины D и K, являющиеся индивидуальными характеристиками композита металл–ионообменник, могут быть определены посредством постановки и решения обратной кинетической задачи, что, учитывая ее невысокую размерность, должно привести к достаточно надежным результатам.

Работа поддержана грантами Президента РФ для молодых российских ученых – кандидатов наук и их научных руководителей (гранты № МК-1835.2003.03 и № МК-1842.2005.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672с.
2. *Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. Приложение. С. 178.
3. *Zouaoui A., Stuphan O., Carnier M., Moutet J.C.* // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 474, P. 113.
4. *Arup K., SenGupta, Mattew J. DeMarco* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 6. С. 842.
5. *Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 1. С. 134.
6. *Кравченко Т.А., Николаев Н.И.* Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.
7. *Kravchenko T.A., Aristov I.V.* Kinetics and Dynamics of Redox Sorption / Ion Exchange. Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. N.Y.; Basel: M. Dekker, 2000. 905 p. (P.691).
8. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Конев Д.В. и др.* // Журн. физич. химии. 2003. Т. 77, № 1. С. 1.

9. *Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.
10. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.
11. *Знаменский Ю.П., Бычков Н.В.* Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: Принтер, 2000. 204 с.
12. *Золотарев П.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1541.
13. *Абаржи И.И.* // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 1943.
14. *Абаржи И.И.* // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 708.
15. *Абаржи И.И.* // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 102.
16. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 136 с.
17. *Евсеев А.Б.* // Труды фак. вычисл. мат. и кибернет. МГУ. 2002. № 11. С. 146.
18. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с фр. под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир, 1972. 554 с.
19. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / М.: Химия, 1979. 352 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 327–333

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СЛАБООСНОВНЫМИ ПОЛИАКРИЛОВЫМИ АНИОНИТАМИ

© 2007 г. А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир

Национальная академия наук Украины, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев

E-mail: taras-ximic@ukr.net

Поступила в редакцию 21.02.2006 г.

Изучена равновесная сорбция серной кислоты формами свободного основания слабоосновных полиакриловых анионитов Amberlite IRA-67 и Lewatite VP.OC.1072. Доказано отсутствие образования бисульфатной формы анионитов. Обнаружено, что в отличие от сорбции соляной кислоты при сорбции серной кислоты раствор резинатов неидеален. В рамках теории обменных равновесий обоснована модель обмена двухзарядных анионов на однозарядных фиксированных обменных центрах полиакриловых анионитов. На основе модели проанализированы изотермы равновесной сорбции серной кислоты формами свободного основания анионитов Amberlite IRA-67 и Lewatite VP.OC.1072.

В практике водоподготовки слабоосновные полиакриловые аниониты используются в ОН-фильтрах первой ступени установок обессоливания воды для сорбции сильных кислот, полученных на стадии Н-катионирования. В [1, 2] изучена равновесная сорбция соляной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами с третичными аминогруппами. Установлено, что раствор резинатов при переводе ионитов из формы свободного основания в сильнодиссоциированную хлорформу идеален. Это принципиальное отличие ионообменного равновесия на полиакриловых анионитах по сравнению с таковым на слабоосновных анионитах с третичными аминогруппами, но синтезированными на основе сополимеров стирола и дивинилбензола связано с высокой подвижностью ионогенных центров в трехмерной матрице полиакриловых анионообменников. Сохраняется ли такой эффект в случае сорбции серной кислоты – неизвестно. Возможные принципиальные отличия при сорбции соляной и серной кислот могут быть вызваны двумя обстоятельствами: во-первых, вдвое большим зарядом сульфат-ионов, что усиливает электростатическое взаимодействие противоионов в фазе ионитов и, во-вторых – принципиальной возможностью сорбции анионов серной кислоты как в виде сульфат-, так и бисульфат-ионов по реакциям:

$$2R + H_2SO_4 = (RH)_2SO_4, \quad (1)$$

$$2R + SO_4^{2-} + 2H_2O = (RH)_2SO_4 + 2OH^-, \quad (2)$$

$$(RH)_2SO_4 + H_2SO_4 = 2(RH)HSO_4, \quad (3)$$

где R – аминогруппа ионита.

Известно [3–6], что на сильноосновных анионообменниках с четвертичными аминогруппами реакция (3) протекает даже в разбавленных растворах серной кислоты. Такой эффект положен в основу способа обессоливания воды [7–9] (sulbisul процесс). Судя по данным [10] аналогичное явление может наблюдаться и на слабоосновных анионитах, поскольку обнаружено, что рабочая обменная емкость поликонденсационного анионита АН-31 существенно возрастает при увеличении доли серной кислоты в суммарном содержании кислот в Н-ионированной воде.

Установить протекает ли реакция (3) при сорбции серной кислоты на слабоосновных полиакриловых анионитах возможно путем сравнения полной обменной емкости анионитов, найденной по сорбции соляной и серной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись промышленные образцы слабоосновных полиакриловых анионитов Amberlite IRA 67 (производство фирмы Rohm and Haas), Lewatit VP.OC.1072 (Bayer AG). Полимерная основа данных анионитов синтезирована на основе акриловой кислоты. В качестве обменных центров ионитов выступают третичные аминогруппы. Эта информация приведена фирмами-изготовителями [11, 12] и подтверждена в [1, 2] на основе кривых потенциометрического титрования исследуемых сорбентов соляной кислотой. Установлено [1, 2], что при наличии четвертичных амино-групп в аниоките Purolite A 845, в области малых степеней перевода сорбента в солевую форму наблюдается сильное увеличение сорбции хлорид-ионов по сравнению с таковой на ионитах, содержащих только третичные аминогруппы (Amberlite IRA 67 и Lewatit VP.OC.1072).

Подготовка ионитов к исследованию и методика эксперимента, основанная на определении

Таблица 1. Результаты определения влажности и полной обменной емкости слабоосновных полиакриловых анионитов

Анионит	w, %	$\Delta(w)$	E_0, моль/кг	$\Delta(E_0)$	w, %	$\Delta(w)$	E_0, моль/кг	$\Delta(E_0)$
	Сорбция серной кислоты				Сорбция соляной кислоты [1, 2]			
Amberlite IRA-67	4.8	0.1	5.7	0.1	52.8	0.17	5.9	0.2
Lewatite VP.OC.1072	25.8	0.14	5.8	0.2	48.9	0.23	5.3	0.3

Примечание. Величина Δ представляет собой доверительный интервал при уровне значимости 0.05.

удельной сорбции серной кислоты и измерении равновесной величины pH, заключалась в следующем. Образцы товарных анионитов попеременно обрабатывали растворами 0.5 М серной кислоты и гидроксида натрия с промежуточной отмывкой дистиллированной водой, предварительно освобожденной от углекислоты кипячением. Завершение отмывки анионитов от кислоты фиксировали исходя из концентрации кислоты в растворе (не более 5 моль/м^3). Здесь и далее величины выражены в молях эквивалента вещества. Завершение отмывки от щелочи определяли по титрованию пробы отработанной воды по универсальному индикатору (щелочность не более 0.1 моль/м^3). Операции повторялись дважды.

Для измерения кривых титрования образцы анионитов в форме свободного основания сушили над твердым гидроксидом натрия при комнатной температуре до сыпучего состояния. Такие образцы в дальнейшем рассматриваются как воздушно-сухие.

Для определения влагосодержания воздушно-сухих образцов w, навески анионитов в форме свободного основания дополнительно высушивали до постоянного веса над твердым гидроксидом натрия при температуре 35°C. Характеристики образцов анионитов, включая полную обменную емкость в пересчете на абсолютно-сухой ионит E_0, приведены в табл. 1. Определение кривых титрования форм свободного основания анионитов серной кислотой осуществляли по следующей методике.

Готовили серию аналитических навесок воздушно-сухого образца анионита в форме свободного основания. Массы первых трех навесок серии составляли 3 , 2 и 0.5 г соответственно. Массы остальных навесок составляли 1 г. Каждую навеску помещали в отдельную колбу с притертой пробкой и добавляли раствор сульфата натрия и раствор смеси сульфата натрия и серной кислоты. С целью доказательства возможности протекания реакции (2) в первые три колбы серии добавляли только раствор сульфата натрия. Объем полученного раствора во всех опытах составлял 0.1 дм^3. Полученную суспензию перемешивали встряхиванием, термостатируя при 25°C в течение 10–15 дней для достижения равновесия в системе.

Концентрацию сульфата натрия во всех пробах поддерживали постоянной (0.1 моль/дм^3), а серной кислоты варьировали. Такая концентрация сульфата натрия обеспечивала одинаковую, в рамках ошибки эксперимента, ионную силу равновесных растворов и концентрацию в них сульфат-ионов. Варьированием концентрации серной кислоты добивались постепенного увеличения значения удельной сорбции серной кислоты и изменения равновесного pH внешнего раствора. Такая методика обеспечивает высокую точность определения удельной сорбции сульфатов. В [1, 2] высокая точность такой методики продемонстрирована при изучении сорбции хлоридов исследуемыми анионитами.

Для приготовления раствора сульфата натрия аналитическую навеску сульфата натрия количественно переносили в мерную колбу, растворяли в бидистиллированной воде, освобожденной предварительным кипячением от углекислоты, доводили объем до метки и перемешивали. Кислотно-солевой раствор готовили путем совместного растворения стандарт-титра серной кислоты с навеской сульфата натрия в мерной колбе.

В равновесном растворе определяли величину pH, а также его кислотность или щелочность титриметрически с использованием стандартного раствора NaOH или раствора HCl с точно известной концентрацией в присутствии универсального индикатора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количество обменных групп e, моль/кг, переведенных в солевую форму в расчете на единицу массы воздушно-сухого ионита, рассчитывали по формуле:

$$e = [c_0V_1 - c_p(V_1 + V_2)]/m, \quad (4)$$

где c_0 – концентрация серной кислоты в кислотно-солевом исходном растворе, моль/дм^3; c_p – концентрация кислоты (или щелочи со знаком "минус") в равновесном растворе, моль/дм^3; V_1 и V_2 – объемы кислотно-солевого и солевого исходных растворов, дм^3; m – навеска ионита, кг. На основании полученных данных строили кривые

титрования анионитов, как зависимость e от pH. Данные зависимости представлены на рис. 1.

Полную обменную емкость анионитов в расчете на воздушно-сухую смолу $E_{0вс}$, необходимую для расчетов степени перевода фиксированных обменных центров в солевую форму ($\alpha = e/E_{0вс}$), находили из участков плато кривых титрования в области кислых значений pH внешнего раствора. Исходя из величин $E_{0вс}$ и w определяли значения E_0.

Сравнение значений E_0 (табл. 1) при сорбции соляной [1, 2] и серной кислот показало, что в рамках ошибки эксперимента эти величины при сорбции разных кислот совпадают. Таким образом, можно утверждать, что бисульфатная форма слабоосновных полиакриловых анионитов с третичными аминогруппами при равновесных концентрациях серной кислоты вплоть до 30 моль/м^3 (максимальная концентрация серной кислоты в равновесных растворах в условиях эксперимента) не образуется.

В общем случае сорбция сульфат-ионов как серной кислоты, так и сульфата натрия проходит по реакции (2). Это подтверждают кривые потенциометрического титрования анионитов (рис. 1). Из рис. 1 видно, что процесс сорбции начинается при pH ~ 10, что предполагает наличие щелочи в равновесном растворе. Согласно закону действующих масс, реакции (2) соответствует определение кажущейся константы равновесия K в виде:

$$K = X_2 a_1^2 / X_1^2 a_2 a_3^2, \qquad (5)$$

где a_1 и a_2 – активности гидроксид- и сульфат-ионов во внешнем растворе; a_3 – активность растворителя; X_2 – мольная доля сульфат-резината; X_1 – мольная доля свободного основания в ионообменниках.

Из (5) вытекает:

$$K^* = K/K_w^2 = X_2/X_1^2 a_2 a_4^2, \qquad (6)$$

где a_4 – активность ионов водорода во внешнем растворе, $K_w = a_1 a_4/a_3$.

Коэффициенты активностей компонентов равновесного раствора учитывали следующим образом. Коэффициент активности растворителя ввиду работы с разбавленными растворами принимали равным единице. pH, как отрицательный логарифм активности водородных ионов, находили экспериментально. Активность сульфат-ионов рассчитывали исходя из молярных концентраций эквивалентов сульфата натрия в исходном растворе, щелочности (кислотности) равновесного раствора и величины коэффициента активности γ_{SO_4}:

$$pSO_4 = -\lg a_2 = -\lg[\gamma_{SO_4}(c_0 + c_{рк} - c_{рщ})], \qquad (7)$$

где c_0 – исходная концентрация сульфата натрия в исходном растворе, моль/м^3; $c_{рк}$ и $c_{рщ}$ – равновесная концентрация кислоты (щелочи), моль/м^3, в равновесном растворе соответственно. γ_{SO_4} рассчитывали по [13]:

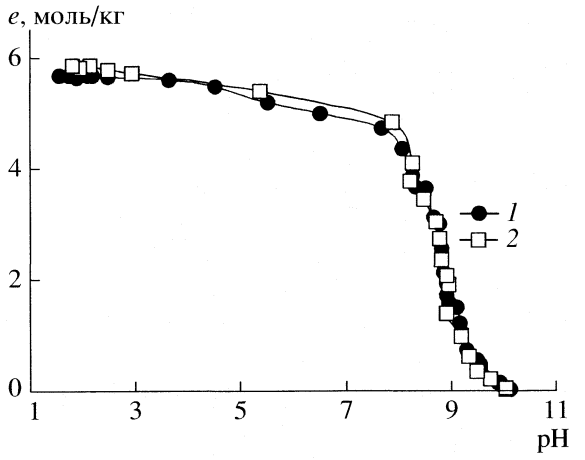


Рис. 1. Зависимости e от pH при сорбции серной кислоты формами свободного основания анионитов Amberlite IRA-67 (*1*) и Lewatite VP.OC.1072 (*2*).

$$-\lg\gamma_{SO_4} = (2.034\mu^{0.5})/(1 + \mu^{0.5}), \qquad (8)$$

где μ – ионная сила раствора, в данном случае вычисленная по уравнению:

$$\mu = 1/2(3c_{рк} - c_{рщ} + 3c_0), \qquad (9)$$

Выразим мольную долю сульфат-резината через степень трансформации анионита в солевую форму α. Пусть доля обменных центров в солевой форме равна α. Тогда количество сорбированных единицей массы ионита сульфат-ионов в молях вещества равно $E_0\alpha/2$. Количество молей свободного основания в единице массы ионита будет равным $E_0(1 - \alpha)$. Следовательно мольная доля сульфат-резината равна:

$$X_2 = (E_0\alpha/2)/[(E_0\alpha/2) + E_0(1 - \alpha)] = \alpha/(2 - \alpha), \qquad (10)$$

а мольная доля свободного основания равна

$$X_1 = 2(1 - \alpha)/(2 - \alpha). \qquad (11)$$

После логарифмирования уравнения (6) с учетом (10), (11) получаем:

$$2pH + pSO_4 = \lg K^* - \lg\{\alpha(2 - \alpha)/[4(1 - \alpha)^2]\}, \qquad (12)$$

На рис. 2 представлены зависимости в координатах линейной формы уравнения (12). Как следует из рис. 2, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямые, однако тангенс угла наклона прямых не соответствует теоретическому значению, равному единице. Таким образом справедливо следующее уравнение типа обобщенного уравнения Гендерссона–Хассельбаха для слабых электролитов [14, 15]:

$$2pH + pSO_4 = \lg K^{**} - n\lg\{\alpha(2 - \alpha)/[4(1 - \alpha)^2]\}, \qquad (13)$$

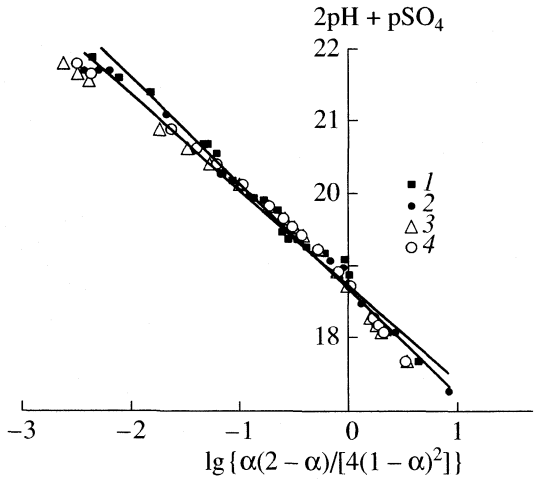


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные на основе теоретических моделей зависимости в координатах линейной формы уравнения (12): *1* – Amberlite IRA-67 (экспериментальная зависимость); *2* – Lewatit VP.OC.1072 (экспериментальная зависимость); *3* – рассчитано по (18); *4* – рассчитано по (19) при упрощении $K(j = 1) = K(j = 2)$.

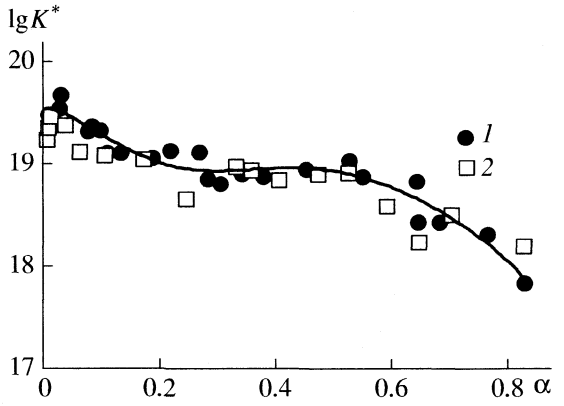


Рис. 3. Зависимость логарифма модифицированной кажущейся константы равновесия реакции (2) (уравнение (6)) от степени трансформации анионита в солевую форму: *1* – Amberlite IRA-67; *2* – Lewatit VP.OC.1072.

где n – эмпирический коэффициент, указывающий на степень неидеальности раствора резинатов в гелевой фазе ионита (в случае идеального раствора $n = 1$); $\lg K^{**} = \lg K^{*} + (n - 1)\lg\{\alpha(2 - \alpha)/[4(1 - \alpha)^2]\}$.

В табл. 2 представлены результаты анализа экспериментальных данных по уравнению (13). Как видно из табл. 2, наблюдаются существенные отклонения от идеальности свойств раствора резинатов. Неидеальность раствора резинатов в гелевой фазе ионита проявляется в зависимости кажущейся константы равновесия реакции (2) от степени перевода ионита в солевую форму. На рис. 3 представлены такие зависимости.

Проанализировать неидеальность свойств раствора резинатов можно с позиции теории обменных равновесий [16–20]. Согласно теории, неидеальность раствора резинатов вызвана влиянием на каждый обменный центр ионита его ближайшего окружения (числом ближайших фиксированных центров i, находящихся в той или иной форме). При моделировании равновесия постулируется, что каждому составу ближайшего окружения, который характеризуется числом обменных центров, связанных с двухзарядным ионом j, соответствует свое, локальное значение константы равновесия $K(j)$. Эта локальная константа для каждого j является термодинамической и не зависит от α. Предполагается, что значение $K(j)$ изменяется скачкообразно при изменении состава резинатов в ближайшем окружении, который определяется величиной j, причем не имеет значения, какие из соседних фиксированных ионов связаны с тем или иным противоионом.

Целью анализа был поиск модели, адекватно отражающей процесс сорбции двухзарядных сульфат-ионов на слабоосновных полиакриловых анионитах.

Анализ экспериментальных данных проводили с использованием аппроксимирующих уравнений на основе метода нелинейной аппроксимации.

С формальной точки зрения сорбция сульфатионов формой свободного основания слабоосновных анионитов эквивалентна обмену однозарядных на двухзарядные ионы. Для последнего случая получено [16] общее уравнение теории обменных равновесий:

$$\alpha = 1 - \sum_{j=0}^{j=i} \beta(j)\{i!/[(i-j)!j!]\}\alpha^{(j)}(1-\alpha)^{(i-j)}, \quad (14)$$

Таблица 2. Результаты анализа экспериментальных данных по уравнению (13) при сорбции серной кислоты слабоосновными анионитами

Анионит	n	$S(n)$	$\Delta(n)$	$\lg K^{*}$	$S(\lg K^{*})$	$\Delta(\lg K^{*})$
Amberlite IRA-67	1.44	0.04	0.02	18.66	0.05	0.02
Lewatite VP.OC.1072	1.31	0.03	0.02	18.71	0.04	0.02

Обозначения: S – стандартное отклонение.

Таблица 3. Результаты анализа изотермы сорбции серной кислоты формами свободного основания слабоосновных полиакриловых анионитов Amberlite IRA-67 (A) и Lewatite VP.OC.1072 (B) по уравнению (18)

Параметр	A	B	A	B
	$i = 2$		$i = 2, K(j = 0) = K(j = 1)$	
$\lg K(j = 0)$	19.2	19.08	19.08	19.07
$S[K(j = 0)]/K(j = 0)$	0.23	0.18	0.08	0.05
$\lg K(j = 1)$	18.95	19.04	17.85	18.0
$S[K(j = 1)]/K(j = 1)$	0.33	0.21	0.34	0.19
$\lg K(j = 2)$	17.9	18.04	–	–
$S[K(j = 2)]/K(j = 2)$	0.37	0.2	–	–
χ^2	0.0012	0.0003	0.0012	0.00025
$H(\alpha)$	0.15	0.26	0.16	0.01
Q	0.297	0.191	0.197	0.112

где

$$\beta(j) = [1 + 4ZK(j)]^{-1/2}, \quad (15)$$

$$Z = a_4^2 a_2. \quad (16)$$

Из (14), (15) вытекает:

$$\alpha = 1 - \sum_{j=0}^{j=i} [1 + 4ZK(j)]^{-1/2} \{i!/[(i-j)!j!]\} \times \times \alpha^{(j)} (1-\alpha)^{(i-j)}. \quad (17)$$

При $i = 2$ соотношение (17) сводится к квадратному уравнению относительно параметра α [16]:

$$\alpha^2[2\beta(j=1) - \beta(j=0) - \beta(j=2)] + \alpha\{2[\beta(j=0) - \beta(j=1)] - 1\} + [1 - \beta(j=0)] = 0. \quad (18)$$

Такая модель соответствует обмену на линейных полимерах акриловой кислоты, где каждый фиксированный ион имеет два ближайших соседа. В случае промышленных ионитов модель точно отражает явление отклонения свойств раствора резинатов от идеальных, если ионы разных линейных участков трехмерной матрицы не влияют друг на друга.

При $i = 3$ выражение (17) идентично кубичному уравнению относительно параметра α [16]:

$$\alpha^3\{\beta(j=0) - 3[\beta(j=1) - \beta(j=2)] - \beta(j=3)\} + \alpha^2 3[2\beta(j=1) - \beta(j=0) - \beta(j=2)] + \alpha\{3[\beta(j=0) - \beta(j=1)] - 1\} + [1 - \beta(j=0)] = 0. \quad (19)$$

Последняя модель, в отличие от предыдущей, учитывает взаимное влияние ионов разных полимерных цепей трехмерной матрицы ионита. Использование моделей, где $i > 3$, затруднительно ввиду большого числа подгоночных параметров и возникающих вследствие этого больших ошибок определения величин. Поэтому в дальнейшем ограничимся интерпретацией экспериментальных данных на основе (18) и (19).

Поскольку значение α лежит в интервале $0 < \alpha < 1$, при решении уравнения (18) принимается знак "минус" у квадратного корня. Дискриминант уравнения (19) положителен, и оно имеет единственное действительное решение, которое находили по формуле Кардано.

В табл. 3, 4 представлены результаты анализа экспериментальных данных сорбции серной кислоты формами свободного основания исследуемых анионитов на основе уравнений (18) и (19).

Как следует из табл. 3, при сорбции серной кислоты на аниоците Amberlite IRA-67 по (18) в рамках ошибки эксперимента константы ионообменного равновесия $K(j = 0)$ и $K(j = 1)$ имеют близкие значения, а при сорбции на аниоците Lewatite VP.OC.1072 совпадают. Действительно, сравнение общего случая решения уравнения (18) и упрощения ($K(j = 0) = K(j = 1)$, табл. 3) показывает улучшение точности анализа экспериментальных данных. Это видно из сопоставления среднеквадратичных ошибок аппроксимации χ^2 и сумм квадратов относительных ошибок аппроксимации $H(\alpha)$, рассчитанных по следующим формулам:

$$\chi^2 = \sum (\alpha_{выч} - \alpha_{эксп})^2/f, \quad (20)$$

где $\alpha_{выч}$ и $\alpha_{эксп}$ – значения α, вычисляемые по аппроксимирующему уравнению и найденные экспериментально; f – число степеней свободы

$$H(\alpha) = \sum [(\alpha_{выч} - \alpha_{эксп})/\alpha_{эксп}]^2. \quad (21)$$

Анализ экспериментальных данных по (19) (табл. 4) показал, что величины $K(j)$ достоверно не определяются (погрешности определения под-

Таблица 4. Результаты анализа изотермы сорбции серной кислоты формами свободного основания слабоосновных полиакриловых анионитов Amberlite IRA-67 (A) и Lewatite VP.OC.1072 (B) по уравнению (19)

Параметр	A	B	A	B
	$i = 3$		$i = 3, K(j = 1) = K(j = 2)$	
$\lg K(j = 0)$	19.3	19.0	19.26	19.15
$S[K(j = 0)]/K(j = 0)$	0.27	1×10^6	0.21	0.15
$\lg K(1)$	18.6	18.0	18.85	18.93
$S[K(j = 1)]/K(j = 1)$	10	1×10^9	0.17	0.08
$\lg K(j = 2)$	19.3	17.6	17.7	17.85
$S[K(j = 2)]/K(j = 2)$	20	2.3×10^{11}	0.4	0.24
$\lg K(j = 3)$	17.6	18.8	–	–
$S[K(j = 3)]/K(j = 3)$	1.3	0.7×10^{12}	–	–
χ^2	0.001	0.001	0.001	0.00023
$H(\alpha)$	0.14	1.5	0.14	0.01
Q	6.73	2.42×10^{11}	0.254	0.157
	$i = 3, K(j = 0) = K(j = 1) = K(j = 2)$		$i = 3, K(j = 1) = K(j = 2) = K(j = 3)$	
$\lg K(j = 0)$	19.0	19.0	19.45	19.36
$S[K(j = 0)]/K(j = 0)$	0.08	0.05	0.29	0.3
$\lg K(j = 1)$	17.6	17.78	18.63	18.69
$S[K(j = 1)]/K(j = 1)$	0.45	0.27	0.17	0.14
χ^2	0.0012	0.003	0.0025	0.0014
$H(\alpha)$	0.22	0.04	0.21	0.06
Q	0.256	0.152	0.23	0.227

гоночных параметров S ($K(j)$ близки или превышают значения $K(j)$). Причиной такого результата может быть равенство некоторых подгоночных параметров [16–20]. В табл. 4 приведены результаты анализа экспериментальных данных на основе частных решений уравнения (19). Сопоставление значений χ^2 и $H(\alpha)$ показывает, что лучше других эксперименту соответствует случай, когда $K(j = 1) = K(j = 2)$. Другие возможные упрощения ($K(j = 0) = K(j = 1)$; $K(j = 2) = K(j = 3)$; $K(j = 0) = K(j = 1) \neq K(j = 2) = K(j = 3)$) оказались слишком неточными, поэтому в табл. 4 не приведены.

Следовательно, если модель $i = 3$ адекватно описывает реальное равновесие обмена, константа обмена скачкообразно уменьшается при появлении в ближайшем окружении фиксированного иона только одного обменного центра в солевой форме с двухзарядным анионом, а затем – при переходе в солевую форму всех ближайших фиксированных ионов. При промежуточных значениях $0 < j < i$ значение локальной константы равновесия остается постоянным.

Модель ($i = 3$, $K(j = 1) = K(j = 2)$) более точно соответствует эксперименту не только по сравнению с общим случаем решения уравнения (19), но и сравнительно с трехпараметрическим уравнением (18). Это иллюстрируют величины Q, которые характеризуют средние погрешности определения параметров $K(j)$ (табл. 3, 4) и рассчитаны по формуле:

$$Q = \sum (S(K(j))/K(j)]/q, \qquad (22)$$

где q – число подгоночных параметров $K(j)$.

Кроме того, сравнение величин χ^2 и $H(\alpha)$ (табл. 3, 4) показывает лучшую аппроксимацию экспериментальных данных в модели ($i = 3$, $K(j = 1) = K(j = 2)$) по сравнению с двухпараметрическим упрощением ($i = 2$, $K(j = 0) = K(j = 1)$) уравнения (18).

Из табл. 3, 4 видно, что в рамках модели значения $K(j)$ для каждого отдельно взятого j для двух ионитов в пределах ошибки эксперимента равны. Это дает возможность обобщить результаты и обосновать единую модель сорбции для всех слабоосновных полиакриловых анионитов с третичными аминогруппами.

При анализе экспериментальных данных, которые соответствуют значениям $\alpha > 0.9$, наблюдаются отклонения теоретических зависимостей от экспериментальных. Вероятнее всего это вызвано влиянием на фиксированные обменные центры не только ближайшего, но и дальнего окружения. Этим влиянием в области $\alpha < 0.9$ можно пренебречь. Кроме этого, использование экспериментальных данных, соответствующих $\alpha > 0.9$,

приводит к большим ошибкам определения. Поэтому при всех вычислениях в данной работе не учитывали значения $\alpha > 0.9$.

На рис. 2 представлены рассчитанные на основе теоретических моделей обобщенные зависимости в координатах линейной формы уравнения (12) при сорбции серной кислоты исследуемыми анионитами. Наблюдается удовлетворительная корреляция теоретических и экспериментальных зависимостей.

Таким образом, в результате анализа изотерм равновесной сорбции серной кислоты формами свободного основания слабоосновных полиакриловых анионитов с помощью теории обменных равновесий была обоснована модель, адекватно отражающая неидеальность свойств растворов резинатов. Таковой является модель ($i = 3$, $K(j = 1) = K(j = 2)$). Ниже приведены наиболее вероятные значения $\lg K(j)$ усредненные для двух исследованных ионитов: $\lg K(j = 0) = 19.4$, $\lg K(j = 1) = \lg K(j = 2) = 18.9$, $\lg K(j = 3) = 17.8$.

Результаты, полученные в данной работе, можно использовать для априорного расчета ионообменных технологий, связанных с применением любых слабоосновных полиакриловых анионитов с третичными аминогруппами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мамченко А.В., Савченко О.А.* // Химия и технология воды. 2004. Т. 26. № 3. С. 260.
2. *Мамченко А.В., Чернова Л.Г.* // Там же. 1999. Т. 21. № 5. С. 451.
3. *Мамченко А.В., Александрова Л.Н., Якимова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1085.
4. *Kraus K.A., Nelson F., Baxter I.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 11. P. 2768.
5. *Nelson F., Kraus K.A.* // Там же. 1958. V. 80. № 16. P. 4154.
6. *Anderson R.E., Bauman W.C., Harrington D.F.* // Ind. Eng. Chem. 1955. V. 47. № 8. P. 1620.
7. *Linch M.A., Mintz M.S.* // J. Amer. Water Works Assoc. 1972. V. 64. № 11. P. 711.
8. *Zabban W., Fithian T., Maneval D.R.* // Ibid. 1972. V. 64. № 11. P. 775.
9. *Мамченко А.В.* // Химия и технология воды. 1995. Т. 17. № 5. С. 475.
10. Справочник химика-энергетика / Под ред. С.М. Гурвича. М.: "Энергия", 1972. 455 с.
11. Смолы ионообменные. Аниониты. Требования к качеству анионитов производства компании Rohm and Haas. Технические условия ТУУ 02071045–002–98. Одесский центр стандартизации и метрологии. Рег. № 095/003962. С. 15.
12. Иониты. Каталог. Черкассы. "НИИТЭХИМ", 1989.
13. *Скорчелетти В.В.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. С. 152
14. *Katchalsky A., Spitnik P.* // J. Polymer. Sci. 1947. V. 2. № 4. P. 432.
15. *Солдатов В.С.* // Докл. РАН. 1994. Т. 336. № 6. С. 782.
16. *Мамченко А.В., Климова Г.В.* // Химия и технология воды. 2001. Т. 23. № 1. С. 64.
17. *Мамченко А.В., Валуйская Е.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1443.
18. *Мамченко А.В., Валуйская Е.А.* // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 5. С. 451.
19. *Мамченко А.В., Климова Г.В.* // Там же. 2000. Т. 22. № 3. С. 232.
20. *Мамченко А.В., Валуйская Е.А.* // Там же. 1999. Т. 21. № 1. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 334–339

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.214:546.11

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ДОБАВКАМИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

© 2007 г. А. В. Барбов, С. В. Денисов, М. В. Улитин, П. О. Коростелева

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: physchem@isuct.ru

Поступила в редакцию 09.03.2006 г.

