

ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 2

Февраль 2010



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 84 № 2 2010 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,
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. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство “Наука”

СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 2, 2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики реакций образования глицинатов никеля (II) и сольватации реагентов в водных растворах этанола <i>С. В. Михеев, В. А. Шарнин</i>	205
Химический потенциал и термодинамические функции теплового излучения <i>В. И. Лаптев</i>	210
Давления насыщенных паров и энтальпии испарения сложных эфиров глицерина и низших карбоновых кислот <i>А. С. Маслакова, Е. Л. Красных, С. В. Леванова</i>	214
Модельный подход к решению задач термодинамики микроэмульсионных систем. Оценка адекватности двухфазной модели микроэмульсий <i>В. Н. Карцев, Н. Г. Полихрониди, Д. В. Батов, С. Н. Штыков, Г. В. Степанов</i>	220
Термодинамические свойства расплавов системы Ni–Ga <i>В. С. Судацова, Н. В. Котова, В. Г. Кудин, Л. А. Романова, Т. Н. Зиневич</i>	227
Теория искривленной границы раздела пар – жидкость. Модель решеточного газа <i>Ю. К. Товбин</i>	231
Эффективная модель для расчета гидрофобной составляющей энергии Гиббса растворения молекул малых и средних размеров <i>Ф. В. Григорьев, А. Н. Романов, В. Б. Сулимов</i>	246
Низкотемпературные термодинамические свойства изотопных модификаций гидрида лития <i>Я. О. Шабловский</i>	254
Энтальпии образования и сублимации аминокислот и пептидов <i>Е. В. Сагадеев, А. А. Гимадеев, В. П. Барабанов</i>	260

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Озоноталитическое разложение глиоксаля, глиоксалевой и муравьиной кислот в присутствии ионов железа(III) <i>Е. М. Бенько, В. В. Лунин</i>	266
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Межфазное распределение ароматических α -аминокислот в многокомпонентных системах <i>Я. И. Коренман, Н. Я. Мокшина, О. А. Пахомова</i>	272
Расчет химического потенциала компонентов бинарного раствора в плоскопараллельной поре <i>Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев, П. А. Якунов</i>	276

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Ordering in Homologous Series of 4'-n-Alkyl-4-Cyanobiphenyl (nCB) – a Comparative Computational Study <i>P. L. Praveen, N. Ajeetha, and D. P. Ojha</i>	280
О проявлении электроноядерной динамики в спектрах ЯКР ^{59}Co в ряду производных π -циклопентадиенил- π -(3)-1,2-дикарболлилкобальта <i>Г. К. Семин, Е. В. Брюхова</i>	286
Кластерные анионы: неэмпирическая оценка энергии гидратации электрона <i>Ю. В. Новаковская</i>	291

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Термические превращения в наноразмерных слоях меди <i>Э. П. Суровой, Н. В. Борисова</i>	307
Поверхностные наноструктуры на основе оксидов тантала и алюминия <i>Ю. К. Ежовский</i>	314
Адсорбционно-структурные характеристики поверхности модифицированных наноалмазных порошков <i>В. А. Лапина, Г. С. Ахремкова, Т. М. Губаревич, Ю. Шрайбер</i>	321

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Энергетические характеристики адсорбированной воды в активных углях по данным ЯМР-релаксации <i>Г. Ш. Гогелашвили, Р. Ш. Вартапетян, Д. В. Ладычук, Е. В. Хозина, Ю. Б. Грунин</i>	327
Взаимодействие низкотемпературной окислительной плазмы с модифицированной целлюлозой <i>А. П. Коробко, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, С. Н. Дрозд</i>	332
Физикохимия поверхности и экзотермия с оксида магния <i>И. В. Крылова</i>	340
Механизм гидростимулированного вытеснения ароматических соединений из пленок триацетата целлюлозы <i>Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов</i>	347

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Коэффициенты активности изомеров бутанола в жидкокристаллическом тридецилате холестерина по данным обращенной газовой хроматографии и тензиметрии <i>С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шаропова</i>	355
Определение физико-химических параметров концентрирования изотопа ^{28}Si в хромобменной противоточной колонне <i>А. А. Размадзе, А. М. Толмачев</i>	360
Хроматографические свойства поли(1-фенил-1-пропина) <i>В. Ю. Белоцерковская, Е. Ю. Яковлева</i>	363
Изменение энтропии при объединении фракций в узлах разделительного каскада и потери совершаемой работы <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин</i>	369

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Особенности модельного описания концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности сильных кислот в водных растворах при 298.15 К <i>Е. М. Кузнецова</i>	373
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Активность воды и диэлектрическая константа водных растворов электролитов <i>А. К. Лященко, И. М. Каратаева</i>	376
--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энергии Гиббса переноса глицина и глицинат-иона из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси <i>Ж. Ф. Гессе, В. А. Исаева, В. А. Шарнин</i>	385
--	-----

Термодинамика сольватации ацетат-анионов в смешанных растворителях ацетонитрил–вода, диметилформамид–вода <i>Т. В. Никитина, С. Н. Соловьёв</i>	388
Термодинамические характеристики ионной ассоциации в диметилформамидных растворах иодида бария, хлоридов цинка и лантана <i>Т. В. Никитина, С. Н. Соловьёв</i>	391
Влияние плазмохимической обработки платинового катализатора на дисперсность металлической фазы и его каталитическую активность <i>Н. А. Галимова, Н. Н. Лобанов, З. В. Пеху, Е. А. Платонов, М. С. Третьякова, В. Д. Ягодовский</i>	394

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на монографию Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянского, А.И. Калиничева, Д.В. Конева “Нанокompозиты металл–ионообменник”. (М.: Наука, 2009. 391 с.)	397
К сведению читателей и авторов	398
Вниманию читателей и сотрудников библиотек научных учреждений!	400

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536:541.49

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ
ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИНАТОВ НИКЕЛЯ (II) И СОЛЬВАТАЦИИ
РЕАГЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА**

© 2010 г. С. В. Михеев, В. А. Шарнин

*Ивановский государственный химико-технологический университет**E-mail: oxt705@isuct.ru*

Поступила в редакцию 12.12.2008 г.

Методом калориметрического титрования при 298 К получены энтальпии реакций комплексообразования никеля (II) с глицинат-ионом в смесях воды с этанолом, содержащих до 0.5 мол. доли этанола. Установлено, что с ростом содержания этанола экзотермичность комплексообразования несколько увеличивается для первой ступени координации. Проведен анализ полученных результатов с позиций сольватационного подхода, основанного на термодинамической характеристике всех реагентов. Показано, что основной причиной увеличения экзотермичности реакций комплексообразования является ослабление сольватации лиганда при увеличении концентрации этанола.

Изменение устойчивости комплексных ионов переходных металлов с ацидолигандами карбоксилатного типа в водно-органических растворителях изучено в нескольких работах [1–3]. Термохимические исследования комплексообразования представлены в гораздо меньшей степени, что затрудняет проведение полного термодинамического анализа процесса.

В настоящей работе определены энтальпийные характеристики сольватации глицинат-иона и его комплексообразования с ионом никеля (II) в смесях воды с этанолом.

Для проведения термохимических измерений использовали микрокалориметр переменной температуры с изотермической оболочкой, работающий в режиме титрования. В опытах применяли раствор глицината натрия (2.468 моль/кг р-ра), который получали нейтрализацией дважды перекристаллизованного и высушенного в вакууме глицина (квалификации “х.ч.”) эквимолярным количеством бескарбонатной щелочи. Этанол марки “ректификат” дважды подвергали фракционной перегонке. Остаточное количество воды находили пикнометрическим методом по плотности растворителя и учитывали при приготовлении растворов.

Для определения энтальпий переноса глицинат-иона из воды в водно-органический растворитель в ячейку калиброванной пипеткой помещали 112.70 мл водно-этанольной смеси, к которой последовательно добавляли по пять–шесть порций водного раствора глицината натрия, объемом ~0.04 мл (один оборот штока шприца). При

проведении холостого опыта в шприц помещали чистую дистиллированную воду.

Теплоту смешения водного раствора NaGly с водно-этанольным растворителем (Q_{sum}) можно представить суммой тепловых эффектов двух процессов: переноса молекул NaGly из исходного водного раствора в водно-этанольный растворитель (Q_{tr}) и смешения воды, содержащейся в титранте с растворителем (Q_{mix})

$$Q_{\text{sum}} = Q_{\text{tr}} - Q_{\text{mix}}$$

Таким образом, молярная энтальпия переноса глицината натрия равна

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{tr}} H_m &= \frac{Q_{\text{sum}} - Q_{\text{mix}}}{n_{\text{NaGly}}} = \\ &= \Delta_{\text{sum}} H - \frac{(100 - c)M_1}{cM_2} \Delta_{\text{sol}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где c – массовая (%) концентрация NaGly в исходном растворе; M_1 и M_2 – молярные массы NaGly и воды. Парциальная молярная энтальпия смешения воды с растворителем рассчитывалась по соотношению

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}} = -Q_{\text{mix}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$$

Тепловой эффект смешения воды с водно-органическим растворителем Q_{mix} практически не зависел от количества вводимой воды при последовательном добавлении титранта. Полученные величины $\Delta_{\text{sol}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ хорошо согласуются с результатами работы [4].

Выражение (1) не учитывает гидролиз разбавленных растворов глицината. Как показали расчеты в водно-этанольном растворе при добавле-

Таблица 1. Интегральные энтальпии смешения водного раствора NaGly с водно-этанольным растворителем при 298 К (x – мол. доли этанола)

$m \times 10^2$, моль/кг	Q_{sum} , Дж	$-\Delta_{\text{sum}}H$, кДж/моль	$m \times 10^2$, моль/кг	Q_{sum} , Дж	$-\Delta_{\text{sum}}H$, кДж/моль
$x = 0.00$ мол. доли			$x = 0.20$ мол. доли		
0.0	–	5.401	3.519	0.8395	8.804
0.829	0.5161	5.413	4.397	0.8404	8.814
1.657	0.5166	5.418	5.275	0.8411	8.821
2.485	0.5172	5.424	$x = 0.30$ мол. доли		
3.312	0.5176	5.428	0.0	–	15.064
4.138	0.5178	5.431	0.908	1.4385	15.086
4.964	0.5178	5.433	1.815	1.4399	15.101
$x = 0.05$ мол. доли			2.271	1.4409	15.112
0.0	–	4.123	3.626	1.4421	15.124
0.845	0.3941	4.133	4.531	1.4432	15.136
1.690	0.3946	4.139	5.436	1.4439	15.143
2.535	0.3951	4.144	$x = 0.40$ мол. доли		
3.380	0.3957	4.150	0.0	–	15.081
4.222	0.3961	4.154	0.935	1.4398	15.100
5.065	0.3965	4.158	1.870	1.4412	15.115
$x = 0.10$ мол. доли			2.804	1.4425	15.128
0.0	–	–0.235	3.738	1.4437	15.141
0.857	–0.0210	–0.220	4.670	1.4446	15.150
1.714	–0.0194	–0.203	5.602	1.4453	15.158
2.569	–0.0181	–0.190	$x = 0.50$ мол. доли		
3.425	–0.0169	–0.176	0.0	–	15.338
4.278	–0.0160	–0.168	0.956	1.4646	15.360
5.133	–0.0150	–0.157	1.911	1.4667	15.382
$x = 0.20$ мол. доли			2.866	1.4685	15.401
0.0	–	8.767	3.820	1.4700	15.417
0.880	0.8367	8.775	4.772	1.4714	15.431
1.761	0.8377	8.786	5.725	1.4728	15.446
2.460	0.8387	8.796			

нии очередной порции глицината степень гидролиза не превышает 1.5–2.0%.

Энтальпии переноса NaGly из концентрированного водного раствора в бесконечно разбавленные растворы получены экстраполяцией интегральных величин $\Delta_{\text{tr}}H_m$ на нулевое значение моляльности (m) раствора (табл. 1). Экстраполяционный график представлял собой прямую линию в координатах $\Delta_{\text{tr}}H_m = f(m^{1/2})$.

Предполагая полную диссоциацию глицината натрия, можно рассчитать энтальпию переноса $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ для глицинат-иона:

$$\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Na}^+, \text{Gly}^-) = \Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Na}^+) + \Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Gly}^-). \quad (2)$$

Полученные данные для глицинат-иона и литературные данные для иона Na^+ [5] приведены в табл. 2.

Для определения тепловых эффектов реакций комплексообразования измеряли теплоту взаи-

Таблица 2. Парциальные молярные энтальпии смешения воды с водно-этанольным растворителем и стандартные энтальпии переноса из воды в смеси вода–этанол (x – мол. доли этанола) при 298 К (кДж/моль)

x	$-\Delta_{\text{sol}}\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}} \pm 0.03$	A	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Na}^+, \text{Gly}^-) \pm 0.1$	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Na}^+) \pm 3$	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Gly}^-) \pm 3$
0	0	0	0	0	0
0.05	0.082	1.403	2.7	1.2	1.5
0.10	0.388	6.637	12.3	9.2	3.1
0.20	0.905	15.481	12.0	7.2	4.8
0.30	1.050	17.961	8.4	2.4	6.0
0.40	0.985	16.850	6.4	-0.2	6.6
0.50	0.900	15.395	5.2	-2.0	7.2
0.60	0.754	–	–	–	–

Обозначения: $A = -\frac{(100-c)M_1}{cM_2}\Delta_{\text{sol}}\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Таблица 3. Данные для расчета энтальпий реакций образования глицинатов никеля (II) в воде: аналитические и равновесные концентрации реагентов (ммоль/л) и экспериментальные тепловые эффекты, $T = 298$ К, $\mu = 0.1$ (NaClO_4), $V_0 = 0.1127$ л

c_{Gly}	[ML]	[ML ₂]	[ML ₃]	[LH]	[OH]	[NiOH]	$-(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)$, Дж
3.38	3.183	0.098	0.000	0.188	0.000	0.189	8.742
6.73	5.915	0.417	0.004	0.287	0.000	0.287	9.254
10.11	8.126	0.992	0.019	0.331	0.001	0.330	9.603
13.46	9.744	1.858	0.066	0.365	0.001	0.365	9.685
16.80	10.71	3.046	0.189	0.369	0.002	0.370	9.957
20.14	10.98	4.575	0.514	0.363	0.003	0.362	10.08
23.46	10.56	6.449	1.010	0.326	0.004	0.320	10.13
26.78	9.448	8.659	1.723	0.302	0.005	0.288	10.26

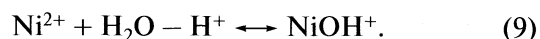
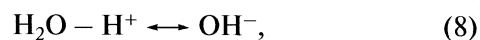
модействия перхлората никеля, раствор которого находился в реакционном стакане, с раствором глицината натрия добавляемого 5–6 раз порциями по 0.1576 мл. В отдельном опыте определяли тепловые эффекты разведения раствора NaGly в растворителе.

Оценка среднеквадратичных погрешностей измеряемых тепловых эффектов проводилась путем обработки серии измерений для произвольно выбранного состава раствора с доверительной вероятностью 0.95.

Ионную силу поддерживали с помощью перхлората натрия ($\mu = 0.1$). Предварительно установлено, что при изменении ионной силы раствора в пределах от 0.1 до 1.0 изменение энтальпий реакций не превышает экспериментальную погрешность их определения. Поэтому при обсуждении результатов значения энтальпий при $\mu = 0.1$ использовались как стандартные.