Адсорбционно-калориметрическим методом измерены теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из водных растворов диметилформамида, содержащих добавки уксусной кислоты и гидроксида натрия. Показано, что введение в растворитель кислых или щелочных добавок изменяет как количество водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля, так и характер зависимостей теплот адсорбции от количества адсорбированного вещества. Влияние состава растворителя на закономерности адсорбции обусловлено количественным перераспределением величин адсорбции индивидуальных форм водорода, связанного активными центрами поверхности металла, под влиянием параметров основности среды.

Термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода, связанного каталитически активными центрами поверхности металлов в растворах, зависят от природы и состава растворителя [1–6]. Влияние растворителя на закономерности адсорбции водорода связывается чаще всего с изменением равновесий между индивидуальными формами водорода [1, 2], вызванного сольватацией активных центров поверхности, а также участием компонентов среды в реакциях гетеролитического распада, протекающих в поверхностных слоях [2, 7]. Необходимо отметить, что возможность изменения характеристик адсорбционных состояний водорода под действием растворителя представляет собой основу подходов к целенаправленному регулированию адсорбционных свойств и каталитической активности переходных металлов и катализаторов на их основе [1, 3, 4].

В работах [5, 6] экспериментально доказано: влияние кислых и щелочных добавок на термохимические характеристики процессов адсорбции водорода поверхностью никелевых катализаторов не могут быть описаны с помощью простых аддитивных схем, что полностью согласуется с положениями теории растворов [8]. В частности, рост pH водных растворов вызывает резкий рост поверхностных концентраций форм водорода с высокими значениями энергий адсорбционной связи [5]. Однако, влияние добавок гидроксида натрия к бинарным растворителям алифатический спирт–вода на процессы адсорбции водорода является значительно более сложным и многообразным [6].

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование закономерностей адсорбции водорода на пористом никелевом катализаторе из водных растворов диметилформамида с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты.

Выбор объектов исследования обусловлен следующими причинами. Пористый никель (по адсорбционным и каталитическим свойствам [9]) является аналогом скелетного никелевого катализатора, который находит широкое применение при проведении разнообразных реакций жидкофазной гидрогенизации [1–3]. Диметилформамид, в отличие от воды и алифатических спиртов, не обладает протонодонорными свойствами и способен к интенсивным специфическим сольватационным взаимодействиям с растворенными веществами. Данный растворитель благодаря высокой растворяющей способности широко используется в исследованиях свойств растворов и химической технологии [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термохимические исследования процессов адсорбции водорода на поверхности металлов и катализаторов из растворов проводили с применением адсорбционно-калориметрического метода, описанного в [5]. Согласно [5], теплоты адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$ могут быть рассчитаны из результатов калориметрических измерений теплот реакций жидкофазной гидрогенизации органического соединения водородом из газовой фазы $\Delta_h H(R)$ и водородом, адсорбированным на поверхности металла $\Delta_{ha} H(R)$, с использованием уравнения:

$$\Delta_a H(H_2) = \Delta_h H(R) - \Delta_{ha} H(R) + \Delta, \qquad (1)$$

где Δ – поправка на побочные тепловые процессы, определяемая теплотами адсорбции продуктов реакции и теплотой растворения водорода [5].

По методу [5], экспериментальная задача в определении теплот адсорбции водорода состоит в измерении тепловых эффектов $\Delta_h H(R)$ и $\Delta_{ha} H(R)$ в зависимости от величины адсорбции водорода, которые находят исходя из количеств прореагировавшего органического соединения. Максимальные количества водорода $a^m_{H_2}$, адсорбированного на поверхности металла в условиях эксперимента, по физическому смыслу соответствуют "общему содержанию" водорода в катализаторе [11] и необходимы для расчета степеней заполнения поверхности катализатора. Величина $a^m_{H_2}$ определяют из общих количеств органического соединения, вступившего в реакцию с адсорбированным водородом.

Для проведения исследований использовали жидкостной калориметр с изотермической оболочкой, предназначенный для исследования реакций жидкофазной гидрогенизации [12]. В качестве органического соединения применяли диэтиловый эфир малеиновой кислоты, который превращается в продукт гидрогенизации одностадийно без образования побочных или промежуточных продуктов и способен полностью удалить водород из скелетного никеля [13]. Величины $a^m_{H_2}$, отвечающие начальным относительным парциальным давлениям водорода в системе, равных 0.15–0.22, находили как в отдельных опытах, проведенных в каталитическом реакторе, так и из данных калориметрических измерений. Все опыты проводили при температуре 303 K.

Пористый никель получали циклической обработкой активного скелетного никелевого катализатора пероксидом водорода в 7.5 M водном растворе гидроксида натрия по методу [9]. Предварительная обработка позволяла удалять из массы скелетного никеля весь остаточный алюминий, который оказывает существенное влияние на результаты адсорбционно-калориметрических измерений [13]. Активный пористый никель имел удельную поверхность 89 ± 5 м^2/г и пористость 0.5 ± 0.05, что близко к наиболее надежным структурным параметрам скелетных никелевых катализаторов [9]. В качестве растворителей применяли диметилформамид, а также его водные растворы различного состава, в том числе с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты.

В таблице представлены результаты измерений максимальных количеств водорода $a^m_{H_2}$, адсорбированного на поверхности пористого никеля, в сравнении с ранее полученными данными [5, 6], а также соотношения числа поверхностных атомов никеля Ni_s и адсорбированного водорода

Общие количества адсорбированного водорода ($a^m_{H_2}$) в пористом никеле и соотношения числа поверхностных атомов никеля и водорода $Ni_s : H_{ads}$, а также теплоты гидрирования малеата натрия (значения в скобках) и диэтилового эфира малеиновой кислоты $\Delta_h H(R)$

x_2	$a^m_{H_2} \times 10^4$, моль/г Ni	$Ni_s : H_{ads}$	$-\Delta_h H(R)$, кДж/моль
Диметилформамид			
	8.3 ± 0.2	1 : 0.73	149.4 ± 3.5
Водные растворы диметилформамида			
0.14	8.0 ± 0.2	1 : 0.71	148.1 ± 3.0
0.27	8.0 ± 0.2	1 : 0.71	154.4 ± 4.0
0.48	8.4 ± 0.2	1 : 0.75	155.2 ± 3.5
0.90	8.4 ± 0.2	1 : 0.75	146.0 ± 3.0
Водный раствор диметилформамида с добавкой гидроксида натрия (0.01 M)			
0.27	7.1 ± 0.3	1 : 0.64	141.0 ± 3.0
Водный раствор диметилформамида с добавкой уксусной кислоты (0.001 M)			
0.27	6.3 ± 0.3	1 : 0.57	153.0 ± 5.0
Водные растворы метанола с добавками гидроксида натрия (0.01, 0.10 M)			
0.27	11.7 ± 0.3, 6.9 ± 0.2	1 : 1.05, 1 : 0.62	161.0 ± 3.5, 158.4 ± 3.5
Водные растворы гидроксида натрия			
pH 5.45	6.6 ± 0.2	1 : 0.59	(150.0 ± 1.2)
pH 7.8	8.5 ± 0.1	1 : 0.76	(144.0 ± 0.8)
pH 10.0	8.0 ± 0.1	1 : 0.71	(143.0 ± 1.1)
pH 12.0	7.7 ± 0.1	1 : 0.69	(143.0 ± 1.2)
pH 13.0	7.3 ± 0.1	1 : 0.65	(141.3 ± 0.7)
pH 13.9	7.0 ± 0.1	1 : 0.62	(141.7 ± 0.2)
pH 14.3	6.2 ± 0.1	1 : 0.55	(140.0 ± 1.0)

Обозначения: x_2 – мольная доля органического компонента.

H_{ads}. В расчетах соотношений $Ni_s : H_{ads}$ принято, что 1 м^2 поверхности пористого никеля содержит 1.5×10^{19} атомов никеля, и все атомы низкоиндексных граней металла равнодоступны для адсорбции водорода [14]. Кроме того, в таблице приведены теплоты гидрогенизации производных малеиновой кислоты – малеата натрия (МН) и диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) и $\Delta_h H(R)$ – водородом из газовой фазы.

Из полученных данных следует, что значения $a^m_{H_2}$ не отличаются от наиболее надежных результатов работ по определению "содержания водорода" в скелетных никелевых катализаторах [11, 15]. Максимальные количества адсорбированного водорода в пористом никеле в чистом диметил-

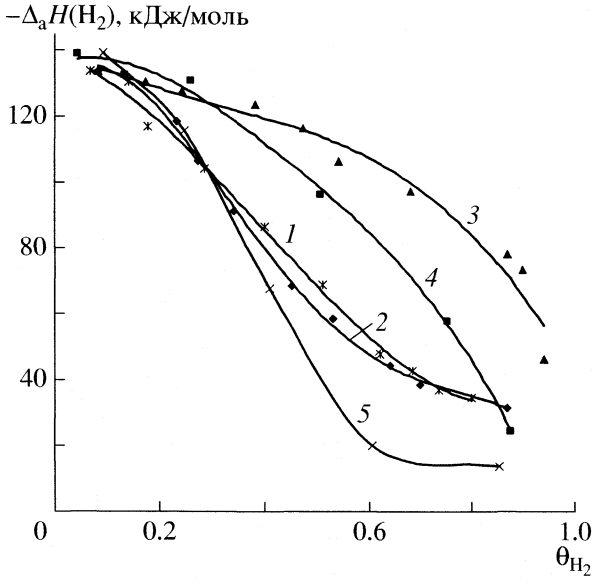


Рис. 1. Зависимости теплот адсорбции водорода ($\Delta_a H(H_2)$) от степени заполнения поверхности (θ_{H_2}) пористого никеля из водных растворов ДМФА с мольной долей x_2 = 0.27 (*1*), 0.00 (*2*), 1.00 (*3*); с мольной долей x_2 = 0.27 и с начальной концентрацией NaOH: 0.01 М (*4*) и с начальной концентрацией CH_3COOH 0.001 М (*5*).

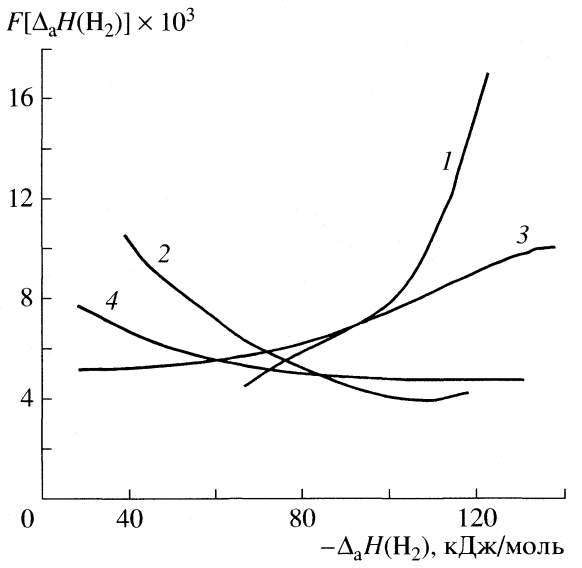


Рис. 2. Функции распределения водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля ($F[\Delta_a H(H_2)]$), по теплотам адсорбции водорода ($\Delta_a H(H_2)$) из водных растворов ДМФА с мольной долей x_2 = 1.00 (*1*), 0.27 (*2*); с мольной долей x_2 = 0.27 и с начальной концентрацией NaOH: 0.01 М (*3*) и с начальной концентрацией CH_3COOH 0.001 М (*4*).

формамиде и его водных растворах в пределах погрешности измерений не различаются и не зависят от содержания органического компонента в растворителе. В то же время введение в состав растворителя как добавок уксусной кислоты, так и гидроксида натрия приводит к снижению значений $a^m_{H_2}$. Так, максимальные количества адсорбированного водорода в водных растворах диметилформамида в присутствии уксусной кислоты или гидроксида натрия снижались по сравнению с растворителем без добавок с 8.0×10^{-4} до $(6.3–7.1) \times \times 10^{-4}$ моль/г Ni.

Согласно данным таблицы, теплоты гидрогенизации диэтилового эфира уксусной кислоты в водных растворах диметилформамида изменяются в пределах от –141 до –153 кДж/моль и зависят от концентрации органического компонента в растворителе. Добавки уксусной кислоты практически не оказывают влияния на значения $\Delta_h H(R)$, а добавки гидроксида натрия несколько снижают их величины. Изменения значений теплот гидрогенизации под влиянием состава растворителя, по всей видимости, вызваны различной сольватирующей способностью среды по отношению к гидрируемому соединению и продуктам реакции [4, 8].

Таким образом, состав многокомпонентных водно-органических растворителей не оказывает существенного влияния на численные значения теплот гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты газообразным водородом. В то же время введение в состав растворителя добавок гидроксида натрия и уксусной кислоты снижает величины максимальных адсорбций водорода, связанного активными центрами поверхности пористого никеля.

На рис. 1 представлены теплоты адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$ в зависимости от степени заполнения поверхности пористого никеля θ_{H_2} в водных растворах диметилформамида, в том числе с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты, а на рис. 2 – функции распределения количеств адсорбированного водорода $F[\Delta_a H(H_2)]$ по теплотам адсорбции $\Delta_a H(H_2)$. Численные значения $F[\Delta_a H(H_2)]$ рассчитывали численным дифференцированием сплайн–функций, полученных обработкой зависимостей рис. 1 сглаживающим и интерполирующим сплайном.

Известно [4–6], что уменьшение теплот адсорбции водорода с ростом степени заполнения вызвано энергетической неоднородностью поверхности скелетного никелевого катализатора. Этот вывод подтверждают зависимости, приведенные на рис. 2. Следует отметить, что интервал изменения теплот адсорбции водорода на скелетном никеле в использованных растворителях совпадает с аналогичными результатами исследований для других каталитических систем [4–7].

Из данных рис. 1 следует, что начальные теплоты адсорбции при $\theta_{H_2} \longrightarrow 0$ имеют значения –

137 ± 5 кДж/моль в кислых и –150 ± 5 кДж/моль в щелочных растворах. С ростом степени заполнения поверхности теплоты адсорбции водорода снижаются до величины –15 ± 5 кДж/моль. Вид зависимостей рис. 1 и 2 определяется составом растворителя. Рост концентрации органического компонента в водном растворе диметилформамида вызывает повышение основности среды [16], что приводит к увеличению теплот адсорбции водорода в области средних степеней заполнения с достижением максимальных значений для чистого растворителя. Наиболее заметные изменения в теплотах адсорбции наблюдаются в растворах с концентрацией диметилформамида выше 0.9 мол. доли. Характер изменения зависимостей $\Delta_a H(H_2)$ от степени заполнения в растворах, содержащих уксусную кислоту или гидроксид натрия, существенно различается. Если в растворах, содержащих уксусную кислоту, величины $\Delta_a H(H_2)$ резко падают с ростом степени заполнения, то в растворах с добавками гидроксида натрия – остаются практически постоянными в интервале степени заполнения от 0 до 0.3, и только при больших θ_{H_2} резко снижаются. Из данных рис. 2 следует, что добавки кислоты в водные растворы диметилформамида приводит к смещению максимума $F[\Delta_a H(H_2)]$ в сторону адсорбированного водорода с более низкими, а гидроксида натрия – в сторону адсорбированного водорода с более высокими теплотами адсорбции.

Сравнение полученных данных с результатами проведенных ранее исследований [6] свидетельствуют о том, что закономерности адсорбции водорода на пористом никеле из водных растворов диметилформамида и метанола с добавками гидроксида натрия принципиально различаются. Установлено, что с ростом концентрации гидроксида натрия в водном растворе метанола от 0 до 0.01 М на поверхности никеля возрастают величины адсорбции водорода с теплотами адсорбции –80–100 кДж/моль. Дальнейшее увеличение концентрации гидроксида вызывает повышение поверхностных концентраций водорода с теплотами адсорбции –30–40 кДж/моль за счет снижения количеств более прочно связанного водорода. Данный факт требует специального обсуждения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсуждение возможных причин влияния добавок гидроксида натрия и уксусной кислоты на закономерности адсорбции водорода поверхностью пористого никеля может быть проведено на основании положения о существовании на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе индивидуальных форм адсорбированного водорода [1, 2, 17].

Данные литературы [2, 17], свидетельствует о том, что на переходных металлах водород адсорбируется в нескольких различных состояниях, или индивидуальных адсорбционных формах, различающихся по типу и энергии связи адсорбата с активными центрами поверхности. Именно наличие индивидуальных форм обусловливает энергетическую неоднородность поверхности металла по отношению к водороду. Теплоты и величины адсорбции индивидуальных форм водорода в первую очередь оказывают влияние на вид функций распределения количества адсорбированного водорода по теплотам адсорбции.

Из результатов авторов [1.2] следует, что на поверхности никеля наиболее вероятно существование ионизированных форм адсорбированного водорода – H_2 и H_2^+ и прочно связанных – H^+ и H^-. Форма H^- образуется в результате диссоциации молекулярного водорода либо с участием электрона металла, либо при гетеролитическом распаде водорода до H^+ и H^-, причем образование H^- наиболее вероятно, так как теплоты образования H^- и H^+ из атома водорода равны 68.6 и 130.5 кДж/моль соответственно [2]. Между формами адсорбированного водорода в растворах устанавливается равновесие [1, 2]. Вероятно, именно наличие индивидуальных форм водорода, связанных поверхностью металла, и обусловливает влияние растворителя на закономерности процесса адсорбции.

Близкий интервал изменения теплот адсорбции водорода в растворителях различного состава свидетельствует о том, что на поверхности пористого никеля во всех растворителях присутствуют одни и те же формы адсорбированного водорода. Близкие к единице, за исключением водных растворов метанола [5], соотношения поверхностных атомов никеля и водорода $Ni_s : H_{ads}$ косвенным образом подтверждают возможность существования на поверхности пористого никеля как молекулярных, так и атомарных форм водорода.

Резкое снижение теплот адсорбции с ростом степени заполнения поверхности в водных растворах с pH < 6.7 и в водных растворах диметилформамида с добавкой уксусной кислоты позволяет сделать вывод о том, что в кислых средах на поверхности катализатора возрастает поверхностная концентрация слабо связанных молекулярных форм. Напротив, в щелочных растворах теплоты адсорбции в области степеней заполнения от 0 до 0.4–0.7 остаются высокими и изменяются незначительно, что свидетельствует о преимущественной адсорбции водорода в виде прочносвязанных атомарных форм [6]. В нейтральных средах величины адсорбции индивидуальных слабо и

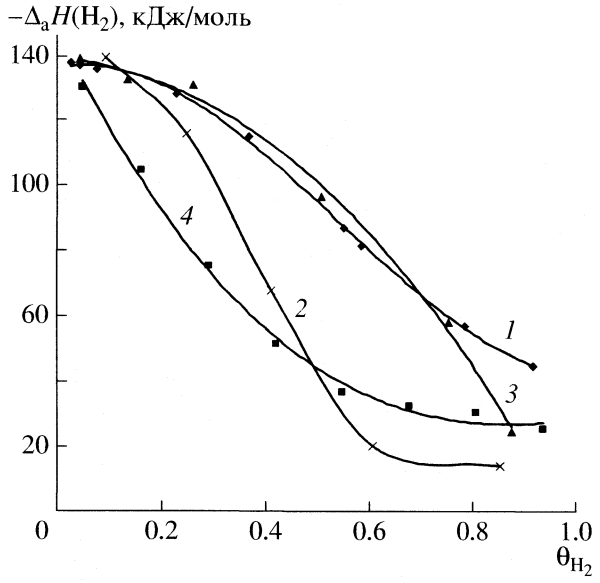


Рис. 3. Зависимости теплот адсорбции водорода ($\Delta_a H(H_2)$) от степени заполнения поверхности (θ_{H_2}) пористого никеля из водных растворов ДМФА с мольной долей $x_2 = 0.27$ и с начальной концентрацией NaOH: 0.01 M (*1*) и с начальной концентрацией CH_3COOH 0.001 M (*2*); из водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 0.01 M [5] (*3*), из буферного водного раствора с pH 5.45[5] (*4*).

прочносвязанных форм водорода остаются приблизительно одинаковыми.

Результаты измерений количеств адсорбированного водорода в растворах диметилформамид–вода, содержащих кислые или щелочные добавки, качественно согласуются с полученными ранее данными по количеству адсорбированного водорода для водных растворов гидроксида натрия [5, 6], в которых, начиная с нейтральной среды, с ростом или уменьшением pH происходит снижение общего количества адсорбированного водорода. Вероятно, уменьшение величин адсорбции водорода с ростом pH обусловлено взаимодействием молекулярных форм водорода с гидроксил-ионами, а возрастание $a^m_{H_2}$ при переходе от кислых к нейтральным растворам связано с перестройкой состава адсорбционного слоя, которая заключается в переходе положительно заряженных форм в молекулярные и отрицательно заряженные адсорбционные формы [5].

Количественное перераспределение величин адсорбции форм адсорбированного водорода под влиянием среды наглядно иллюстрируют данные рис. 3, на котором представлены зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности пористого никеля в водных растворах диметилформамида с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты в сравнении с аналогичными данными для водных растворов гидроксида натрия.

Как следует из данных рис. 3, содержание органического компонента в многокомпонентном водном растворе практически не оказывает заметного влияния на закономерности адсорбции водорода. Изменение вида зависимостей рис. 1–3 наблюдается, прежде всего, в кислых и щелочных средах, что позволяет утверждать об определяющей роли кислотно-основных взаимодействий в формировании равновесного распределения между индивидуальными формами водорода в поверхностном слое. Данный вывод подтверждают результаты проведенных исследований [5] в многокомпонентных водных растворах метанола. Характер изменения теплот адсорбции водорода на пористом никеле в водных растворах метанола сильно зависит от величины pH среды. Однако, в отличие от водных растворов диметилформамида, в растворах алифатических спиртов добавки гидроксида натрия не всегда приводят к увеличению количеств прочносвязанного водорода [5]. Это может быть вызвано влиянием органического компонента растворителя на закономерности адсорбции. Так, в водных растворах метанола при низких концентрациях гидроксида натрия – до 0.01 M – эффекты специфической сольватации поверхности никеля метанолом сопровождаются образованием алкоголят-ионов, которые более интенсивно, чем гидроксил-ионы, смещают равновесие поверхностных реакций гетеролитического распада в сторону образования слабосвязанных молекулярных форм водорода [5].

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что влияние кислых или щелочных добавок в водно-органические растворители на термохимические характеристики процессов адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе заключалось в количественном перераспределении индивидуальных форм адсорбированного водорода, вызванного гетеролитическим распадом молекулярных форм и химическими реакциями, протекающими в адсорбционном слое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сокольский Д.В., Сокольская А.М.* Металлы – катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1970. С. 45, 143.
2. *Сокольский Д.В., Танеева Г.В.* // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата, 1971. С. 172.
3. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
4. *Барбов А.В., Панкратьев Ю.Д., Улитин М.В., Логинов С.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 329.
5. *Улитин М.В., Гостикин В.П.* // Там же. 1985. Т. 59. № 9. С. 2266.

6. *Лукин М.В., Барбов А.В., Улитин М.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1500.

7. *Лукин М.В., Барбов А.В., Улитин М.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1089.

8. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.

9. *Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.

10. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.

11. *Тупицин И.Ф., Твердовский И.П.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 3. С. 598.

12. *Улитин М.В.* // Калориметрия в адсорбции и катализе. Тр. III Всесоюз. симп. Новосибирск, 1989. С. 102.

13. *Барбов А.В., Набилков В.Е., Улитин М.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 436.

14. *Закумбаева Г.Д.* Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. 302 с.

15. *Mars P., Scholten J.F., Zwietering P.* // Actes 2-e Congr. Internat. Catalyse. Technip. Paris, 1961. V. 1. P. 1245.

16. *Krygovski T.M., Radomsky S.P., Rzeszowiak A., Wrona P.K.* // Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 119.

17. *Бабенкова Л.В., Попова Н.М., Благовещенская И.Н., Тюленева Л.В.* // Тр. Ин-та орган. катализа и электрохимии АН Каз.ССР. 1975. Т. 10. С. 71.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 340–346

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФТОРИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ

© 2007 г. Т. М. Рощина, С. В. Глазкова, Н. А. Зубарева, А. Д. Хрычева

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

E-mail: rosh@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.02.2006 г.

Методом газовой хроматографии при малых заполнениях поверхности исследована адсорбция паров ряда кислородсодержащих соединений (спиртов, кетонов, кислот и других функциональных производных углеводородов) на фторированном углероде (FC). Определены константы Генри, теплоты и стандартные энтропии адсорбции, а также индексы удерживания. На основании обобщения результатов изучения закономерностей адсорбции кислородсодержащих соединений и *н*-алканов с привлечением ИК-спектроскопических данных сделан вывод об отсутствии на поверхности FC активных центров, способных к образованию водородных связей. Установлено, что основную роль в адсорбции кислородсодержащих соединений на поверхности FC играют дисперсионные взаимодействия. Отмечено, что исследуемый адсорбент обладает высокой селективностью разделения изомерных спиртов.

Химия углеродных материалов всегда представляла значительный интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований. Это обусловлено необычайным разнообразием форм существования углерода, широким диапазоном их применения, а также многочисленными возможностями в отношении синтеза и модифицирования. К одному из интенсивно развивающихся направлений относится получение и использование разнообразных фторированных производных углерода. Фторируют синтетические и природные графиты, сажи и коксы, углеродные волокна и ткани, фуллерены и нанотрубки. При этом получают материалы, обладающие рядом уникальных технических характеристик: высокой термостойкостью и гидрофобностью, химической и биологической инертностью, ценными антифрикционными и электрофизическими свойствами [1–3].

Основные области практического использования фторированных углеродов: энергоемкие химические источники тока и высокоэффективные смазочные материалы, которые можно использовать в глубоком вакууме и в агрессивных средах [1–4]. Существуют сведения о перспективности применения фторированных углеродов в качестве носителей в каталитических процессах, протекающих в условиях высокой влажности или с образованием воды [5, 6], а также сорбентов для газохроматографического разделения полярных соединений [7], выделения белков и концентрирования примесей из воздушной и водной сред [8].

Во всех перечисленных технологиях важную роль играют процессы, протекающие на границе раздела фаз. В связи с этим исследованию свойств поверхности фторированных углеродов самыми современными методами, в частности ЭПР, РФЭС и ИК-спектроскопии, посвящено достаточно большое число публикаций [3, 9–11]. Однако можно отметить только несколько работ [3, 5], в которых изучение этих новых материалов в сравнении с углеродными сорбентами выполнено с помощью адсорбционных методов. Так, по результатам исследования адсорбции воды авторы [5, 12] делают вывод о чрезвычайно высокой степени гидрофобности поверхности фторированных углеродов. Поскольку на фторуглеродных материалах наблюдается существенное снижение количеств адсорбированных веществ, включая азот, метанол и этанол, по сравнению с исходными углеродными матрицами, независимо от их природы, авторы приходят к выводу о том, что для фторуглеродов характерна низкая поверхностная энергия [3, 12]. С применением метода газовой хроматографии (ГХ) установлено, что фторированный углерод можно отнести к химически однородным, стабильным и неполярным адсорбентам [13].

В целом, несмотря на интерес к фторсодержащим материалам, только в единичных работах [13–15] затронуты вопросы, касающиеся исследования влияния природы адсорбированных молекул на термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) в системах с участием фторуглеродов. В то же время такие исследования необходимы для понимания факторов, управляющих адсорбционными процессами и обеспечива-

ющих возможность разработки эффективных сорбентов, носителей, катализаторов и покрытий с необходимыми для решения конкретных практических задач свойствами.

В данной работе исследована адсорбция паров функциональных производных углеводородов с гидроксильными, карбонильными, карбоксильными и другими кислородсодержащими группами на фторированном углероде методом ГХ при предельно малых заполнениях поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образец фторированного углерода (FC) состава $(CF_x)_n$, где $x \approx 1$, приготовленный в НИИ Электроугольных изделий (г. Электроугли) по методу [16]. Согласно полученным ранее данным [14], величина удельной поверхности образца FC равна 190 м^2/г, а средний радиус пор – 1.4 нм.

ГХ-исследования выполняли на хроматографе "Хром-5" (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором, с гелием в качестве газа-носителя (расход газа ω(He) = 9–36 мл/мин) и со стеклянными колонками (длина 0.2–1 м, внутренний диаметр 2–2.5 мм). До исследования образец отсеивали на ситах и получали фракцию с размером частиц 0.16–0.25 мм, а затем прогревали в течение 30 ч при температуре 453 K в токе гелия. Массу адсорбента в колонке варьировали от 0.2 до 4.6 г.

Пробы веществ вводили 3–6 раз в виде разведенных паро-воздушных смесей в количестве 0.1–0.2 мл. "Мертвое" время t_0 определяли по метану [17]. Удерживаемые объемы (V_a, мл/м^2), а также индексы удерживания Ковача (I) рассчитывали по методике [17, 18]. В случае отсутствия данных по индексам удерживания на адсорбентах сравнения, графитированной термической саже (ГТС) и сополимере стирола с дивинилбензолом Хромосорбе 101, их рассчитывали из удерживаемых объемов, приведенных в [19] и [20] соответственно.

При определении ТХА использовали следующие стандартные состояния вещества: $c_{ст}$ = 1 мкмоль/мл в газообразном состоянии; $a_{ст}$ = 1 мкмоль/м^2 в адсорбированном состоянии. Поскольку константа Генри адсорбционного равновесия выражается как

$$K_Г = \lim_{a,\,c \to 0} \frac{a/a_{ст}}{c/c_{ст}},$$

то $K_Г = V_a$, если отсутствует влияние скорости потока газа-носителя на величины V_a [17, 18]. Последнее было подтверждено при исследовании параметров удерживания ряда соединений в достаточно широком интервале скоростей (от 9 до 36 мл/мин). Разброс около среднего значения полученных на FC величин V_a не превышал 3%.

Начальные (область Генри) дифференциальные мольные теплоты адсорбции q (далее – теплоты адсорбции) и стандартные энтропии $\Delta S°$, равные разности стандартных энтропий вещества в адсорбированном и газообразном состоянии, определяли (в приближении их независимости от температуры) из температурной зависимости V_a в интервале от 370 до 423 K по уравнению [17, 18]:

$$\ln V_a = q/RT + \Delta S°/R + 1.$$

Вклад CH_2-групп в $V_a(\ln V_a(CH_2))$ *н*-алканов рассчитывали по уравнению [21, 22]:

$$\ln V_a(CH_2) = \ln[V_a(n+1)/V_a(n)],$$

где $V_a(n+1)$ и $V_a(n)$ – удерживаемые объемы *н*-алканов с числом атомов углерода в молекуле $(n+1)$ и (n) соответственно. Для всех тестовых соединений погрешность экспериментального определения ТХА, рассчитанная МНК, не превышала 5%.