В водном растворе никель (II) образует с глицином непротонированные комплексы $\text{NiGly}_i^{(2-i)+}$

($i = 1-3$), устойчивость которых довольно высока: $\lg K_1 = 5.65$, $\lg K_2 = 4.76$, $\lg K_3 = 3.30$ [6]. В опыте возможно протекание следующих реакций:



Концентрационные условия для калориметрического эксперимента выбраны на основе расчетов по программе RRSU [7] с использованием констант устойчивости ($\lg K_1^\circ = 5.70$, $\lg K_2^\circ = 4.91$), полученных в работе [1] рН-метрическим методом (табл. 3). Критериями выбора условий эксперимента являлись высокий выход комплекса NiGly^+ и минимальная доля побочных процессов, в том

Таблица 4. Изменения энтальпий (кДж/моль) при образовании глицинатных комплексов никеля в водно-этанольных растворителях ($T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.1 (\text{NaClO}_4)$, x – мол. доли этанола)

x	$-\Delta_r H_1 \pm 0.25$	$-\Delta_r H_2 \pm 0.80$
0.00	18.28	21.30
0.05	18.46	21.42
0.10	18.81	21.68
0.20	19.96	22.57
0.30	19.84	22.60
0.40	20.26	22.93
0.50	20.15	23.00

числе реакции образования NiGly_3^- . Доля молекул HGly (реакция (6)) в конце опыта не превышала 1.6%. Так как энтальпии реакций (6) и (8)

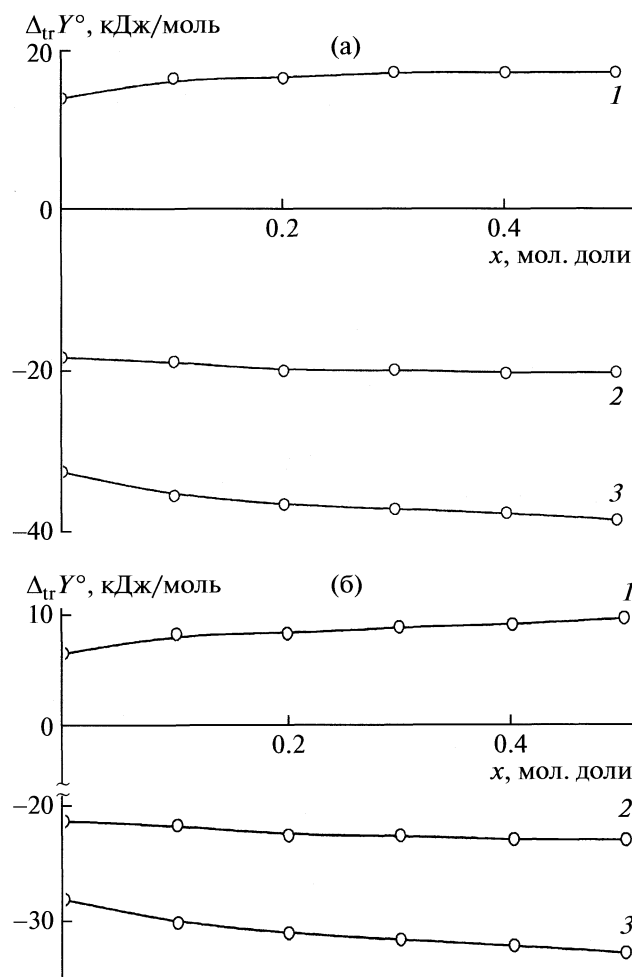


Рис. 1. Влияние состава водно-этанольного растворителя (x – мол. доля этанола) на термодинамические характеристики ($\Delta_r Y^\circ$) ступенчатых реакций образования комплексов NiGly^+ (а) и NiGly_2 (б): 1 – $T\Delta_r S^\circ$, 2 – $\Delta_r H^\circ$, 3 – $\Delta_r G^\circ$.

составляют -45.9 и $+56.8$ кДж/моль, то тепловые эффекты этих процессов в значительной мере компенсируют друг друга. Доля (7) пренебрежимо мала. Можно считать, что процессы гидролиза занимают в тепловом балансе опыта не более 1–2%.

В связи с этим, теплоту смешения ($\Delta_{\text{mix}}H$) растворов NaGly и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ можно представить как теплоту разведения раствора NaGly в растворе фонового электролита ($\Delta_{\text{dil}}H$) плюс суммарный тепловой эффект реакций комплексообразования:

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{dil}}H + \sum_{i=0}^{i=n} V_0([c_i]_{\text{кон}} - [c_i]_{\text{нач}})\Delta_r H_i, \quad (10)$$

где V_0 – реакционный объем, $[c_i]_{\text{кон}}$, $[c_i]_{\text{нач}}$ – конечная и начальная равновесные концентрации продукта. При решении системы уравнений вида (10) были определены неизвестные молярные энтальпии $\Delta_r H_i$. Расчеты проводились с использованием программы HEAT [7].

Полученные для водного раствора энтальпии комплексообразования согласуются с литературными данными $\Delta_r H_1^\circ = -18.40 \pm 0.26$, $\Delta_r H_2^\circ = -21.40 \pm 0.64$ [8, 9]. Незначительные расхождения можно объяснить видом и количеством солевого фона.

Энтальпии первой и второй ступеней комплексообразования приведены в табл. 4. При высоком содержании этилового спирта растворимость NaGly понижается, поэтому полный диапазон составов растворителя исследован не был. С ростом содержания этанола экзотермичность комплексообразования несколько увеличивается для первой ступени реакции. Из-за высокой погрешности, закономерностей для второй ступени реакции установить невозможно.

Как видно из рис. 1, рост устойчивости как моно-, так и бикомплексов сопровождается благоприятным изменением энтальпийной и энтропийной составляющими энергии Гиббса, причем по величине данные изменения очень близки.

Известно, что термодинамические характеристики комплексообразования зависят от изменения сольватации комплексных частиц, лиганда и ионов металла. Взаимосвязь между энтальпийными характеристиками переноса участников химического равновесия описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(\text{NiGly}^+) &= \Delta_r H^\circ(\text{Ni}^{2+}) + \\ &+ \Delta_r H^\circ(\text{Gly}^-) + \Delta_r H_r^\circ. \end{aligned} \quad (11)$$

Экспериментальные и расчетные данные с использованием уравнения (11) представлены на рис. 2. Как видим, характер изменения энтальпий переноса ионов $[\text{Ni}^{2+}]$ и $[\text{NiGly}^+]$ одинаков. Это приводит к взаимной компенсации их вкладов в тепловой эффект комплексообразования. Поэто-

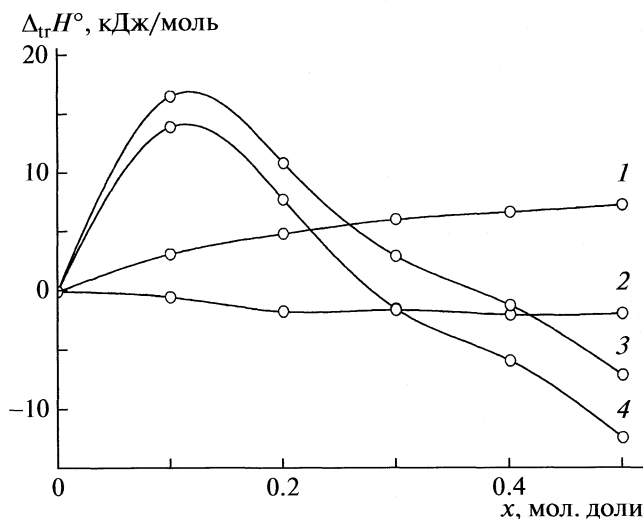


Рис. 2. Изменения энтальпии при переносе Gly⁻ (1), реакции первой ступени (2), NiGly⁺ (3), Ni²⁺ (4) из воды в водно-этанольные растворители (x – мол. доля этанола).

му, увеличение экзотермичности реакций комплексообразования с увеличением содержания неводного компонента в растворителе определяется увеличением энтальпий сольватации глицинат-иона за счет его дестабилизации в смешанном растворителе.

В работе [10] показано, что изменение термодинамических характеристик реакций комплексообразования при переходе от воды к водно-органическим растворителям находится в пределах изменения соответствующих характеристик для лиганда, взятых с обратным знаком (правило диа-

Таблица 5. Энтальпийные характеристики реакций образования моноглицинатного комплекса никеля (II) и сольватации глицинат-иона (кДж/моль) в водно-органических растворителях (x₂ – мол. доли органического компонента)

x ₂	-Δ _{tr} H _r ^o	Δ _{tr} H _L ^o	α _{dif}
Вода – этанол			
0.1	0.5	3.1	0.83
0.2	1.7	4.8	0.65
0.3	1.6	6.0	0.74
0.4	2.0	6.6	0.70
0.5	1.9	7.2	0.74
Вода – ДМСО			
0.2	6.1	16.5	0.63
0.3	9.1	29.5	0.69
0.4	10.4	39.2	0.73
0.5	11.7	46.1	0.75
0.6	13.4	50.2	0.73

пазонов). Там же показано, что количественным критерием данного правила служит коэффициент различий, который применительно к изменениям энтальпий можно найти из соотношения:

$$\alpha_{dif} = (\Delta_{tr}H_r^o + \Delta_{tr}H_L^o) / \Delta_{tr}H_L^o. \quad (12)$$

В табл. 5 приведены значения коэффициента различий, рассчитанного из уравнения (12). Как видим, различия в энтальпийных характеристиках участников образования моноглицинатных комплексов Ni (II) практически отсутствуют при замене водно-диметилсульфоксидного на водно-этанольный растворитель. Сами значения α_{dif} для данных систем растворителей (0.63–0.83) подтверждают ранее полученные данные для глицинатных комплексов и комплексов с ароматическими аминами (0.6–1.0).

Таким образом, в изменении значений коэффициента различий, рассчитанных из энтальпийных характеристик процессов, проявляются те же тенденции, что были установлены при анализе изменений энергии Гиббса [11]. Это подтверждает возможность использования закономерностей в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов для прогнозирования тепловых эффектов реакций образования карбоксилатных комплексов ионов металлов в смесях воды с растворителями различных классов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 12. С. 912.
- Исаева В.А., Шарнин В.А., Ганичева Н.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1330.
- Исаева В.А., Гессе Ж.Ф., Наумов В.В., Шарнин В.А. // Журн. неорганической химии 2007. Т. 52. № 7. С. 1243.
- Невский А.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1984. 231 с.
- Невский А.В., Крестов Г.А., Пирогова Е.С., Шорманов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 6. С. 730.
- Martell F.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. V. 1. Aminoacide. N.Y.: Plenum Press, 1974.
- Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М: Высш. школа, 1993. С. 111.
- Леденков С.Ф., Шорманов В.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1769.
- Isart R.M., Johnson H.D., Christensen J.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. № 11. P. 1152.
- Шарнин В.А. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1421.
- Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. В.К. Абросимова и др. М.: Наука, 1998. 247 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 54–79:544.313.4/.2/.3:535.233.2

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2010 г. В. И. Лаптев

E-mail: viktor.laptev@yahoo.com

Поступила в редакцию 19.11.2008 г.

Описаны термодинамические функции числа фотонов теплового излучения. Дифференцированием этих функций найдена температурная зависимость $\mu = 3.602kT$ химического потенциала теплового излучения.

Применение метода термодинамических потенциалов к фотонному газу имеет одну особенность: термодинамическое состояние теплового излучения в объеме V полностью определяется температурой T [1]. Химический потенциал как интенсивный параметр фундаментального уравнения термодинамики сопряжен с числом частиц [2]. Но в известных характеристических функциях для внутренней энергии U и энтропии S нет таких переменных, как число фотонов. Поэтому химический потенциал теплового излучения полагают равным нулю [3–6].

Предположение о пропорциональности энтропии теплового излучения числу фотонов [7], явный вид этой функции [3, 4] позволили автору найти характеристические функции числа фотонов и их дифференцированием найти значение химического потенциала теплового излучения. В результате вычислений определена прежде неизвестная температурная зависимость химического потенциала теплового излучения, которая не противоречит постулату термодинамики о том, что внутренние параметры равновесной системы являются функциями внешних параметров и температуры.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Фундаментальное уравнение, функции состояния и характеристические функции термодинамики: предварительные сведения. Когда термодинамическая система совершает работу расширения с переменным количеством одинаковых частиц вещества N , то фундаментальное уравнение термодинамики для такой системы записывают в виде

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (1)$$

в котором внутренняя энергия U является функцией независимых переменных – S , V и N [1, 2]. Если $N = \text{const}$, то уравнение (1) принимает вид

$$dU = TdS - pdV. \quad (2)$$

Температура T , давление p и химический потенциал μ – интенсивные величины этих уравнений.

Особенность термодинамики теплового излучения состоит в том, что уравнение (2) остается справедливым, несмотря на то, что число частиц N в изотермическом изменении объема не сохраняется. Давление теплового излучения как идеального газа фотонов есть функция только температуры:

$$p = (1/3)\sigma T^4, \quad (3)$$

где σ – константа Стефана–Больцмана [1]. Термодинамические функции

$$U = \sigma T^4 V, \quad (4)$$

$$S = 4\sigma T^3 V/3 \quad (5)$$

являются вариациями только двух параметров состояния излучения: T и V .

О химических потенциалах теплового излучения и вещества. Формулы (3)–(5) носят фундаментальный характер. Достаточно температуры T для того, чтобы полностью определить термодинамическое состояние теплового излучения. Интенсивный параметр μ^* в уравнении

$$dU = TdS - pdV + \mu^* dN \quad (6)$$

считают постоянным, чтобы зафиксировать число фотонов N в объеме V при температуре T , а равенство (2) устанавливает нулевое значение μ^* [6]. В идеальной смеси из фотонов и электрон-позитронных пар ненулевой химический потенциал вещества сопряжен с нулевым химическим потенциалом излучения [3]. Можно принять нулевые химические потенциалы для всех частиц этой смеси [6]. В то же время утверждается, что ничто не мешает принять одинаковый для всех частиц ненулевой химический потенциал.

В данной работе рассмотрена функция $\mu = \mu(T)$, так как в выражении для химического потенциала идеального газа

$$\mu = \omega(T) + RT \ln p \quad (7)$$

слагаемые являются функцией только температуры вследствие зависимости p только от T . Ниже показано, что ничто не мешает ввести в термоди-

намику излучения функцию $\mu = \mu(T)$, так как условие $\mu \neq 0$ оставляет основное уравнение термодинамики (2) справедливым.

Математический аспект исходной задачи. Вариации двух независимых параметров S и V дают полное описание всех состояний теплового излучения. Поэтому для теплового излучения математически верное выражение

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

избыточно по числу переменных, не является полным дифференциалом. В данной работе математическая задача состоит в том, чтобы исключить из функции $U = U(S, V, N)$ одну из переменных с тем, чтобы получить полный дифференциал внутренней энергии U как функции N .