"Теоретические" энтропии адсорбции, рассчитанные методом статистической термодинамики для модели идеального двумерного газа, находили по уравнению [23]:

$$-\Delta S°_{расч} = R\ln(MT)^{1/2} + 65.264,$$

где T – средняя температура измерений (K), M – молярная масса (г/моль), R = 8.314 Дж/(моль K).

Инфракрасные спектры образца FC, спрессованного в таблетки с KBr (по массе 1 : 30), снимали на спектрофотометре UR-20 Цейсс (Германия) по методике [17]. Перед прессованием в таблетки образец прогревали в токе азота в течение 10 ч при 443 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования ТХА кислородсодержащих соединений с гидроксильными и карбонильными группами, а также *н*-алканов, которые относятся к незаменимым тестовым соединениям при исследовании свойств поверхности твердых тел методом ГХ, на фторированном углероде FC представлены на рис. 1–3 и в табл. 1. В качестве модельного адсорбента использовали графитированную термическую сажу (ГТС) и соответственно необходимые для обсуждения свойств поверхности FC величины ТХА на ГТС, приведенные в [19, 21, 24]. Как известно, ГТС обладает химически однородной, неполярной и плоской поверхностью, образованной базисными гранями графита [21].

Как следует из представленных на рис. 1 и в табл. 1 данных, на FC наблюдается уменьшение удерживаемых объемов V_a линейных спиртов и алканов, как и большинства других изученных соединений, по сравнению с ГТС, что согласуется с известными представлениями о низкой поверхностной энергии фторсодержащих материалов

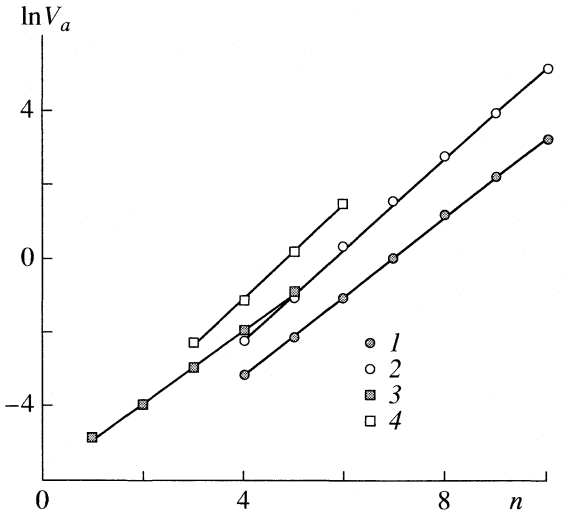


Рис. 1. Зависимости $\ln V_a$ от числа атомов углерода n в молекулах *н*-алканов (*1*, *2*) и *н*-спиртов (*3*, *4*) на фторуглероде FC (*1*, *3*) и ГТС (*2*, *4*) [21, 24] при 403 K.

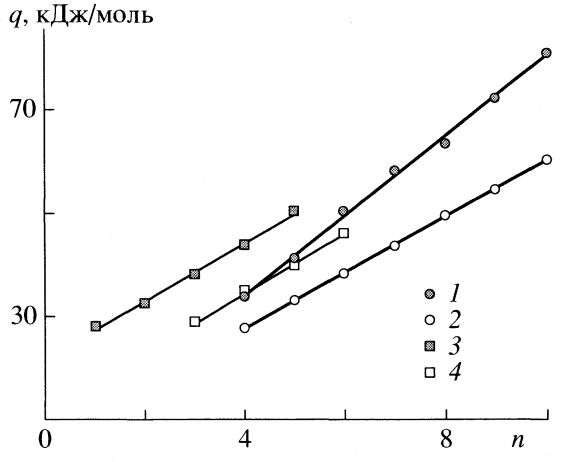


Рис. 2. Зависимости теплот адсорбции *н*-алканов (*1*, *2*) и *н*-спиртов (*3*, *4*) на фторуглероде FC (*1*, *3*) и ГТС (*2*, *4*) [21, 24] от числа атомов углерода в молекуле n.

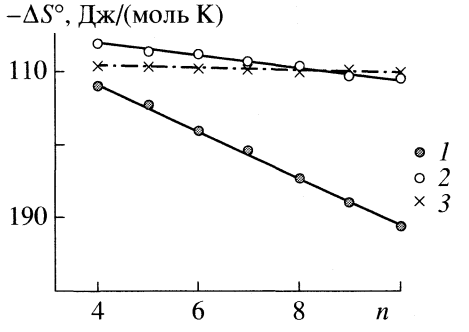


Рис. 3. Зависимости энтропий адсорбции $\Delta S°$ *н*-алканов на фторуглероде FC (*1*) и ГТС (*2*) [21] от числа атомов углерода в молекуле n; *3* – энтропии адсорбции, рассчитанные по уравнению [23].

[2, 3]. В этом же направлении изменяются величины вкладов метиленового звена в удерживаемый объем *н*-алканов: значение $\ln V_a(CH_2) = 1.01$ и 1.13 при 423 K на FC и ГТС соответственно, что обычно интерпретируют как снижение энергии дисперсионных взаимодействий [22]. В то же время выяснилось, что теплоты адсорбции q спиртов и *н*-алканов на FC заметно выше, чем на ГТС (рис. 2). При этом наблюдалось существенное снижение стандартных энтропий адсорбции $\Delta S°$ при переходе от экспериментальных значений на ГТС или величин $\Delta S°_{\text{расч}}$, рассчитанных (для *н*-алканов) согласно теоретической модели идеального двумерного газа [23], к $\Delta S°$ на FC, причем эта тенденция усиливалась с ростом числа углеводородных звеньев в молекуле (рис. 3). Например, для декана значение $\Delta S°$ на FC на 80 Дж/(моль K) меньше, чем на ГТС. Подобное соотношение между энергетическими и энтропийными характеристиками адсорбции отмечено для всех исследованных соединений, включая изомерные спирты и кетоны. Так, величина q для одних и тех же соединений на FC на ~10 кДж/моль больше, чем на ГТС, а $\Delta S°$ – заметно меньше (табл. 1).

Столь высокие значения теплот адсорбции в сочетании с низкими энтропиями адсорбции обусловлены, вероятно, влиянием остаточной микропористости в образце FC. Иными словами, снижение энтропии можно объяснить в предположении уменьшения подвижности молекул, адсорбированных в микропорах, как за счет частичной локализации, так и за счет "замораживания" вращательных степеней свободы.

На FC зависимость энтропийного фактора от энергетического для всего набора исследованных соединений (*н*-алканов, кетонов, линейных и разветвленных спиртов с числом атомов углерода в молекуле >3) носит линейный характер, и, в пределах погрешности эксперимента, значения для соединений трех классов принадлежат одной и той же прямой (рис. 4). Полагают [21], что подобные закономерности свойственны неполярным адсорбентам. Уравнение прямой определяется, прежде всего, природой адсорбента, поскольку аналогичная линия для ГТС лежит значительно ниже, чем для FC. При этом одинаковое увеличение теплоты адсорбции на ГТС и на FC приводит к более значительному изменению энтропийного фактора на фторуглероде. Известно [23], что при адсорбции на ГТС экспериментальные значения $\Delta S°$ мало отличаются от рассчитанных с помощью модели идеального двумерного газа. Следовательно, в случае FC роль энтропийного фактора существенно выше, чем на ГТС, а небольшие величины констант Генри на FC объясняются низкими значениями энтропии адсорбции.

Для оценки способности FC к специфическим взаимодействиям (образование водородной связи,

Таблица 1. Удерживаемые объемы (V_a, мл/м^2) при 403 K, теплоты (q, кДж/моль) и стандартные энтропии адсорбции ($\Delta S°$, Дж/(моль K)) на FC и ГТС [24]

Соединения	FC			ГТС		
	V_a	q	$-\Delta S°$	V_a	q	$-\Delta S°$
Пропанол-1	0.055	38	126	0.10	28.5	98
Пропанол-2	0.043	37	125	0.083	28.0	98
Бутанол-1	0.17	46	137	0.33	34.8	104
Бутанол-2	0.13	42	130	0.26	31.4	98
2-Метилпропанол-1	0.12	41	127	0.25	31.6	98
2-Метилпропанол-2	0.072	36	120	0.14	30.2	99
Ацетон	0.061	38	126	0.084	26.9	96
Метилэтилкетон	0.17	45	136	0.26	32.9	102

электростатические и донорно-акцепторные взаимодействия) использовали один из самых известных подходов: сравнение величин адсорбции *н*-алканов и молекул с относительно близкими молярными массами, поляризуемостями, размерами и геометрией, но отличающихся наличием в их составе функциональных групп [20–22], в частности, пар бутан–пропанол-1, пентан–бутанол-1, гексан–пентанол-1. В этом случае основное внимание уделяется влиянию замены метильной группы на гидроксильную. На FC теплоты адсорбции спиртов всего на 4–10% больше, чем для соответствующих *н*-алканов, что типично для высокооднородных неполярных поверхностей типа ГТС и заметно ниже, чем на гидрофобной слабополярной поверхности Хромосорба 101, на котором значение q для бутанола-1 на 30% больше, чем для пентана [20]. Однако в противоположность ГТС на FC линейные спирты адсорбируются сильнее соответствующих *н*-алканов (величины V_a этих кислородсодержащих соединений на 30% больше, чем для линейных алканов с близкой молярной массой). Хотя такое отношение на FC много ниже, чем на гидрофобном Хромосорбе 101, где спирты удерживаются в ~5 раз сильнее алканов, нельзя исключить возможность существования на поверхности FC остаточных активных центров, способных к образованию водородных связей. Но прежде чем прийти к подобному заключению, были сопоставлены величины адсорбции пропанола-2 и ацетона, а также бутанола-2 и метилэтилкетона. Для этих пар молекул благодаря близкому составу, геометрии и размерам должен, вероятнее всего, наблюдаться почти одинаковый вклад дисперсионного взаимодействия в адсорбцию. Действительно, на поверхности ГТС, где, как известно [18, 21], основную роль в адсорбции играют дисперсионные силы, пропанол-2 и ацетон, а также бутанол-2 и метилэтилкетон адсорбируются почти одинаково, а величины V_a для линейных спиртов больше, чем для кетонов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле (табл. 1).

На FC во всей области изученных температур прослеживается иная картина: каждый из разветвленных спиртов удерживается слабее соответствующего кетона (рис. 5), и только величины адсорбции линейных спиртов достигают значений, которые наблюдаются для кетонов (табл. 1). Учитывая более ярко выраженную по сравнению с кетонами способность спиртов к образованию водородной связи, можно предположить, что на поверхности FC отсутствуют гидрофильные группы или, вернее, их роль в адсорбции пренебрежимо мала.

Для уточнения этой версии было выполнено исследование FC методом ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 6, ИК-спектры фторуглерода имеют интенсивные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей C–F (1215 и 1330 см$^{-1}$) [9, 25]. При этом в спектрах не обнаружено полос свободных или связанных водородной связью гидроксильных групп в области

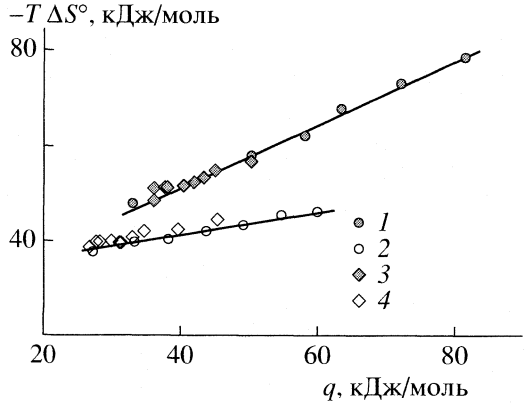


Рис. 4. Зависимости энтропийного фактора $T\Delta S°$ (при 403 K) от теплоты адсорбции *н*-алканов (*1*, *2*), спиртов и кетонов (*3*, *4*) на фторуглероде FC (*1*, *3*) и ГТС (*2*, *4*).

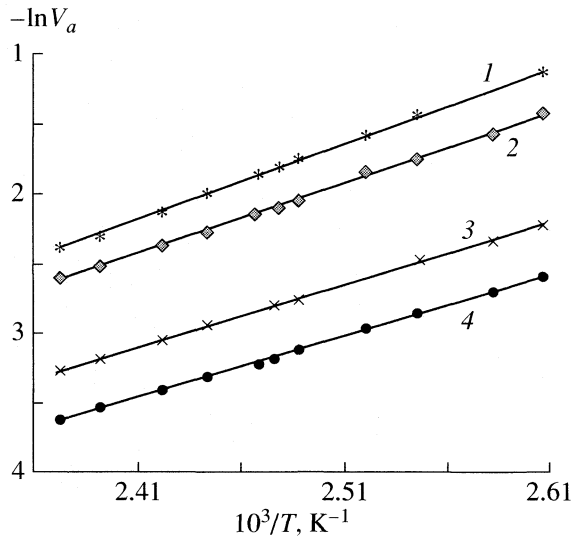


Рис. 5. Зависимости $\ln V_a$ от обратной температуры на фторуглероде FC; *1* – метилэтилкетон, *2* – бутанол-2, *3* – ацетон, *4* – пропанол-2.

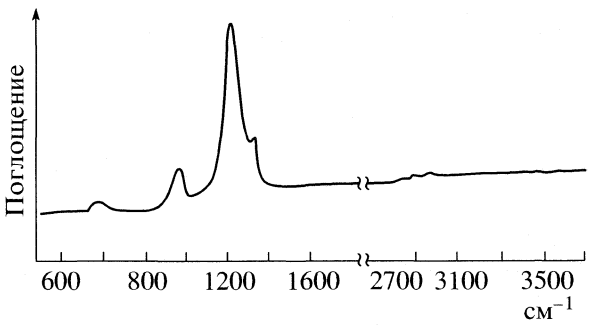


Рис. 6. ИК-спектры фторуглерода FC в KBr.

3200–3700 $см^{-1}$, а также полос карбонильных, карбоксильных и ангидридных поверхностных функциональных групп в области 1600–1800 $см^{-1}$ [26]. Это позволяет сделать вывод об отсутствии на поверхности FC кислородсодержащих функциональных групп. Такое заключение подтверждают также результаты исследования адсорбции паров воды в статических условиях. Как показано в [13], даже после длительного, в течение 5 дней, выдерживания в парах воды при 298 K давлении, равном давлению насыщенного пара, максимальное количество адсорбированной воды составляло на FC всего 0.3 мкмоль/$м^2$, что в десятки раз меньше заполнения условного монослоя – 15 мкмоль/$м^2$ [27].

В целом, полученные данные позволяют отнести исследованный образец фторированного углерода к достаточно редко встречающимся высокогидрофобным, химически однородным и неполярным неорганическим адсорбентам.

Таблица 2. Индексы удерживания *I* на FC и ГТС [19, 24] при 423 K (*M* – молярная масса, г/моль)

Соединения	*M*	FC	ГТС
Пропанол-1	60	432	394
Пропен-1-ол-3	58	422	394
Ацетон	58	435	384
Пропаналь	58	432	380
Пропановая кислота	74	516*	–
Метилацетат	74	472	410
Бутанол-1	74	522	484
Диэтиловый эфир	74	473	468

* При 443 K.

Симметричность хроматографических пиков полярных молекул на FC позволила использовать этот адсорбент для изучения закономерностей удерживания разных классов кислородсодержащих соединений, включая кислоты алифатического ряда. Соответствующие данные по индексам удерживания *I* на FC и ГТС [19, 21, 24] представлены в табл. 2 и на рис. 7. Прежде всего, были сопоставлены, как это принято [18, 21], значения *I* для веществ с близкой или одинаковой молярной массой. Появление двойной связи в молекуле аллилового спирта (пропен-1-ола-3) приводит к небольшому снижению индекса (на 10 ед.) по сравнению с пропанолом-1, т.е. уменьшение числа атомов водорода, а следовательно, и уменьшение поляризуемости молекулы, оказывают здесь преобладающее влияние, что характерно только для неполярных адсорбентов. Равные значения *I* для пропанола-1, ацетона и пропаналя свидетельствуют о близком вкладе гидроксильной и карбонильных групп в удерживание на FC. Как уже отмечалось, на ГТС линейные спирты удерживаются сильнее карбонильных соединений. Переход от альдегида к соответствующей кислоте (пропановой) сопровождается увеличением *I* на 84 ед, т.е. мало отличается от вклада кислорода в удерживание для диэтилового эфира (73 ед.). Значение *I* метилацетата на 44 ед. меньше, чем для изомерной пропановой кислоты, что отвечает различию в индексах двух других изомеров, принадлежащих разных классам, – диэтилового эфира и бутанола-1 (49 ед). Как и на ГТС [19, 24], температура эксперимента практически не оказывает влияния на значения *I*, например, на FC для бутанола-1 индекс равен 522 и 526 при 423 и 373 K соответственно.

При идентификации соединений в аналитической ГХ широко используются корреляции между индексами удерживания и числом атомов углерода *n* в молекуле гомологов [20, 28]. На FC, как и на ГТС или Хромосорбе 101 зависимости *I* от *n* для простых эфиров, алкилацетатов (начиная с этилацетата), н-спиртов (начиная с этанола) и

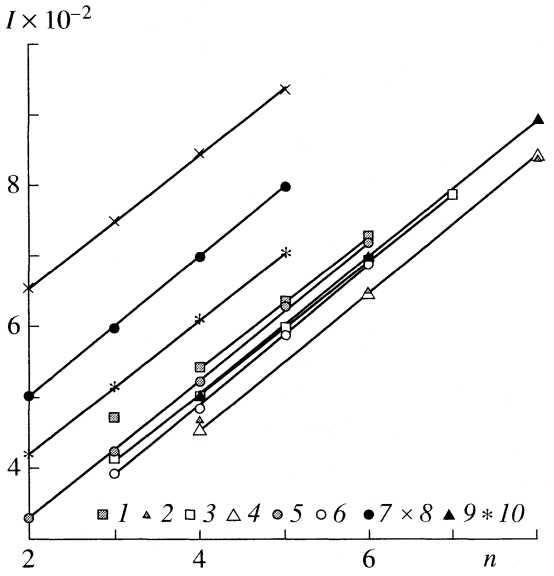


Рис. 7. Зависимости индексов удерживания I при 423 (*1–9*) и 443 K (*10*) от числа атомов углерода в молекуле n на FC (*1*, *2*, *5*, *10*), ГТС (*3*, *4*, *6*) [19, 21, 24] и Хромосорбе 101 (*7–9*) [20] в ряду кислородсодержащих соединений: *2*, *4*, *9* – простые эфиры; *5–7* – *н*-спирты; *1*, *3* – алкилацетаты; *8*, *10* – кислоты.

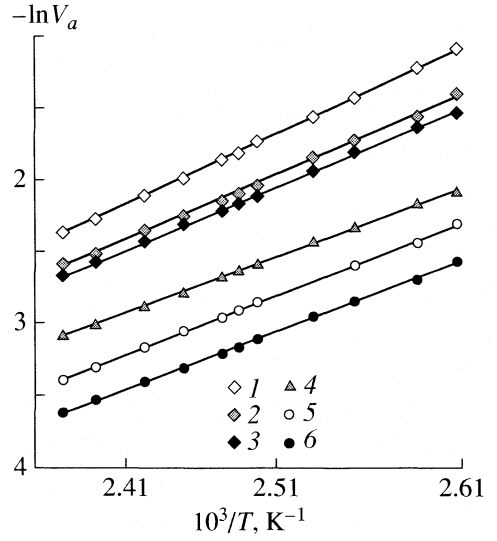


Рис. 8. Зависимости $\ln V_a$ от обратной температуры на фторуглероде FC; *1* – бутанол-1, *2* – бутанол-2, *3* – 2-метилпропанол-1, *4* – 2-метилпропанол-2, *5* – пропанол-1, *6* – пропанол-2.

жирных кислот (начиная с уксусной кислоты) почти параллельны (рис. 7). Эти зависимости на FC выражаются следующими уравнениями (R – коэффициент корреляции):

спирты $I(423\ \text{K}) = 136 + 97n, \quad R = 0.9999,$

простые эфиры $I(423\ \text{K}) = 103 + 92n, \quad R = 0.9998,$

алкилацетаты $I(423\ \text{K}) = 163 + 94n, \quad R = 0.9997,$

кислоты $I(443\ \text{K}) = 237 + 93n, \quad R = 0.9999.$

При этом на FC, независимо от класса кислородсодержащих соединений, индексы удерживания I последовательных членов гомологического ряда мало отличаются от 100 ед., что свидетельствует о близком значении вклада метиленового звена в адсорбцию этих веществ. Такого типа зависимости полезны при решении задач предсказания величин удерживания.

Сопоставление параметров удерживания гомологов на FC и других гидрофобных адсорбентах, ГТС и Хромосорбе 101 (рис. 7), приводит к следующим выводам: на FC значения I для простых эфиров практически такие же, как и на неполярной поверхности ГТС. Сопоставляя величины I для других классов кислородсодержащих производных углеводородов, можно сделать вывод о том, что FC обладает несколько более полярной поверхностью, чем ГТС. Однако значения I для спиртов и жирных кислот на FC намного ниже, чем на Хромосорбе 101, что также подтверждает предложенную ранее концепцию об отсутствии на фторированной поверхности центров, способных к специфическим взаимодействиям с образованием достаточно сильной водородной связи.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о преобладающей роли дисперсионных взаимодействий при адсорбции кислородсодержащих соединений на поверхности фторированного углерода.

Известно [11], что частицы фторированного углерода имеют слоистую структуру с поверхностью, образованной молекулами перфторциклогексана в конформации "кресла". Однако если учесть ван-дер-ваальсовы радиусы атомов фтора [29], то слои оказываются почти плоскими. В связи с этим можно ожидать, что геометрия молекулы будет оказывать заметное влияние на величины адсорбции фторуглеродом. По этой причине более детально рассмотрены закономерности адсорбции изомеров на примере бутиловых и пропиловых спиртов. Согласно полученным результатам, наиболее сильно адсорбируются линейные изомеры спиртов (рис. 8). Перемещение гидроксильной группы из положения 1 в 2 (бутанол-2) или, в чуть большей степени, разветвление углеродного скелета (2-метилпропанол-1) сопровождается уменьшением V_a по сравнению с бутанолом-1. Наиболее низкие значения V_a наблюдаются для самого компактного изомера, третичного спирта (2-метилпропанола-2). В том же порядке, что и V_a, изменяются теплоты адсорбции спиртов (табл. 1). Это является следствием уменьшения числа контактов молекулы с поверхностью адсорбента. Следует подчеркнуть, что по селектив-

ности разделения изомеров пропиловых и бутиловых спиртов фторуглерод не уступает ГТС (табл. 1), которая относится к незаменимым адсорбентам при решении задач анализа смесей подобного состава [24]. Столь высокая чувствительность величин адсорбции к геометрии молекулы приводит к вполне обоснованному выводу о том, что поверхность FC преимущественно образована плоскими однородными фрагментами.

Следует отметить, что, в соответствии с отмеченными выше особенностями адсорбции кислородсодержащих соединений на FC, этот адсорбент, в отличие от ГТС или Хромосорба-101, можно рекомендовать для анализа и разделения практически важных смесей вторичных спиртов и продуктов их дегидрирования, кетонов (табл. 1).

Таким образом, в данной работе установлен ряд общих закономерностей и особенностей межмолекулярных взаимодействий в системах с участием кислородсодержащих соединений и фторированного углерода, позволяющих использовать полученные результаты для развития теоретических вопросов адсорбции и физико-химических основ хроматографического разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фиалков А.С.* Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. С. 377–419.
2. Новое в химии и технологии соединений фтора / Под ред. Н.М. Исикава. М.: Мир, 1984. 592 с.
3. *Touhara H., Okino F.* // Carbon. 2000. V. 38. № 2. P. 241.
4. *Root M.J.* // J. Solid State Electrochem. 2002. V. 6. № 6. P. 361.
5. *Li G., Kaneko K., Ozeki S. et al.* // Langmuir. 1995. V. 11. P. 716.
6. *Timofeeva M.N., Ayupov A.B., Mitkin V.N. et al.* // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. V. 217. № 1–2. P. 155.
7. *Рощина Т.М., Гончаров А.В., Полякова Н.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1992. Т. 33. № 4. С. 335.
8. *Колдышев Ф.У., Полякова Н.В., Орлова Н.И. и др.* // Тез. докл. конф. "Сорбенты для хроматографии". М., 1992. С. 37.
9. *Sato Y., Shiraishi S., Mazej Z. et al.* // Carbon. 2003. V. 41. № 10. P. 1971.
10. *Nanse G., Papirer E., Fioux P. et al.* // Ibid.1997. V 35. № 2. P. 175.
11. *Panich M., Shames A.I., Nakajima T.* // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. № 5. P. 959.
12. *Watanabe N., Takenaka H., Kimura Sh.* // J. Chem. Soc. Jpn. Chem. and Industr. Chem. 1975. № 10. P. 1655.
13. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Глазкова С.В., Хрычева А.Д.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 1. С. 29.
14. *Roshchina T.M., Shonia N.K., Glazkova S.V.* // Adsorption Sci. and Tech. 2005. V 23. № 7. P. 585.
15. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Глазкова С.В. и др.* // Тез. докл. конф. "Физико-химические основы новейших технологий XXI века". М., 2005. Т. 1. С. 163.
16. *Полякова Н.В., Колдышев А.Е., Пименова Л.М. и др.* // Гранулированный адсорбент на основе фторуглерода. Патент РФ RU № 2038594. Б.И. 1995. № 18.
17. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
18. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М: Высш. школа, 1986. 360 с.
19. *Bezus A.G., Kiselev A.V., Makogon A.M. et al.* // Chromatographia. 1975. V. 7. № 7. P. 246.
20. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
21. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
22. *Papirer E., Balard H., Vergelati C.* // Adsorption on Silica Surfaces. Surfactant Science Series / Ed. by E. Papirer. N.Y.: Marcel Dekker. Inc. 2000. V. 90. P. 205.
23. *Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 916.
24. *Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Makogon A.M. et al.* // Chromatographia. 1975. V. 8. № 8. P. 399.
25. *Nakajima T., Koh M., Gupta V. et al.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 1655.
26. *Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М.* Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. 300 с.
27. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
28. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 479 с.
29. *Зефиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 446.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 347–353

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 542.943'941:541.124-145.15:546.212:546.714-386:577.1

МНОГОЭЛЕКТРОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ В ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МАРГАНЦЕВОГО КОФАКТОРА ОКСИДАЗЫ ФОТОСИСТЕМЫ II ПРИРОДНОГО ФОТОСИНТЕЗА

© 2007 г. Т. С. Джабиев, Д. Н. Моисеев

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка

E-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.01.2006 г.

Изучены кинетика и продукты окисления воды кластерами Mn^{IV} в 12 молярной серной кислоте – функциональной химической модели марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II природного фотосинтеза. Показано, что в зависимости от условий проведения реакции вода может окисляться либо до кислорода, либо до озона; озон быстро превращается в реакционной среде практически нацело в кислород. Проведено сравнение полученных данных с фотосинтетическим окислением воды красными морскими водорослями.

Для выяснения сложного механизма действия ферментов существенное значение имеет исследование их простых функциональных химических моделей, выполняющих основные реакции природных катализаторов в значительно более контролируемых условиях [1]. В настоящем сообщении приводятся данные по кинетике и продуктам многоэлектронного окисления воды соединениями Mn^{IV} в сернокислых растворах – химической модели марганцевого кофактора оксидазы, которая окисляет воду в фотосистеме II (ФС-2) природного фотосинтеза. Помимо выяснения некоторых деталей механизма действия ФС-2 в природе исследование модельных систем важно также для создания искусственных фотокаталитических преобразователей световой энергии в потенциальную энергию химических связей на основе реакции разложения воды на кислород и водород [2]. Интерес к такого рода "искусственному фотосинтезу" не будет снижаться со временем в связи с неизбежным исчерпанием в обозримом будущем запасов минерального сырья. Место ископаемых топлив в будущем займут возобновляемые источники энергии.

Поскольку под действием облучения светом в большинстве случаев образуются одноэлектронные окислители и восстановители (например, в полупроводниковых солнечных батареях генерируются электроны и "дырки"), то для осуществления многоэлектронного окисления воды до кислорода и других продуктов необходимо подобрать эффективные катализаторы, которые были бы способны аккумулировать несколько одноэлектронных окислителей и провести затем в один элементарный акт превращение нескольких молекул воды в молекулы O_2 [3] и других продуктов. В результате изучения реакции окисления воды до кислорода сульфатом Mn^{IV} в сернокислых растворах ранее было установлено [4–6], что этот сложный процесс осуществляется в координационных сферах би- или тетраядерных комплексов Mn^{IV} без выхода в раствор промежуточных продуктов окисления воды (H_2O_2-, HO-, и HO_2-радикалы). Кинетическое поведение процесса в определенных условиях проведения опытов привело к выводу о шестиэлектронном окислении воды до озона [7], однако прямого доказательства образования озона получено не было. Кроме того, не было дано объяснения возможному восьмиэлектронному окислению воды до оксозона O_4 (в опытах наблюдали образование двух молекул O_2 из четырех H_2O), на что вполне отчетливо указывали кинетические данные [7]. В связи с этим было необходимо провести дополнительные исследования реакции окисления воды кластерами Mn^{IV}.

Цель настоящей работы – выяснение механизма образования озона и других продуктов окисления воды кластерами Mn^{IV} в сернокислых растворах, а также сравнение механизмов действия модельной системы и активных центров ФС-2 красных морских водорослей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $KMnO_4$ марки "ч.д.а.", 18 молярную (96%, удельная плотность ρ = 1.84 г/см^3 при 20°C) серную кислоту марки "х.ч.", дистиллированную воду. Mn^{IV} получали либо самопроизвольным восстановлением сернокислотных растворов $KMnO_4$ в течение 10 ч при температуре ~20°C, либо смешиванием раствора $KMnO_4$ с необходимым количеством сернокислотного раствора $MnSO_4$. Восстановление Mn^{IV} в сернокис-

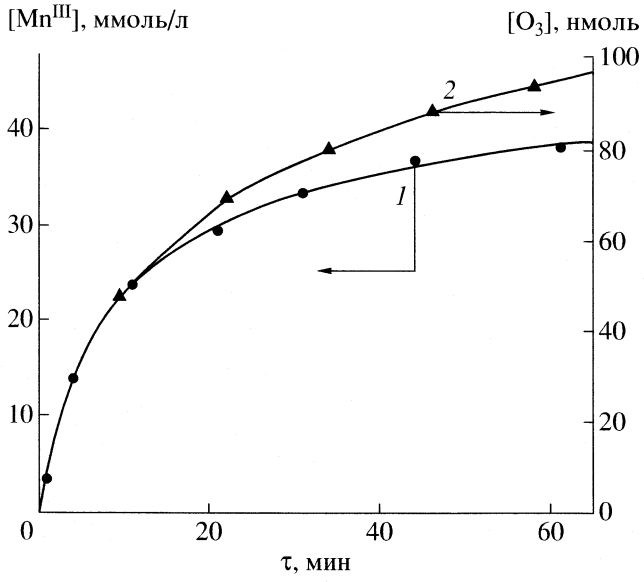


Рис. 1. Кинетика образования Mn^{III} (*1*) и озона (*2*) при окислении воды соединениями Mn^{IV} в сернокислом растворе при 82°C; 0.05 M Mn^{IV} в 12 M H_2SO_4. Объем реакционной смеси при определении озона 13 мл.