Энтропия как функция числа фотонов. В статистике Бозе выражение для числа фотонов записывают в виде

$$N = \sum_i [g_i / (e^{\beta \epsilon_i} - 1)] = \int_0^\infty V \pi^{-2} (kT/\hbar c)^3 x^2 / (e^x - 1) dx, \quad (8)$$

где g_i – функция распределения фотонов по энергиям ϵ_i , β – коэффициент Лагранжа, равный $1/kT$, k и \hbar – постоянные Больцмана и Планка, c – скорость света [3, 4]. Для определения интеграла используют свойство интегралов Бозе

$$I_B(n) = \int_0^\infty x^n / (e^x - 1) dx = \zeta(n+1) \Gamma(n+1),$$

где $\Gamma(n)$ – стандартная гамма-функция, $\zeta(n)$ – ζ -функция Римана. Когда n – целое число, $I_B(n) = n! \zeta(n+1)$. В выражении (8) $n = 2$. Тогда

$$N = 2V(kT/\hbar c)^3 \zeta(3) / \pi^2.$$

Подстановка численных значений \hbar , c и $\zeta(3) = 1.202$ приводит к выражению

$$N = 0.370 \sigma T^3 V / k. \quad (9)$$

Согласно (5) и (9), энтропия излучения пропорциональна числу фотонов [4]

$$S = 3.602 k N. \quad (10)$$

Предположение о существовании функции $S(N)$ было сделано в [7].

Внутренняя энергия как функция числа фотонов. Пусть внутренняя энергия теплового излучения является функцией параметров S , V , N . Согласно соотношениям (3)–(5), (9), (10), она имеет вид

$$U(S, V, N) = 3/4 S (kN/0.370 \sigma V)^{1/3}. \quad (11)$$

Функция $U(S, V, N)$ избыточна по параметру S или N вследствие их пропорциональности. Внутреннюю энергию можно представить как функции с меньшим числом переменных:

$$U(S, V) = \sigma V (3S/4\sigma V)^{4/3}, \quad (12)$$

$$U(V, N) = (2.703 N k)^{4/3} / (\sigma V)^{1/3}, \quad (13)$$

каждая из которых – функция двух независимых переменных.

Химический потенциал термического излучения. Химический потенциал и количество частиц являются сопряженными параметрами фундаментального уравнения термодинамики. Поэтому их можно вычислить с помощью функции $U(V, N)$. Ее частная производная по N устанавливает температурную зависимость химического потенциала теплового излучения. Она имеет вид

$$\mu = (\partial U / \partial N)_V = 3.602 k T, \quad (14)$$

если считать постоянный множитель в соотношении (10) точно известным.

Число фотонов как аргумент характеристических функций. Уравнение (12) преобразуют в функции интенсивных величин T , p и μ . Если искома функция сохраняет термодинамическую информацию исходного уравнения, то ее называют характеристической, а математическое действие преобразованием Лежандра [1, 2]. Сравним преобразования уравнений (12), (13) в функции интенсивных величин T , p и μ .

Преобразования внутренней энергии как функции S и V . Для внутренней энергии $U(S, V)$ известны три преобразования Лежандра [1, 2]: $U - TS \equiv A$; $U + pV \equiv H$; $U - TS + pV \equiv G$. Первое преобразование вводит энергию Гельмгольца в переменных T и V

$$A(T, V) = -(1/3) \sigma T^4 V, \quad dA(T, V) = -SdT - pdV.$$

Второе преобразование вводит энтальпию H в переменных S и p

$$H(S, p) = S(3p/\sigma)^{1/4}, \quad dH(S, p) = TdS + Vdp.$$

Третье преобразование вводит энергию Гиббса G , которая для теплового излучения равна нулю вследствие равенства $SdT = Vdp$ [1].

Преобразования внутренней энергии как функции V и N . Функции $U(V, N)$ и $U(S, V)$ являются характеристическими благодаря их однозначной обратимости. Добавим дифференциал $d(-TS)$ к дифференциалу исходной функции

$$dU(V, N) = -pdV + \mu dN.$$

Однако вместо энергии Гельмгольца мы получим выражение $TdS = \mu dN$, которое следует также из преобразования $U - TS + pV$ исходной функции. Преобразование $H \equiv U + pV$ приводит к выражению $dH = Vdp + \mu dN$, которое является полным дифференциалом функции независимых переменных

$$H(p, N) = 3.602 k N (3p/\sigma)^{1/4}.$$

Обратное преобразование $H(p, N)$ в исходную функцию $U(V, N)$ осуществимо без дополнительных условий. Поэтому обе функции обладают полной термодинамической информацией о тепловом излучении и являются характеристическими.

Функции Гельмгольца, Гиббса, большой термодинамический потенциал. Частные производные нехарактеристических функций не равны параметрам

рам фундаментального уравнения термодинамики. Классический пример — функция $U(T, V, N)$ и ее производная $(\partial U/\partial T)_{V, N}$, равная мольной теплоемкости C_V , а не энтропии S . Производные $(\partial U/\partial N)_{V, T}$ и $(\partial H/\partial N)_{p, T}$ не являются химическими потенциалами [2]. Функции Гельмгольца теплового излучения проявляют такие же свойства.

Энергия Гельмгольца A равна $-U/3$. Одна из ее функций имеет вид

$$A(T, V, N) = - (1/3)(2.703Nk)^{1/3}(\sigma V)^{2/3}T^3 = - (1/3)U,$$

и частные производные

$$(\partial A/\partial T)_{V, N} = - (3/4)S,$$

$$(\partial A/\partial V)_{T, N} = - (2/9)p,$$

$$(\partial A/\partial N)_{T, V} = - (1/12)\mu$$

не равны параметрам фундаментального уравнения термодинамики (1). Другие функции Гельмгольца с независимой переменной N

$$A(T, N) = -0.901NkT = - (1/3)U,$$

$$A(V, N) = - (1/3)(2.703Nk)^{4/3}/(\sigma V)^{1/3} = - (1/3)U$$

также имеют не равные химическому потенциалу μ частные производные

$$(\partial A/\partial N)_T = - (1/4)\mu,$$

$$(\partial A/\partial N)_V = - (1/3)\mu.$$

По этой причине функции $A(T, N)$ и $A(V, N)$ не являются характеристическими.

Энергия Гиббса теплового излучения $G = \text{const}$ [1]. Поэтому ее частная производная $(\partial G/\partial N)_{T, p}$ равна нулю и имеет иной термодинамический смысл, чем химический потенциал. Большой термодинамический потенциал Ω вводится преобразованием функции $U(S, V, N)$ по сопряженным параметрам TS и μN [1, 2]. Его дифференциал равен

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu.$$

Согласно (14), переменные T и μ зависимы, функция $\Omega(T, V, \mu)$ избыточна по T или μ и не является характеристической для теплового излучения. Функция Ω двух независимых переменных равна

$$\begin{aligned} \Omega &= -3\sigma T^4V = -3\sigma(\mu/3.602k)^4V = \\ &= -9TS/4 = -9pV = -0.25N\mu. \end{aligned}$$

Итак, преобразование $U - TS - \mu N \equiv \Omega$ для функции $U(S, V, N)$ теплового излучения не является преобразованием Лежандра.

Уравнения состояния. Когда независимые переменные S и V составляют уравнение

$$dU = TdS - pdV,$$

определить три другие величины можно с помощью двух уравнений состояния

$$T = T(S, V) = (3S/4\sigma V)^{1/3},$$

$$p = p(S, V) = (1/3)\sigma(3S/4\sigma V)^{4/3},$$

которые найдены дифференцированием $U(S, V)$. Видно, что соотношение (3)

$$p = p(T) = (1/3)\sigma T^4$$

есть совместное решение этих уравнений состояния.

Когда независимые переменные V и N составляют уравнение

$$dU = -pdV + \mu dN,$$

то уравнениями состояния являются

$$p(V, N) = (1/3)\sigma(2.703kN/\sigma V)^{4/3},$$

$$\mu(V, N) = 3.602k(2.703kN/\sigma V)^{1/3}.$$

Они найдены дифференцированием функции $U(V, N)$. Совместное решение этих двух уравнений: $\mu N = 4pV$. Вместе с выражением $\mu = 3.602kT$ они показывают зависимость химического потенциала от экспериментально измеряемых параметров: температуры, давления и объема. Исключение μ из этих равенств приводит к выражению

$$pV = 0.901NkT.$$

Оно отличается от уравнения состояния идеального газа молекул $pV = NkT$ численным параметром 0.901.

Соотношения Гиббса–Дюгема. Замена экстенсивных переменных в уравнении (1) на интенсивные приводит к уравнению Гиббса–Дюгема [1, 2]. Для термического излучения оно также избыточно по числу переменных. Соотношения, выполняющие роль уравнения Гиббса–Дюгема для теплового излучения, можно легко получить после дифференцирования характеристических функций $U = TS - pV$ и $U = -pV + \mu N$. Они имеют вид

$$SdT = Vdp, \quad Nd\mu = Vdp, \quad Nd\mu = SdT. \quad (15)$$

Из уравнения Гиббса–Дюгема следует уравнение Клапейрона, которое относят к равновесию фаз, когда давление зависит только от температуры. Тепловое излучение имеет такую зависимость (3), и концепция фазового перехода первого рода используется в его термодинамике [1], в частности, объясняет переход от теплового излучения к нетепловому [8].

Реликтовое излучение является тепловым и заполняет Вселенную полностью. В наше время вещество находится в неравновесном состоянии по отношению к реликтовому излучению. Причиной сохранения планковского спектра реликтового излучения считается расширение Вселенной [6, 9]. Тепловое равновесие между реликтовыми фотонами и веществом составили ранний этап развития Вселенной. Реликтовое излучение вышло из теплового равновесия с веществом при температуре ~ 3000 К. Мы считаем, что с этого момента реликтовые фотоны на фоне неравновесных ситуаций во Вселенной сохранили скрытые от нас равновесия. Гипотеза о существовании во Вселенной равновесия реликтового излучения и фотонного конденсата приведена в [10].

Реликтовое излучение должно иметь равные с равновесным конденсатом температуру, давление и химический потенциал. Тогда соотношение (15) $SdT = Vdp$ описывает равновесие между реликтовым излучением и конденсатом, который лишен

геометрических мер, т.е. искомый компонент имеет нулевые объем и энтропию. Известен аналог такой термодинамической системы: конденсат Бозе–Эйнштейна. Он имеет нулевые удельный объем и энтропию [8]. Энергия реликтового фотонного конденсата в настоящее время должна быть не менее разности энергий реликтового излучения при 3000 и 2.725 К. Согласно (4), плотность энергии реликтового фотонного конденсата не будет превышать 6.1×10^{-2} Дж/м³ в изохорном приближении. Эта величина в 10⁴ раз больше, чем плотность теплового излучения с температурой 300 К.

По нашему мнению, кандидатом на реликтовый конденсат, находящийся в равновесии с реликтовым излучением, может быть светоносный эфир или физический вакуум. В этой связи необходимо упомянуть, что реальность существования в физическом вакууме энергии нулевых колебаний обсуждалась в [11]. Известен эффект Унру, который связывает возникновение планковского излучения с различными состояниями вакуума в покоящейся и ускоренной системах отсчета [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различие физических свойств вещества и излучения проявилось в том, что уравнение (1) для фотонного газа не является фундаментальным уравнением термодинамики. Его роль выполняют дифференциальные уравнения $dU = TdS - pdV$ и $dU = \mu dN - pdV$. Их термодинамическая эквивалентность обуславливает прежде неизвестную температурную зависимость химического потенциала μ теплового излучения. Важно отметить, что функция $\mu = \mu(T)$ теплового излучения не вводит разность величин $E_i - \mu$ в формулу Планка: для отыскания минимума статистической суммы состояний фотонного газа коэффициент Лагранжа α в выражении $\exp(\alpha + \beta E_i)$ не нужен [13]. Излишне менять T на μ в формуле Планка для спектральной плотности теплового излучения.

Нулевой химический потенциал теплового излучения ограничивает область применимости метода Гиббса только характеристической функцией $U(S, V)$ и термодинамическая информация от другой характеристической функции $U(V, N)$ теряется. Примером служит химическое действие

солнечного излучения, которое будет рассмотрено в следующей работе.

Суждение о ненулевом химическом потенциале теплового излучения известно в литературе [5, 6, 14, 15]. В данной работе найдены необходимые для расчета химического потенциала характеристические функции числа фотонов $U(V, N)$ и $H(P, N)$. Дифференцированием этих функций получена температурная зависимость $\mu = 3.602kT$ химического потенциала теплового излучения. Можно надеяться, что характеристические функции числа фотонов и химический потенциал теплового излучения позволят найти неизвестные аспекты химического, биохимического и электрического действий теплового излучения в широком интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 373 с.
2. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. Пер. с немец. Изд. 2-е. М.: Изд-во УРСС, 2002. 296 с.
3. *Mazenko G.F.* Equilibrium Statistical Mechanics. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 2000. 613 с.
4. *Couture L., Zitoun R.* Statistical Thermodynamics and Properties of Matter. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 626 с.
5. *Wurfel P. J.* // Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 3967.
6. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
7. *Massa C.* // Amer. J. Phys. 1986. V. 42. P. 725.
8. *Лавенда Б.* Статистическая физика. М.: Мир, 1999. 432 с.
9. *Чаран Д.М.* Объяснение Вселенной. Новая эра физики. Пер. с англ. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2007. 192 с.
10. *Кузьмин В.А., Шапошников М.Е.* // Письма в ЖЭТФ, 1978. Т. 27. № 11. С. 665.
11. *Зельдович Я.Б.* // Природа, 1988. № 4. С. 16.
12. *Гинзбург В.Л., Фролов В.П.* // УФН. 1987. Т. 153. № 4. С. 633.
13. *Бриллюэн Л.* Квантовая статистика. Харьков: ГНТИУ, 1934. 511 с.
14. *Laptev V.I.* // Solar Cell Research Progress/ Ed. by J. A. Carson. Nova Science Publishers, Inc., 2008. P. 131.
15. *Meszana G., Westerhoff H.V.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1999. V. 32. P. 301.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.015.04, 547-326

ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА И НИЗШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2010 г. А. С. Маслакова, Е. Л. Красных, С. В. Леванова

Самарский государственный технический университет

E-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 17.12.2008 г.

Методом переноса определены давления насыщенных паров и энтальпии испарения сложных тризамещенных эфиров глицерина и карбоновых кислот C_1 – C_5 нормального и разветвленного строения в интервале температур 300–371 К. Установлены зависимости значений энтальпий испарения от числа углеродных атомов в молекуле и от индексов удерживания. Приведен анализ прогностических возможностей существующих расчетных схем для соединений с тремя карбоксильными группами в молекуле.

В результате многочисленных термодинамических исследований, проведенных за последние десятилетия учеными во всем мире, создана обширная база экспериментальных данных по свойствам веществ различного строения. Большая роль отведена давлению насыщенного пара и энтальпии испарения как основополагающим характеристикам фазового перехода жидкость–пар — одного из физико-химических процессов, наиболее часто используемых в промышленности.

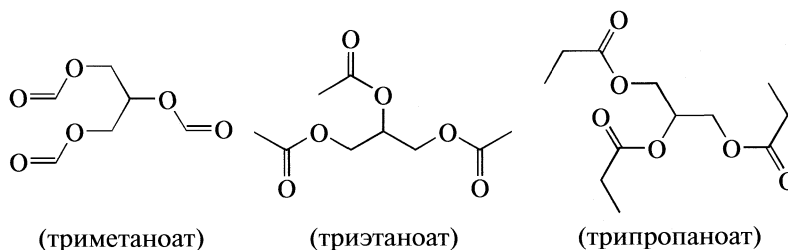
Однако, если соединения простого строения детально изучены, свойства более сложных структур далеко не всегда можно найти в литературе. К их числу можно отнести сложные эфиры, содержащие три карбоксильные группы в молекуле. Информация о давлении паров и энтальпиях испарения этих веществ практически отсутствует. Так, если для триэтаната [1–4], трипропаноата [2], трибутаноата [2, 5] и тригексаноата глицерина [5] имеются экспериментальные значения энтальпии испарения, то для всех остальных сложных эфиров глицерина и карбоновых кислот ряда C_1 – C_6 нормального и разветвленного строения такой информации нет. Кроме того, среди существующих данных наблюдается значительная несогласованность, что свидетельствует о необхо-

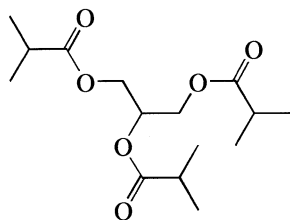
димости проведения дополнительных экспериментальных исследований. В то же время соединения подобной структуры представляют как научный, так и практический интерес, так как могут быть использованы в качестве эффективных пластификаторов ПВХ и других полимерных материалов [6].

Цель данной работы — определение давлений паров и энтальпий испарения сложных тризамещенных эфиров глицерина и карбоновых кислот C_1 – C_5 нормального и разветвленного строения; выявление корреляций, описывающих зависимости энтальпии испарения от числа углеродных атомов и индексов удерживания; анализ прогностических возможностей существующих расчетных схем для соединений с тремя карбоксильными группами в молекуле.

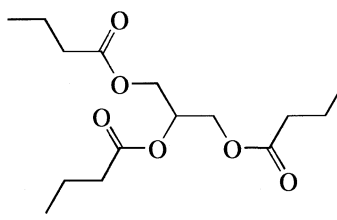
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные тризамещенные эфиры глицерина синтезировали азеотропной этерификацией глицерина и низших карбоновых кислот C_1 – C_5 по методикам, приведенным в работе [7]. Получены следующие образцы эфиров глицерина:

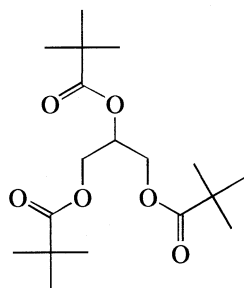




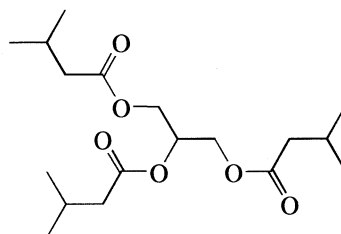
(три(2-метилпропаноат))



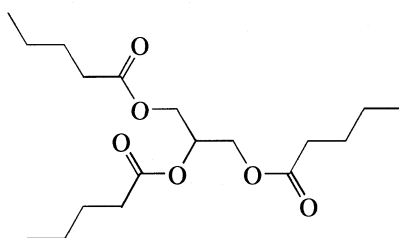
(трибутаноат)



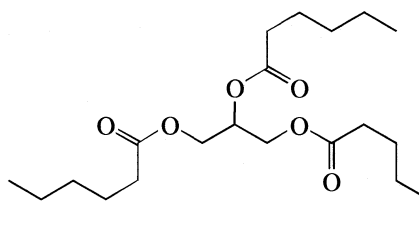
(три(2,2-диметилпропаноат))



(три(3-метилбутаноат))



(трипентаноат)



(тригексаноат)

Чистота образцов составляла не менее 99.9 мас. %.

Анализ продуктов проводили на хроматографическом программно-аппаратном комплексе “Кристалл-2000М” со следующими параметрами: колонка капиллярная с привитой фазой OV-101, 100 м × 0.25 мм; температура испарителя 623 К; температура детектора 573 К; газ-носитель – гелий, деление потока 1/40.

Определение давлений насыщенного пара и энтальпий испарения осуществляли методом переноса (транспирации), основанным на применении закона Менделеева-Клапейрона к потоку инертного газа, насыщенного исследуемым веществом [8, 9]. Давление рассчитывали по уравнению (1):

$$p = mRT_a / VM, \quad (1)$$

где m – масса перенесенного компонента (определяли хроматографически, методом внутреннего стандарта); воспроизводимость оценивали средним квадратичным отклонением из 3–5 измерений, в диапазоне значений 0.5–4.7 мг она составляла 0.5 отн. %, M – молекулярная масса компонента, T_a (± 0.5 К) – температура окружающей среды, $R = 8.314$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная. Объем V определяли на основании закона Дальтона по уравнению:

$$V = V_{N_2} + V_i, \quad (2)$$

где V_{N_2} – объем азота, затраченный на перенос m исследуемого вещества (погрешность ± 0.1 – 0.2%), л; V_i – объем перенесенного вещества, л. Так как $V_{N_2} \gg V_i$, объемом перенесенного вещества можно пренебречь, т.е. $V = V_{N_2}$.

Интегрирование уравнения Клаузиуса–Клапейрона [10] дает линейную зависимость $\ln p$ от $1/T$:

$$\ln p_i = -\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\bar{T}) / RT + C, \quad (3)$$

где p_i – давление, рассчитанное по уравнению (1), Па; $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\bar{T})$ – мольная энтальпия испарения вещества при средней температуре эксперимента, кДж/моль; T (± 0.05 К) – температура эксперимента, К; C – постоянная интегрирования.

Учитывая, что энтальпия испарения зависит от температуры, в уравнение (3) необходимо внести поправку на теплоемкость вещества, тогда оно принимает вид:

$$\ln p_i = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\bar{T})}{RT} + \frac{\Delta_i^g C_p}{R} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + C, \quad (4)$$

где $\Delta_i^g C_p$ – разность мольных теплоемкостей газовой и жидкой фаз, Дж/(моль К); T_0 – температура

Таблица 1. Экспериментальные значения давлений насыщенного пара сложных эфиров глицерина и карбоновых кислот C_1-C_5

T, K	$m, мг$	$V_{N_2}, дм^3$	$p, Па$	T, K	$m, мг$	$V_{N_2}, дм^3$	$p, Па$
Триметаноат глицерина ($a = 333.958, b = -103008, \Delta_1^g C_p = -82.3$)							
307.2	1.599	34.555	0.65	323.2	1.077	5.313	2.85
311.2	0.991	15.313	0.91	325.2	1.109	4.712	3.31
313.2	1.027	13.737	1.04	327.2	1.095	3.927	3.92
315.2	0.935	9.895	1.33	329.2	1.179	3.455	4.79
317.2	2.064	16.649	1.74	331.2	1.123	2.827	5.58
319.2	1.194	8.281	2.02	333.2	1.353	2.984	6.36
321.2	0.780	4.688	2.34				
Триэтаноат глицерина ($a = 380.044, b = -116505, \Delta_1^g C_p = -109.5$)							
300.2	0.603	19.444	0.35	316.2	0.590	3.578	1.87
302.2	0.611	16.074	0.43	318.2	0.636	3.028	2.38
304.2	0.854	17.459	0.55	320.2	0.640	2.615	2.77
306.2	0.780	13.441	0.65	322.2	0.685	2.339	3.32
308.2	0.730	10.416	0.80	324.2	0.752	2.202	3.87
310.2	0.624	7.361	0.96	326.2	0.919	2.202	4.73
312.2	0.599	5.694	1.19	328.2	0.692	1.376	5.70
314.2	0.617	4.444	1.58				
Трипропаноат глицерина ($a = 412.730, b = -130779, \Delta_1^g C_p = -134.4$)							
304.2	0.433	44.954	0.09	321.2	0.386	6.316	0.58
307.2	0.421	30.709	0.13	323.2	0.395	5.053	0.74
309.2	0.425	24.948	0.16	325.2	0.401	4.421	0.86
311.2	0.396	19.422	0.20	327.2	0.442	3.948	1.06
313.2	0.392	15.001	0.25	329.2	0.429	3.158	1.28
315.2	0.391	12.158	0.31	331.2	0.545	3.316	1.55
317.2	0.398	9.632	0.39	337.2	0.370	1.260	2.75
319.2	0.401	8.211	0.46				
Трибутаноат глицерина ($a = 446.504, b = -146016, \Delta_1^g C_p = -159.3$)							
324.2	0.536	34.910	0.12	340.2	0.711	9.115	0.64
326.2	0.543	28.026	0.16	342.2	0.601	6.389	0.77
328.2	0.460	19.773	0.19	344.2	0.588	5.278	0.91
330.2	0.504	17.319	0.24	346.2	0.592	4.286	1.13
332.2	0.491	14.027	0.29	348.2	0.522	3.136	1.36
334.2	0.415	9.524	0.36	350.2	0.549	2.727	1.64
336.2	0.541	10.138	0.43	352.2	0.545	2.361	1.88
338.2	0.540	8.455	0.52	354.2	0.568	2.083	2.22
Три(2-метилпропаноат) глицерина ($a = 443.120, b = -141293, \Delta_1^g C_p = -154.2$)							
329.2	1.854	19.139	0.81	353.2	2.969	3.367	7.24
332.2	2.326	16.405	1.19	356.2	2.850	2.449	9.69
335.2	2.248	12.398	1.53	359.2	2.504	1.684	12.38
338.2	4.120	17.297	2.01	361.7	2.796	1.531	15.21
341.2	3.072	9.337	2.77	365.2	3.797	1.531	20.65
344.2	3.094	7.500	3.47	368.2	3.207	1.071	24.92
347.2	2.780	5.051	4.58	371.2	4.684	1.225	31.85
350.2	2.987	4.133	6.02				

Таблица 1. Окончание

<i>T</i> , К	<i>m</i> , мг	<i>V</i> _{N₂} , дм ³	<i>p</i> , Па	<i>T</i> , К	<i>m</i> , мг	<i>V</i> _{N₂} , дм ³	<i>p</i> , Па
Трипентаноат глицерина (<i>a</i> = 482.750, <i>b</i> = -162767, Δ ₁ ^g <i>C_p</i> = -184.2)							
340.0	0.441	35.018	0.09	354.0	0.485	9.876	0.36
342.0	0.443	29.568	0.11	357.0	0.404	6.454	0.45
343.0	0.448	27.480	0.12	360.0	0.381	4.542	0.61
346.0	0.426	19.048	0.16	363.0	0.401	3.705	0.79
348.0	0.418	16.135	0.19	365.0	0.485	3.691	0.96
350.0	0.525	15.726	0.24	366.0	0.476	3.273	1.05
351.0	0.419	11.713	0.26	368.0	0.777	4.579	1.22
353.0	0.446	10.119	0.32	370.0	0.535	2.701	1.43
Три(3-метилбутаноат) глицерина (<i>a</i> = 479.270, <i>b</i> = -159356, Δ ₁ ^g <i>C_p</i> = -179.1)							
341.0	0.392	11.468	0.24	356.0	0.305	2.289	0.96
345.0	0.573	11.830	0.35	359.1	0.270	1.510	1.29
347.0	0.515	8.861	0.42	362.1	0.319	1.390	1.66
349.0	0.674	9.334	0.53	365.0	0.350	1.165	2.18
353.0	0.404	4.171	0.70	367.0	0.696	1.911	2.64
355.0	0.384	3.234	0.86	369.0	0.447	1.019	3.18
Три(2,2-диметилпропаноат) глицерина (<i>a</i> = 447.860, <i>b</i> = -143747, Δ ₁ ^g <i>C_p</i> = -174.9)							
313.4	0.471	32.216	0.10	336.3	0.391	3.120	0.91
318.4	0.686	29.565	0.17	339.3	0.491	2.734	1.18
320.4	0.340	13.044	0.19	340.3	0.386	2.395	1.26
321.3	0.380	11.928	0.23	342.3	0.575	2.547	1.63
323.4	0.732	18.922	0.28	343.3	1.561	6.609	1.70
326.3	0.360	7.560	0.35	346.3	1.195	3.885	2.24
328.3	1.527	26.907	0.41	348.3	1.404	3.888	2.60
328.3	0.386	6.878	0.41	353.2	1.877	3.391	3.99
330.3	0.515	6.549	0.57	358.1	2.217	2.739	5.84
333.3	1.483	15.840	0.67				

298.15 К. Теплоемкость перехода жидкость–газ Δ₁^g*C_p* в уравнении (4) определяли методом, предложенным в [11] по уравнению:

$$\Delta_1^g C_p = -(C_{p_l} - C_{p_g}) = -(10.56 + 0.26C_{p_l}), \quad (5)$$

где *C_{p_l}*

 – теплоемкость жидкости при 298.15 К, определяемая аддитивно, Дж/(моль К).

Преобразуя уравнение (4) и принимая *a* = *C* и *b* = -Δ_{vap}*H_m^o*(*T*), получим уравнение:

$$R \ln p_i = a + \frac{b}{T} + \Delta_1^g C_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right). \quad (6)$$

Уравнение (6) линеаризуется в координатах ln *p_i* = *f*(1/*T*). Используя экспериментальные величины *p_i*, методом наименьших квадратов определяли значение параметра *b* и оценивали его довери-

тельные интервалы, которые составили ±(0.4–1.1) кДж/моль, что не превышает 1% от величины энтальпии испарения.

С учетом рассчитанных по уравнению (5) значений Δ₁^g*C_p* энтальпии испарения при различных температурах исследования определяли по уравнению:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^o(T) = -b + \Delta_1^g C_p T. \quad (7)$$

Расчет энтальпий испарения Δ_{vap}*H_m^o*(298 К) соединений осуществляли экстраполяцией по уравнению (7) на температуру 298.15 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения давлений насыщенного пара всех исследованных эфиров приве-

Таблица 2. Энтальпии (кДж/моль) испарения сложных эфиров глицерина и карбоновых кислот C₁–C₅

Триглицериды	<i>n</i>	<i>J</i> [13]	$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ (опыт)	Метод	<i>T</i> , К	$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ (8)	$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ (9)
Метаноат	6	1112.1	78.5 ± 0.9	транспирация	307–333	77.2	78.3
Этаноат	9	1298.6	82.0 ± 0.2 [1]	тензиметрия	284–318	77.2	78.3
			85.7 ± 0.3 [2]	калориметрия	298.15		
			83.3 ± 0.9 [3]	эбулиометрия	439–590		
			83.4 ± 1.0 [4]	хроматография – калориметрия	298.15		
			83.9 ± 0.8	транспирация	300–328		
Пропаноат	12	1567.2	91.4 ± 0.4 [2]	калориметрия	298.15	84.6	83.8
			90.7 ± 0.4	транспирация	304–337		
2-Метилпропаноат	15	1691.9	95.3 ± 0.6	транспирация	329–371	–	95.5
Бутаноат	15	1815.9	107.1 ± 1.0 [2]	калориметрия	298.15	99.2	99.1
			88.2 [5]	тензиметрия	318–364		
			98.5 ± 0.4	транспирация	324–354		
2,2-Диметилпропаноат	18	1758.8	91.6 ± 0.7	транспирация	313–358	–	97.4
3-Метилбутаноат	18	1952.6	106.0 ± 1.1	транспирация	341–369	–	103.1
Пентаноат	18	2088.6	107.9 ± 0.6	транспирация	340–370	106.6	107.2
Гексаноат	21	2363.3	113.9 [5]	тензиметрия	358–408	113.9	115.3

Примечание. Выделены результаты, полученные в данной работе; экспериментальное значение $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ для три(2,2-диметилпропаноата) глицерина не было включено в обработку при получении уравнения (9); *n* – число атомов углерода в молекуле, *J* – индекс удерживания.