лотных растворах изучали в термостатированном стеклянном реакторе, который продувался чистым аргоном со скоростью 0.2 л/мин. Поток аргона и образующихся газообразных продуктов реакции проходил через слой воды для улавливания следов летучей марганцевой кислоты $HMnO_4$, которая образуется при окислении Mn^{III} озоном. После водной ловушки поток аргона с продуктами окисления воды (кислород и озон) проходил через водный раствор KI для количественного определения озона [8]. При окислении KI озоном количество йода определяли спектрофотометрически по спектру I_3^- на длине волны 350 нм [9]. Спектрофотометрические данные получены в термостатированной кварцевой кювете на спектрометре "Specord UV-VIS". Концентрацию Mn^{III} определяли по уравнению $D_{556} = \varepsilon^{III} l[Mn^{III}] + \varepsilon^{IV} l(c_0 - [Mn^{III}])$, где D_{556} соответствует оптической плотности реакционной среды на длине волны 556 нм, расположенной между двумя изосбестическими точками при λ = 510 и 645 нм. Здесь l = 0.073 см – толщина слоя реагента в кварцевой кювете, ε^{III} = = 146 л/(моль см), ε^{IV} = 68 л/(моль см) – молярные коэффициенты экстинкции Mn^{III} и Mn^{IV} на длине волны λ = 556 нм в условиях проведения опытов, c_0 – концентрация Mn^{IV} в начале процесса. Кинетику образования O_2 снимали на стеклянной установке, количество O_2 определяли волюмометрическим методом. В необходимых случаях степень восстановления марганца на различных стадиях реакции определяли титрованием реакционной смеси раствором соли Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Скорость реакции определяли методом Грегори–Ньютона [10] с использованием персонального компьютера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При низких концентрациях Mn^{IV} (<3 ммоль/л) и высоких температурах (85–100°C) окисление воды происходит в координационной сфере биядерного комплекса: $Mn_2^{IV} \cdot 2H_2O \longrightarrow 2Mn^{II} + O_2 + 4H^+$ [4]. В этом случае каждый ион Mn^{IV} выступает в качестве двухэлектронного окислителя (переход $Mn^{IV} \longrightarrow Mn^{II}$), а сам биядерный комплекс является четырехэлектронным окислителем. Образующиеся в реакции соединения Mn^{II} быстро окисляются марганцем (IV) до Mn^{III}, поскольку наличие двух изосбестических точек при 510 и 645 нм указывает на отсутствие в реакционной смеси заметных количеств иных соединений марганца, кроме Mn^{IV} и Mn^{III}. Ясно, что биядерный комплекс Mn_2^{IV}, являющийся четырехэлектронным окислителем, не способен генерировать озон – продукт шестиэлектронного окисления воды. Чтобы получить озон, необходимо использовать более высокие концентрации Mn^{IV}, когда образуются более агрегированные кластеры марганца, чем биядерный комплекс Mn_2^{IV}. Поиск продуктов окисления воды, отличных от кислорода, был проведен в 12 молярной серной кислоте.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления Mn^{III} при восстановлении Mn^{IV} (кривая *1*) и образования озона (кривая *2*) при высокой концентрации марганца (0.05 моль/л) и высокой температуре 82°C. Анализ кривой расходования окислителя Mn^{IV} на фазовой плоскости показывает, что реакционноспособный кластер является тримером из кинетически независимых молекул окислителя Ox [11]. Заметим, что Ox даже при самых низких концентрациях марганца(IV) представляет собой димер Mn_2^{IV} [4], мономерных частиц Mn^{IV} в растворе нет.

Чтобы выяснить кинетическое поведение коллективного многоэлектронного процесса, осуществляемого в координационной сфере тримерного кластера Ox_3, рассмотрим идеализированную схему процесса. Пусть практически весь окислитель Ox включен в состав тримерных кластеров. В эти активные кластеры Ox_3 в ходе процесса могут входить продукты восстановления Ox, которые мы обозначим Red. Тогда полная система в определенный момент реакции будет состоять из ансамбля тримеров Ox_3, Ox_2Red, $OxRed_2$ и Red_3, причем в начале процесса присутствуют только активные кластеры Ox_3, тогда как в конце

реакции остаются только неактивные кластеры. В зависимости от глубины превращения концентрация кластеров Ox_3 закономерно изменяется (остальные три тримерных кластера, включающие в свой состав хотя бы одну молекулу Red, согласно нашей схеме не могут осуществить рассматриваемый многоэлектронный процесс из-за отсутствия необходимого числа окислительных эквивалентов, т.е. трех Ox).

Для определения концентрации кластеров Ox_3 в определенный момент реакции рассмотрим систему необходимых уравнений. Обозначим мольную долю окислителя Ox буквой x, т.е. $x = [Ox]/([Ox] + [Red])$, тогда мольная доля продукта восстановления Ox будет равна $(1 - x) = [Red]/([Ox] + [Red])$. Предполагается, что в реакционной смеси присутствуют соединения марганца в двух степенях окисления (Mn^{IV} и Mn^{III}). В определенный момент реакции t мольные доли окислителя Ox и продукта его восстановления Red подчиняются двум очевидным уравнениям баланса: $ax = 3[Ox_3] + 2[Ox_2Red] + [OxRed_2]$ и $a(1 - x) = 3[Red_3] + 2[OxRed_2] + [Ox_2Red]$, где a – полная концентрация всех тримеров, т.е. треть от начальной аналитической концентрации $[Mn_2^{IV}]_0$ в идеализированной схеме. Кроме этих уравнений также необходимо учесть быстро устанавливающиеся окислительно-восстановительные равновесия внутри ансамбля тримеров (так называемые внутренние равновесия [11]): $Ox_3 + OxRed_2 \Leftrightarrow 2Ox_2Red$ (константа равновесия K_{31}), $Ox_3 + Red_3 \Leftrightarrow Ox_2Red + OxRed_2$ (K_{30}) и $Ox_2Red + Red_3 \Leftrightarrow 2OxRed_2$ (K_{20}). Этих уравнений с избытком достаточно, чтобы определить концентрации всех тримеров при любой степени превращения $(1 - x)$ в ходе процесса окисления воды соединениями Mn^{IV} в координационной сфере тримерного (гексаядерного) кластера Ox_3. Зная $[Ox_3]$, легко определить скорость всего процесса, представляющего собой распад активного кластера Ox_3 с координированными на нем молекулами воды на Red_3 и продукты окисления воды. Если в тримеры входит лишь часть взятого окислителя, то величина a будет соответственно меньше, чем треть исходной концентрации Mn_2^{IV}, однако все наши рассуждения остаются в силе. При этом, конечно, внутренние равновесия между тримерами будут сильно искажены навязыванием тримерам определенного распределения внешней средой. В частности, при полной замене внутренних равновесий между тримерами внешними, т.е. со всем окружением, за исключением самих тримеров, часто можно наблюдать биномиальное распределение Ox и Red по тримерным кластерам. В таком случае внутрикластерный коллективный процесс будет имитировать классическую тримолекулярную реакцию расходования Ox [11].

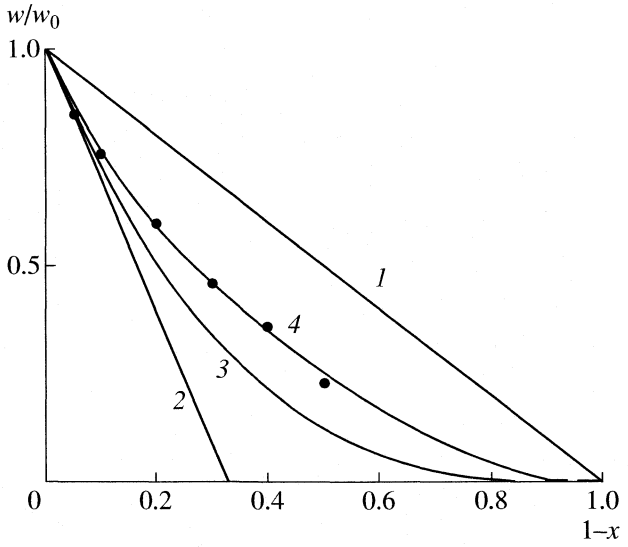


Рис. 2. Фазовые траектории коллективных процессов в координационной сфере тримерного кластера Ox_3 при различных константах равновесия между кластерами. Экспериментальные точки получены из кинетической кривой *1* рис. 1. Обозначения см. текст.

В тех случаях, когда в системе полностью отсутствуют отрицательные обратные связи [12], т.е. все константы равновесия $K_{ij} = 0$, фазовая траектория коллективного внутрикластерного процесса (зависимость безразмерной скорости процесса w/w_0 от глубины превращения $(1 - x)$ [11]) будет описываться прямой *1* на рис. 2. Эта прямая является фазовой траекторией любой мономолекулярной реакции. В другом крайнем случае, при очень сильной обратной связи [12], когда $K_{ij} \longrightarrow \infty$, любой появившийся в ходе реакции Red тут же выводит из строя активный кластер Ox_3, входя в его состав и превращая его в неактивный тример Ox_2Red. Эта ситуация описывается прямой линией *2* на рис. 2. В этом случае кинетика расходования Ox также описывается законом реакций первого порядка, однако процесс прекращается после расхода всего одной трети исходного окислителя Ox, а две трети реагента останутся в растворе (прямая *2* на рис. 2). Фазовая траектория классической тримолекулярной реакции описывается кривой *3* на рис. 2. Это случай распределения Ox и Red по тримерам, соответствующий биномиальному распределению Ox и Red по тримерам по схеме Бернулли [13], когда $K_{31} = 3$, $K_{30} = 9$ и $K_{20} = 3$. При таком распределении Ox и Red по ансамблю тримеров мономолекулярный распад тримера Ox_3 на продукты будет имитировать обычную классическую тримолекулярную реакцию гибели реагента Ox: $-d[Ox]/dt = k[Ox]^3$. Заметим, что не все приведенные константы равновесия K_{ij} независимы. Во всех случаях между ними существует связь $K_{30} = K_{20}K_{31}$.

Ранее при окислении воды в координационной сфере биядерных комплексов Mn_2^{IV} нами было установлено, что константа окислительно-восстановительного равновесия K между тремя биядерными комплексами $Mn_2^{IV} + Mn_2^{III} \Leftrightarrow 2Mn^{IV}Mn^{III}$ равна 1 [4]. Это значит, что редокс-потенциалы пар $Mn_2^{IV}/Mn^{IV}Mn^{III}$ и $Mn^{IV}Mn^{III}/Mn_2^{III}$ E_1 и E_2 равны друг другу, поскольку $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = 1$, а $\Delta G^\circ = -nF(E_1 - E_2) = 0$, где n – число переносимых электронов, $F = 23.06$ ккал/(моль В) [14]. Отметим, что в близких модельных димерах Mn_2 редокс-потенциалы пар $Mn_2^{III}/Mn^{III}Mn^{II}$ и $Mn^{III}Mn^{II}/Mn_2^{III}$ также равны друг другу [15], хотя в присутствии органических лигандов, стабилизирующих то или иное окислительное состояние иона металла, они могут сильно отличаться.

Фазовая траектория расходования Mn^{IV} (или накопления в системе продукта его восстановления Mn^{III}), построенная по кинетической кривой *1* рис. 1, показана на рис. 2 (кружки). Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую *4*, которая соответствует коллективному процессу, идущему в координационной сфере тримерного кластера при условии равенства констант всех внутренних равновесий единице $K_{ij} = 1$. Первая производная фазовой траектории *4* в начале процесса равна трем (прямая линия *2* на рис. 2 есть касательная к кривой *4*, тангенс угла которой и есть производная кривой *4* в начале реакции), что соответствует числу кинетически независимых окислителей из среды, входящих в состав реакционноспособного кластера [11]. При низких значениях [Mn] практически весь окислитель Mn^{IV} входит в биядерные комплексы Mn_2^{IV} [4]. Поэтому кинетически независимым окислителем Ox является комплекс Mn_2^{IV}, который способен только к четырехэлектронному окислению воды до кислорода. Стандартные редокс-потенциалы пар Mn^{IV}/Mn^{I} или Mn^{IV}/Mn^{0} слишком малы для окисления воды, поэтому шестиэлектронный процесс $Mn_2^{IV} \longrightarrow Mn_2^{I}$ или восьмиэлектронный $Mn_2^{IV} \longrightarrow Mn_2^{0}$ невозможны. Из диаграммы Фроста [16] следует, что первый стандартный редокс-потенциал не превышает +0.7 В, в второй – +0.2 В. Участвовать в окислении воды могут только переходы $Mn^{IV} \longrightarrow Mn^{II}$ и $Mn^{IV} \longrightarrow Mn^{III}$), а тримерный активный кластер Ox_3 (на что указывает производная фазовой траектории *4* на рис. 2) представляет собой гексаядерный кластер $(Mn_2^{IV})_3$, поскольку каждый Ox является димером Mn_2^{IV}. Гексаядерный кластер, в отличие от Mn_2^{IV}, содержит достаточное число "дырок", чтобы окислить воду до озона. Опыт показывает, что озон действительно образуется в условиях эксперимента (кривая *2* на рис. 1). Слишком малые количества озона (доли процента от полученного Mn^{III}) (рис. 1) по сравнению с ожидаемыми по кинетическим данным, разумеется, вызывают недоумение. Однако мы знаем, что львиная доля озона исчезает в самой реакционной смеси, разлагаясь каталитически в присутствии соединений Mn^{IV} и окисляя соединения Mn^{III} до Mn^{VII} [8]. Следствием гибели озона в реакционной смеси является образование в ходе восстановления Mn^{IV} небольших количеств Mn^{VII} [5, 6], что мы ранее ошибочно объясняли диспропорционированием четырех ионов Mn^{IV} на три иона Mn^{III} и один ион Mn^{VII}.

Если в реакционной смеси нет катализаторов разложения озона или легко окисляемых веществ, то можно рассчитывать на значительные выходы целевого продукта при химическом способе получения озона. Так, при термическом разложении пероксокомплекса серной кислоты, образующегося в сернокислотном растворе перекиси водорода [17], выход озона может превышать 30% [18]. При окислении воды по реакции: $2O_2^+AsF_6^- + 3H_2O \longrightarrow O_3 + O_2 + 2H_3O^+AsF_6^-$ в растворах HF выход озона достигает 83% [18].

Образование озона при электролизе воды было замечено еще в 1801 г. по специфическому запаху, что и побудило К.Ф. Шенбейна в 1840 г. назвать новое соединение озоном (от греческого слова "пахучий") [19]. В настоящее время ведется поиск стабильных электродов для промышленного производства озона электролизом воды по реакции $3H_2O - 6e^- \longrightarrow O_3 + 6H^+$ в связи с большими перспективами O_3 в качестве обеззараживающего реагента в различных процессах [20]. Так что нет ничего удивительного в том, что озон получается на так называемых "наноэлектродах" – кластерах Mn_k^{IV}, находящихся в электрохимическом равновесии со средой [21].

Аналогично определению числа окислителей в активном кластере по фазовой траектории расходования Ox [11], можно также определить число молекул продукта, которые образуются в элементарном акте внутрикластерной коллективной реакции. На рис. 3 приведена фазовая траектория образования озона (кривая 1) и касательная к ней в начале процесса, тангенс угла которой и есть первая производная $n = dw/dx$. Эти данные получены из кривой *2* на рис. 1, и указывают на образование двух молекул озона в элементарном акте распада гексаядерного кластера Ox_3. Таким образом, при 82°C и $[Mn]_0 = 0.05$ моль/л в реакционной смеси активность проявляют в основном тримерные (гексаядерные) кластеры Ox_3, в координаци-

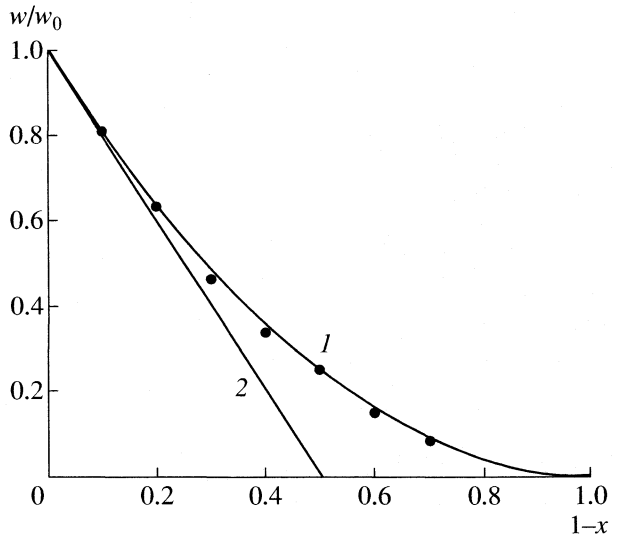


Рис. 3. Фазовая траектория процесса образования озона при окислении воды гексаядерными кластерами Mn^{IV}. Экспериментальные точки получены из кинетической кривой *2* рис. 1. Обозначения см. текст.

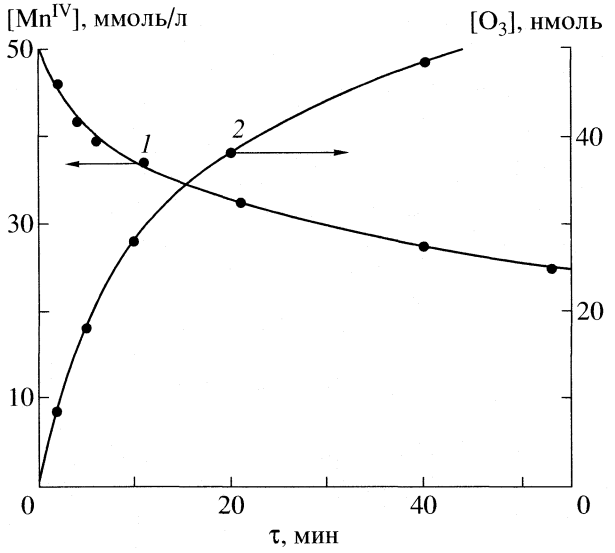


Рис. 4. Кинетика расходования Mn^{IV} (*1*) и образования озона (*2*) в процессе окисления воды кластерами Mn^{IV} при 61°С. Условия опыта (кроме температуры) указаны в подписи к рис. 1.

онной сфере которых окисляются одновременно шесть молекул воды с высвобождением двух молекул озона: $Mn_6^{IV} \cdot 6H_2O \longrightarrow Mn_6^{II} + 2O_3 + 12H^+$.

Как и при формировании молекулы кислорода в координационной сфере Mn_2^{IV} [4], образующиеся соединения Mn^{II} превращаются при взаимодействии с Mn^{IV} в соединения Mn^{III}, так что кроме кластеров Mn^{IV} и Mn^{III} в реакционной смеси не наблюдается других комплексов марганца в заметных концентрациях.

При снижении температуры реакционной смеси до 75°С концентрация Ox_3 увеличивается, что приводит к росту скорости образования озона за счет других продуктов реакции. Однако дальнейшее снижение температуры до 69°С приводит к практически полному прекращению выделения озона, хотя окисление воды идет с достаточно большой скоростью, что видно из кинетики расходования окислителя Mn^{IV}. Из фазовых траекторий следует, что теперь высокую активность проявляют кластеры Ox_4, а не Ox_3. При распаде кластеров Ox_4 в элементарном акте вместо двух молекул озона образуются четыре молекулы кислорода. Можно думать, что в этом случае в качестве первичных продуктов получаются две молекулы "оксозона" O_4, которые за время порядка 10^{-12} с превращаются в четыре молекулы кислорода [22]. Если бы нам удалось проследить за кинетикой генерирования O_4, то мы бы увидели две молекулы O_4, образующиеся в элементарном внутрикластерном акте, а не четыре молекулы кислорода. Возможно, O_4 удастся идентифицировать в будущем методом фемтосекундного флеш-фотолиза при фотохимическом стимулировании процесса окисления воды. Пока же возможное образование оксозона O_4 в реагирующей смеси является лишь нашей гипотезой.

Кинетические кривые расходования Mn^{IV} и образования озона при температуре опыта 61°С показаны на рис. 4. Фазовая траектория процесса восстановления Mn^{IV} (рис. 5), построенная по кривой *1* на рис. 4, показывает, что при этой температуре главный вклад в окисление воды вносят гексамерные кластеры Ox_6 ($dw/dx = 6$), включающие

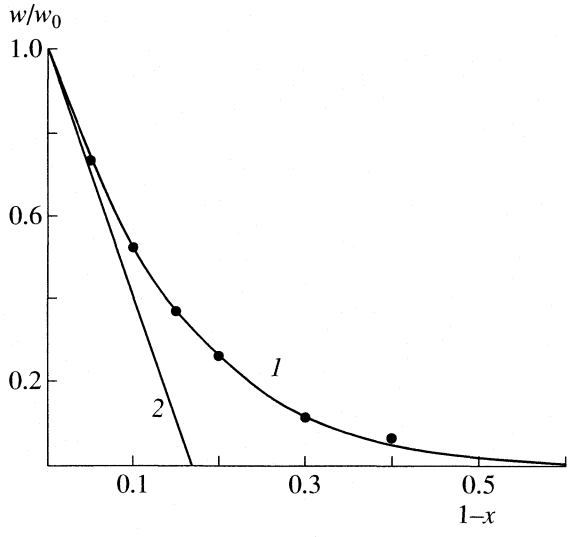


Рис. 5. Фазовая траектория реакции восстановления Mn^{IV} при температуре опыта 61°С. Условия опыта (кроме температуры) указаны в подписи к рис. 1.

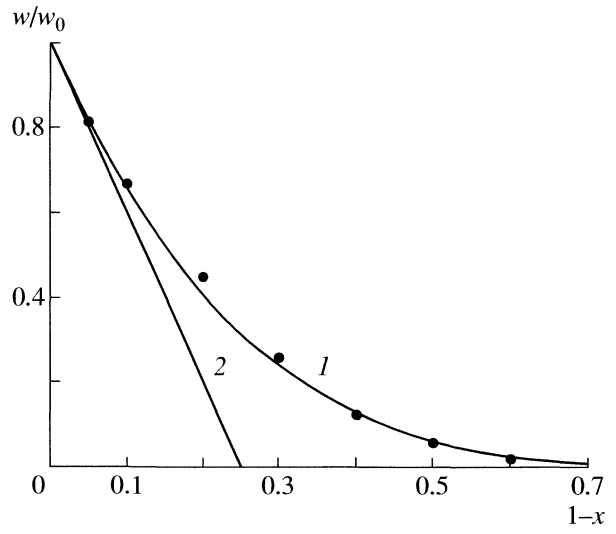


Рис. 6. Фазовая траектория образования озона при 61°C. Условия опыта (кроме температуры) указаны в подписи к рис. 1.

в себя по 12 ядер Mn^{IV}. При этом образуются одновременно четыре молекулы озона (рис. 6), т.е. используются все имеющиеся в додекаядерном кластере Mn_{12}^{IV} двадцать четыре "дырки". Если понизить температуру реакционной среды до 58°C, то можно наблюдать еще более крупные кластеры, чем Ox_6. Соответственно увеличивается и число переносимых электронов при окислении воды, так что можно наблюдать одновременное высвобождение до шести молекул озона. Конечно, продвижение в область низких температур имеет свои границы, поскольку при $T < 50$°C растворы Mn^{IV} стабильны и не окисляют воду.

Строение кластеров, образующихся в различных экспериментальных условиях, не известно. Ранее предполагалось, что при димеризации биядерных комплексов $L_4Mn(\mu\text{-}O)_2MnL_4$ образуются тетраядерные кластеры Mn_4 со структурой кубана [6]. Такие структуры впоследствии были доказаны для случая кобальтовых кластеров и предположены для марганцевого кофактора активного центра ФС-2 [23]. Можно думать, что такой процесс укрупнения кластеров (последовательным добавлением очередного биядерного комплекса) приводит к появлению гексаядерных (Ox_3), октаядерных (Ox_4) и т.д. кластеров, вплоть до выпадения твердой фазы.

Скорость восстановления Mn^{IV} с ростом температуры возрастает вплоть до 80°C и затем достигает предела. Несмотря на то, что состав активных кластеров при увеличении температуры реакции меняется от гексамера Ox_6 до тримера Ox_3, как и продукты окисления воды (озон, кислород), температурная зависимость скорости восстановления Mn^{IV} (при $t < 80$°C) подчиняется закону Аррениуса с наблюдаемой энергией активации 10 ± 1.5 ккал/моль. Активационный барьер процесса формирования O_3 в пределах ошибки опыта совпадает с этим значением, если исключить из рассмотрения точки в районе 70°C, где вместо озона вода окисляется до кислорода.

Можно понять, почему кластеры различного состава используют все доступные "дырки" при окислении воды (чем больше переносится электронов в процессе, тем больше понижается свободная энергия Гиббса процесса). Труднее понять, как эти кластеры решают, какие продукты следует сформировать из молекул окисляемого субстрата (кислород, озон). Вполне понятно, что кластер Mn_2^{IV} способен дать только одну молекулу кислорода. Однако кластер Ox_3 вместо двух молекул озона мог бы, в принципе, высвободить три молекулы кислорода. Почему отдается предпочтение озону, не совсем ясно. Ответ на этот вопрос требует дополнительных исследований.

Отметим, что при четырехэлектронном окислении воды до O_2 комплексом Mn_2^{IV} энергия активации (24.5 ккал/моль [4]) значительно выше, чем в случае окисления воды более крупными кластерами (~10 ккал/моль, см. выше). Это связано, по-видимому, со спиновым запретом образования нормального триплетного кислорода из двух молекул воды в основном синглетном состоянии в координационной сфере Mn_2^{IV}, тогда как при формировании других продуктов (озон, две или четыре молекулы O_2) такого запрета нет (основное состояние озона синглетное, как и у воды).

Таким образом, в функциональной химической модели марганцевого кофактора оксидазы ФС-2 природного фотосинтеза возможно окисление воды не только до кислорода, но и до озона и, по-видимому, даже до оксозона. Трудно переоценить значение таких многоэлектронных коллективных процессов для неорганической химии. Учитывая, что таких процессов со временем будет появляться все больше (не так давно было описано восьмиэлектронное восстановление азота до аммиака в функциональной химической модели железо-молибденового кофактора нитрогеназы [24]), важно уметь анализировать кинетическое поведение коллективных процессов. Поскольку традиционные методы формальной химической кинетики в этих случаях мало пригодны, актуальной является разработка кинетических методов для описания коллективных процессов, в частности, рассмотрение фазовых траекторий многомолекулярных реакций, осуществляемых в координационной сфере кластера.

Разумеется, осуществление многоэлектронного процесса (до 24 электронов и более) в элементарном акте в химических моделях кофакторов

активных центров металлоферментов производит весьма сильное впечатление, однако возникает вопрос, какое это имеет отношение к самому моделируемому объекту? К настоящему времени надежно установлено, что марганцевый кофактор оксидазы фотосистемы II природного фотосинтеза представляет собой тетраядерный кластер, каждый ион марганца в котором окисляется до состояния Mn(IV), после чего в едином концертном процессе высвобождается молекула кислорода [25]. Получив новые интересные результаты при изучении многоэлектронных реакций в функциональной модели марганцевого кофактора оксидазы ФС-2 (образование озона), мы провели поиск таких биологических фотосинтезирующих организмов, в которых бы также могли осуществляться аналогичные процессы, например, шестиэлектронное окисление воды до озона. Нам удалось обнаружить выделение небольших количеств озона при облучении видимым светом красных морских водорослей *Phyllophora nervosa* и *Polysiphonia elongata* [26]. Это мы связываем с присутствием в водорослях незначительных количеств гексаядерных марганцевых кофакторов 6Mn-со вдобавок к нормальным тетраядерным кофакторам 4Mn-со. Кофакторы 6Mn-со окисляют воду до озона аналогично изученной нами химической модели. Мы не исключаем также процесса восьмиэлектронного окисления воды до оксозона O_4 как в природе, так и в модели. Однако такая гипотеза требует экспериментального подтверждения.

По-видимому, это первый случай, когда новая химическая реакция (окисление воды до озона) была сначала обнаружена в функциональной химической модели, а уже затем в моделируемом объекте (марганцевый кофактор оксидазы ФС-2 красных морских водорослей).

Авторы благодарят академика А.Е. Шилова за интерес к работе и ее обсуждение. Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilov A.E.* Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions. N.Y.: Boca Raton, CRC Press, 1997. 300 p.
2. *Семенов Н.Н.* Наука и общество. М.: Наука, 1981. С. 100, 157.
3. *Семенов Н.Н., Шилов А.Е., Лихтенштейн Г.И.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 6. С. 1374.
4. *Dzhabiev T.S., Shafirovich V.Y., Shilov A.E.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1976. V. 4. P. 11.
5. *Шафирович В.Я., Ханнанов Н.К., Шилов А.Е.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 6. С. 1498.
6. *Джабиев Т.С.* // Там же. 1989. Т. 30. № 5. С. 1219.
7. *Джабиев Т.С.* // Там же. 1998. Т. 39. № 4. С. 487.
8. *Джабиев Т.С., Денисов Н.Н., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1976.
9. *Арико Н.Г., Агабеков В.Е.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1715.
10. *Algranati I.D.* // Biochim. Biophys. Acta. 1963. V. 73. P. 152.
11. *Джабиев Т.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 10. С. 1750.
12. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 492 с.
13. *Вентцель Е.С., Овчаров Л.А.* Теория вероятностей и ее инженерные приложения. М.: Наука, 1988. С. 131.
14. *Петерс Д., Хейес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. 816 с.
15. *Brunold T.C., Gamelin D.R., Stemmler T.L. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 34. P. 8724.
16. *Frost A.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 8. P. 2680.
17. *Steadel W.* // Z. Anorg. Chem. 1902. B. 14. S. 642.
18. *Dimitrov A., Seppelt K., Scheffler D., Willner H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 34. P. 8711.
19. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд. МГУ, 1998. 480 с.
20. *Парк С.-Г.* // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 3. С. 355.
21. *Джабиев Т.С.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 900.
22. *Липихин Н.П.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 8. С. 1366.
23. *Dimitrou K., Folting K., Streib W.E., Christou G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 14. P. 6432.
24. *Джабиев Т.С., Миронова С.А., Шилов А.Е.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 844.
25. *Yachandra V.K., Sauer K., Klein M.P.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. 2927.
26. *Джабиев Т.С., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е.* // Докл. АН. 2005. Т. 402. № 4. С. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 354–359

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ФОНОННЫЙ СПЕКТР МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА ФЛУОРЕНА

© 2007 г. С. А. Серов*, М. В. Базилевский*, **, В. А. Тихомиров*

*Государственный научный центр Российской Федерации
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва
**Российская академия наук, Центр фотохимии, Москва
E-mail: serov@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 02.02.2006 г.

Динамика решетки молекулярного кристалла флуорена рассчитана методом атом-атомных потенциалов. Приведены значения основных решеточных частот, их отнесение и формы соответствующих колебаний для различных давлений в интервале 1 бар – 30 кбар. Для акустических фононных колебаний дана оценка распределения дебаевских частот в зависимости от направления волнового вектора. Полученные результаты использованы для обсуждения особенностей фотохимической реакции отрыва атома водорода в кристалле флуорена, которая протекает по туннельному механизму.

Расчеты структуры молекулярных кристаллов методом атом-атомных потенциалов [1] распространены в современной литературе. В настоящее время также доступны исследования динамики кристаллической решетки в рамках атом-атомной схемы [1–3]. Подобная методология применялась при расчете решеточных частот в кристалле нафталина [4, 5], а также в кристаллах других ароматических молекул [6–8]. Влияние температуры и давления на термодинамические свойства молекулярных кристаллов может быть учтено на уровне квазигармонической модели, т.е. через соответствующие зависимости рассчитанных решеточных частот [5, 9]. В настоящей работе мы применяем эту технику для исследования свойств кристалла флуорена.

Фононный спектр молекулярного кристалла флуорена представляет особенный интерес благодаря систематическим экспериментальным исследованиям кинетики и механизма фотохимической реакции отрыва атома водорода в этом кристалле примесью акридина в возбужденном триплетном состоянии:

$$\mathrm{FluH} + \mathrm{Ac} \longrightarrow \mathrm{Flu} + \mathrm{AcH} \qquad (1)$$

Символы FluH и Ac обозначают молекулы флуорена и акридина (T1); H – переходящий атом водорода. Многолетние исследования реакции (1) суммированы в обзоре [10]. Кинетические измерения выполнены в температурном интервале 5–300 K и в интервале давлений 1 бар – 30 кбар. Эти эксперименты используются для тестирования различных теоретических моделей туннельного эффекта в химических реакциях. Характеристики фононного спектра входят в такие теории в качестве параметров, однако для кристалла флуорена они не были известны. Их расчет, выполненный в настоящей работе, позволяет сконструировать в явном виде функцию спектральной плотности, которая необходима для расчета константы скорости реакции (1) [11].

В кристаллографических работах по определению структуры кристалла флуорена [12, 13] его симметрия рассматривается в рамках пространственной группы *Pnma*. В то же время в спектроскопических исследованиях кристалла флуорена [14–17] решеточные колебания классифицируются для *Pnam* ориентации кристалла, в которой оси *b* и *c* переставлены. Мы в данной работе используем ориентацию *Pnam*. Схематично кристаллическая ячейка флуорена в принятой нами ориентации показана на рис. 1. Орторомбическая прямоугольная элементарная ячейка содержит четыре молекулы флуорена. Ее параметры известны: a = = 8.475, b = 5.717, c = 18.917 Å при 300 K [12], a = = 8.365, b = 5.654, c = 18.745 Å при 159 K [13].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Как для расчета структуры кристалла флуорена, так и для расчета решеточных колебаний в этом кристалле применялось приближение "жесткой молекулы" с потенциальной энергией решетки U, вычисляемой как сумма парных атом-атомных взаимодействий [1–3]. Использовались ван-дер-ваальсовы exp-6 потенциалы с параметрами Вильямса [18]. В такой процедуре температура не входит в результат вычисления. Ее влияние неявно проявляется только через эмпирические значения параметров потенциала. При расчете равновесных структур учитывались кулоновские взаимодействия между атомами, в то время как при расчете колебаний они не учитывались. Это незначительно влияет на результаты расчета, так как у молекул углеводородов кулоновские заря-

ды на атомах достаточно малы. Соответственно при расчете колебаний из вычислительной схемы был исключен метод Эвальда, стандартный при учете дальнодействия.

Мы моделировали кристалл флуорена с помощью программы расчета кристаллической упаковки на основе оптимизации кристаллографических параметров заданной исходной кристаллической структуры. Эта программа ранее с успехом использовалась в структурных исследованиях [19–21]. Оптимизация параметров осуществляется минимизацией функции энтальпии

$$H = U + pV_0, \qquad (2)$$

где p – давление, V_0 – объем элементарной ячейки и U – потенциальная энергия. Программа позволяет оптимизировать следующие кристаллографические параметры: три решеточные постоянные a, b, c и три угла α, β, γ элементарной ячейки, а также по шесть параметров для каждой симметрийно-независимой молекулы, определяющих ее положение и ориентацию внутри элементарной ячейки. Программа допускает независимые повороты и трансляционные смещения произвольного числа молекул в ячейке.

Колебания решетки рассчитывались в соответствии с известной методикой [3]. В качестве естественных координат использовались смещения молекул вдоль осей кристалла и углы поворота молекул вокруг главных осей их тензоров инерции. Рассчитывались вторые производные потенциальной энергии межмолекулярных взаимодействий по этим естественным координатам, производился переход к динамической матрице для заданного волнового вектора k, и частоты и формы колебаний получались диагонализацией этой матрицы. Расчеты с 12–6 потенциалами Китайгородского [2] не показали заметных отклонений от результатов с потенциалами Вильямса [18]. Тестовые расчеты колебаний кристалла нафталина точно воспроизвели результаты [4] для случая нулевых температуры и давления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура кристалла

При оптимизации структуры кристалла мы брали начальное приближение, ориентируясь на экспериментальные данные [12, 13]. Мы используем симметрию *Pnam*, принятую в спектроскопической литературе. В результате поиска глобального минимума получена структура с параметрами элементарной ячейки a = 8.419, b = 5.446, c = = 18.517 Å, положение центра масс одной из молекул (–0.167, –0.007, –0.25), угол наклона молекулы θ = 55.5°. Остальные структурные характеристики кристалла определяются его симметрией. Они соответствуют нормальным условиям (p = 1 бар) и

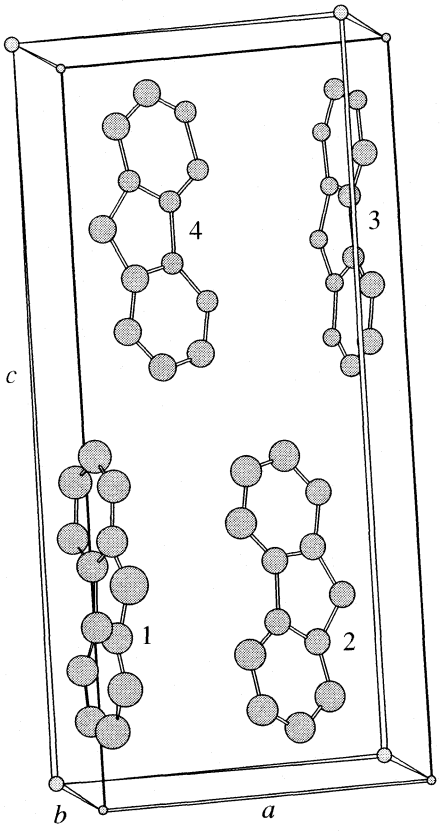


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла флуорена.

находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Подробности расчета описаны ранее [22, 23], там же приводятся результаты для высоких давлений в интервале 1–20 кбар.

Колебания решетки при k = 0

В табл. 1 приведены рассчитанные при разных давлениях частоты колебаний, упорядоченные по частоте. Для каждого колебания указана его симметрия для *Pnam* ориентации кристалла. Приведен параметр Грюнайзена $\gamma = -(d\nu/\nu)/(dV_0/V_0)$, оцененный из данных для 1 бар и 30 кбар, для каждого колебания. Кроме того, схематически описаны формы колебательных мод. Для каждой моды приведен вклад трансляционных и либрационных движений, преимущественно присутствующих в этой моде: A, B и C – трансляционные движения вдоль осей a, b и c элементарной ячейки. U, V, W – либрации вокруг соответственно длинной оси молекулы (совпадает с ребром c элементарной ячейки), оси C_2 молекулы и оси, перпендикулярной плоскости молекулы (две последние оси лежат в плоскости ab элементарной ячейки). Из табл. 1 видно, что при увеличении давления некоторые частоты перепутываются, например, тройка колебаний 68.1 (b_{3g}), 73.3 (b_{1u}), 75.1 (a_g) см$^{-1}$ и пара колебаний 81.2 (a_u), 82.2 (b_{2g}) см$^{-1}$.

Таблица 1. Рассчитанные частоты колебаний ($см^{-1}$) при различных давлениях, их отнесение и параметр Грюнайзена γ

1 бар	1 кбар	5 кбар	10 кбар	20 кбар	30 кбар	γ	Форма
30.6 b_{2g}	31.6 b_{2g}	35.2 b_{2g}	39.0 b_{2g}	45.5 b_{2g}	50.9 b_{2g}	4.60	*C*
34.5 b_{1u}	35.9 b_{1u}	40.6 b_{1u}	45.4 b_{1u}	53.0 b_{1u}	59.1 b_{1u}	4.95	*VW*
39.0 a_g	40.4 a_g	45.3 a_g	50.4 a_g	58.6 a_g	65.5 a_g	4.72	*A*
40.7 a_u	42.2 a_u	47.3 a_u	52.5 a_u	60.8 a_u	67.7 a_u	4.60	*CVW*
42.1 b_{1g}	43.7 b_{1g}	49.1 b_{1g}	54.5 b_{1g}	62.9 b_{1g}	69.7 b_{1g}	4.55	*B*
54.9 b_{2g}	57.1 b_{2g}	64.7 b_{2g}	72.5 b_{2g}	84.9 b_{2g}	95.0 b_{2g}	5.07	*W*
56.5 b_{3g}	58.9 b_{3g}	66.9 b_{3g}	75.0 b_{3g}	87.8 b_{3g}	98.1 b_{3g}	5.11	*CW*
64.0 a_u	66.5 a_u	75.4 a_u	84.4 a_u	98.8 a_u	110.5 a_u	5.05	*CW*
68.1 b_{3g}	70.8 b_{3g}	80.1 b_{3g}	89.7 b_{3g}	104.7 a_g	114.6 a_g	3.65	*B*
73.3 b_{1u}	75.7 b_{1u}	83.9 b_{1u}	92.2 b_{1u}	105.2 b_{1u}	115.6 b_{1u}	3.66	*VW*
75.1 a_g	77.2 a_g	84.6 a_g	92.3 a_g	105.2 b_{3g}	117.7 b_{3g}	5.06	*CW*
80.3 b_{2u}	82.7 b_{2u}	90.7 b_{2u}	98.9 b_{2u}	111.9 b_{2u}	122.3 b_{2u}	3.63	*B*
81.2 a_u	84.6 a_u	95.7 b_{2g}	106.4 b_{2g}	123.7 b_{2g}	137.8 b_{2g}	4.69	*V*
82.2 b_{2g}	85.2 b_{2g}	96.2 a_u	108.3 a_u	128.3 a_u	144.9 a_u	5.44	*V*
94.2 b_{3g}	97.8 b_{3g}	110.6 b_{3g}	123.7 b_{3g}	144.9 b_{3g}	162.3 b_{3g}	5.02	*V*
104.5 b_{3u}	108.2 b_{3u}	121.0 b_{3u}	134.6 b_{3u}	156.9 b_{3u}	175.3 b_{3u}	4.60	*A*
106.1 b_{1g}	109.9 b_{1g}	123.2 b_{1g}	137.3 b_{1g}	160.4 b_{1g}	179.6 b_{1g}	4.81	*A*
128.7 b_{3u}	132.8 b_{3u}	147.4 b_{3u}	162.6 b_{3u}	187.5 b_{3u}	208.2 b_{3u}	4.29	*U*
128.8 b_{1g}	132.9 b_{1g}	147.5 b_{1g}	162.7 b_{1g}	187.7 b_{1g}	208.3 b_{1g}	4.28	*U*
133.3 a_g	137.5 a_g	152.4 a_g	167.8 a_g	193.2 a_g	214.0 a_g	4.20	*U*
137.0 b_{2u}	141.3 b_{2u}	156.7 b_{2u}	172.8 b_{2u}	198.9 b_{2u}	220.4 b_{2u}	4.23	*U*

Наши расчеты не обнаруживают зависимости параметра Грюнайзена решеточных колебаний от их частоты, которая была отмечена ранее [17]. Однако просматривается некоторая зависимость от формы колебаний. Сильнее всего зависят от давления частоты колебаний с большим вкладом либрации *V*, а слабее всего – колебания, связанные с трансляционным движением *C*. Ранее параметры Грюнайзена были определены по экспериментальным измерениям частот [17]. Наши параметры Грюнайзена (табл. 1) получились примерно в 2 раза больше этих величин. Это может быть связано с тем, что мы использовали рассчитанные нами изменения объема элементарной ячейки dV_0/V_0, в то время как в работе [17] эти изменения оценивались из данных по антрацену. Изменение же частот с давлением согласуется с экспериментом. Сравнивая наши изменения частот $d\nu/\nu$ для высокочастотных колебаний решетки при 5 и 30 кбар с данными спектров, приведенными в работе [17] для 3 и 36 кбар, можно заключить, что в обоих случаях частоты колебаний выросли примерно на 50%.

Таблица 2. Частоты нечетных решеточных колебаний ($см^{-1}$)

Наш расчет	Расчет [8]	Эксперимент [14]	Симметрия
34.5	18	См. текст	b_{1u}
73.3	52	См. текст	b_{1u}
104.5	61	70	b_{2u}
128.7	98	111	b_{2u}
80.3	74	80	b_{3u}
137.0	90	126	b_{3u}

В табл. 2 рассчитанные частоты нечетных (*u*) решеточных колебаний, активных в ИК-области спектра, сравниваются с экспериментальными данными [14] по ИК-спектру монокристалла флуорена при 300 K.

Так же как и в расчетной статье [8], для мод b_{1u} наши данные сильно расходятся с экспериментальными [14]. В ИК-спектрах, поляризованных вдоль оси *c* кристалла, были обнаружены только очень слабые линии 101 и 130 $см^{-1}$, отнесенные авторами [14] к решеточным b_{1u} модам. К решеточным колебаниям b_{2u} эти авторы отнесли линии 46 и 70 $см^{-1}$, поляризованные вдоль оси *a*, а линии 80 и 111 $см^{-1}$, поляризованные вдоль оси *b*, были отнесены к симметрии b_{3u}. Наши расчеты

свидетельствуют о том, что решеточные колебания b_{2u} и b_{3u} проявляются также и в линиях 111 (*a*-поляризация) и 126 (*b*-поляризация) $см^{-1}$, отнесенных авторами [14] к внутримолекулярному колебанию "бабочка". Слабые линии 46 и 100 $см^{-1}$ мы исключили из рассмотрения. При такой интерпретации также выправляются и относительные интенсивности линий: более высокочастотной линии с большим вкладом либрации U и меньшим вкладом трансляций соответствует большая интенсивность в ИК-спектре.

В табл. 3 рассчитанные частоты четных (*g*) решеточных колебаний активных в КР сравниваются с экспериментальными данными [14–16] по спектру КР монокристалла флуорена при 300 K.

Плоскость симметрии молекулы, перпендикулярная ее плоскости, совпадает с кристаллографической плоскостью симметрии *m* (*ab*), поэтому все колебания решетки распадаются на две группы. В первую группу входят колебания a_g, b_{1g}, b_{2u} и b_{3u}, симметричные по отношению к отражению в этой кристаллографической плоскости. Они состоят только из движений молекул в плоскости *ab*: трансляций *A* и *B* и либрации *U* вокруг длинной оси молекулы. Именно такие колебания представляют интерес с точки зрения промотирования реакции (1). Оставшиеся колебания a_u, b_{1u}, b_{2g} и b_{3g} антисимметричны относительно этого отражения и состоят из молекулярных движений перпендикулярных плоскости *ab*: таковы трансляции *C* и либрации *V* и *W*. Такие движения не способны промотировать реакцию. В наших расчетах четыре наиболее высокочастотных колебания являются практически чисто либрационными модами *U* с очень малыми примесями трансляций.

Обсудим подробнее формирование частот этих колебаний. Существенным здесь является то, что пара молекул 1, 2 сдвинута по "длинной" оси *c* от пары молекул 3, 4 (см. рис. 1). Поэтому либрации пары молекул 1, 2 никак не мешают либрациям пары 3, 4. В результате мы имеем в расчете две пары практически вырожденных колебаний. Для пары 128.8 $см^{-1}$ b_{1g} и 128.7 $см^{-1}$ b_{2u} обе молекулы 1 и 2 вращаются по часовой стрелке. Такие либрации испытывают меньшие стерические затруднения чем либрации 134 $см^{-1}$ a_g и 137 $см^{-1}$ b_{3u} (тоже практически вырожденные по частоте), где молекула 1 вращается по часовой стрелке, а молекула 2 вращается против часовой стрелки. Как результат, частота у второй пары либраций получается выше. Из этой интерпретации следует, что высокочастотной линии b_{2u} в ИК-спектре должна соответствовать линия b_{1g} в спектре КР, имеющая почти ту же частоту. То же относится и к паре высокочастотных линий b_{3u}, a_g. Такие линии в спектрах КР были обнаружены в [15, 16].

Таблица 3. Частоты четных решеточных колебаний ($см^{-1}$)

Наш расчет	Расчет [8]	Эксперимент [14–16]	Симметрия
39.0	28		a_g
75.1	57	88	a_g
133.3	94	121	a_g
42.1	35	44	b_{1g}
106.1	76	66	b_{1g}
128.8	90	121	b_{1g}
56.5	43		b_{2g}
68.1	55		b_{2g}
82.2	58	88	b_{2g}
30.6	23	24	b_{3g}
54.9	38	38	b_{3g}
94.2	63	77	b_{3g}

Дебаевская частота

Мы рассчитали дебаевскую частоту по стандартной формуле [24]

$$\omega_D = \bar{u}(6\pi^2/V_0)^{1/3}, \qquad (3)$$

где $\bar{u}$ – среднее значение скорости звука. При расчете скорости звука мы использовали безразмерные волновые векторы $\chi_i = k_i/b_i$, где k_i – компоненты стандартного волнового вектора $\mathbf{k}$ и b_i – постоянные обратной решетки. Зона Бриллюэна определена неравенствами $-(1/2) < \chi_i < (1/2)$.

В рассматриваемом нами случае решетка прямоугольная и $b_i = 2\pi/a_i$, где a_i – постоянные прямой решетки. Три скорости звука для направления $\boldsymbol{\chi} = = (\chi_1, \chi_2, \chi_3)$ равны:

$$U_i(\boldsymbol{\chi}) = \omega_i(\boldsymbol{\chi})/\chi,$$
$$\chi = (\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2)^{1/2}, \qquad (4)$$

где величины ω_i представляют собой частоты трех акустических ветвей фононного спектра ($i = = 1, 2, 3$), вычисленные по направлению $\boldsymbol{\chi}$. В (4) предполагается, что $\chi \ll 1$. Определенные таким образом величины U_i имеют размерность частоты ($см^{-1}$); при этом формула (3) принимает вид:

$$\omega_D = \frac{1}{2\pi}\bar{U}(6\pi^2)^{1/3} = \bar{U}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}, \qquad (5)$$

где величина $\bar{U}$ получена из U_i в результате усреднения. Здесь учтено, что

$$V_0 = a_1a_2a_3 = (2\pi)^3/b_1b_2b_3.$$

Таблица 4. Парциальные дебаевские частоты ($см^{-1}$) вдоль различных направлений и их усредненные значения для разных давлений

Направление	Частоты ω_D, $см^{-1}$					
	1 бар	1 кбар	5 кбар	10 кбар	20 кбар	30 кбар
(1, 0, 0)	101	105	118	130	151	167
(0, 1, 0)	127	132	148	165	193	216
(0, 0, 1)	63	65	74	82	96	105
(1, 1, 0)	134	139	156	173	201	224
(1, 0, 1)	76	79	89	99	114	127
(0, 1, 1)	106	110	124	138	161	179
(1, 1, 1)	112	116	130	144	168	187
Среднее значение	89	92	104	115	133	149

Расчеты делались для различных единичных направлений $\mathbf{n} = \boldsymbol{\chi}/\chi$ и усреднялись по обычной схеме [24, 25]:

$$\frac{1}{\overline{U}^3} = \frac{1}{N}\sum_{i,n}\left(\frac{1}{U_{i,n}}\right)^3, \qquad (6)$$

где n – индекс заданного направления $\mathbf{n}$, $i = 1, 2, 3$ – номер акустической ветви при данном n и N – общее число членов суммы. Результаты расчета приведены в табл. 4. Мы рассматривали 13 направлений $\mathbf{n}$, $N = 39$. Приведены как средние по трем модам дебаевские частоты для некоторых направлений, так и результат усреднения по формуле (6).

Аналогичный расчет для кристалла нафталина ($p = 0$) дает $\omega_D = 101$ $см^{-1}$. Это хорошо совпадает с экспериментальным значением 80 $см^{-1}$ [26].

Механизм реакции (1)

Полученные данные позволяют конкретизировать механизм реакции (1), рассмотренный ранее [10, 27]. Простейшая модель иллюстрируется рис. 2. В реакции участвуют две молекулы (номер *4* на рис. 2), расположенные в соседних ячейках и связанные друг с другом трансляцией на вектор **b** элементарной ячейки. Одна из них замещена молекулой акридина. Положения остальных трех молекул в каждой ячейке несущественны; они схематически указаны номерами *1–3*. Реагирующие молекулы копланарны, расстояния между тяжелыми атомами реакционного центра $R = R$(C–N) равно 3.46 Å, угол θ между плоскостями молекул (они перпендикулярны плоскости рисунка) и направлением короткой оси b равен 55°. Линия, соединяющая центры масс молекул реагентов, почти параллельна оси b. Примесная молекула акридина ввиду ее структурной близости молекуле флуорена почти идеально замещает последнюю в кристалле, минимально искажая ячейку. Возможны два ее положения при замещении молекулы флуорена, различающиеся поворотом в плоскости рисунка на 180°. Согласно расчету энергетически более выгодна такая структура, когда атом азота занимает инверсное положение по отношению к насыщенной группе CH_2 замененной молекулы флуорена, как показано на рис. 2. Это в действительности имеет место при допировании кристалла флуорена [15]. При таком расположении молекулы акридина оказывается, что молекула флуорена, для которой расстояние R(C–N) между насыщенным атомом C и атомом N минимально, расположена в соседней ячейке, т.е. трансляционно симметрична по отношению к замещенной ею молекуле флуорена. Расстояние R для ближайшей молекулы, расположенной в той же ячейке, на 0.3 Å больше, а ее ориентация по отношению к молекуле акридина неблагоприятна для реакции.

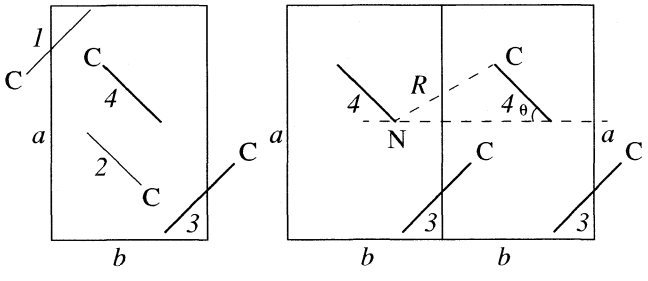


Рис. 2. Схема расположения молекул в элементарной ячейке кристалла флуорена в проекции на плоскость a–b (слева); молекулы 1 и 2 сдвинуты по длинной оси c относительно молекул 3 и 4, как это видно из рис. 1. Справа схема двух соседних ячеек, на которой "дальние" молекулы 1 и 2 не показаны, а одна из молекул флуорена заменена на молекулу акридина.

Промотирующей модой реакции (1) является изменение координаты R [11, 17]. Вклад в нее либрационных мод обусловлен зависимостью R от θ. Вклад акустических мод в динамику R зависит от угла между отрезком CN и осью b (~31°).

Координата R рассматривается как комбинация трех комплексов акустических мод. Спектр локальных (внутриячеечных) возбуждений рассматривается в рамках модели Эйнштейна при значении волнового вектора $k = 0$. Из анализа табл. 1 следует, что изменения угла θ являются комбинацией четырех коллективных мод U, которые практически вырождены (частоты 129–137 $см^{-1}$). Комбинируя эти моды, можно получить локальное либрационное колебание молекулы 4, для которого мы принимаем частоту $\omega_L = 130$ $см^{-1}$. Это хорошо согласуется с локальной частотой 125 $см^{-1}$, которая обычно ассоциируется с промотирующей модой реакции (1) [17]. Представляют также интерес локальные трансляционные движения молекул флуорена A и B внутри ячейки, происходящие в плоскости рис. 2. Соответствующие нормальные моды имеют частоты в интервале 40–105 $см^{-1}$ (см. табл. 1). Это наблюдение представляет интерес в связи с гипотезой об участии трансляционных локальных мод в механизме реакции [27]. Разложение координаты R по акустическим колебаниям мы рассматривали в рамках изотропной дебаевской модели [11]. Однако, частоты Дебая ω_D, вычисленные вдоль направлений волнового вектора и усредненные по трем акустическим модам, сильно анизотропны. При нормальном давлении они, как видно из табл. 4, изменяются от 63 $см^{-1}$ для движения вдоль длинной оси c до 134 $см^{-1}$ для движения в реакционной плоскости (плоскость рис. 2). Средняя частота (90 $см^{-1}$), найденная по формуле (7), мала, однако наличие больших флуктуаций указывает на ограниченность трехмерной изотропной модели спектра. В частности, можно полагать, что значение эффективной частоты для промотирующей моды R, лежащей в реакционной плоскости, должно лежать ближе к верхнему краю распределения частот, т.е. выше 100 $см^{-1}$. Для более детального описания подобных анизотропных эффектов необходимо выйти за рамки трехмерной дебаевской модели, что мы не рассматриваем в данном сообщении.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33015) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
2. *Pertzin A.I., Kitaigorodsky A.I.* The atom–atom potential method. Berlin: Springer, 1987.
3. *Zhizhin G.N., Mikhtarov V.I.* Optical spectra and lattice dynamics of molecular crystals, V. 21 of Vibrational spectra and structure / Ed. by J.R. Durig, Amsterdam: Elsevier, 1995.
4. *Della Valle R.G., Pawley G.S.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 1984. V. 40. P. 297.
5. *Della Valle R.G., Venutti E., Brilliante A.* // Chem. Phys. 1995. V. 198. P. 79.
6. *Brillante A., Della Valle R.G., Farina R., Venutti E.* // Ibid. 1995. V. 191. P. 177.
7. *Della Valle R.G., Brillante A.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 7640.
8. *Filippini G., Gramaccioli C.M., Simonetta M.* // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 79. № 3. P. 470.
9. *Базилевский М.В., Вайнберг В.В., Жулин В.М.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2958.
10. *Prass B., Stehlik D., Chan I.Y., Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.I.* // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 498.
11. *Базилевский М.В., Тихомиров В.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1.
12. *Belsky V.K., Zavodnik V.E., Vozzhennikov V.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 1984. V. 40. P. 1210.
13. *Gerkin R.E., Lundstedt A.P., Reppart W.J.* // Ibid. 1984. V. 40. P. 1892.
14. *Bree A., Zwarich R.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 903.
15. *Prass B., Copla J.P., Stehlik D.* // Ibid. 1988. V. 88. № 1. P. 191.
16. *Prass B., Copla J.P., Stehlik D.* // Chem. Phys. 1989. V. 136. P. 187.
17. *Chan I.Y., Demis S., Wong C.M., Prass B., Stehlik D.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 8. P. 2959.
18. *Williams D.E., Starr T.H.* // Computers & Chemistry. 1977. V. 1. P. 173.
19. *Дзябченко А.В.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. С. 85.
20. *Базилевский М.В., Вайнберг Н.Н., Дзябченко А.В.* // Докл. АН СССР. 1984. V. 277. P. 384.
21. *Дзябченко А.В., Базилевский М.В.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. С. 72.
22. *Тихомиров В.А., Судаков А.В., Базилевский М.В., Трахтенберг Л.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 332.
23. *Tikhomirov V.A., Soudackov A.V., Bazilevsky M.V.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 3226.
24. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
25. *Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж.* Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965.
26. *Brock C.P., Dunitz J.D.* // Acta Crystallogr., Sect B. 1982. V. 38. P. 2218.
27. *Trakhtenberg L.I., Fokeyev A.A., Dolin S.P., Mebel A.M., Lin S.H.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 123. P. 114508.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 360–363

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 546.661:546.863:535.37

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ (III) И ЕВРОПИЯ (III) В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2007 г. А. Г. Мирочник, П. А. Жихарева, Т. В. Седакова, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

Проведено сравнительное исследование люминесцентных и фотохимических свойств полимерных композиций на основе комплекса $Eu(NO_3)_3(Phen)_2$ и комплексов галогенидов сурьмы(III) с дифенилгуанидином. Обнаружено, что при совместном использовании комплексов европия(III) и сурьмы(III) в полиэтилене высокого давления наблюдается эффективный перенос энергии электронного возбуждения с уровней сурьмы(III) на уровни европия(III) и фотостабилизация люминесценции европия (III). Показано, что комплексы европия(III) и сурьмы(III) стабилизируют ПЭВД при УФ-облучении.

Светотрансформирующие полимерные материалы привлекают пристальное внимание, так как они обладают определенным комплексом свойств, которые обусловливают их широкое применение в сельском хозяйстве (стимуляция роста растений), медицине, электронике [1, 2].

В качестве полимерной основы подобных материалов используются широко применяемые в сельском хозяйстве промышленные полимеры, в частности полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Люминесцирующими добавками, эффективно стимулирующими рост растений, являются комплексы Eu (III), введенные в полимер. Среди соединений европия(III), применяемых при создании полимерных светотрансформирующих материалов, известен комплекс $Eu(NO_3)_3(Phen)_2$, обладающий высокой эффективностью люминесценции при 300 K. Однако, данное соединение европия(III), характеризующееся высокой интенсивностью люминесценции, недостаточно стабильно при воздействии УФ-облучения [3].

Примерами эффективных люминофоров при 300 K могут служить соединения сурьмы(III) с N,N'-дифенилгуанидином: $(HDphg)_3SbCl_6$ и $(HDphg)_3SbBr_6$, обладающие интенсивной люминесценцией при комнатной температуре и хорошо совместимые с полимерами, в частности с ПЭВД.

Данная работа посвящена изучению совместного поведения соединений сурьмы(III) и европия(III) в ПЭВД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения $(DphgH)_3SbCl_6$ (A) и $(DphgH)_3SbBr_6$ (B) были получены взаимодействием $SbHal_3$ с хлоридом N,N'-дифенилгуанидина в среде соответствующей концентрированной кислоты HHal. При синтезе веществ к 1 моль $SbCl_3$ и $SbBr_6$, растворенных в концентрированной HHal, прибавляли 3 моль хлорида N,N'-дифенилгуанидина. Реакционную смесь нагревали, образовавшийся осадок охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали, последовательно промывали смесью соответствующей концентрированной HHal : H_2O = 1 : 3, изопропанолом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе до постоянного веса.

Комплексное соединение $[Eu(NO_3)_3(Phen)_2]$ (C) синтезировали по методу, приведенному в [4].

Методом экструзии были получены полимерные композиции на основе ПЭВД, активированного соединениями: C, A, A + C и B + C. При этом концентрация комплекса европия(III) составляла 0.1 вес. %, соединений сурьмы(III) – 0.3 вес. %, толщина полимерной пленки – 100 мкм. Ускоренное старение пленок проводили облучением образцов нефильтрованным светом ртутной лампы ДРТ-250. Расстояние от лампы до образца составляло 20 см. Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1, источник возбуждения – ртутная лампа ДРШ-250, фильтр УФС-6, λ = = 365 нм. Спектры возбуждения люминесценции фиксировали на приборе "Shimadzu RF 5000". ИК спектры пленочных образцов записывали на спектрофотометре "Shimadzu IRPrestige-21".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании спектров люминесценции полимерных композиций, активированных A + C и B + C при 300 K было выявлено, что они представляют собой широкую полосу с максимумом 585 нм и 620 нм, соответственно, обусловленную

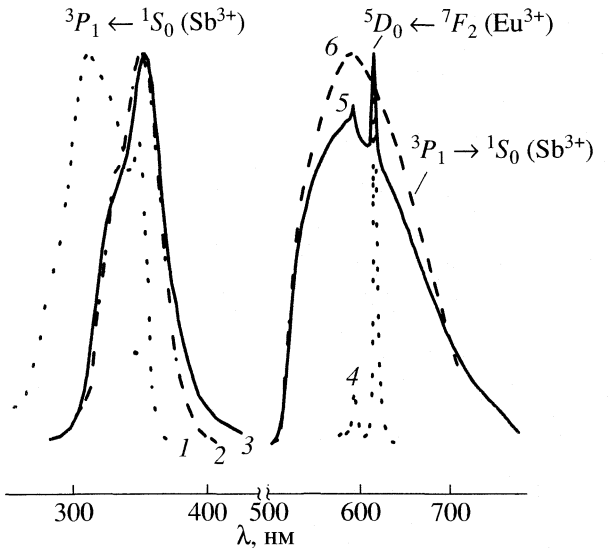


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции С (*1*, $\lambda_{люм}$ = 615 нм), А + С (*2*, $\lambda_{люм}$ = 615 нм), А + С (*3*, $\lambda_{люм}$ = = 580 нм) в полимерной матрице на основе ПЭВД при 300 K; спектры люминесценции С (*4*, $\lambda_{возб}$ = 365 нм), А + С (*5*, $\lambda_{возб}$ = 350 нм), А + С (*6*, $\lambda_{возб}$ = 355 нм) в полимерной матрице на основе ПЭВД при 300 K.