дены в табл. 1, значения энтальпий испарения при 298.15 К приведены в табл. 2. Для оценки согласованности полученных нами экспериментальных данных (табл. 2), аналогично работам [8, 9, 12], использовали корреляции энтальпии испарения с числом углеродных атомов (*n*) в молекуле с линейными заместителями и со значениями хроматографических индексов удерживания (*J*) исследованных соединений при 423 К, определенных нами ранее [13]. Полученные зависимости описываются линейными уравнениями:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ = 2.441n + 62.597 \quad (R^2 = 0.9938), \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ = 0.0295J + 45.621 \quad (R^2 = 0.9881). \quad (9)$$

Уравнения (8) и (9) имеют коэффициенты детерминации R^2 близкие к 1, что свидетельствует о согласованности экспериментальных данных. Исключение составляет энтальпия испарения три(2,2-диметилпропаноата) глицерина, существенное отклонение которой от линейной зависимости может быть обусловлено большей степенью разветвления кислотных остатков в молекуле по сравнению с эфирами линейного строения. Результаты расчета энтальпий испарения эфиров по данным уравнениям приведены в табл. 2.

Поскольку зависимость энтальпии испарения веществ от индексов удерживания охватывает весь рассмотренный гомологический ряд соединений (структуры линейного и разветвленного

строения), она была выбрана в качестве базовой функции для анализа имеющихся литературных данных. Установлено, что для триэтаната глицерина значения энтальпии испарения, опубликованные в работах [3, 4], удовлетворяют линейной зависимости от индексов удерживания (9); отклонение данных [1, 2] составляет $\sim \pm 2$ кДж/моль, что достаточно близко к пределам погрешности эксперимента. Калориметрическое значение энтальпии испарения трипропаноата глицерина [2] хорошо согласуется с нашими результатами. Расхождения между значениями энтальпии испарения трибутаноата глицерина (18.9 кДж/моль), полученными калориметрически [2] и тензиметрически [5], не находят разумного объяснения ввиду того, что другие результаты тех же авторов хорошо согласуются со всеми известными данными. При этом оба значения сильно отклоняются от предложенной нами зависимости, что указывает на отсутствие согласованности с величинами энтальпий испарения других гомологов. Энтальпия испарения тригексаноата глицерина [5] удовлетворительно описывается уравнением (9). Таким образом, используя экспериментальные данные для всего гомологического ряда сложных эфиров глицерина, полученные в данной работе, удалось обобщить разрозненные результаты различных авторов.

Таблица 3. Результаты применения расчетных методов определения $\Delta_{\text{вар}} H_m^\circ$, кДж/моль

Триглицериды	[14]	[15]	[16]	[17]
Метаноат	65.8	82.9	84.3	74.5
Этаноат	82.7	81.2	86.7	75.4
Пропаноат	91.5	88.1	83.1	85.3
2-Метилпропаноат	100.8	90.4	112.0	92.9
Бутаноат	106.4	103.4	98.5	76.3
2,2-Диметил-пропаноат	—	120.0	153.0	104.1
3-Метилбутаноат	117.4	93.4	105.6	106.2
Пентаноат	121.4	118.7	110.7	109.3
Гексаноат	136.3	134.0	124.5	120.7

Нами были проанализированы возможности существующих расчетных схем для прогнозирования энтальпии испарения в приложении к сложным эфирам глицерина и низших карбоновых кислот. Были использованы аддитивные [14–16] и аддитивно-корреляционная схемы [17]. Результаты расчетов приведены в табл. 3, анализ которой показывает, что аддитивные методы не справляются с расчетом энтальпии испарения структур, содержащих три карбоксильные группы в молекуле: в некоторых методах [14] даже не предусмотрены вклады, описывающие взаимодействия в молекулах с четвертичным атомом углерода. Отклонения расчетных от экспериментальных значений энтальпий испарения ($\Delta\Delta H = \Delta_{\text{вар}} H_m^\circ(\text{эксп}) - \Delta_{\text{вар}} H_m^\circ(\text{расч})$) хаотически колеблются от -61.4 до $+22.2$ кДж/моль, что составляет ошибку от -40 до $+30\%$. Это, вероятно, обусловлено сложными внутримолекулярными взаимодействиями между тремя карбоксильными группами, которые не учтены в рассмотренных расчетных методах.

Работа выполнена при поддержке гранта для аспирантов Самарского государственного технического университета 2008 г.

Работа выполнена в рамках ФЦП НК-58 П (ГК № П 206 от 22.07.2009) “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009–2013 гг.)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Woodman A.L., Adicoff A.* // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. P. 241.
2. *Nilsson S.-O., Wadso I.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 673.
3. *Daubert T. E.* // AIChE Symposium Series. 1990. V. 86. P. 93.
4. *Fuchs R., Peacock L.A.* // Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 2796.
5. *Perry E.S., Weber W.H., Daubert B.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 3720.
6. *Леолько А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В.* // Экология и промышленность России. Июль 2008. С. 11–13.
7. *Леолько А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В., Кукушкин И.К.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 4. С. 125.
8. *Lunn C.B., Красных Е.Л., Леванова С.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12 С. 2250.
9. *Verevkin S.P., Krasnykh E.L., Vasiltsova T.V., Heintz A.* // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 591.
10. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия/Пер. с 2-го англ. изд. 1961 под ред. К.В. Топчиевой М.: Высшая школа, 1967. 780 с.
11. *Chickos J., Acree W., Jr.* // J. Phys. Chem. Ref. 2003. V. 23. № 2. P. 519.
12. *Verevkin S.P., Kozlova S.A., Emel'yanenko V.N. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. P. 1896.
13. *Леолько А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В.* // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1126.
14. *Ducros M., Gruson J.F., Sannier H.* // Thermochim. Acta. 1980. V. 36. P. 39.
15. *Domalski E.S., Hearing E.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 4. P. 816.
16. *Cohen N.* // J. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.
17. *Dalmazzone D., Salmon A., Guella S.* // Fluid Phase Equilibria. 2006. V. 242. P. 29.

УДК 541.8

МОДЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ТЕРМОДИНАМИКИ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ. ОЦЕНКА АДЕКВАТНОСТИ ДВУХФАЗНОЙ МОДЕЛИ МИКРОЭМУЛЬСИЙ

© 2010 г. В. Н. Карцев*, Н. Г. Полихрониди**, Д. В. Батов***,
С. Н. Штыков*, Г. В. Степанов**

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

**Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

***Российская академия наук, Институт растворов, Иваново

E-mail: ShtykovSN@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2008 г.

Предложен подход к решению задач термодинамики микроэмульсий, основанный на использовании двухфазной модели. Показано, что одной фазой в этой модели является дисперсионная среда, другой – сумма нанок капель дисперсной фазы. С помощью экспериментальной оценки адекватности такого подхода установлено, что модель количественно удовлетворительно позволяет решать задачи термодинамики микроэмульсий. Сделан вывод, что степень неадекватности двухфазной модели не превышает 10 %.

Гомогенные на макроскопическом уровне микроэмульсии (МЭ) на наноуровне являются микрогетерогенными системами и представляют собой смеси масла, воды и поверхностно-активного вещества (ПАВ), а в ряде случаев и коПАВ, например, спирта с углеводородным радикалом C_4-C_7 . Микрогетерогенность МЭ обусловлена присутствием в растворе (дисперсионной среде) нанодоменов (на нанофаз, нанок капель) масла или воды, которые не смешиваются друг с другом и разделены монослоем дифильных молекул или ионов ПАВ, а также молекул коПАВ. Микроэмульсии – термодинамически устойчивые системы и этим они принципиально отличаются от нестабильных, коалесцирующих и расслаивающихся со временем обычных эмульсий [1–5]. Различают два типа микроэмульсий: это дисперсии капелек масла в воде (м/в) и воды в масле (в/м). При изменении соотношения воды и масла возможен непрерывный (без разделения фаз) переход от МЭ с водной дисперсной фазой к МЭ с углеводородной дисперсной фазой через промежуточную область, называемую биконтинуальной микроэмульсией, в которой одновременно присутствуют домены масла и воды.

Фундаментальная разница в термодинамической устойчивости МЭ по сравнению с обычными эмульсиями стала причиной большого числа работ по термодинамике и фазовым переходам в микроэмульсиях [2–11]. Был предложен ряд частных моделей микроэмульсий, описывающих термодинамику их образования, устойчивость и некоторые

свойства. Однако при изучении нами объемных свойств микроэмульсий [12–14] выяснилось, что соответствующая термодинамическая модель отсутствует и их термодинамическое описание затруднено, поскольку распределение по размерам и число частиц в нанодоменах дисперсной фазы не являются постоянными.

Так, если учесть процентное содержание компонентов МЭ и размер нанок капель, то при оценке их числа в моле микроэмульсии получаем величину порядка 10^{18} . Распределение нанок капель дисперсной фазы по размерам может быть как достаточно узким (10–30%), так и широким, изменяясь в пределах 5–100 нм; дисперсионная среда при этом имеет макроскопические размеры [4, 5]. Такая сложная природа микроэмульсий затрудняет их термодинамическое описание и создает на первый взгляд противоречия и непреодолимые трудности. Рассмотрим некоторые из них.

1. Оценка относительных флуктуаций числа частиц N в нанодоменах по формуле

$$\delta_N \cong (1/N)^{1/2} \quad (1)$$

показывает, что они могут достигать 1% [15]. Это обстоятельство ставит под сомнение справедливость написания для всех фаз микроэмульсии следующей системы фундаментальных уравнений:

$$\begin{aligned}
 T^{(1)}dS^{(1)} &= dU^{(1)} + P^{(1)}dV^{(1)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} \\
 T^{(2)}dS^{(2)} &= dU^{(2)} + P^{(2)}dV^{(2)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} \\
 &\dots\dots\dots \\
 T^{(r)}dS^{(r)} &= dU^{(r)} + P^{(r)}dV^{(r)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i^{(r)} dn_i^{(r)},
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

где верхние индексы относятся к фазам, а нижние – к компонентам системы; $n_i^{(k)}$ – число молей i -го компонента в k -той фазе ($k = 1, 2, \dots, r$); $\mu_i^{(k)}$ – химический потенциал i -го компонента ($i = 1, 2, \dots, \nu$) в k -той фазе.

2. В то же время известно, что микроэмульсии – термодинамически устойчивые и равновесные системы. Это априори означает, что аппарат равновесной термодинамики должен быть справедлив для описания состояний и эволюций МЭ.

3. Если отвлечься от флуктуаций, существующих в нанофазах микроэмульсии, и принять во внимание термодинамическое равновесие между составляющими ее нано- и макрофазами, то температуры и химические потенциалы μ^i этих фаз будут одинаковыми. Тогда систему уравнений (2) можно представить в виде:

$$\begin{aligned}
 TdS^{(1)} &= dU^{(1)} + P^{(1)}dV^{(1)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i^{(1)} \\
 TdS^{(2)} &= dU^{(2)} + P^{(2)}dV^{(2)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i^{(2)} \\
 &\dots\dots\dots \\
 TdS^{(r)} &= dU^{(r)} + P^{(r)}dV^{(r)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i^{(r)}.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

При этом давление в фазах будет неодинаковым по причине различий в кривизне поверхностей их раздела. Поскольку число нанофаз в микроэмульсиях велико (до $\sim 10^{18}$ нанофаз/моль), то число фундаментальных уравнений (3) тоже будет очень велико. Решить такую систему уравнений практически невозможно.

Следует отметить, что ситуации, подобные изложенной, встречались в науке неоднократно. Опыт их разрешения подсказывает, что проблема термодинамического описания МЭ заключена не в непреодолимой сложности решения системы ее фундаментальных уравнений и не в кажущемся внутреннем противоречии природы МЭ, а в поиске верного (не противоречащего данным эксперимента) хода рассуждений. В настоящей рабо-

те развивается предложенный нами ранее способ термодинамического описания микроэмульсий [15] и проводится его экспериментальная проверка.

МОДЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ТЕРМОДИНАМИКИ МИКРОЭМУЛЬСИЙ

Нами предложена модель, в которой гомогенная на макроуровне микроэмульсия представляется гетерогенной системой с двумя макрофазами [15]. Первой фазой является макроскопическая дисперсионная среда, второй – коллективная дисперсная фаза, представляющая собой сумму всех нанок капель. Объединение нанок капель в коллективную дисперсную фазу позволяет устранить проблему флуктуаций числа частиц в нанофазах МЭ и сократить число фундаментальных уравнений, описывающих микроэмульсию, до двух. Рассмотрим эту модель подробнее.

Возвращаясь снова к проблеме флуктуации числа частиц в нанок каплях, следует отметить, что они не согласованы. Следовательно, совместные флуктуации числа частиц коллективной дисперсной фазы ($\delta_N^{\text{дф}}$) будут равны произведению флуктуаций числа частиц в нанок каплях:

$$\delta_N^{\text{дф}} = \delta_N^{(1)} \delta_N^{(2)} \delta_N^{(3)} \dots \delta_N^{(r-1)},$$

где $\delta_N^{(1)}$, $\delta_N^{(2)}$, $\delta_N^{(3)}$, $\delta_N^{(r-1)}$ и т.д. – флуктуации числа частиц в нанофазах, которые достигают 1 % при оценке по уравнению (1). Так как число нанок капель в коллективной дисперсной фазе имеет большой порядок (10^{18}), то совместные флуктуации числа ее частиц ($\delta_N^{\text{дф}}$) будут пренебрежимо малы. В итоге получаем, что для термодинамического описания микроэмульсии достаточно всего двух фундаментальных уравнений:

$$\begin{aligned}
 TdS^{(1)} &= dU^{(1)} + P^{(1)}dV^{(1)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i^{(1)}, \\
 TdS^{(2)} &= dU^{(2)} + P^{(2)}dV^{(2)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i^{(2)}.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Математически это означает, что уравнения (3) заменяются двумя фундаментальными уравнениями (4).

Рассмотрим ситуацию с давлением в отдельных фазах микроэмульсии. Если в дисперсионной среде (первая фаза) давление равно внешнему давлению ($P^{(1)} = P_{\text{атм}}$), то в дисперсной фазе (второй фазе) оно равно сумме атмосферного и лапласовского давлений, т.е. $P^{(2)} = P^{(1)} + \Delta P_{\text{л}}$, где $\Delta P_{\text{л}}$ – давление Лапласа. Из-за сверхнизкого межфазного поверхностного натяжения в микроэмульсии ($\sim 10^{-5}$ Н/м) отношение $(P^{(2)} - P^{(1)})/P^{(1)} \leq 4 \times 10^{-2}$ [15]. По этой причине различием давле-

ний в фазах можно пренебречь. В этом случае, система уравнений (4) примет вид, характерный для двухфазной гетерогенной системы (гетерогенного комплекса по терминологии [16]) с фазами макроскопических размеров:

$$\begin{aligned} TdS^{(1)} &= dU^{(1)} + PdV^{(1)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i^{(1)}, \\ TdS^{(2)} &= dU^{(2)} + PdV^{(2)} - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i^{(2)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Далее воспользуемся предложенным авторами [16] способом решения системы подобных уравнений для гетерогенного комплекса. Просуммируем уравнения (5) с учетом того, что микроэмульсия как система в целом материально изолирована. В результате придем к следующему выражению:

$$TdS = dU + PdV - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i, \quad (6)$$

где $S = S^{(1)} + S^{(2)}$ – энтропия двухфазной системы в целом; $V = V^{(1)} + V^{(2)}$ – ее объем; $n_i = n_i^{(1)} + n_i^{(2)}$ – число молей i -го компонента во всей системе. Поделив обе части уравнения (6) на общее число молей $n = \sum_{i=1}^{\nu} n_i$ компонентов микроэмульсии, получим фундаментальное уравнение, записанное в молярных величинах:

$$TdS = dU + PdV - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dX_i, \quad (7)$$

где X_i – мольная доля i -го компонента во всей системе.