$^3P_1 \longrightarrow {}^1S_0$-переходом сурьмы(III), на фоне которой видны два пика $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ – и $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$-переходов европия(III) с максимумами 590 и 615 нм, соответственно (рис. 1).

За фотоиндуцированной деградацией люминесцентных характеристик полимерных композиций следили по уменьшению интенсивности полос люминесценции европия(III) ($^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$-переход) и сурьмы(III) ($^3P_1 \longrightarrow {}^1S_0$-переход). При исследовании фотохимического поведения $(HDphg)_3SbCl_6$ при 300 K в полимерной матрице на основе ПЭВД как в естественных, так и в лабораторных условиях было обнаружено, что композиция обладает повышенной фотостабильностью (рис. 2). При фотохимическом облучении в лабораторных условиях за 35 ч УФ-облучения интенсивность люминесценции упала на 20%, при дальнейшем облучении оставалась неизменной. В естественных условиях за 63 дня облучения солнечным светом интенсивность люминесценции А упала на 50% и при дальнейшем облучении оставалась неизменной (рис. 2).

Эти данные свидетельствуют о том, что исследуемые соединения сурьмы(III) с N,N'-дифенилгуанидином обладают повышенной по сравнению с комплексом европия(III) фотостабильностью. Действительно, было проведено исследование фотохимического поведения С в ПЭВД как в лабораторных, так и в естественных условиях. При УФ-облучении в лабораторных условиях после 15 ч облучения люминесценция европия (III) практически исчезла, а в естественных условиях после 70 сут облучения интенсивность люминесценции составила лишь 3% от начальной величины (рис. 2).

При УФ-облучении в лабораторных условиях интенсивность люминесценции А + С после 30 ч облучения составила 70% и далее не изменялась, в случае $(HDphg)_3SbBr_6$ + $Eu(NO_3)_3(Phen)_2$ после 30 ч облучения интенсивность люминесценции составила 60% и далее была постоянной (рис. 2а).

При исследовании фотохимического поведения А + С и В + С в естественных условиях солнечного облучения было обнаружено, что после 43 дней испытаний интенсивность люминесценции А + С составила 55% и далее не изменялась. В случае В + С

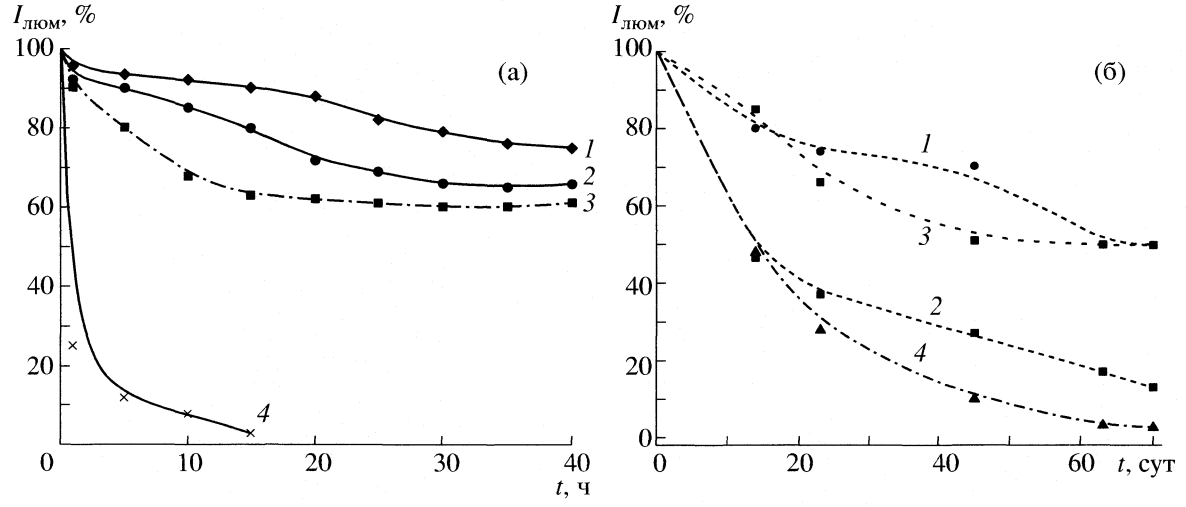


Рис. 2. Зависимости интенсивности люминесценции полимерных композиций на основе ПЭВД, активированных А (*1*), А + С (*2*), В + С (*3*), С (*4*) от времени УФ-облучения: а – при 300 K (нефильтрованный свет лампы ДРШ-250, расстояние до образца 20 см), б – в естественных условиях (июнь – август 2004 г., Владивосток).

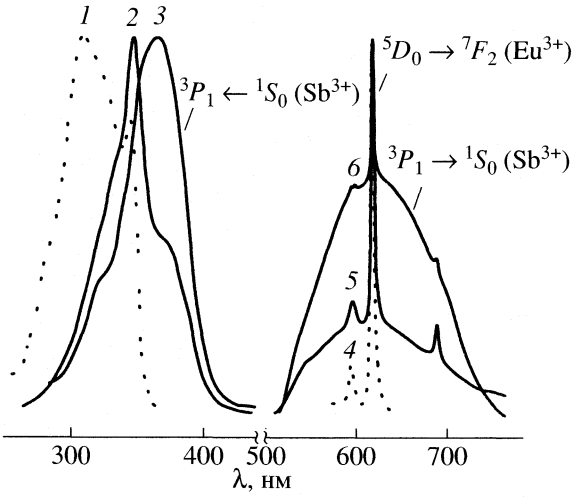


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции С (*1*, $\lambda_{люм}$ = 615 нм), В + С (*2*, $\lambda_{люм}$ = 615 нм), В + С (*3*, $\lambda_{люм}$ = 620 нм) в полимерной матрице на основе ПЭВД при 300 K, спектры люминесценции С (*4*, $\lambda_{возб}$ = 365 нм), В + С (*5*, $\lambda_{возб}$ = 350 нм), В + С (*6*, $\lambda_{возб}$ = 380 нм) в полимерной матрице на основе ПЭВД при 300 K.

после 70 сут интенсивность люминесценции составила 13% от начальной величины (рис. 2б).

Установлено, что начальная интенсивность люминесценции композиции В + С выше, чем А + С, однако после УФ-облучения конечная интенсивность люминесценции В + С ниже, чем композиции А + С.

При сопоставлении спектров люминесценции А, В и С становится очевидным, что в случае полимерной композиции на основе ПЭВД, активированного В + С, происходит эффективное перекрывание максимумов полос, соответствующих $^3P_1 \longrightarrow {}^1S_0$-переходу сурьмы(III) и $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$-переходу европия(III), что объясняет то, что интенсивность люминесценции композиции В + С в ПЭВД выше, чем композиции А + С в ПЭВД (перекрывание максимумов полос люминесценции сурьмы(III) и европия(III) меньше (рис. 1).

Проведен сравнительный анализ спектров возбуждения соединений: С, А + С и В + С в ПЭВД при 300 K. Спектр возбуждения С в ПЭВД (рис. 1) представляет собой дублет, состоящий из широкой интенсивной коротковолновой и менее интенсивной длинноволновой компоненты с максимумами 290 и 340 нм соответственно. Данный спектр возбуждения свидетельствует об эффективном переносе энергии с уровней Phen на уровни европия(III). Спектры возбуждения композиций А + С и В + С сняты как при максимумах полос люминесценции иона сурьмы(III) ($\lambda_{люм}$ = 585 нм и 620 нм соответственно), так и при максимуме люминесценции иона европия(III) ($\lambda_{люм}$ = 615 нм).

В спектрах возбуждения люминесценции полимерных композиций, содержащих одновременно соединения европия(III) и сурьмы(III), наблюдаются значительные изменения по сравнению с композицией на основе ПЭВД, активированной только С (рис. 1, 3). Анализ спектров возбуждения убедительно свидетельствует об эффективном переносе энергии возбуждения с молекул соединения сурьмы(III) на резонансные уровни комплекса европия(III), т.е. об эффективной сенсибилизации люминесценции европия(III). На это указывает заметное увеличение интенсивности длинноволновой компоненты, отнесенной к электронным переходам Phen в комплексе европия(III).

Спектры возбуждения люминесценции А + С при 300 K, снятые при $\lambda_{люм}$ = 585 и 615 нм идентичны и соответствуют $^3P_1 \longleftarrow {}^1S_0$-переходу иона сурьмы(III) (рис. 1). При этом максимум полосы данного перехода совпадает с длинноволновой компонентой (λ = 340 нм) спектра возбуждения комплекса С. В случае В + С спектры возбуждения были сняты при $\lambda_{люм}$ = 620 и 615 нм, при этом в спектрах заметны более существенные изменения. Так, спектр возбуждения В + С при $\lambda_{люм}$ = 615 нм (максимум люминесценции европия(III)) представляет собой дублет, состоящий из интенсивной коротковолновой компоненты с максимумом 340 нм, обусловленной электронными переходами молекулы фенантролина в соединении европия(III), и длинноволнового плеча с максимумом 380 нм, соответствующего $^3P_1 \longrightarrow {}^1S_0$-переходу иона сурьмы(III) (А-полоса). Это свидетельствует об эффективной энергетической «накачке» иона европия(III) молекулами соединения сурьмы(III).

При возбуждении люминесценции В + С при $\lambda_{люм}$ = 620 нм (максимум люминесценции сурьмы(III)) происходят дальнейшие изменения в спектре возбуждения, а именно происходит перераспределение интенсивностей компонент спектра (рис. 3). В этом случае спектр состоит из интенсивной длинноволновой компоненты с максимумом 380 нм, обусловленной $^3P_1 \longleftarrow {}^1S_0$-переходом иона сурьмы(III), и коротковолновой компоненты в области 300–350 нм, соответствующей переходам фенантролина в комплексе европия(III) (рис. 3).

Аналогичная картина наблюдается и в случае полимерной композиции на основе ПЭВД, активированной А + С. При этом наблюдается практически полное совпадение полос возбуждения, относимых к электронным переходам Phen (длинноволновая компонента) и $^3P_1 \longleftarrow {}^1S_0$-переходу иона сурьмы(III) (рис. 1, *2*, *3*).

Таким образом, проведенное сравнительное исследование полимерных композиций на основе комплекса европия(III) $Eu(NO_3)_3(Phen)_2$, соединения сурьмы(III) $(HDphg)_3SbCl_6$, а также полимер-

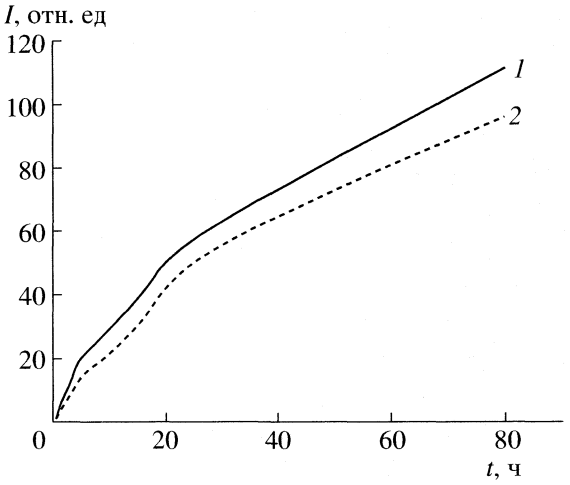


Рис. 4. Зависимости интенсивности ИК-полос поглощения от времени УФ-облучения при фотоокислении пленки ПЭВД с образованием карбонильных групп: *1* – без наполнителя ($\nu_{C=O}$ = 1720 см$^{-1}$); *2* – с добавкой А + С ($\nu_{C=O}$ = 1720 см$^{-1}$).

ных композиций при совместном использовании комплексов европия(III) и сурьмы(III): А + С, В + С выявило высокую интенсивность люминесценции и фотостабильность последних. Обнаружен эффективный перенос энергии электронного возбуждения с уровней сурьмы (III) на резонансные уровни европия(III). Исследуемые полимерные композиции могут быть предложены в качестве светотрансформирующих материалов.

Обнаружено фотостабилизирующее действие комплексов европия (III) и сурьмы (III). На рис. 4 представлена зависимость интенсивности ИК-полос поглощения карбонильной группы ($\nu_{C=O}$ = = 1720 см$^{-1}$) от времени УФ-облучения пленки ПЭВД и композиции с комплексами европия (III) и сурьмы (III). Как видно из рис. 4 по мере увеличения продолжительности фотоокисления полимера возрастает интенсивность ИК-полосы поглощения $\nu_{C=O}$ как для ПЭВД, так и для композиции ПЭВД + А + С. При этом интенсивность поглощения ИК-полос $\nu_{C=O}$ композиции с комплексами после 80 ч облучения меньше на 16%, что свидетельствует о замедлении процесса образования карбонильных групп C=O и, соответственно, эффективной стабилизации ПЭВД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантов Президента РФ № МК-1256.2005.3 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карасев В.Е.* // Вестн. ДВО РАН. 1995. № 2. С. 66.
2. *Остахов С.С., Кузнецов С.И., Муринов Ю.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37Б. № 3. С. 523.
3. *Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Лифар Л.И., Черникова А.В.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 6. С. 1038.
4. *Батырева В.А., Герман А.И., Серебренников В.В., Якунина Г.М.* Синтезы соединений редкоземельных элементов. Ч. 2. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986. С. 139.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 364–371

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 537.635:537.622.6:537.622.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПАРАМАГНИТНОГО ИНДИКАТОРА

© 2007 г. А. Л. Коварский*, О. Н. Сорокина*, В. Н. Горшенев*, А. П. Тихонов**

* *Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва*

** *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

E-mail: kovar@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 27.02.2006 г.

Метод парамагнитного индикатора применен для исследования локальных магнитных полей в водной суспензии магнетита. В качестве индикатора использован стабильный нитроксильный радикал – 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидин-1-оксил. Показано, что линии в спектре ЭПР индикатора уширены за счет диполь-дипольного взаимодействия с частицами магнетита. Установлено, что спиновый обмен между частицами индикатора и магнетита отсутствует. Кроме того, обнаружено уменьшение g-фактора с ростом концентрации ферричастиц в суспензии. Значительно более низкие средние значения локальных магнитных полей, рассчитанных на основании изменений в спектрах ЭПР индикатора, по сравнению с полученными по данным магнитных измерений объяснены образованием линейных агрегатов наночастиц магнетита в магнитном поле.

Стабильные нитроксильные радикалы приобрели широкую известность, главным образом, благодаря их применению в качестве спиновых зондов и меток, являющихся датчиками информации о молекулярной подвижности и микрореологии конденсированных сред [1–9]. Существует и другое, не менее важное направление исследований, связанных с получением информации о механизмах спин-спиновых взаимодействий стабильных радикалов между собой и с другими частицами, обладающими магнитным моментом – ядрами, парамагнитными ионами [10–17]. Изучение этих взаимодействий необходимо для более глубокого понимания процессов релаксации и развития теории элементарных актов химических реакций. Хорошо известны работы по ядерному магнитному резонансу с применением парамагнитных ионов для изучения механизма ферментативных реакций в биологических системах [18, 19].

Для исследования магнитных жидкостей – ферроколлоидов [20–28] в работе используются стабильные нитроксильные радикалы в качестве парамагнитного индикатора. Цель работы – определение по спектрам ЭПР индикатора локальных магнитных полей, действующих на низкомолекулярную частицу в магнитных коллоидах, характера спин-спиновых взаимодействий в такой среде и ее структурно-динамических особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали магнитную жидкость (МЖ), состоящую из коллоидного магнетита в фосфат-цитратном буфере с pH 4. Исходная концентрация наночастиц 50 мг в 1 мл растворителя. Наночастицы магнетита получали при взаимодействии растворов солей двух- и трехвалентного железа в воде по следующей схеме:

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \longrightarrow Fe_3O_4\downarrow + 4H_2O.$$

Полученные таким образом частицы магнетита, стабилизировали олеатом натрия и лаурилсульфатом натрия.

Размеры частиц определяли с помощью фотонной корреляционной спектрометрии (PhotoCor Complex). Показания снимали на одноплатном коррелляторе реального времени PhotoCor-P (PhotoCor-SP). Измерения проводили на длине волны $\lambda = 632.8$ нм в течение 10 мин 15 с при 293 K. Для проведения исследований исходную суспензию разбавляли буферным раствором в 1000 раз. Вязкость раствора составляла 1.005 сП, коэффициент преломления жидкости 1.33, коэффициент диффузии наночастиц 2.5×10^{-7} см^2/с. Было получено распределение Гаусса по объемному содержанию частиц разного размера. Анализ распределения показал, что максимум распределения соответствует ~17 нм, а полуширина распределения на половине высоты (стандартное отклонение) составляет ~12 нм с учетом защитного слоя стабилизатора, толщина которого в воде ~4–5 нм [20]. Намагниченность насыщения магнетита $M_s = 40$ кА/м [21].

В качестве парамагнитного индикатора использовали водорастворимый стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидин-1-оксил (ТЕМПОЛ). Гибели радикалов в исследуемой системе не наблюдали в

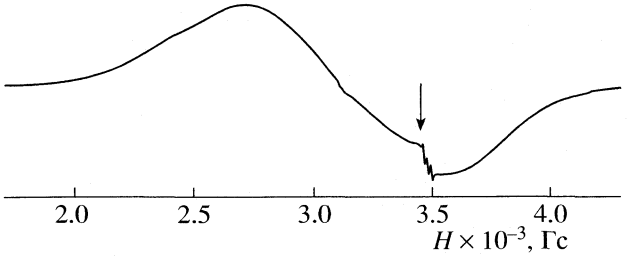


Рис. 1. Спектр водной суспензии магнетита со стабильным радикалом (5×10^{18} см$^{-3}$) при 298 K. Стрелкой отмечены линии нитроксильного радикала.

течение всего периода проведения эксперимента. Спектры ЭМР регистрировали на спектрометре "Bruker" (модель EMX-8/2.7) в X-диапазоне. Суспензии помещали в резонатор спектрометра в плоских кварцевых кюветах. Температуру в диапазоне 278–368 K поддерживали с точностью ±0.5 K. Мощность СВЧ составляла 1 мВт, а амплитуда модуляции не превышала 0.5 Гс.

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭПР

Спектр ЭМР суспензии магнетита в воде с добавлением стабильного радикала в концентрации 5×10^{18} спин/см^3 представляет собой широкую линию от ферримагнитных наночастиц, на фоне которой проявляется узкий триплет, характерный для стабильных нитроксильных радикалов (рис. 1).

Структура и спектры ЭПР нитроксилов детально изучены [1–9]. Три линии в диамагнитно разбавленных растворах нитроксильных радикалов обусловлены изотропным сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с тремя ориентациями спина ядра азота ($I_N = 1$) в магнитном поле. Константа изотропного СТВ ($a_{изо}$) зависит от структуры радикала и свойств среды и определяется по расстоянию между соседними компонентами спектра. Для использованных в настоящей работе водных растворов радикала ТЕМПОЛ значение $a_{изо} = 17.0$ Гс. В невязких средах, таких как вода, быстрое вращение радикала с временами корреляции $\tau_c \leq 10^{-10}$ с приводит к усреднению анизотропных вкладов в ширину линии (анизотропного сверхтонкого и спин-орбитального взаимодействий), и все три компоненты в спектре имеют примерно одинаковую ширину и интенсивность (рис. 2а).

Выражение для ширины линии нитроксилов в растворе имеет вид:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_{обм} + \Delta H_{дип}. \quad (1)$$

Здесь ΔH_0 – сумма вкладов, не зависящих от концентрации радикалов (негомогенное уширение, не усредненная молекулярным вращением анизотропия внутримолекулярных взаимодействий, уширение кислородом); $\Delta H_{обм}$ – вклад в ширину линии, вызванный межрадикальным спиновым обменом; $\Delta H_{дип}$ – вклад за счет диполь-дипольного взаимодействия между частицами.

Из уравнения (1) следует, что концентрационное уширение линий $(\Delta H - \Delta H_0)/c \equiv A$ складывается из двух членов, учитывающих вклады в ширину линии за счет спинового обмена и диполь-дипольных взаимодействий:

$$A = A_{обм} + A_{дип}. \quad (2)$$

Разделение $A_{обм}$ и $A_{дип}$ – несложная задача. Во-первых, с увеличением температуры и понижением вязкости растворителя $A_{обм}$ растет, а $A_{дип}$ уменьшается и наоборот. Во-вторых, диполь-дипольное взаимодействие приводит к уширению линий, не сопровождающемуся изменением их положения в магнитном поле, тогда как обменное взаимодействие приводит не только к уширению, но и стягиванию линий к центру спектра и при больших частотах парных встреч радикалов все линии сливаются в одну. Таким образом, расстояние между

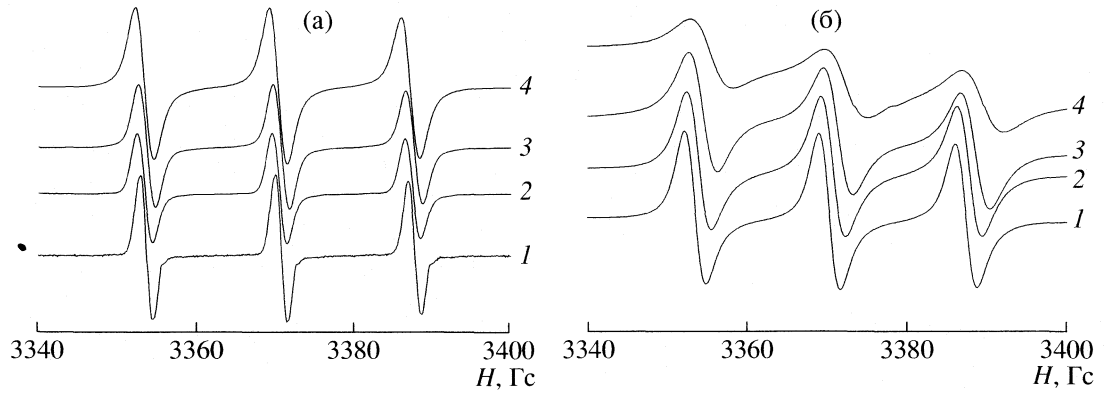


Рис. 2. Спектры ЭПР радикала ТЕМПОЛ в зависимости от концентрации радикала в воде (а: *1* – 1.25×10^{17}, *2* – $2.5 \times \times 10^{18}$, *3* – 5×10^{18}, *4* – 1×10^{19} см$^{-3}$) и концентрации частиц магнетита в водной суспензии при постоянной концентрации (5×10^{18} см$^{-3}$) радикала (б: *1* – 3.33×10^{15}, *2* – 6.68×10^{15}, *3* – 1.34×10^{16}, *4* – 2.67×10^{16} см$^{-3}$), $T = 298$ K.

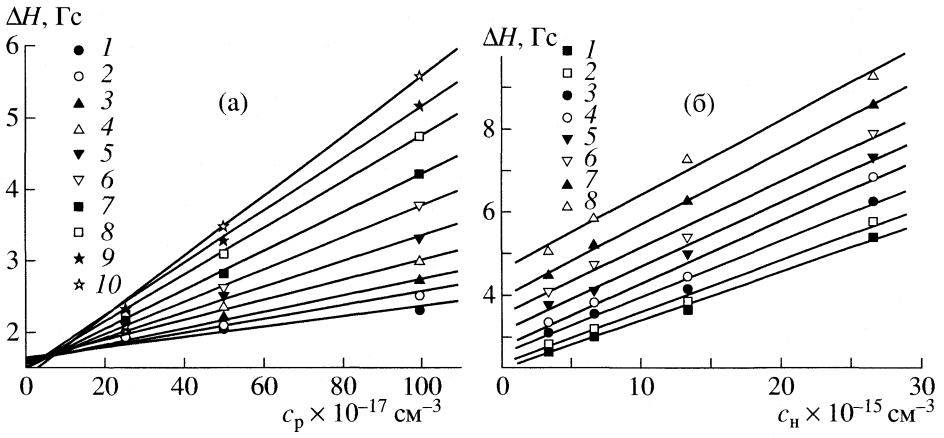


Рис. 3. Зависимости ширины линии радикала от его концентрации в воде (а) и от концентрации частиц магнетита в водной суспензии (б) при различных температурах: *1* – 278, *2* – 288, *3* – 298, *4* – 308, *5* – 318, *6* – 328, *7* – 338, *8* – 348, *9* – 358, *10* – 368 K.

линиями (a) служит важным критерием, позволяющим идентифицировать механизм концентрационного уширения линий парамагнитных частиц.

Анализ ширин линий нитроксильного радикала ТЕМПОЛ в водно-глицериновых растворах, выполненный в работе [10], показал, что обменные взаимодействия преобладают при вязкости системы $\eta \le 1$ сП; при значениях $\eta \ge 50$ сП основной вклад в ширину дают диполь-дипольные взаимодействия. В промежуточном диапазоне вязкостей играют роль оба вклада. Установлено также, что при $\eta \ge 50$ сП величина $A_{дип}$ остается постоянной в широком интервале температур и вязкостей и равна 3.7×10^{-20} Гс см^3. Согласно данным [11], зависимости концентрационного уширения от молекулярной подвижности (коэффициента диффузии) нитроксилов универсальны для широкого круга гомогенных диамагнитных матриц. Как будет показано ниже, эти закономерности не выполняются для магнитной жидкости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 приведены зависимости ширины линии в спектре ЭПР радикала ТЕМПОЛ от его концентрации в водном растворе и от концентрации наночастиц магнетита в водной среде при постоянной концентрации радикала (5×10^{18} см$^{-3}$). Угол наклона этих зависимостей позволяет рассчитать коэффициенты уширения A. Значения коэффициентов уширения (A, Гс см^3) линии радикала в воде и магнитной жидкости (МЖ) при постоянной концентрации радикала 5×10^{18} спин/см^3 приведены ниже:

T, K	278	298	318	338	348	368
$A \times 10^{20}$ (вода)	6.72	11.1	17.1	26.4	31.9	40.6
$A \times 10^{17}$ (МЖ)	11.2	13.0	14.7	15.5	16.0	–

Вязкостно-температурные зависимости A показаны на рис. 4. Как следует из приведенных данных, коэффициенты уширения для радикала в воде и в магнитной жидкости различаются более чем на три порядка. Указанные различия естественно связать с сильными диполь-дипольными взаимодействиями радикалов с частицами магнетита. Подтверждением этого являются постоянные, не зависящие от концентрации магнитных частиц расстояния между соседними линиями a (табл. 1 и 2).

В водном растворе увеличение концентрации радикала приводит к уширению линий и уменьшению a, что обусловлено спин-обменными взаимодействиями между радикалами. Согласно [12, 13], расстояние между линиями в случае, если основным механизмом уширения линий является спиновый обмен, подчиняется уравнению:

$$a = (a_0^2 - 8k_{обм}^2 c^2)^{1/2}, \qquad (3)$$

где a_0^2 – расстояние между линиями в разбавленных растворах, $k_{обм}$ – константа скорости спинового обмена, c – концентрация парамагнитных

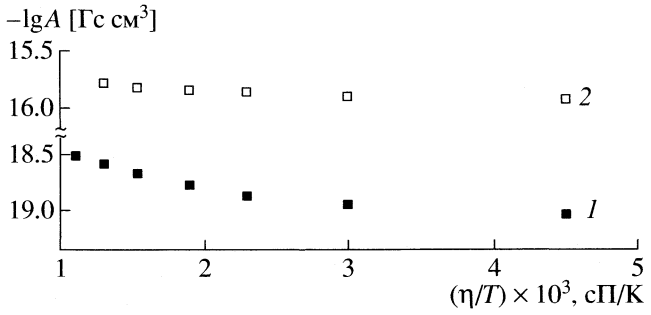


Рис. 4. Зависимости коэффициента уширения линии радикала от η/T в воде (*1*) и в магнитной жидкости (*2*).

Таблица 1. Величина g-фактора и константа a радикала в зависимости от концентрации радикала в воде ($c_р$, см$^{-3}$) и температуры

$c_р \times 10^{-17}$	$g \pm 0.00006$			$a \pm 0.05$, Гс		
	278 K	298 K	338 K	278 K	298 K	338 K
100	2.00572	2.00571	2.00574	16.90	16.72	16.15
50	2.00571	2.00573	2.00571	16.92	16.90	16.70
25	2.00571	2.00570	2.00569	17.04	16.94	16.82
1.25	2.00574	2.00571	2.00572	17.06	17.00	16.92

Таблица 2. Значения g-фактора и константы a радикала в зависимости от концентрации наночастиц ($c_н$, см$^{-3}$) и температуры при постоянной концентрации радикала

$c_н \times 10^{-15}$	$g \pm 0.00006$			$a \pm 0.05$, Гс		
	278 K	298 K	338 K	278 K	298 K	338 K
26.7	2.00439	2.00433	2.00400	16.90	16.83	16.27
13.4	2.00512	2.00510	2.00515	16.89	16.74	16.49
6.7	2.00535	2.00533	2.00525	16.91	16.75	16.25
3.3	2.00551	2.00550	2.00545	16.90	16.73	16.28
0	2.00571	2.00573	2.00582	16.96	16.82	16.61

частиц. Константа скорости спинового обмена связана с коэффициентом уширения A соотношением [12]:

$$A_{обм} = 2k_{обм}/\gamma\sqrt{3}. \quad (4)$$

Используя уравнение Смолуховского, по величине $k_{обм}$ можно рассчитать коэффициент диффузии частиц D:

$$k_{обм} = pk_0 = p \times 16\pi rD, \quad (5)$$

где k_0 – константа скорости парных встреч частиц, p – вероятность обмена при столкновении парамагнитных частиц; для нитроксилов она близка к единице [11].

Как следует из данных табл. 1, величина a уменьшается с ростом концентрации радикала только в воде, в магнитной жидкости она не зависит от концентрации магнитных частиц (табл. 2), что однозначно указывает на диполь-дипольный механизм уширения линий. Ясно, что механизмы уширения линий парамагнитных частиц в водном растворе и в магнитной жидкости различны. Отсутствие концентрационных изменений величины a позволяет сделать еще один важный вывод – спинового обмена между неспаренным электроном радикала и частицами магнетита не происходит. Еще одно подтверждение отсутствия спинового обмена между частицами магнетита и парамагнитным индикатором следует из анализа значений g-фактора. Действительно, поскольку значение g-фактора наночастиц, определенное по центру спектра (2.25051) существенно выше, чем величина g парамагнитного индикатора (табл. 2), то спиновый обмен между наночастицами и индикатором должен приводить к увеличению g-фактора индикатора. Однако экспериментальные данные показывают, что g-фактор радикала в присутствии наночастиц уменьшается.

Отметим еще одну особенность, характерную для магнитной жидкости: сильное уширение линий парамагнитного индикатора проявляется при сравнительно малых концентрациях наночастиц (10^{15}–10^{16} см$^{-3}$). Это связано не только с большим дипольным моментом, но и с большими, надмолекулярными размерами магнитных частиц. В соответствии с уравнением Смолуховского, константа скорости встреч двух различающихся размерами частиц равна:

$$k_0 = 4\pi(r_1 + r_2)(D_1 + D_2). \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что при одной и той же концентрации число столкновений частиц в единицу времени растет с увеличением их размера. Это условие придется учитывать в релаксационных уравнениях, описывающих ширину линии.

Еще одно принципиальное отличие спектров ЭПР стабильного радикала в магнитной жидкости – уменьшение g-фактора с ростом концентрации наночастиц (табл. 2). Это не наблюдается в растворах парамагнетиков в диамагнитных сре-

дах и является следствием существования локальных магнитных полей в суспензиях магнитных частиц. Условие резонанса в этом случае принимает следующий вид:

$$\hbar\nu = g\beta(H_0 + H_{лок}), \quad (7)$$

где ν – частота СВЧ поля, β – магнетон Бора, H_0 – напряженность постоянного магнитного поля. Используя уравнение (7), можно определить среднюю величину $H_{лок}$ в магнитной жидкости по изменению g-фактора и оценить эффективный магнитный момент наночастиц.