Обратим внимание на две особенности уравнения (7): во-первых, в него входят величины, характеризующие микроэмульсию в целом; во-вторых, по форме оно не отличается от фундаментального уравнения фазы. Последнее слагаемое правой части уравнения (7) выражает в общем случае изменение энергии системы за счет изменения ее частиц (числа и компонентов или химической природы). Если микроэмульсионная система изолирована и химическая природа частиц в ней не изменяется (динамическое равновесие при протекании химических реакций или отсутствии химических реакций), то уравнение (7) примет вид:

$$TdS = dU + PdV. \quad (8)$$

Математическая форма уравнения (8) совпадает с уравнением, справедливым для гомогенной системы с постоянным составом. Это означает, что к микроэмульсии можно применять все термодинамические уравнения фазы, вводя в эти уравнения параметры, характеризующие МЭ в целом.

Если микроэмульсия на макроуровне является двухфазной (с избытком дисперсионной среды) или трехфазной (с избытком воды и масла) системой, то к фундаментальным уравнениям (5) необходимо добавить соответственно одно или два уравнения, написанных для фаз макроскопических размеров. Ясно, что дальнейшее решение этих уравнений снова приведет к уравнению вида (8).

Вывод: при неизменности состава системы термодинамические соотношения, существующие между ее параметрами, инвариантны для гомогенных, гетерогенных и микроэмульсионных систем.

Тонким моментом в изложенном модельном подходе к решению термодинамических задач микроэмульсионных систем является вопрос об адекватности рассмотренной двухфазной модели МЭ. Следующий раздел статьи посвящен обсуждению этого вопроса.

ОЦЕНКА АДЕКВАТНОСТИ ДВУХФАЗНОЙ МОДЕЛИ МИКРОЭМУЛЬСИИ

Идея проверки модели

Вывод предыдущего параграфа справедлив в рамках адекватности модели [15]. Следовательно, степень неадекватности модели можно оценить из анализа термодинамических соотношений, которые строго выполняются для гомогенной и приближенно – для микроэмульсионной системы. Рассмотрим, например, два термодинамических соотношения, которые справедливы для гомогенной системы:

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha^2}{\rho\beta_T}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta_T}, \quad (10)$$

где C_p – изобарная теплоемкость, C_v – изохорная теплоемкость, ρ – плотность системы, $(\partial P/\partial T)_V$ – термический коэффициент давления, $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ – термический коэффициент объемного расширения, $\beta_T = (1/V)(\partial V/\partial P)_T$ – изотермическая сжимаемость.

Приложим соотношение (9) и (10) к микроэмульсионной системе и каждый из термодинамических параметров этих уравнений будем измерять независимо друг от друга. В этом случае данные эксперимента позволят сопоставить левую и правую части уравнений (9) и (10), соответственно. Отметим, что левые части уравнений (9) и (10) – результаты прямых измерений функций $(C_p - C_v)$ и $(\partial P/\partial T)_V$ микроэмульсий, а правые части этих же уравнений – результаты расчета ука-

занных функций с использованием модельного подхода. Расхождения численных значений соответствующих частей уравнений (9) и (10)

$$\Delta_9 = \left| \frac{T\alpha^2}{\rho\beta_T} - (C_P - C_V) \right|, \quad (11)$$

$$\Delta_{10} = \left| \frac{\alpha}{\beta_T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right| \quad (12)$$

будут следствиями двух причин:

– степени неадекватности двухфазной модели МЭ;

– погрешностей измерений термодинамических параметров уравнений.

Абсолютные максимальные суммарные погрешности экспериментального определения параметров уравнений (9) и (10) имеют вид:

$$\Delta_{\Sigma, 9} = \delta C_P + \delta C_V + \delta \left(\frac{T\alpha^2}{\rho\beta_T} \right), \quad (13)$$

$$\Delta_{\Sigma, 10} = \delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \delta \left(\frac{\alpha}{\beta_T} \right) \quad (14)$$

и определяют экспериментально обусловленную максимальную величину несоответствия частей этих уравнений. Выберем эту величину в качестве единицы измерения общего несоответствия частей уравнений (9) и (10) и рассмотрим отношения:

$$\varepsilon_9 = \Delta_9 / \Delta_{\Sigma, 9}, \quad (15)$$

$$\varepsilon_{10} = \Delta_{10} / \Delta_{\Sigma, 10}. \quad (16)$$

Если расхождения соответствующих частей уравнений (9) и (10) не будут превышать максимальные погрешности измерений параметров этих уравнений, то отношения (15) и (16) примут значения, лежащие в интервале: $0 \leq \varepsilon_{9, 10} \leq 1$. В этом случае можно утверждать, что влияние эффекта неадекватности модели на нарушения равенств (9) и (10) меньше погрешностей эксперимента. Если же влияние неадекватности двухфазной модели МЭ на нарушения равенств (9) и (10) существенно превосходит экспериментальные погрешности, определяемые уравнениями (13) и (14), то отношения (15), (16) будут больше единицы: $\varepsilon_{9, 10} > 1$.

Отметим, что $\varepsilon_{9, 10} = 1$ соблюдается в случае выполнения равенств: $\Delta_9 = \Delta_{\Sigma, 9}$ и $\Delta_{10} = \Delta_{\Sigma, 10}$. Таким образом, величины $\varepsilon_{9, 10}$ несут в себе информацию об адекватности двухфазной модели МЭ.

Выбор микроэмульсий

Для проверки адекватности двухфазной модели МЭ выбран ряд микроэмульсий на основе воды, додецилсульфата натрия (ДДС), *n*-пентанола и *n*-октана. Указанные микроэмульсии хорошо

Таблица 1. Состав микроэмульсий вода – *n*-октан – ДДС – *n*-пентанол (мас. %)

№ МЭ	ДДС	<i>n</i> -Пентанол	Вода	<i>n</i> -Октан
1			7.770	69.97
2	7.77	14.49	27.20	50.54
3			62.19	15.55

изучены различными методами [5, 8, 12, 15, 17, 18]. Последнее обстоятельство позволило, в частности, однозначно выбрать микроэмульсии трех различных типов: дисперсии нанокapель воды в масле (МЭ-1), биконтинуальную микроэмульсию (МЭ-2) и дисперсии нанокapель масла в воде (МЭ-3). Содержание ДДС и *n*-пентанола во всех МЭ было неизменным; изменялось только массовое отношение (вода/*n*-октан) так, чтобы получить микроэмульсии трех указанных типов. Состав трех выбранных микроэмульсий приведен в табл. 1.

Для приготовления микроэмульсий использовали бидистиллированную воду, коммерческий препарат ДДС марки “хроматографически чистый” (НПО “Синтез ПАВ”), содержащий 99% основного вещества, *n*-пентанол и *n*-октан, которые очищали, следуя рекомендациям [19].

Аппаратура, измерения и погрешности измерений

Значения α , β_T и ρ микроэмульсий получали на измерителе объемных свойств жидкостей оригинальной конструкции при атмосферном давлении [20, 21]. Методика и техника проведения эксперимента изложены в [21], а некоторые особенности эксперимента, связанные с изучением микроэмульсий, обсуждены в [12]. Погрешности измерений не превышали $5 \times 10^{-3}\%$ для плотности, 1 % для изотермической сжимаемости при перепаде давления $\Delta P \sim 4 \times 10^5$ Па и 2 % для термического коэффициента объемного расширения при перепаде температуры $\Delta T \sim 0.4$ К. Результаты измерений объемных свойств (α , β_T и ρ) указанных микроэмульсий [15] (табл. 1) при 15 и 25°C как функции содержания воды удовлетворительно аппроксимируются линейными уравнениями, параметры которых приведены в табл. 2.

Изохорную теплоемкость МЭ измеряли на адиабатном калориметре высокого давления [22, 23] методом непрерывного изменения температуры при постоянной мощности подвода (отвода) энергии. На этом же приборе одновременно измеряли давление (P) и производную давления по температуре $(\partial P / \partial T)_V$ [24, 25, 26].

Для получения данных по изохорной теплоемкости и производной давления по температуре при атмосферном давлении в рассматриваемой области температур сначала измерили C_V и

Таблица 2. Интерполяционные уравнения зависимостей плотности, изотермической сжимаемости, термического коэффициента объемного расширения микроэмульсии при 15 и 25°C от содержания воды

Объемное свойство	$t, ^\circ\text{C}$	Уравнения	R
$\rho, \text{кг/м}^3$	15	$\rho = 2.663W + 744.68$	0.992
	25	$\rho = 2.725W + 735.70$	0.993
$\beta_T, \text{Па}^{-1}$	15	$\beta_T = -7.350 \times 10^{-12}W + 113 \times 10^{-11}$	0.996
	25	$\beta_T = -8.672 \times 10^{-12}W + 123 \times 10^{-11}$	0.994
α, K^{-1}	15	$\alpha = -8.973 \times 10^{-6}W + 113.9 \times 10^{-5}$	0.993
	25	$\alpha = -8.473 \times 10^{-6}W + 116.6 \times 10^{-5}$	0.991

Обозначения: R – коэффициент корреляции, W – мас. % воды в МЭ

Таблица 3. Изохорная теплоемкость ($\text{Дж г}^{-1} \text{K}^{-1}$) и термический коэффициент давления (МПа K^{-1}) микроэмульсий на изобаре 0.1 МПа

МЭ	Параметр	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
1	C_V	1.33	1.44	1.52	1.56	1.57
	$(\partial P/\partial T)_V$	0.881	0.857	0.857	0.845	0.832
2	C_V	2.91	2.89	2.86	2.81	2.75
	$(\partial P/\partial T)_V$	0.838	0.826	0.816	0.802	0.795
3	C_V	3.25	3.26	3.27	3.28	3.38
	$(\partial P/\partial T)_V$	0.790	0.791	0.792	0.794	0.795

$(\partial P/\partial T)_V$ МЭ-1, МЭ-2 и МЭ-3 по пяти–семи изохорам. Некоторая часть результатов этих измерений опубликована [27].

Массив полученных экспериментальных данных позволил найти (рассчитать) величины C_V и $(\partial P/\partial T)_V$ МЭ на изобаре 0.1 МПа. Принимая во внимание, что эксперимент охватывал интересующую нас область исследований, как по температуре, так и по давлению, полученные данные (табл. 3) являются интерполяционными. Поэтому погрешность в определении величины изохорной теплоемкости и производной $(\partial P/\partial T)_V$ на изобаре 0.1 МПа незначительно превосходит ошибку эксперимента. По нашим оценкам на изобаре 0.1 МПа максимальная относительная погрешность в определении величины C_V составляет 2.8 %, а величины $(\partial P/\partial T)_V \sim 1.5$ %.

Изобарную теплоемкость измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1. Сканирование проводили в интервале температур 20–35°C со скоростью

Таблица 4. Значения C_p ($\text{Дж г}^{-1} \text{K}^{-1}$) микроэмульсий и абсолютные погрешности их определения

МЭ	15°C	20°C	25°C	30°C	$\delta(C_p)$
МЭ-1	–	–	–	–	–
МЭ-2	3.10	3.13	3.15	3.17	0.01
МЭ-3	3.54	3.54	3.55	3.56	0.01

1 К/мин. В качестве стандартного вещества использовался сапфир. Установлено, что политермы C_p хорошо аппроксимируются линейными зависимостями. В табл. 4 приведены рассчитанные по линейным уравнениям значения C_p микроэмульсий в температурном интервале 15–30°C и погрешности аппроксимации.

Степень неадекватности модели

О степени неадекватности двухфазной модели микроэмульсий будем судить по несоответствиям левых и правых частей уравнений (9) и (10). В табл. 5 представлены рассчитанные по данным табл. 2 – 4 функции, необходимые для оценки адекватности двухфазной модели микроэмульсий: отношения ε_9 и ε_{10} (см. уравнения (15) и (16)); абсолютные максимальные погрешности экспериментального определения параметров уравнений (9) и (10) – Δ_{ε_9} и $\Delta_{\varepsilon_{10}}$ (см. уравнения (13) и (14)); расхождения численных значений соответствующих частей уравнений (9) и (10) – Δ_9 и Δ_{10} (см. уравнения (11) и (12)); разница теплоемкостей ($C_p - C_V$).

Из табл. 5 видно, что среднее значение $\langle \varepsilon_9 \rangle$ равно ~ 0.7 . Это означает, что влияние неадекватности двухфазной модели МЭ на нарушение равенства (9) меньше Δ_{ε_9} – суммарной абсолютной погрешности экспериментального определения параметров уравнения (9). Иными словами, численные значения величин Δ_9 (табл. 5) в большей

Таблица 5. К оценке адекватности двухфазной модели МЭ

Параметр	МЭ-1		МЭ-2		МЭ-3	
	15°C	25°C	15°C	25°C	15°C	25°C
ε_9	—	—	0.84	0.11	1.1	0.74
$\Delta_{\text{Э},9}, \text{Дж г}^{-1} \text{К}^{-1}$	—	—	0.11	0.11	0.11	0.11
$\Delta_9, \text{Дж г}^{-1} \text{К}^{-1}$	—	—	0.093	0.012	0.119	0.081
$C_p - C_v, \text{Дж г}^{-1} \text{К}^{-1}$	—	—	0.211	0.336	0.278	0.276
ε_{10}	3.3	2.5	3.7	3.5	1.6	3.1
$\Delta_{\text{Э},10}, \text{МПа К}^{-1}$	0.043	0.041	0.041	0.040	0.038	0.039
$\Delta_{10}, \text{МПа К}^{-1}$	0.143	0.103	0.154	0.139	0.063	0.120
$\varepsilon_{\text{на}}, 10, \%$	12	7	13	12	3	10

части определяются погрешностью эксперимента, а не влиянием неадекватности двухфазной модели на величину Δ_9 . Это не позволяет оценить неадекватность модели: можно указать лишь интервал, равный Δ_9 , внутри которого заключена неадекватность двухфазной модели микроэмульсий. Среднее относительное расхождение частей уравнения (9) составляет $\langle \Delta_9 \rangle / \langle (C_p - C_v) \rangle = 28\%$.

Следовательно, влияние эффекта неадекватности двухфазной модели на нарушение равенства (9) значительно меньше 28% от величины разности теплоемкостей ($C_p - C_v$) микроэмульсий.