Проведем расчет магнитных характеристик для водных суспензий магнетита, сделав два допущения: 1) как радикалы, так и наночастицы распределены в дисперсионной среде статистически; 2) обмен радикалов местами осуществляется с большой частотой благодаря низкой вязкости среды и высокому коэффициенту диффузии. Справедливость первого из допущений проверяется, как мы увидим, результатами расчетов, второе – требует предварительного обоснования. Вначале следует оценить величину коэффициентов диффузии радикала и наночастиц $D_р$ и $D_н$. Согласно уравнению гидродинамической модели:

$$D = kT/6\pi r\eta. \quad (8)$$

Вязкость η магнитной жидкости при 298 K составляет 1.05 сП и мало отличается от вязкости воды. Принимая средний радиус наночастиц равным 8.5 нм (с учетом бислоя ПАВ), получаем $D_н = 2.6 \times 10^{-7}$ см^2/с.

Коэффициент диффузии радикала можно рассчитать двумя способами: по уравнению (8), и по константе скорости спинового обмена. Используя уравнение (8) следует учесть, что эффективный гидродинамический радиус частиц молекулярного размера может сильно отличаться от его геометрического радиуса (для радикала 0.35 нм). В работе [11] было показано, что $r_{эф}$ для диффузии нитроксилов в полярных жидкостях составляет ~0.1 нм. Используя это значение $r_{эф}$, получаем $D_р = 2.4 \times 10^{-5}$ см^2/с.

Для расчета $D_р$ по константе спинового обмена используем комбинацию уравнений (4) и (5). Расчет дает $D_р = 1.24 \times 10^{-5}$ см^2/с. Результаты показывают, что коэффициенты диффузии радикалов на два порядка меньше, чем для наночастиц, т.е. динамика рассматриваемых частиц в суспензии определяется молекулярной подвижностью индикатора. Расстояние между частицами магнетита в суспензии составляет от 26 нм при $c = 2.7 \times 10^{16}$ см$^{-3}$ до 60 нм при $c = 0.33 \times 10^{16}$ см$^{-3}$ без учета слоев ПАВ и 16.5 – 50 нм с учетом ПАВ при тех же концентрациях магнетита. Хотя различия в расстояниях между частицами с учетом ПАВ и без него невелики, следует разобраться в том, проникают ли радикалы в бислой ПАВ и не локализуются ли они вблизи поверхности наночастиц. Основываясь на опыте применения радикалов в качестве зондов для исследования мицеллярных систем [7], можно уверенно считать, что слои ПАВ не служат препятствием для радикалов. Более того, можно утверждать, что радикалы не входят в поверхностную фазу ПАВ, так как при такой локализации радикал находился бы в области с более высоким значением микровязкости, и данные по временам корреляции вращательного движения радикалов сильно отличались в воде и МЖ. Однако соотношение интенсивности крайних компонент спектра ЭПР радикалов, по которому определяется время вращательной корреляции, остается таким же, как и в чистой воде. Это означает, что основная часть радикалов распределена по дисперсионной среде статистически. Кроме того, при локализации радикалов вблизи поверхности обладающих большим магнитным моментом наночастиц уширение линий должно было бы превышать расстояние между ними, и спектр таких частиц вообще вряд ли удалось бы наблюдать. Это подтверждают расчеты (см. ниже).

Итак, исходя из приведенных выше расстояний между наночастицами (l), можно оценить время τ, за которое радикал проходит половину этого расстояния ($l/2$) с изменением локального магнитного поля вокруг наночастицы от максимального значения до минимального. В соответствии с уравнением Эйнштейна,

$$\tau = \left(\frac{l}{2}\right)^2 \frac{1}{6D} = \frac{l^3}{24D}. \quad (9)$$

Расчет показывает, что это время лежит в интервале от 4×10^{-9} до 21×10^{-8} с. Максимальная величина диполь-дипольного уширения линий нитроксилов в частотных единицах $\Delta\omega$ не превышает 1.5×10^7 с$^{-1}$. Таким образом, соблюдается условие $\tau\Delta\omega < 1$, из которого следует, что трансляционное движение радикала в невязкой среде быстро усредняет градиент магнитных полей.

Теперь попытаемся рассчитать среднее локальное магнитное поле в магнитной жидкости, а также эффективный магнитный момент наночастиц. Это можно сделать двумя путями: по изменению g-фактора и по дипольному уширению линий в спектре радикала. Для расчета $\langle H_{лок}\rangle$ по g-фактору использовали уравнение (7). Эффективный момент наночастиц $\mu_{эф}$ можно определить исходя из величин $\langle H_{лок}\rangle$ по формуле:

$$\mu_{эф} = \langle H_{лок}\rangle h^3, \quad (10)$$

где $h = l/4$ при условии равновероятного распределения частиц по объему. Полученные значения $\langle H_{лок}\rangle$ и $\mu_{эф}$ приведены в табл. 3.

Расчет локальных полей по уширению линий проводили по уравнению, полученному для вре-

мени релаксации протонов воды в присутствии парамагнитных ионов [13]:

$$\Delta H = 16\pi^2 g^2 \beta^2 \mu_{эф}^2 c\eta / 15\hbar^2 kT. \quad (11)$$

Уравнение (11) учитывает диполь-дипольное взаимодействие, модулируемое трансляционной диффузией частиц. Оно вполне пригодно для нашего случая при двух условиях: под $g\beta$ и $\mu_{эф}$ мы будем понимать эффективные магнитные моменты радикала и наночастиц соответственно; кроме того, нельзя использовать концентрацию c, стоящую в числителе. Как мы уже упоминали выше, при огромном различии размеров магнитных частиц и парамагнитного индикатора нам следует учитывать не концентрацию, а расстояние между ними, т.е. ввести множитель l^{-3}, где l – расстояние между поверхностями двух соседних наночастиц. Уравнение (11) принимает вид:

$$\mu_{эф} = (\Delta H \times 15\hbar^2 l^3 kT / 16\pi^2 g^2 \beta^2 \eta)^{1/2}. \quad (12)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Как следует из данных табл. 3 ни величины локальных магнитных полей, ни эффективные магнитные моменты не соответствуют полученным с помощью магнитных измерений. Так, намагниченность насыщения магнетита составляет 40 кА/м (500 Гс), а средний магнитный момент ~7×10^{-21} Ам^2 (~1×10^{-16} Гс см^3) для частиц с радиусом 3.5 нм [21]. Следовательно, магнитные характеристики суспензий магнетита, полученные с помощью парамагнитого индикатора, во много раз меньше реальных значений. Этот результат позволяет сделать единственный вывод – модель статистического распределения наночастиц в суспензии непригодна.

Действительно, известно, что в магнитных полях происходит не только ориентация магнитных моментов, феррочастиц, но и их агрегация за счет диполь-дипольных взаимодействий с образованием длинных цепей [22, 23]. При этом расстояние между магнитными элементами увеличивается, и вместе с этим увеличиваются градиенты внутренних магнитных полей в суспензии. Наиболее высокими значениями напряженности магнитных полей характеризуются области, расположенные вблизи концов цепи. С увеличением длины цепи неоднородность магнитных полей возрастает, и большее количество частиц индикатора оказывается в более слабых полях. Таким образом, наблюдаемые низкие значения локальных полей легко объясняются линейной (или фрактальной) агрегацией наночастиц.

На длину цепи влияют как концентрация частиц в суспензии, так и температура. С возрастанием тепловой энергии вероятность образования длинных цепей уменьшается, что приводит к

Таблица 3. Значения средних локальных магнитных полей (Гс) и эффективных магнитных моментов (А м^2), определенных по величине g-фактора и диполь-дипольному уширению линий ЭПР радикала при $c_р = 5 \times 10^{18}$ см$^{-3}$

T, K	$\Delta H_{дип} \pm 0.5$	$\langle H_{лок} \rangle \pm 0.1$	$\mu_{эф} \times 10^{23}$	$\mu'_{эф} \times 10^{23}$
$c_н = 26.7 \times 10^{15}$ см$^{-3}$				
278	3.3	2.22	5.7	8.8
298	4.0	2.35	5.4	13.0
338	5.7	3.00	7.1	24.0
$c_н = 13.4 \times 10^{15}$ см$^{-3}$				
278	1.6	1.00	5.3	9.3
298	2.0	1.06	5.7	14.0
338	3.4	1.21	6.1	28.0
$c_н = 6.7 \times 10^{15}$ см$^{-3}$				
278	1.0	0.61	7.4	11.0
298	1.4	0.67	8.2	18.0
338	2.4	0.96	12.0	36.0
$c_н = 3.3 \times 10^{15}$ см$^{-3}$				
278	0.7	0.34	9.0	13.0
298	1.0	0.39	10.0	22.0
338	1.7	0.62	17.0	44.0

Примечание. Величины $\langle H_{лок} \rangle$ и $\mu_{эф}$ рассчитаны по величине g-фактора; значение $\mu'_{эф}$ – по уравнению (12).

уменьшению неоднородности внутренних полей. Именно поэтому наблюдается возрастание величины эффективного магнитного момента с ростом температуры (табл. 3). Этим же эффектом объясняется небольшой рост диполь-дипольного уширения линии с повышением температуры (рис. 2б и 3).

Данными по длине линейных агрегатов магнетита в суспензии мы не располагаем, однако, ее можно приближенно оценить, принимая во внимание увеличение расстояния между агрегатами с ростом их линейного размера и пренебрегая изменением профиля магнитных полей при агрегировании. Грубую оценку длины цепи можно провести в предположении о том, что при выстраивании частиц вдоль внешнего магнитного поля происходит сложение магнитных моментов вдоль оси цепи. При этом градиент внутренних магнитных полей будет изменяться лишь на полюсах агрегата, а в поперечном направлении напряженность магнитного поля соответствует напряженности поля индивидуальной наночастицы. В этом случае, подставляя в уравнение (10) реальную величину магнитного момента частиц магнетита (7×10^{21} А м^2), можно рассчитать величину поля

на расстоянии h и, сравнивая полученное значение со значением $\langle H_{лок} \rangle$, оценить длину цепи. Расчет на основании этой модели показывает, что линейные агрегаты включают от 40 до 140 наночастиц.

Следует отметить, что намагниченность насыщения макрообъема суспензии практически не зависит от агрегирования магнитных частиц. Различия наблюдали лишь в кинетике намагничивания [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что по спектрам ЭПР парамагнитных частиц можно получать ценную информацию о локальных магнитных полях и структурных особенностях магнитных жидкостей. Основной механизм уширения линий ЭПР парамагнитного индикатора в магнитной жидкости – диполь-дипольные взаимодействия; спиновый обмен между частицами магнетита и парамагнитным индикатором отсутствует. По-видимому, коллективные взаимодействия в доменах наночастиц препятствуют спиновому обмену с неспаренным электроном парамагнитного индикатора (происходящему между свободными радикалами и парамагнитными ионами в растворах). Другая особенность, проявляющаяся в спектрах ЭПР парамагнитного индикатора в суспензии магнитных частиц, – сдвиг линий в сторону высоких полей (уменьшение g-фактора). Величина этого сдвига, а также уширение линий позволяют рассчитать средние значения локальных магнитных полей. Они оказываются значительно меньше полученных на основании данных магнитных измерений. Эти расхождения объясняются агрегацией наночастиц в магнитном поле с образованием линейных или фрактальных структур. При этом намагниченность насыщения макрообъема системы сохраняется, однако, расстояния между магнитными элементами увеличиваются, что приводит к росту градиента магнитных полей в суспензии и уменьшению средних значений локальных полей, действующих на статистически распределенные по объему низкомолекулярные частицы. Проведенные на основании полученных в работе значений $\langle H_{лок} \rangle$ оценки показали, что число наночастиц, объединенных в линейные агрегаты, в зависимости от концентрации и температуры лежит в интервале от 40 до 140.

Определение локальных магнитных полей, действующих на низкомолекулярные частицы, в том числе на свободные радикалы и ионы металлов переменной валентности, является, на наш взгляд, главным достоинством метода парамагнитных индикаторов. Для многих реакций с участием этих частиц характерна полевая зависимость их скоростей. Градиенты внутренних магнитных полей могут искажать симметрию поля лигандов, изменяя времена релаксации и характер взаимодействий в парамагнитных комплексах. Подходы к получению информации о влиянии магнитной дисперсной среды на эти параметры и продемонстрированы в настоящей работе.

Авторы выражают благодарность А.Л. Бучаченко за интерес к работе и полезные замечания и В.И. Филиппову – за предоставление суспензий магнетита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32753).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Freed J.H., Fraenkel G.K.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 326.
2. *Бучаченко А.Л.* Стабильные радикалы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.
3. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М.: Химия, 1973. 408 с.
4. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1974. 210 с.
5. *Анциферова Л.И., Вассерман А.М., Лившиц В.А. и др.* Атлас спектров ЭПР спиновых зондов и меток. М.: Наука, 1977. 167 с.
6. Spin Labeling. Theory and Application / Ed. by L.J. Berliner. N.Y.: Acad. Press, 1976. V. 1; 1986. V. 2.
7. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые зонды и метки в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 245 с.
8. *Kovarski A.L.* // Spin Probes and Labels. A Quater of a Century of Application to Polymer Studies / Ed. by R.A.Pethrick, Harwood (Switzerland), 1996. V. 13. P. 113.
9. *Freed J.H.* // Modern Pulsed and Continuous Wave Electron Spin Resonance / Ed. by L. Kevan, M.K. Bowman. N.Y. : Wiley, 1990. P.119.
10. *Анисимов О.А., Никитаев А.Т., Замараев К.И., Молин Ю.Н.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 7. № 5. С. 682.
11. *Вассерман А.М., Коварский А.Л., Ясина Л.Л., Бучаченко А.Л.* // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 1. С. 30.
12. *Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.Н.* Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения. Новосибирск: Наука, 1976. 326 с.
13. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. С. 270.
14. *Bernheim K.A., Brown T.H., Gutowsky A.S., Woessner D.E.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 950.
15. *Bloembergen N., Morgan L.O.* // Ibid. 1961. V. 34. P. 841.
16. *Лившиц В.А., Мешков Б.Б., Михайлов А.Л., Алфимов М.В.* // Изв. РАН. 2002. № 12. С. 2049.
17. *Livshits V.A., Dzikovski B.G., Marsh D.* // J. Magn. Res. 2001. V. 148. P. 221.

18. *Eisinger J., Shulman R.G., Szymanski B.M.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1721.
19. *Kowalsky A., Cohn M.* // Ann. Rev. Biochem. 1964. V. 33. P. 481.
20. *Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
21. *Минаков А.А.* Магнитные жидкости. Физическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 673.
22. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
23. *Такетоми С., Тикадзуми С.* Магнитные жидкости. М.: Мир, 1989. 272 с.
24. *Jordan P.C.* // Mol. Phys. 1979. V. 38. P. 769.
25. *Chantrell R.W., Bradbury A., Popplewell J., Charles S.W.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 2742.
26. *Браун У.Ф.* Микромагнетизм. М.: Наука, 1979. 160 с.
27. *Шлиомис М.И.* // УФН. 1974. Т. 112. С. 427.
28. *Morozov K.I., Pshenitchnikov A.F., Raikher Yu.L., Shliomis M.I.* // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 65(2–3). P. 269.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 372

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФУНКЦИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО Bi_8O_{11}

© 2007 г. Г. К. Моисеев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: moiseev@imet.mplik.ru

Поступила в редакцию 17.10.2005 г.

С использованием апробированных расчетных методов оценены ΔH°_{298}, S°_{298}, $H^\circ_{298}-H^\circ_0$, T и $\Delta H_{\text{плавления}}$, $C_p(T)$, а также температурные зависимости приведенной энергии Гиббса для Bi_8O_{11}.

По данным [1–4] в системе Bi–O идентифицированы оксиды BiO, Bi_2O_3 [3], Bi_2O_5, BiO_2 [4] и Bi_8O_{11} [1, 2]. Для первых четырех оксидов термохимические свойства и термодинамические функции известны и введены в БД АСТРА. BAS [3] и в БД АСТРА. OWN [5]. Свойства и функции этих оксидов использованы при исследованиях методами термодинамического моделирования (ТМ) их термического разложения в среде Ar и O_2 [6], их синтеза в зависимости от состава исходных систем, парциального давления O_2 и температуры [7, 8].

Анализ данных [1, 2] приводит к заключению о возможности существования в системе Bi–O оксида Bi_8O_{11} тетрагональной структуры с параметрами решетки $a = 0.385$ и $c = 1.225$ нм. Каких-либо данных о термодинамических свойствах Bi_8O_{11} нами не обнаружено, поэтому целью работы являлось их расчетная оценка, для которой использовались известные и апробированные методы, подробно описанные в [5, 9, 10].

Результаты расчетов приведены ниже и в таблице: *термохимические свойства* Bi_8O_{11}: $\Delta H^\circ_{298} = -2186.45 \pm 11.0$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 584 \pm 9$ Дж/(К моль), $H^\circ_{298} - H^\circ_0 = 81.9$ кДж/моль, $T_{\text{пл}} = 1073 \pm 50$ K, $\Delta H_{\text{пл}} = 14.65 \pm 0.37$ кДж/моль; $C_p = a + bT \times 10^{-3} - c \times 10^5 T^{-2}$, где $a = 437.44$, $b = 29.2$, $c = 15.3435$; C_p при $T > T_{\text{пл}} = 470.77$ Дж/(К моль).

Использование равновесных Bi_8O_{11} вместе с известными подобными данными для BiO, Bi_2O_3, BiO_2 и Bi_2O_5 позволит изучить поведение фаз в системе Bi–O более корректно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *JCPDS.* Powder Diffraction File (PDF-2). Sets 1–45 // JCPDS – ICDD, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. PA. 19073. USA.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. / Под ред. Н.П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. С. 668.
3. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах (БД АСТРА.BAS) М.: Металлургия, 1994. 353 с.
4. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Белоусова Н.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2138.
5. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. 230 с.
6. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Белоусова Н.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1180.
7. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Белоусова Н.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 9. С.1570.
8. *Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др.* Висмутсодержащие материалы. Строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. 526 с.
9. *Moiseev G.K.* and Sestak J. //Prog. Crystal Growth and Charact., 1995. V. 30. P. 23.
10. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2001. 135 с.

Температурная зависимость приведенной энергии Гиббса для Bi_8O_{11} (Дж/(моль К))

ΔT, K	$\Phi = \varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3 x^{-2} + \varphi_4 x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3$, где $x = T \times 10^{-4}$, K						
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7
298–1073	1666.06	437.44	–0.007672	5.49025	146	0	0
1073–6000	1752.77	470.771	0	5.77763	0	0	0

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 373–376

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

О ГЕТЕРОГЕННЫХ СТАДИЯХ В ПОДПРЕДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2007 г. Т. В. Кокочашвили, З. Г. Дзоценидзе

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

E-mail: takoshosh@hotmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2005 г.

Экспериментально установлено, что в ходе процессов окисления водорода и оксида углерода в стационарном режиме (т.е. под первым пределом самовоспламенения) и под их влиянием состояние поверхности претерпевает обратимые изменения, влияющие на кинетику газофазного процесса. Сделан вывод, что в указанных подпредельных реакциях важную роль играет взаимодействие молекулярного кислорода с адсорбированными атомами водорода.

Влияние обратимой нестационарности свойств и функций твердой поверхности на цепной процесс может иметь место не только в режиме горения [1–4], но и в стационарном режиме реакции [5, 6].

Цель настоящей работы – выяснение характера подпредельных процессов на примере реакции в смеси $2CO + O_2$ в присутствии небольших количеств молекулярного водорода. Как известно, при воспламенении этих смесей также образуются большие количества атомов водорода, погибающих на поверхности реакционного сосуда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

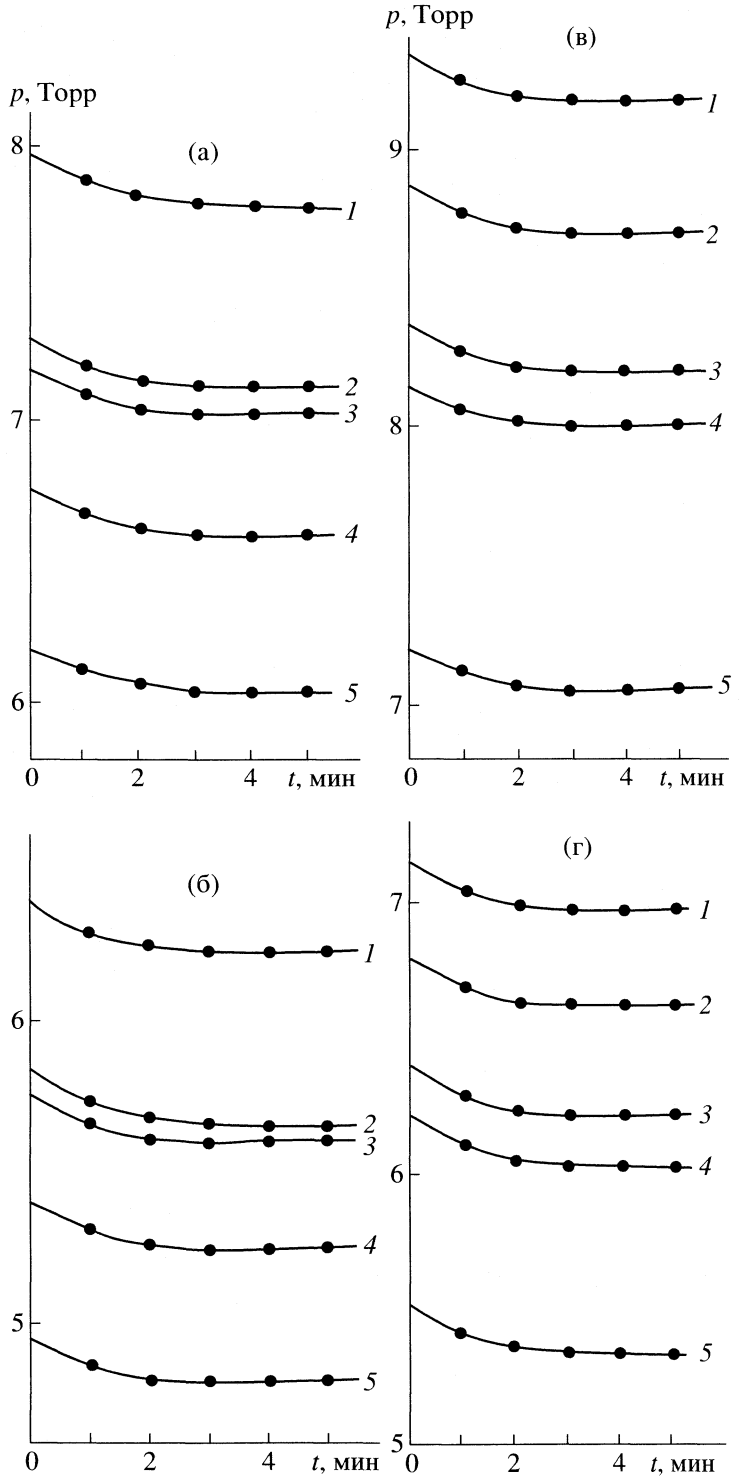
Опыты проводили на статической вакуумной установке. Реактор – цилиндрической формы кварцевый сосуд длиной 0.12 м и диаметром 0.052 м, покрытый изнутри слоем оксида магния. При различных температурах в интервале 843–923 K измеряли первые пределы воспламенения для смесей состава $2CO + O_2$, содержащих для промотирования 1.5 или 5% от общего давления смеси водорода, а также для тех же смесей, содержащих кроме 1.5 или 5% водорода соответственно 23.5 и 20% азота. Разбавление азотом позволяет проводить опыты при различных начальных давлениях смеси, но при близких начальных концентрациях исходных реагентов – водорода, оксида углерода и кислорода.

После определения первых пределов p_1 в откачанный реактор напускали одну из указанных выше смесей с начальным давлением $p_0 < p_1$. Разность $p_1 - p_0$ не более 0.1 Торр. При этом смесь не воспламеняется, но протекает медленная подпредельная реакция, за ходом которой наблюдали по падению давления смеси с помощью мембранного манометра с чувствительностью 0.05 Торр. Результаты приведены на рисунке. По начальным отрезкам кинетических кривых определяли скорости подпредельного расходования горючей смеси. Как видно из приведенных в качестве примера рисунков а, б за небольшое время после начала подпредельной реакции скорость реакции W уменьшается больше, чем на целый порядок, несмотря на то, что к этому моменту практически неизрасходованными остаются кислород и оксид углерода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что в смесях 1 и 2 конечное падение давления составляет лишь половину начального парциального давления молекулярного водорода. Это означает, что происходит самоторможение процесса. Действительно, из уравнения брутто-реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ непосредственно следует, что наблюдаемое в указанных опытах соотношение между Δp^∞ и $p^0_{H_2}$ могло иметь место, если бы окислялся только H_2 и если бы при этом пары образующейся воды полностью оставались в газовой фазе. Поскольку, однако, хорошо известно, что в рассматриваемых условиях пары H_2O быстро и в значительных количествах хемосорбируются оксидом магния, то даже в том случае, если бы реагировал только H_2, его выгорание было далеко неполным.

В действительности же окисляется не только H_2, но также и CO. Поэтому кинетические кривые (рисунок) и значения Δp^∞, приведенные в табл. 1, показывают, что реакция прекращается при значительных количествах непрореагировавших исходных реагентов. Поскольку в газовой фазе нет тормозящих факторов, то наблюдаемое самоторможение имеет гетерогенный характер, т.е. связано с существенным изменением свойств поверхности в ходе процесса. При откачке реак-



Кривые скорости подпредельной реакции смесей 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г) (табл. 1) при различных температурах: *1* – 843, *2* – 868, *3* – 883, *4* – 903, *5* – 923 K.

тора после опыта и напуска новой порции смеси начальное состояние поверхности восстанавливается, чем и обеспечивается воспроизводимость результатов измерений.

Из табл. 1 видно также, что в отличие от опытов 1, 2 в опытах 3, 4, проведенных со смесями с гораздо меньшим содержанием H_2, соотношение $\Delta p^{\infty}/p^{0}_{H_2}$ составляет 1.2, т.е. втрое больше. Причем конечное падение давления практически одинаково, независимо от состава смеси. Это удается объяснить на основе данных работы [5] по обна-

Таблица 1. Результаты опытов для смесей $2CO + O_2 + 5\% H_2O$ (1), $2CO + O_2 + 5\% H_2 + 20\% N_2$ (2), $2CO + O_2 + 15\% H_2$ (3) и $2CO + O_2 + 15\% H_2 + 23.5\% N_2$ (4)

T, K	Δp_1^∞	Δp_2^∞	Δp_3^∞	Δp_4^∞	$(p^0_{H_2})_1$	$(p^0_{H_2})_2$	$(p^0_{H_2})_3$	$(p^0_{H_2})_4$
843	0.17	0.17	0.17	0.16	0.32	0.40	0.11	0.11
863	0.19	0.16	0.16	0.18	0.29	0.37	0.10	0.11
883	0.15	0.15	0.16	0.16	0.29	0.36	0.10	0.10
903	0.14	0.16	0.16	0.14	0.27	0.34	0.09	0.10
923	0.13	0.16	0.16	0.15	0.25	0.31	0.08	0.09

Обозначения: Δp_i^∞ – разность начального и конечного давлений реакционной смеси, $(p^0_{H_2})_i$ – парциальное давление водорода в начальных смесях.

ружению хемосорбции атомов H на MgO и реакции O_2 с хемосорбированными атомами водорода.

Рассмотрим для этого абсолютную величину скорости подпредельной реакции. В табл. 2 наряду с измеренной скоростью W_1 приведены также значения скорости зарождения (W_0), рассчитанные с использованием константы скорости $k = 7 \times \times 10^{-21}$ см^3/(молек с) (при 923 K) определенной для данной поверхности [6]. Видно, что значение W_0 на два порядка меньше измеренной скорости. Это закономерно, поскольку, как было указано выше, подпредельное расходование O_2 – суммарный процесс зарождения цепей из гомогенной реакции O_2 с атомами H и катализа, не приводящего к зарождению. Как показано в [6], скорость расходования O_2 под первым пределом воспламенения равна

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = W_1 = W_0 + \frac{W_0 k_2 [O_2]}{2} \frac{}{\varphi} + W_k, \qquad \text{(I)}$$

где t – время; k_2 – константа скорости гомогенной реакции атомов H и O_2, W_k – скорость гетерогенной реакции, отличной от реакции между исходными молекулярными реагентами. Величина φ – фактор разветвления, равный:

$$\varphi = \frac{2k_2[O_2]}{1 + k_5/k_3[H_2]}\left(\frac{p_1^2}{p_0^2} - 1\right), \qquad \text{(II)}$$

где k_3 и k_5 – константы скорости конкурирующих между собой стадий

$$O + H_2 = OH + H$$

и

$$O + \text{стенка} \longrightarrow \text{обрыв},$$

p_0 и p_1 – начальное давление смеси и давление на первом пределе воспламенения.

Нетрудно убедиться, что в условиях данных опытов один только второй член в правой части уравнения (I) во много раз больше, чем W_0. Соответственно должна быть больше и суммарная скорость, что и наблюдаем в эксперименте. Данные, приведенные в табл. 2 показывают, что измеренная скорость реакции практически не зависит от содержания H_2 в смеси. Между тем, как видно из выражения (II), второе слагаемое правой части уравнения (I) зависит от $[H_2]$. Это означает, что важную роль в подпредельном процессе играет величина W_k. Поскольку обработка поверхности сосуда вспышками, а также продолжительность последующей откачки во всех опытах были одинаковыми, то практически одним и тем же должно быть и количество адсорбированных атомов H к началу каждого опыта. И, если учесть, что подпредельное падение давления во многом обусловлено обнаруженной в [5] реакцией O_2 с адсорбированными атомами H, то получает объяснение наблюдаемая практическая независимость Δp^∞ и скорости реакции от состава смеси. Учет этой гетерогенной реакции позволяет объяснить

Таблица 2. Скорости подпредельной реакции (W_1) и скорости зарождения (W_0) цепей (молек/(см^3 с) в смесях 1–4 (см. табл. 1)

Смесь	$W_0 \times 10^{-11}$	$W_1 \times 10^{-13}$
1	3.95	1.49
2	3.25	1.81
3	1.23	1.81
4	1.22	2.28

также резкое уменьшение скорости подпредельного процесса вскоре после напуска смеси в реакционный сосуд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенов Н.Н., Азатян В.В.* // Горение и взрыв. М.: Наука, 1971. С. 258.
2. *Азатян В.В., Семенов Н.Н.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 17.
3. *Газярян К.Г., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // Докл. АН Арм. ССР. 1977. Т. 29. № 1. С. 3.
4. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 586.
5. *Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И., Шавард А.А.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 583.
6. *Азатян В.В., Марголис Л.Я., Наморадзе М.А., Скляренко В.И.* // Там же. 1976. Т. 17. № 4. С. 828.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 377–379

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.118

ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ И ДАВЛЕНИЕ ПАРА ИЗОМЕРА S_6 СОЕДИНЕНИЯ $C_{60}(CF_3)_{12}$

© 2007 г. Н. И. Грузинская, В. Э. Алешина, А. Я. Борщевский, С. И. Троянов, Л. Н. Сидоров

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

E-mail: alyoshina@phys.chem.msu.ru borsch@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2006 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии проведено экспериментальное определение давления насыщенного пара, энтальпии и энтропии сублимации трифторметильного производного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$.

Среди известных производных фуллеренов трифторметильные производные вызывают особый интерес. Как и хорошо изученные фторфуллерены они обладают ярко выраженными электроноакцепторными свойствами и являются перспективными соединениями для дальнейшей химической модификации. Однако в отличие от фторфуллеренов трифторметилированные фуллерены обладают существенно большей устойчивостью к разложению и гидролизу, что облегчает их хранение и дальнейшее использование в химических реакциях [1].