Оценим степень неадекватности модели, анализируя уравнение (10). Из данных табл. 5 видно, что среднее значение $\langle \varepsilon_{10} \rangle \sim 3$, т.е. больше единицы. Это означает, что влияние неадекватности двухфазной модели микроэмульсий на нарушение равенства (10) больше $\Delta_{\text{Э},10}$, т.е. суммарной абсолютной погрешности определения параметров уравнения (10). Последнее обстоятельство позволяет рассчитать величину степени неадекватности модели МЭ из следующих рассуждений. Представим расхождение Δ_{10} суммой:

$$\Delta_{10} = \Delta_{\text{Э},10} + \Delta_{\text{на},10}, \quad (17)$$

где $\Delta_{\text{на},10}$ – вклад в несоответствие частей уравнения (10), обусловленный неадекватностью двухфазной модели МЭ. Подставив (17) в (16), найдем

$$\varepsilon_{10} = 1 + \Delta_{\text{на},10} / \Delta_{\text{Э},10}. \quad (18)$$

Из (18) выразим вклад в Δ_{10} , обусловленный неадекватностью двухфазной модели МЭ:

$$\Delta_{\text{на},10} = (\varepsilon_{10} - 1) \Delta_{\text{Э},10}. \quad (19)$$

Величину

$$\varepsilon_{\text{на},10} = \frac{\Delta_{\text{на},10}}{(\partial P / \partial T)_V} \times 100\%, \quad (20)$$

назовем степенью неадекватности модели. Учитывая в определении (20) выражение (19), получим

$$\varepsilon_{\text{на},10} = \frac{(\varepsilon_{10} - 1) \Delta_{\text{Э},10}}{(\partial P / \partial T)_V} \times 100\%. \quad (21)$$

В последней строке табл. 5 приведены рассчитанные при 15 и 25°C значения степени неадекватности $\varepsilon_{\text{на},10}$ для трех типов микроэмульсий. Видно, что они мало отличаются друг от друга, а среднее значение степени неадекватности равно $\langle \varepsilon_{\text{на},10} \rangle = 10\%$.

Таким образом использование при анализе неадекватности двухфазной модели уравнения (10) устраняет неопределенность ее оценки по уравнению (9).

Таким образом, термодинамические задачи микроэмульсионных систем могут быть решены при соединении двух концептуальных схем: двухфазной модели гомогенной на макроуровне микроэмульсии и строгого термодинамического способа решения задач гетерогенного комплекса, состоящего из макрофаз. При неизменности состава системы термодинамические соотношения, существующие между ее параметрами, инвариантны для гомогенных, гетерогенных и микроэмульсионных систем (в пределах адекватности двухфазной модели микроэмульсии не превышает 10%).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00725а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
2. Nagarajan R., Ruckenstein E. // Langmuir. 2000. V. 16. № 16. P. 6400.
3. Borkovec M., Eicke H.-F., Hammerich H., Das Gupta B. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 1. P. 206.

4. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии/Под ред. К. Миттела: Мир, 1980. 597 с.
5. Микроэмульсии: структура и динамика/Под ред. С.Е. Фриберга и П. Ботореля: Мир, 1990. 320 с.
6. *Матвеевко В.Н., Свитова Т.Ф., Волчкова И.Л.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 2. С. 99.
7. *Матвеевко В.Н., Свитова Т.Ф., Волчкова И.Л.* // Там же. 1996. Т. 37. № 3. С. 201.
8. *Langevin D.* // Accounts Chem. Res. 1988. V. 2. № 7. P.255.
9. *Ruckenstein E.* // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 204. P.143.
10. *Mukherjee K., Mukherjee D.C., Moulik S.P.* // Ibid. 1997. V. 187. P.327.
11. *Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 20. P.8222.
12. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Синёва А.В. и др.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 3. С. 429.
13. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С.* // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: Сб. трудов междунар. конф. Махачкала. 2002. С. 124.
14. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С.* // Там же. 2004. С. 263.
15. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С.* // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. № 4. С. 479.
16. *Сторонкин А.В., Смирнова Н.А.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 9. С. 1963.
17. *Штыков С.Н., Мельников Г.В., Штыкова Л.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 381.
18. *Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыкова Л.С., Штыков С.Н.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 2003. Т. 46. № 7. С. 7.
19. Лабораторная техника органической химии./Под ред. Б. Кейла: Мир, 1966. 752 с.
20. *Карцев В.Н., Цепулин В.В.* // А.с. № 1332209 СССР. Оpubл. Б.И. 1987, № 31. С. 166.
21. *Карцев В.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 142.
22. *Степанов Г.В., Полихрониди Н.Г., Мирская В.А.* Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов. Аттестат № 115–03, ВНИИКИ, 2003.
23. *Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г.* Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Махачкала. 1969. 217 с.
24. *Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г.* // Теплофиз. высоких температур. 1997. Т. 35. № 4. С. 547.
25. *Мурсалов Б.А., Бочков М.М., Степанов Г.В.* // Теплофизические свойства жидкостей и газов. Махачкала. 1979. С. 70.
26. *Мурсалов Б.А., Бочков М.М.* // Теплофизические свойства чистых веществ и водных растворов электролитов. 1987. С. 15.
27. *Polikhronidi N. G., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Batyrova R.G.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 454. P. 99.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Ga

© 2010 г. В. С. Судацова, Н. В. Котова, В. Г. Кудин, Л. А. Романова, Т. Н. Зиневич

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина**E-mail: vsudavtsova@univ.kiev.ua*

Поступила в редакцию 26.12.2008 г.

Методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме при 1770 ± 5 К измерены парциальные энтальпии смешения ($\Delta_m \bar{H}_i$) компонентов расплавов системы Ni–Ga в широкой области концентраций. Парциальная энтальпия смешения галлия в жидком никеле при бесконечном разбавлении составила -95.5 ± 19.8 , а никеля в жидком галлии -74.5 ± 16.4 кДж/моль. Из парциальных рассчитана интегральная энтальпия смешения жидких сплавов этой системы для всей области составов ($\Delta_m H_{\min} = -32.1 \pm 2.7$ кДж/моль при $x_{\text{Ni}} = 0.5$). Подтвержден вывод о независимости от температуры величины $\Delta_m H$ жидких никель-галлиевых сплавов. Проведено сопоставление энтальпий образования жидкой ($\Delta_m H$) и твердых фаз ($\Delta_f H$) системы Ni–Ga, а также проанализировано влияние *d*-металлов на энергетику образования расплавов систем Ga–*d*–Me с использованием $\Delta_f H$ для промежуточных фаз этих систем.

Галлийсодержащие сплавы плавятся при низких температурах и могут быть использованы как теплоносители, а ряд фаз Ga_хЭ_у проявляет полупроводниковые свойства. Поэтому для проведения научно-обоснованной разработки низкоплавких сплавов и галлийсодержащих фаз необходимы сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов такого типа систем. В настоящее время энтальпии смешения расплавов системы Ni–Ga исследованы методом высокотемпературной калориметрии в широком интервале температур и концентраций [1–4]. В [5] критически проанализированы все физико-химические свойства твердых сплавов этой системы.

В [1] приведены единичные значения интегральной энтальпии смешения ($\Delta_m H$) жидких сплавов Ni–Ga при температурах 1508–1662 К. В [2] для интервала 1200–1700 К определены величины $\Delta_m H$ до $x_{\text{Ni}} = 0.7$ ($\Delta_m H_{\min} = -37$ кДж/моль при $x_{\text{Ni}} = 0.511$, а парциальная энтальпия смешения никеля при бесконечном разбавлении ($\Delta_m \bar{H}_{\text{Ni}}^\infty$) равна -82 кДж/моль) и установлено также отсутствие температурной зависимости термодинамических функций расплавов Ni–Ga. В [3] температурный интервал исследований составил 1304–1616 К, а концентрационная область $-0 < x_{\text{Ni}} < 0.75$. Указаны значения $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ni}}^\infty$, полученные экспериментально (-82 кДж/моль) и рассчитанные по теории Миедемы (-53 кДж/моль). Авторы [4] при обсуждении результатов приводят такие данные для расплавов системы Ni–Ga. Так, $\Delta_m H_{\min}$ составляет уже -34 кДж/моль при $x_{\text{Ni}} = 0.55$. Также подтверждено предыдущее экспериментальное зна-

чение $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ni}}^\infty$ и приведена величина $\Delta_m \bar{H}_{\text{Ga}}^\infty$, равная -108 кДж/моль.

В связи с некоторой неопределенностью величин интегральных энтальпий смешения и отсутствием концентрационных зависимостей парциальных функций смешения в широком концентрационном интервале нами в данной работе изучены парциальные энтальпии смешения компонентов ($\Delta_m \bar{H}_i$) расплавов системы Ni–Ga методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме при 1770 ± 5 К во всем интервале составов по методике, описанной в [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами служили никель электролитический (99.9%), галлий ГЛ-000 (99.999 %). Для калибровки калориметра в начале опытов использовали соответствующие металлы-растворители, а в конце — вольфрам класса А-2 (99.96%). Эксперименты проводили в среде очищенного аргона с предварительным прогревом рабочей камеры до 1623 К с постоянной откачкой воздуха форвакуумным и диффузионным насосами.

В ходе эксперимента фиксировали изменение температуры, происходящее при введении твердых образцов одного из компонентов, имеющих комнатную температуру, в расплавленный второй металл. В результате исследования определены парциальные энтальпии смешения галлия и никеля с последующим вычислением интегральных энтальпий. Воспроизводимость данных от опыта к опыту — в пределах 7%.

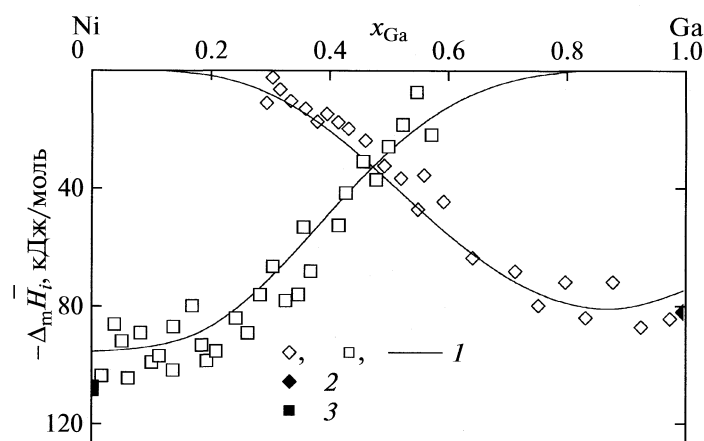


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения компонентов расплавов системы Ni–Ga: 1 – результаты настоящей работы, 2 – данные [2] в интервале 1200–1700 К, 3 – данные [4].

Следует отметить трудности проведения высокотемпературных экспериментов с галлием, связанные с его низкой температурой плавления, что приводит к значительному разбросу экспериментальных данных со стороны никеля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Никель-галлиевые расплавы образуются с выделением значительного количества теплоты, что коррелирует с результатами [1–4]. На рис. 1 показан экспериментальный массив парциальных энтальпий смешения галлия и никеля жидких сплавов этой системы. Экспериментально полученные $\Delta_m \bar{H}_i$ компонентов описывали полиномами МНК с применением критериев Фишера и Стьюдента. На рис. 1 приведены полученные в результате аппроксимации кривые парциальных эн-

тальпий смешения для компонентов расплавов системы Ni–Ga. Затем рассчитывали интегральные энтальпии при округленных концентрациях. В табл. 1 полученные энтальпии приведены с доверительными интервалами, равными двум среднеквадратичным отклонениям аппроксимирующей функции.

Ниже для примера приведен полином, описывающий концентрационную зависимость интегральной энтальпии смешения расплавов системы Ni–Ga при 1770 К во всем концентрационном интервале (кДж/моль):

$$\Delta_m H = x_{\text{Ga}}(1 - x_{\text{Ga}}) \times \\ \times (-95.47 - 55.57x_{\text{Ga}} - 539.11x_{\text{Ga}}^2 + \\ + 1736.88x_{\text{Ga}}^3 - 1683.28x_{\text{Ga}}^4 + 562.01x_{\text{Ga}}^5).$$

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что минимум интегральной энтальпии, согласно нашим данным, составляет -32.1 ± 2.7 кДж/моль вблизи эквимолярного состава.

На рис. 1 сопоставлены энтальпии смешения жидких сплавов этой системы, полученные нами и в [2, 4]. Следует отметить удовлетворительное согласие (в пределах экспериментальной ошибки) наших и литературных данных, несмотря на различие температур исследований. Так, определенные нами значения первых парциальных энтальпий смешения галлия и никеля составляют -95.5 ± 19.8 и -74.5 ± 16.4 кДж/моль, а минимум интегральной энтальпии смешения достигает -32.1 ± 2.7 при эквимолярном составе (табл. 1). Эта корреляция наших и литературных данных, полученных при разных температурах исследования, подтверждает вывод [2] о независимости энтальпии смешения жидких никель-галлиевых сплавов от температуры. Таким образом, энергия связи Ni–Ga в жидком состоянии в интервале темпера-

Таблица 1. Парциальные и интегральная энтальпии смешения жидких сплавов системы Ni–Ga при 1770 К, кДж/моль

x_{Ga}	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ga}} \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ni}} \pm 2\sigma$
0	0	-95.5 ± 19.8	0
0.1	-9.4 ± 0.6	-94.5 ± 9.5	0.01
0.2	-18.7 ± 1.5	-89.1 ± 7.1	-1.1
0.3	-26.5 ± 2.1	-71.9 ± 5.7	-7.0 ± 1.5
0.4	-31.2 ± 2.5	-48.6 ± 3.9	-19.7 ± 1.8
0.5	-32.1 ± 2.7	-26.9 ± 3.5	-37.4 ± 3.2
0.6	-29.3 ± 2.6	-11.6 ± 2.5	-56.0 ± 4.6
0.7	-23.6 ± 2.1	-3.3	-71.0 ± 6.0
0.8	-16.2 ± 1.4	-0.2	-80.0 ± 5.9
0.9	-8.0 ± 0.6	0.3	-82.2 ± 9.0
1.0	0.0	0.0	-74.5 ± 16.4

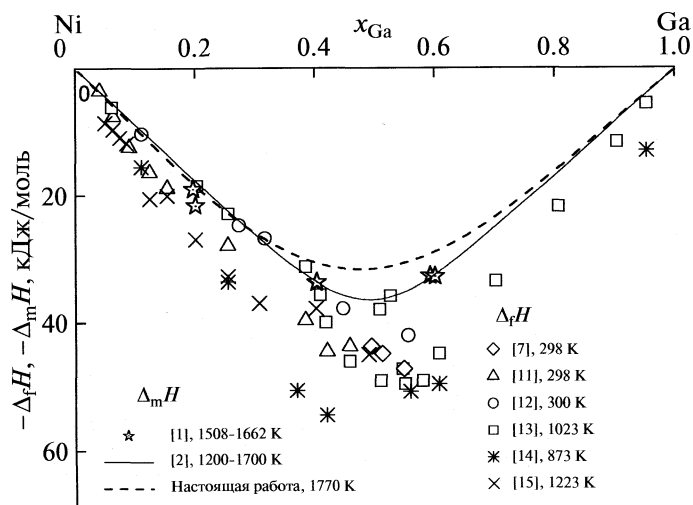


Рис. 2. Энтальпии образования твердых и жидких сплавов системы Ni–Ga.