Предложенные к данному времени способы получения – твердофазный синтез с использованием трифторацетата серебра [1, 2] и реакция с CF_3I [3], приводят к получению смеси производных, требующей дальнейшего многостадийного фракционирования, хроматографического разделения и очистки. Затруднено получение индивидуальных изомеров в количествах, достаточных для изучения физико-химических свойств или направленной химической модификации. Недавно впервые описан одностадийный синтез изомерно чистого соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$ [4], количество которого оказалось достаточно не только для кристаллографического и спектроскопического исследований, но и для определения его термодинамических свойств.

В настоящей работе эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральной регистрацией продуктов испарения (высокотемпературная масс-спектрометрия – ВТМС) впервые получен масс-спектр электронной ионизации и проведено экспериментальное определение давления насыщенного пара, энтальпии и энтропии сублимации изомера S_6 соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполняли на серийном масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для высокотемпературных исследований [5]. Навеску образца (8.5 мг), синтезированного по методике [4], помещали в никелевую эффузионную ячейку. Геометрические параметры ячейки обеспечивали отношение площади испарения к площади эффузии не менее 300. Ячейку нагревали печью сопротивления, а ее температуру измеряли Pt/Pt–Rh-термопарой с точностью ±2 K. Молекулярный пучок, истекающий из эффузионного отверстия, ионизировался электронами с энергией 70 эВ. Для отделения полезного сигнала от фонового молекулярный пучок перекрывали подвижной заслонкой. Полное испарение образца проводили в течение 8 ч в интервале температур 480–550 K. Незначительные примеси более летучих продуктов $C_{60}(CF_3)_n$ (n = 14–18, суммарная интенсивность 0.15%), которые регистрировали на начальной стадии испарения, удаляли путем предварительного прогрева ячейки при 400 K в течение 20 мин. В дальнейшем наблюдали сублимацию соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$ без разложения. Пример индивидуального масс-спектра молекул $C_{60}(CF_3)_{12}$, снятого при 490 K, приведен на рис. 1. В таблице приведены относительные интенсивности молекулярного и фрагментарных ионов, полученные усреднением по всему массиву измерений. Коэффициент масс-спектра Σ, позволяющий рассчитывать пол-

Масс-спектр электронной ионизации (480–540 K) соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$

n	I, %	n	I, %	n	I, %	n	I, %
12	100 (4.9)	9	10.3	6	3.6	3	4.9
1	21.5	8	3.1	5	6.1	2	4.1
10	6.8 (2.1)	7	8.7	4	4.8	1	2.4

Примечание. Приведены данные для $C_{60}(CF_3)_n^+$. В скобках – интенсивности для $C_{60}(CF_3)_n^{2+}$; для C_{60}^+ величина I = 7.5%.

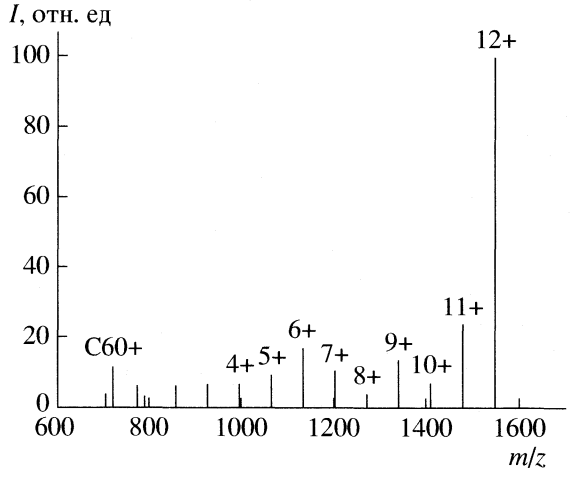


Рис. 1. Масс-спектр электронной ионизации (70 эВ) $C_{60}(CF_3)_{12}$ при 490 K.

ный ионный ток из молекул $C_{60}(CF_3)_{12}$ по интенсивности молекулярного иона, составил 1.91. Молекулярный ион $C_{60}(CF_3)^+_{12}$ и первый осколочный ион $C_{60}(CF_3)^+_{11}$ являются основными в спектре.

Переход от ионных токов к абсолютным давлениям осуществляли по известной в ВТМС формуле

$$p(C_{60}(CF_3)_{12}) = kIT, \qquad (1)$$

где k – константа чувствительности прибора, I – ионный ток из молекул $C_{60}(CF_3)_{12}$, T – абсолютная температура.

Калибровку прибора производили по классической методике эффузионного метода Кнудсена, в которой исходными данными являются масса q испарившегося вещества, молекулярная масса M и площадь эффузионного отверстия. Замена давления на ионный ток согласно соотношению (1) дает формулу для расчета константы чувствительности:

$$q = 0.2068 d^2_{эф} k M^{1/2} \int_0^{\tau} I_{полн}(t)(T(t))^{1/2} dt, \qquad (2)$$

где масса q выражена в мг; $d_{эф}$ – диаметр эффузионного отверстия, мм; M – молекулярная масса, Да; τ – время испарения, мин.

В ходе эксперимента снимали температурную зависимость давления $C_{60}(CF_3)_{12}$ в интервале 480–540 K, которая в аррениусовских координатах приведена на рис. 2а.

Среди 30 точек на данной прямой имеются семь точек, полученных с выдерживанием ячейки при заданной температуре в течение 20–30 мин и многократным (не менее трех) измерением полного набора ионных токов. Температурная зависимость давления пара, полученная из этих измерений, показана отдельно на рис. 2б. Остальные точки сняты в динамическом режиме при медленном нагреве или охлаждении образца с синхронной записью показаний термо-ЭДС и значений основного ионного тока $C_{60}(CF_3)^+_{12}$ на электрометре. Причина использования такой методики заключается в малой величине навески, времени испарения которой было бы недостаточно для получения всех измерений первым способом.

Линейная интерполяция данных методом наименьших квадратов по зависимости

$$\ln p, [атм] = -A/T + B \qquad (3)$$

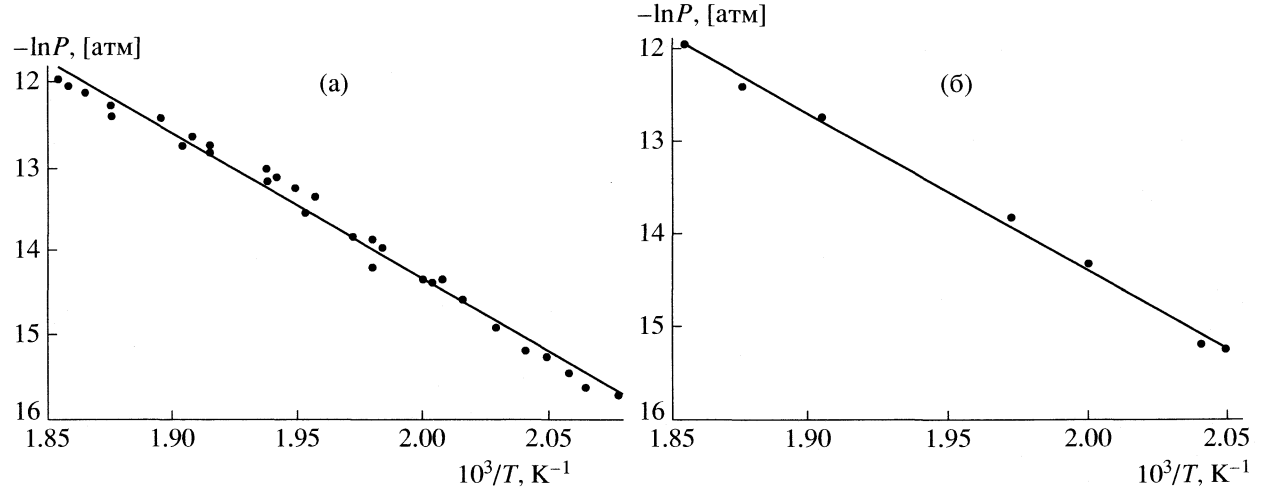


Рис. 2. Зависимость $\ln p(C_{60}(CF_3)_{12})$ от обратной температуры (а – 30, б – 7 измерений).

приводит к следующим значениям параметров прямой:

$$A = 17.39 \pm 0.38, \quad B = 20.46 \pm 0.74$$

(полный массив точек), $R^2 = 0.9935$,

$$A = 16.80 \pm 0.45, \quad B = 19.21 \pm 0.88$$

(семь базовых точек), $R^2 = 0.9964$

(R – коэффициент смешанной корреляции).

Соответственно энтальпия и энтропия сублимации соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$ при усредненных температурах составили

$$\Delta_s H°(510\ K) = 145 \pm 4\ кДж/моль,$$

$$\Delta_s S°(510\ K) = 170 \pm 11\ Дж/(моль\ K);$$

$$\Delta_s H°(512\ K) = 140 \pm 5\ кДж/моль,$$

$$\Delta_s S°(512\ K) = 160 \pm 12\ Дж/(моль\ K).$$

В приведенных выше погрешностях в энтропиях помимо статистического разброса учтены факторы, существенные при расчете абсолютных давлений. К ним относятся погрешности в определении диаметра эффузионного отверстия и измерения температуры. Прямые, представленные на рис. 2, совпадают в пределах ошибок опыта, при этом в случае рис. 2б доверительный интервал расширяется в связи с уменьшением количества точек. С учетом изложенного рекомендованные значения параметров A и B и термодинамических величин составляют: $A = -16800 \pm 450$, $B = 19.21 \pm 1.39$; $\Delta_s H°(C_{60}(CF_3)_{12}$, тв., 512 K) = 140 ± 5 кДж/моль, $\Delta_s S°(C_{60}(CF_3)_{12}$, тв., 512 K) = 160 ± 12 Дж/(моль K).

В настоящее время не представляется возможным провести количественное сравнение полученных результатов для изомера S_6 соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$ с другими индивидуальными трифторметилированными производными фуллерена ввиду отсутствия данных для последних. Учитывая особенности кристаллического строения указанного изомера $C_{60}(CF_3)_{12}$, а именно, наличие цепочек молекул с короткими контактами между соседними молекулами, можно предположить, что это соединение должно характеризоваться отрицательным отклонением давления от монотонной зависимости в ряду $C_{60}(CF_3)_n$.

Сравнение с давлениями насыщенного пара фторфуллеренов [6–8] показывает, что абсолютные величины давления наиболее близко соответствуют $C_{60}F_{36}$, "фторная оболочка" углеродного скелета которого содержит то же число атомов фтора, что и соединение, изученное в настоящей работе.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-04006) и Немецкого научно-исследовательского общества (the Deutsche Forschungsgemeinschaft) (грант KE 489/26-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fagan P.J., Krusic P.J., McEwen C.N. et al.* // Sci. 1993. V. 262. P. 404.
2. *Узких И.С., Дорожкин Е.И., Болталина О.В., Болталин А.И.* // Докл. АН. 2001. V. 379. P. 1.
3. *Kareev I.E., Kuvychko I.V., Lebedkin S.F. et al.* // J. Am Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8362.
4. *Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. in Press.
5. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
6. *Boltalina O.V., Markov V.Yu., Borschevskii A.Ya. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3828.
7. *Boltalina O.V., Markov V.Yu., Borschevskiy A.Ya. et al.* // Mendeleev Commun. 1996. P. 253.
8. *Gigli G., Balducci G., Markov V.Yu. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 57.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 380–381

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.89

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛЬЦИЕВОГО ЦЕОЛИТА – ПАРТЕИТА

© 2007 г. Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова

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

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2006 г.

Проведено термохимическое изучение природного кальциевого цеолита – партеита из габбро-пегматитов Денежкина Камня (Северный Урал, Россия) состава $(Ca_{1.96}Mg_{0.04}Na_{0.01}K_{0.01}) \cdot [(Al_{4.04}Fe^{3+}_{0.01})Si_{3.95}O_{14.97}(OH)_{2.03}] \cdot 4.2H_2O$. Методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения экспериментально определены его энтальпии образования из оксидов $\Delta_f H^\circ_{ox}$ (298.15 K) = = –359 ± 21 и элементов $\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) = –10108 ± 21. На основании экспериментальных данных оценена величина энтальпии образования из элементов партеита теоретического состава $Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$, равная –10052 ± 21 кДж/моль.

Партеит относится к редким кальциевым цеолитам. Согласно современной номенклатуре цеолитов [1], общая формула партеита имеет вид: $Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$. Структура минерала изучена в [2]. Партеит кристаллизуется в моноклинной сингонии *C*2/*c*. Его каркас содержит разнообразные четырех-, шести-, восьми- и 10-членные кольца, каждый второй тетраэдр AlO_4 "разрывается" гидроксильной группой; Si и Al упорядочены [1]. Физические, оптические свойства партеита, а также термическое поведение и условия его образования описаны в [3–5]. Сведения о термодинамических свойствах этого цеолита в литературе отсутствуют.

В данной работе методом высокотемпературной микрокалориметрии Кальве проведено первое экспериментальное определение энтальпий образования партеита из оксидов и элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрические исследования проводили на образце природного партеита из габбро-пегматитов Денежкина Камня (Северный Урал, Россия), изученного авторами [5]. Ими приведены результаты химического анализа, параметры элементарной ячейки, изучены термическое поведение и ИК-спектры. По результатам химического анализа исследованный образец имеет следующий состав (мас. %): Na_2O – 0.07, K_2O – 0.06, MgO – 0.25, CaO – 16.85, Fe_2O_3 – 0.10, Al_2O_3 – 31.56, SiO_2 – 36.41, H_2O – 14.37, сумма – 99.67. Рассчитанная по этим данным на восемь катионов в тетраэдрической позиции (Si, Al, Fe^{3+}) кристаллохимическая формула партеита имеет вид: $(Ca_{1.96}Mg_{0.04}Na_{0.01}K_{0.01}) \cdot [(Al_{4.04}Fe^{3+}_{0.01})Si_{3.95}O_{14.97}(OH)_{2.03}] \cdot 4.2H_2O$ (M = = 650.354 г/моль). Параметры элементарной ячейки: a = 21.59 Å, b = 8.78 Å, c = 9.30 Å, β = 91.47°.

Энтальпию образования партеита определяли на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве ("Setaram", Франция) методом растворения в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ [6]. Эксперимент по растворению проводили методом "сброса" образца, выдержанного при комнатной температуре, в расплав-растворитель при T = 973 K, при этом совместно измеряли приращение энтальпии цеолита и его энтальпию растворения, $[H^\circ(973\ K) - H^\circ(298.15\ K) + \Delta_{раств}H^\circ(973\ K)] = \Delta H$. Среднее из 10 определений значение составило 1388.5 ± 24.9 Дж/г (903 ± 16 кДж/моль), погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом. Калибровку калориметра осуществляли также методом "сброса" эталонного вещества (платины), необходимые термохимические данные для которого заимствовали из [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпию образования из оксидов рассчитывали с использованием экспериментальных данных по растворению для партеита и составляющих его оксидов (таблица), энтальпию образования из элементов с учетом справочных данных [7] о $\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) соответствующих оксидов по уравнениям:

Термохимические данные, используемые в расчетах энтальпии образования партеита (кДж/моль)

Оксид	ΔH	$-\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) [7]
Na_2O(к)	−111.8 ± 0.8 [8]	414.8 ± 0.3
K_2O(к)	−193.7 ± 1.1 [8]	363.2 ± 2.1
MgO(к)	36.38 ± 0.59	601.6 ± 0.3
CaO(к)	−21.78 ± 0.29	635.1 ± 0.9
Fe_2O_3(к)	171.6 ± 1.9	826.2 ± 1.3
Al_2O_3(корунд)	107.38 ± 0.59	1675.7 ± 1.3
SiO_2(кварц)	39.43 ± 0.21	910.7 ± 1.0
H_2O(ж)	40.9 ± 2.5 [12]	285.8 ± 0.1

Примечание. Значения ΔH = [H°(973 K) − H°(298.15 K) + + $\Delta_{раств}H^\circ$(973 K)] для MgO(к), CaO(к), Fe_2O_3(к), Al_2O_3(корунд), SiO_2(кварц) рассчитаны с использованием справочных данных по [H°(973 K) − H°(298.15 K)] [7] и экспериментальных данных по $\Delta_{раств}H^\circ$(973 K) из работ [9], [6], [10], [11], [6] соответственно.

$$\Delta_f H^\circ_{ox}(\text{партеит, 298.15 K}) = \Sigma\nu_i[H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{раств}H^\circ(973\text{ K})]_{ox_i} - [H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{раств}H^\circ(973\text{ K})]_{партеит}, \quad (1)$$

$$\Delta_f H^\circ_{el}(\text{партеит, 298.15 K}) = \Delta_f H^\circ_{ox}(\text{партеит, 298.15 K}) + \Sigma\nu_i\Delta_f H^\circ_{el}(ox_i, \text{298.15 K}), \quad (2)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении образования партеита из оксидов.

Значения $\Delta_f H^\circ_{ox}$ (298.15 K) = −359 ± 21 кДж/моль и $\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) = −10108 ± 21 кДж/моль являются первыми экспериментальными термодинамическими данными, полученными для природного партеита.

На основании полученных калориметрических данных была рассчитана энтальпия образования партеита теоретического состава $Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$. Для этого в экспериментальные данные по растворению для природного минерала была введена поправка на отличие его состава от теоретического, оцененная исходя из соответствующих термохимических данных для составляющих оксидов (таблица). Величина поправки (10.6 кДж) не превышает погрешности калориметрических данных. Получено следующее значение для партеита состава $Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$: $\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) = −10052 ± 21 кДж/моль.

Авторы выражают благодарность И.В. Пекову за предоставленный образец природного партеита и интерес к проведенным исследованиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coombs D.C., Alberti A., Armbruster T. et al.* // Canad. Mineralogist. 1997. V. 35. P. 1570.
2. *Engel N., Yvon K.* // Z. Kristallogr. 1984. B. 169. S. 165.
3. *Gottardi G.,Galli E.* Natural Zeolites. Berlin. Springer, 1985. 409 p.
4. *Sarp H., Deferne J., Bizouard H., Libich B.W.* // Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt. 1979. V. 59. P. 383.
5. *Иванов О.К., Мозжерин Ю.В.* // Зап. ВМО. 1982. Т. 11. С. 209.
6. *Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д. и др.* // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
7. *Robie R.A.* Hemingway B.S. // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 462 p.
8. *Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A.* // Amer. Mineralogist. 2001. V. 86. P. 448.
9. *Navrotsky A., Coons W.J.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1281.
10. *Киселева И.А.* // Геохимия.1976. № 6. С. 845.
11. *Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 403. P. 251.
12. *Киселева И.А., Огородова Л.П.* // Геохимия. 1983. № 12. С. 1745.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 2, с. 382–384

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.193+541.6

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗОМЕРОВ $CNOH_3$

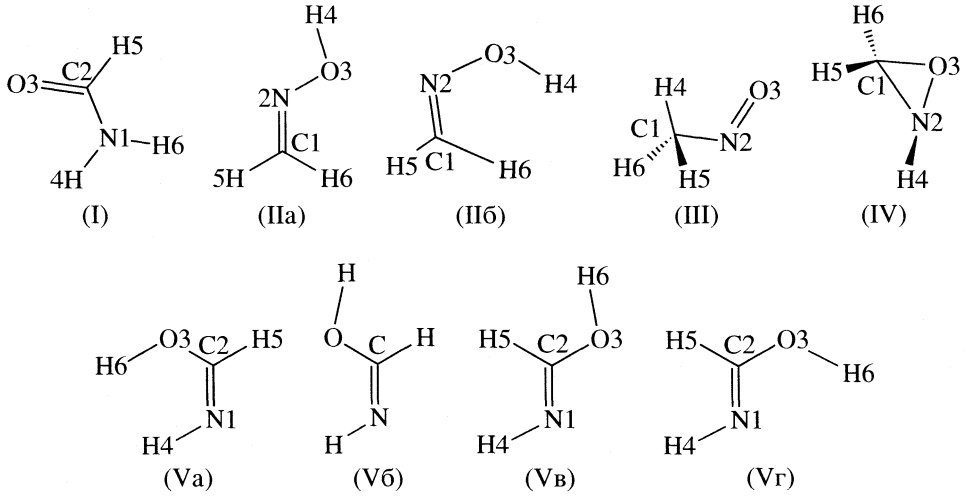
© 2007 г. В. В. Туровцев*, И. В. Степников, А. Н. Кизин***, Ю. Д. Орлов****

**Тверская государственная медицинская академия,*
E-mail: TurTSMA@tversu.ru
***Тверской государственный университет*
E-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru
****Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

Поступила в редакцию 06.04.2006 г.

Методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*) определены геометрические параметры и частоты колебаний формамида, формальдоксима, нитрозометана, оксазиридина и формимида. Рассчитаны потенциальные функции внутреннего заторможенного вращения. Установлены конформеры формальдоксима и формимида. Для всех указанных молекул, включая конформеры, определены термодинамические свойства: $\Delta_f H^\circ$ (298), S°(298), C_p(298), $\Delta_f G^\circ$ (298). Температурные зависимости $C_p(T)$ в интервале 298–1500 K представлены в виде кубического ряда.

К настоящему времени среди геометрических изомеров $CNOH_3$:



наиболее полно изучены структурные, спектральные и физико-химические характеристики формамида (I) [1–9]. Формальдоксим (II) [10–17] и нитрозометан (III) [10, 18–20] охарактеризованы заметно меньшим количеством данных. Для остальных изомеров – оксазиридина (IV) и формимида (V) – приводятся отдельные расчетные (в большей степени оценочные) физико-химические характеристики [21–24]; экспериментальные сведения известны, в основном, об их реакционной способности [25–28]. Из всех термодинамических свойств рассматриваемых изомеров в литературе имеется единственная величина $\Delta_f H^\circ$ (298) для I [2], охарактеризованная как предварительная [29, 30]; значения S°(298) и C_p° (298) оценены в [2] по колебательному спектру, существенно отличающемуся как от вычисленного нами, так и от экспериментальных [5, 6]. Цель данной работы – восполнение указанного пробела – определение всех основных термодинамических свойств $CNOH_3$.

Оптимизация геометрии выполнена методом B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*) с помощью программы GAUSSIAN [31], при этом величина погрешности полной энергии составляла не более 10^{-10} а.е. Рассчитанные геометрические характеристики I и II находятся в хорошем согласии с данными экспериментов [1, 16] (для остальных молекул такие сопоставления произвести не удалось). Для II и V найдены все устойчивые конформеры (локальные минимумы ППЭ). Также для II, III и V вычис-

Таблица 1. Коэффициенты разложения в ряд (1) потенциальной функции внутреннего заторможенного вращения $V(\varphi)$ и значения барьеров V_{max} (кДж/моль)

Соединение (связь вращения)	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_{max}
II (N–O)	23.098	24.576	−2.493	0.414	−0.009	−0.028	37.19
III (C–N)	−0.004	−0.004	6.059	−0.004	−0.004	−0.040	6.01
Va–Vб (C–O)	−11.082	23.804	9.183	1.508	2.228	1.316	27.57
Vв–Vг (C–O)	5.422	32.265	12.115	2.742	3.255	2.349	45.14

Таблица 2. Термодинамические характеристики молекул ($\Delta_f H°$, $\Delta H°_{ат}$, кДж/моль; $S°$, кДж/(моль K); C_p (кДж/(моль K)); a, b, c, d – коэффициенты разложения (4)

Величина	I	IIа	IIб	III	IV	Va	Vб	Vв	Vг
$\Delta_f H°(298)$	−208.7	6.85	26.1	62.15	98.46	−139.8	−139.3	−133.6	−154.1
$S°(298)$	255.5	261.79	261.60	259.86	247.07	252.0	251.8	238.8	239.1
$C_p(298)$	52.80	50.35	50.24	52.07	44.20	53.0	53.0	53.9	53.7
a	15.26	11.52	11.34	17.81	−4.26	10.08	10.21	−4.13	−4.30
b	0.149	0.156	0.156	0.13	0.194	0.173	0.172	0.232	0.232
$-c \times 10^{-5}$	8.38	9.25	9.14	6.2	11.7	10.8	10.7	15.4	15.4
$d \times 10^{-8}$	1.86	2.16	2.1	1.1	2.73	2.57	2.54	3.63	3.62
$\Delta_f G°(298)$	−165.58	48.10	67.41	103.97	144.1	−95.63	−95.07	−85.5	−106.09
$\Delta_f H°(0)$	−199.67	17.10	36.38	71.18	110.29	−130.83	−130.33	−124.46	−144.95
$\Delta H°_{ат}(298)$	2301.23	2085.68	2066.43	2030.38	1994.07	2232.33	2231.83	2226.13	2246.63
$\Delta H°_{ат}(0)$	2276.59	2059.8	2040.54	2005.74	1966.62	2207.74	2207.24	2201.37	2221.86

Примечание. Значения $\Delta_f H°(298)$ рассчитаны по соотношению (3). Для I экспериментальная оценка $\Delta_f H°(298)$ составляет −186 кДж/моль [2].

лены (на том же уровне теории) потенциальные функции $V(\varphi)$ внутреннего заторможенного вращения с шагом 10 град. При этом в молекуле последовательно замораживался один из двугранных углов (φ_i), и осуществлялась полная оптимизация всех остальных внутренних координат. Из рассмотрения величин барьеров внутреннего заторможенного вращения сделан вывод, что молекула V представляет собой смесь четырех конформеров (Va–Vг), а II – двух конформеров (IIа–IIб). Молекулы I–III и V (включая все конформеры) принадлежат к точечной группе симметрии C_s. По расчетным точкам методом наименьших квадратов найдены коэффициенты (до шестой гармоники включительно) стандартного разложения $V(\varphi)$ в ряд Фурье (1) (табл. 1):

$$V(\varphi) = \sum_{n=1}^{6} \frac{V_n}{2}(1 - \cos(n\varphi)). \qquad (1)$$

Колебательные спектры I–V были масштабированы с помощью линейной зависимости, найденной из сравнения экспериментальных и вычисленных частот (см$^{-1}$):

$$\nu^{масшт} = 0.942082\nu^{расч} + 58.23034 \qquad (2)$$

При этом наблюдалось хорошее согласие масштабированных и экспериментальных спектров.

Исходя из строения, полной электронно-ядерной энергии, частот колебаний и потенциальных функций внутреннего вращения были определены величины $\Delta_f H°(298)$, $H°_{ат}(298)$, $\Delta_f H°(0)$, $H°_{ат}(0)$, $S°(298)$, $C_p(298)$ и $\Delta_f G°(298)$ (табл. 1, 2). Величина $\Delta_f H°(298)$ рассчитана согласно соотношению:

$$\Delta_f H°(T) = \sum_i n_i \Delta_f H°_i(T) - \left\{ \sum_i n_i (E_i + E_{пi} + RT) - (E + E_п + E_{вр} + E_{кол} + E_{вн.вр} + RT) \right\}. \qquad (3)$$

Здесь E – полная, $E_п$ – поступательная, $E_{вр}$ – вращательная энергии молекулы; E_i – полная энергия для атома i-го вида, рассчитанная таким же методом и в том же базисе, что и E, n_i – число атомов i-го вида, $E_{пi}$ – их поступательная энергия, $E_{кол}$ – колебательная энергия молекулы (включая энергию нулевых колебаний) и $E_{вн.вр}$ – вклад всех внутренних вращений молекулы (найдены по формулам статистической механики [32]). Величина в фигурных скобках – энтальпия атомизации соединения $H°_{ат}(T)$, $\Delta_f H°_i(T)$ – энтальпии образования атомов i взяты из [33, 34]).

Так как расчетная высота барьера вращения вокруг связи C–N в I составляет 89.2 кДж/моль, то

данная степень свободы учитывалась как колебательное движение.

Температурная зависимость C_p в интервале 298–1500 K, представлена в виде степенного ряда (4):

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Термодинамические свойства ($\Delta_f H^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $C_p(T)$ и $\Delta G_f^\circ(T)$) для других температур от 298 до 1500 K можно получить, интегрируя ряд (4) с учетом данных табл. 2, по стандартным формулам термодинамики.

Проведенное исследование впервые позволило с единых позиций рассмотреть строение и термодинамические свойства пяти изомерных соединений $CNOH_3$. Достаточно высокий уровень использованных методов расчета, хорошее согласие вычисленных структурных и спектральных характеристик с экспериментальными (в тех случаях, когда таковые имеются) позволяют рекомендовать полученные термодинамические данные к использованию в научных и технологических расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник, под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
2. *Bauder A., Gunthard Hs.H.* // Helvetica Chimica Acta. 1958. V. 83. P. 670.
3. *Evans J.C.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1228.
4. *Кольрауш К.* Спектры комбинационного рассеяния. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 467 с.
5. *Sugawara Y., Hamada Y., Tsuboi M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 1045.
6. *Rasanen M.* // J. Mol. Srtuct. 1983. V. 101. P. 275.
7. *Hansen E.L., Larsen N.W., Nicolaisen F.M.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 69. P. 327.
8. *Tanaka Y., Machida K.* // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 63. P. 306.
9. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. ... 2005. Т. 79. № 4. С. 693.
10. *Jacox M.E.* Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules. American Chemical Society. Washington. DC, 1994.
11. *Duxbury G., Percival R.M., Devoy D., Mahmoud M.R.M.* // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 132. P. 380.
12. *Duxbury G.* // Ibid. 1988. V. 132. P. 393.
13. *Bannai R.A., Duxbury G.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. P. 170.
14. *Califano S., Luttke W.* // Z. Phys. Chem., 1956. B. 6. S. 83.
15. *Zumwalt L.R., Badger R.M.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 235.
16. *Levine I.N.* // Ibid. 1963. V. 38. P. 2326.
17. *Azman A., Hadzi D., Kidric J. et al.* // Spectrochim. Acta. 1970. V. 27A. P. 2499.
18. *Barnes A.J., Hallam H.E., Waring S., Armstrong J.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1.
19. *Luttke W.* // Z. Elektrochem. 1957. B. 61. S. 302.
20. *Долгов Е.К., Долгова И.В., Батаев В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1213.
21. *Bell R.L., Taveras D.L., Truong T.N., Simons J.* // Int. J. Quant. Chem. 1997. V. 63. № 4. P. 861.
22. *Morpurgo S., Bossa M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1181.
23. *Liu M.-H., Cheng C., Liu C.-W.* // Structural Chem. 2004. V. 15. № 4. P. 309.
24. *Bach R.D., Coddens B.A., McDouall J.J.W. et al.* // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 10. P. 3325.
25. *Emmons W.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 5739.
26. *Haddadin M.J., Freeman J.P.* Small Ring Heterocycles. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1985.
27. *Davis F.A., Sheppard A.C.* // Tetrahedron. 1989. V. 45. P. 5703.
28. *Davis F.A., Chen B.-C.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 919.
29. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971, 808 с.
30. *Pedley J., Naylor R., Kirby S.* Thermochemical Data of Organic Compounds. L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1986. 792 p.
31. Gaussian 98 (Revision A.11), *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H. B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Salvador P., Dannenberg J.J., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A.* Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 2001.
32. *Годнев И.Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехтеориздат, 1956. 420 с.
33. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere, 1989.
34. *Медведев В.А., Ходаковский И.Л.* // Успехи химии, 1979. Т. 48. № 12. С. 2164.

ОПЕЧАТКА

В № 7 за 2006 г. в статье "Влияние добавок CrO_3 на электрические и диэлектрические характеристики ZrO_2" (авторы Саба Бег, Афак Ахмад, Сарита, Пуджа Варшни) на стр. 1298 следует читать

в подписи к рис. 1: "... *6* – 60, *7* – 50, *8* – 100% ZrO_2"

в Обсуждении результатов "$\sigma = ne^2\lambda^2\nu y/kT\exp(-\Delta G^*/kT) = ...$"