тур 1200–1770 К изменяется очень незначительно.

Представляет интерес оценка влияния d -металлов на энергетику образования расплавов систем Ga– d -Me. Так как значения $\Delta_m H$ расплавов, определенные методом калориметрии, установлены для ограниченного числа таких систем, мы использовали стандартные энтальпии образования $\Delta_f H$ галлидов d -металлов, определенные в [7–9] (стандартное состояние – твердые компоненты). Ранее в [10] было показано, что значения $\Delta_f H$ тугоплавких боридов, карбидов и силицидов, плавящихся конгруэнтно, практически совпадают с энтальпиями смешения жидких сплавов, близких по составу к указанным выше интерметаллидам. Возможно, эти тенденции будут справедливы и в отношении галлидов d -металлов.

На рис. 2 сопоставлены полученные нами энтальпии смешения никель–галлиевых расплавов и энтальпии образования твердых сплавов $Ni_x Ga_{1-x}$ ($\Delta_f H$), определенные методом калориметрии [7, 11–13] и электродвижущих сил с твердым электролитом [14, 15]. Наблюдается лишь качественное согласие между термодинамическими функциями для твердого и жидкого состояний. Так, вблизи эквиатомного состава сплавов, где в твердом

состоянии, согласно [16], существует конгруэнтно плавящееся при 1493 К соединение GaNi, величины $\Delta_f H$ более экзотермичны по сравнению с $\Delta_m H$. Однако, так как энтальпии образования твердых и жидких сплавов системы Ni–Ga одного порядка, можно сделать вывод о незначительной температурной зависимости энергии связи Ni–Ga между 298 и 1770 К.

Проанализируем известные термодинамические данные для сплавов двух систем $4d$ -металлов с галлием. Так, в настоящее время известны $\Delta_m H$ расплавов двойных систем Ga–Pd(Y) [17, 18] и $\Delta_f H$ галлидов этих металлов, определенные методом калориметрии [8, 9] (составы конгруэнтно плавящихся галлидов палладия и иттрия, а также их температуры плавления взяты из [16] и приведены в табл. 2). Из табл. 2 видно, что значения $\Delta_f H$ интерметаллидов $Pd_2 Ga$, $Pd Ga$ и энтальпии смешения расплавов, содержащих 0.33 и 0.5 мол. доли палладия, согласуются между собой в пределах ошибки метода калориметрии. Также удовлетворительно согласуются между собой и энтальпии образования $\Delta_f H$ для $Y Ga$, $Y Ga_2$, полученные [8], и $\Delta_m H$ расплавов, близких по составу к этим интерметаллидам (табл. 2).

Таблица 2. Энтальпии образования галлидов палладия и иттрия в сопоставлении с энтальпиями смешения расплавов соответствующих этим галлидам составов, кДж/моль

x_{Ga}	$-\Delta_m H$ (1322–1761 К)	$-\Delta_f H$ (298 К)	x_{Ga}	$-\Delta_m H$ (1750 К)	$-\Delta_f H$ (298 К)	
	[17]	[9]		[18]	[8]	[9]
	сплав Ga–Pd			сплав Ga–Y		
0.333 (1587 К)	55	64.4 ± 2.0	0.5 (1658 К)	63.9 ± 5.8	68.9 ± 2.8	71.4 ± 1.7
0.5 (1293 К)	70	71.6 ± 2.3	0.667 (1623 К)	58.6 ± 4.1	64.4 ± 2.5	68.1 ± 2.3

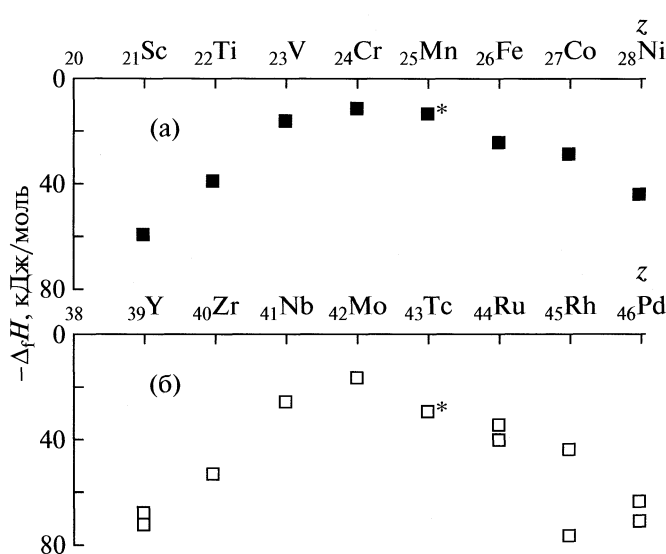


Рис. 3. Зависимости энтальпий образования галлидов 3*d*- (а) и 4*d*-металлов (б) от порядкового номера переходного металла.

Таким образом, проведенный анализ показал, что для оценки влияния *d*-металлов на энергию межчастичного взаимодействия в сплавах бинарных систем галлий–переходный металл можно использовать $\Delta_f H$ ряда галлидов. На рис. 3 представлена полученная зависимость значений $\Delta_f H$ конгруэнтно плавящихся галлидов переходных металлов, определенным методом прямой реакционной калориметрии в [7–9], от их порядкового номера в Периодической системе элементов.

Поскольку экспериментальные данные для галлидов марганца и технеция отсутствуют, из зависимостей рис. 3 можно прогнозировать значения $\Delta_f H$ галлидов Mn и Tc (–20 и –30 кДж/моль соответственно, эти величины на рис. 3 обозначены квадратиками со звездочками). Следует отметить, что такая величина $\Delta_f H$ для галлида марганца неплохо коррелирует с экстремальным значением $\Delta_m H$ расплавов системы Ga–Mn, составляющим –14.5 кДж/моль [19].

Из рис. 3 видно, что переходные металлы, имеющие *d*-оболочки с 1, 2- (Sc, Ti и Y, Zr) и 7, 8-электронами (Co, Ni и Rh, Pd), наиболее сильно взаимодействуют с галлием. Минимальное взаимодействие между разноименными атомами характерно для сплавов, содержащих переходный металл с наполовину заполненными оболочками (Cr, Mo). Этот факт можно удовлетворительно объяснить в рамках донорно-акцепторной модели и особенностями строения *d*-зоны переходных металлов. Например, значительные тепловые эффекты сплавообразования с никелем связаны, в первую очередь, с тем, что для заполнения 3*d*-зоны Ni (акцептора) не хватает одного электрона,

при получении которого 3*d*-зона эффективно понижает свою энергию в целом, о чем свидетельствуют результаты расчетов кривых электронной плотности для сплавов Ni–Al, проведенных в [20].

Таким образом, сопоставление термодинамических свойств бинарных галлийсодержащих расплавов и промежуточных фаз показало, что они удовлетворительно коррелируют между собой. Это позволяет использовать известные термодинамические свойства галлидов *d*-металлов для прогнозирования аналогичных данных для жидких сплавов и наоборот. В результате можно существенно уменьшить число сложных высокотемпературных экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Allam D. El, Hayer E., Gaune-Escard M. and Bros J.P. // J. Therm. Anal. and Calor. V. 37. № 8. 1991. P. 1687.
- Hayer E., Komarek K.L., Gaune-Escard M., Bros J.P. // J. Non-Cryst. Sol. 1993. V. 156–158. Part 1. P. 379.
- Anres P., Haddad R., Allam D. El. et al. // J. Alloys and Comp. 1995. V. 220. P. 189.
- Haddad R., Gaune-Escard M., Bros J.P. // Ibid. 1997. V. 247. P. 240.
- Yuan W.X., Qiao Z.Y., Ipser H., Eriksson G. // J. Phase Equilibria. 2004. V. 25. № 1. P. 68.
- Николаенко И.В., Турчанин М.А., Баталин Г.И., Белобородова Е.А. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 8. С. 795.
- Meschel S.V., Kleppa O.J. // J. Alloys and Comp. 1999. V. 290. P. 150.
- Babu R., Nagarajan K., Venugopal V. // Ibid. 2000. V. 311. Is. 2. P. 200.
- Meschel S.V., Kleppa O.J. // Ibid. 2001. V. 321. P. 183.
- Кудин В.Г., Макара В.А., Судавцова В.С. // Порошк. металлургия. 2001. № 1/2. С. 79.
- Predel B., Vogelbein W., Schallner U. // Thermochem. Acta. 1975. V. 12. P. 367.
- Martosudirjo S., Pratt J.N. // Ibid. 1976. V. 17. P. 183.
- Jacobi H., Stöckel D., Lukas H.L // Z. Metallkunde. 1971. B. 62. S. 305.
- Pratt J.N., Bird J.M. // J. Phase Equil. 1993. V. 14. P. 465.
- Katayama I., Igi S., Kozuka Z. // Trans. JIM. 1974. V. 15. P. 447.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. Справочник в 3-х т. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
- Allam D. El, Gaune-Escard M., Bros J.-P., Hayer E. // Metall. and Mater. Trans. B. 1992. V. 23. № 1. P. 39.
- Дубина В.М., Белобородова О.А., Зиневич Т.М., Котова Н.В. // Укр. хим. журн. 2004. № 1–2. С. 80.
- Судавцова В.С., Романова Л.А., Котова Н.В., Зиневич Т.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1758.
- Zhu J.-B., Wang S., Qiao M.-H., Wang W.-N. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 2007. V. 353. Is. 27. P. 2638.

ТЕОРИЯ ИСКРИВЛЕННОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПАР – ЖИДКОСТЬ. МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2010 г. Ю. К. Товбин

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

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

Поступила в редакцию 29.12.2008

Рассмотрена молекулярная теория искривленных границ раздела пар – жидкость в рамках модели решеточного газа. В теории использована квазиротодинамическая концепция об искривленных слоях границы раздела большого радиуса, переход к которым от прямоугольной решетки осуществляется за счет введения переменного числа ближайших соседей. Рассмотрены вопросы: 1) о переходе распределенных молекулярных моделей к слоевым моделям, отражающим макроскопическую симметрию границы раздела фаз, и 2) о минимальном линейном размере участка поверхности, для которого возможно применение термодинамических подходов. В квазихимическом приближении, учитывающем эффекты прямых корреляций ближайших взаимодействующих молекул, построены уравнения квазиравновесного распределения молекул на границе раздела пар – жидкость в метастабильной системе. Метастабильное состояние поддерживается скачком давления, описываемым макроскопическим уравнением Лапласа, на разделяющей поверхности внутри межфазной области. Построены выражения для локальных средних значений давления и для нормальных и тангенциальных компонент тензора давления внутри межфазной области, использованные для построения микроскопических разностных уравнений механического равновесия искривленных границ сферических и цилиндрических капель, находящихся в метастабильном состоянии. Рассмотрена связь построенных микроскопических разностных уравнений механического равновесия с аналогичными дифференциальными уравнениями и с макроскопическим уравнением Лапласа, описывающим скачок давления в метастабильной системе. Обсуждены разные способы определения поверхностного натяжения.

Проблема расчета термодинамических свойств искривленных поверхностей, среди которых наибольшее значение имеют поверхности капель и пузырьков произвольной формы, остается актуальной на протяжении длительного времени [1, 2]. Термодинамические связи являются основными при расчете энергии образования зародышей даже в кинетике фазовых переходов первого рода. Исследования в области термодинамики микрогетерогенных систем в 50-х годах показали неправильность отождествления свойств зародыша новой фазы со свойствами макроскопической фазы [2, 3]. Наиболее последовательный путь в решении данной задачи связан с использованием молекулярных моделей [4, 5]. Из-за больших вычислительных проблем с использованием интегральных уравнений [6], широкое распространение получили теория капиллярности Ван-дер-Ваальса [7, 8], метод функционала плотности [9, 10] и метод молекулярной динамики [11, 12].

Строгая статистическая теория, описывающая равновесные распределения молекул, приводит к плоским границам раздела [4–6]. Наличие искривленных поверхностей свидетельствует о метастабильном состоянии жидкости [1–5, 13]. Речь, естественно, не идет об искривлениях на

макроскопическом масштабе, связанном с влиянием гравитационного поля [14]. В термодинамике капель констатируется наличие границы между двумя метастабильными фазами и, как следствие механического равновесия фаз, автоматически вводится разность давлений между паром и каплей. Молекулярная теория должна обеспечить описание квазиравновесного распределения молекул на искривленных границах раздела фаз и установить область применимости термодинамических подходов.

В работе [15] построена молекулярная теория границы раздела для равновесных и неравновесных твердых тел, находящихся в контакте с паром и жидкостью. На макроскопическом уровне граница считалась плоской, а на молекулярном уровне твердое тело имело произвольный неоднородный состав и структуру. Для описания использовалась распределенная микрооднородная модель [16, 17]. В данной работе рассмотрено обобщение подхода [15] на искривленные границы раздела пар – жидкость. Используется молекулярный подход, основанный на модели решеточного газа (МРГ) [15–18]. Модель решеточного газа (МРГ) применялась ранее для описания капель в работах [19, 20] с помощью выделения в

прямоугольной решеточной структуре поверхности капли различными секущими плоскостями. В отличие от подхода [20], здесь используются следующие две квазитермодинамические концепции [4, 5]: 1) допускается существование искривленных сферических и цилиндрических слоев капли, и 2) считается, что скачок давления между паром и жидкостью, описываемый уравнением Лапласа, реализуется на некоторой разделяющей поверхности в переходном слое между паром и жидкостью.

Для перехода на искривленные поверхности рассмотрены вопросы: 1) о переходе распределенных молекулярных моделей к слоевым моделям, отражающим макроскопическую симметрию границы раздела фаз, и 2) о минимальном линейном размере участка поверхности, для которого возможно применение термодинамических подходов. Обсуждаются капли большого радиуса. В данной работе ограничимся качественным описанием распределения молекул, которое обеспечивается учетом взаимодействия только ближайших соседей.

Распределенная модель

На молекулярном уровне в МРГ [15–17] учитывают собственный объем молекул и взаимодействия между ними. Объем системы разбивается решеточной структурой на отдельные элементарные ячейки $v_0 = \lambda^3$, где λ – постоянная решетки, соответствующая размеру молекулы, что исключает двойное заполнение ячейки разными молекулами, z – число ближайших соседей структуры.

Каждый узел решетки представляет собой ячейку, в которой находится частица какого-либо сорта i , включая вакансию, $1 \leq i \leq s_f$, s_f – число компонентов системы, которые могут находиться в узле с номером f , $1 \leq f \leq N$, N – число узлов системы. Так как узлы различны по своей природе, то в них могут находиться частицы разных сортов. Последний индекс s_f будем относить к свободным узлам. Состояние занятости каждого узла будем характеризовать случайной величиной γ_f^i ; $\gamma_f^i = 1$, если в узле f находится частица сорта i , и $\gamma_f^i = 0$, если в этом узле находится частица другого сорта. Случайные величины подчиняются следующим соотношениям:

$$\sum_{i=1}^s \gamma_f^i = 1, \quad \gamma_f^i \gamma_f^j = \Delta_{ij} \gamma_f^i,$$

где Δ_{ij} – символ Кронекера, который означает, что любой узел обязательно занят какой-либо, но только одной, частицей. В распределенной модели допускается, что все узлы можно рассматривать как узлы разного типа, т.е. состав и строение решеточной системы могут быть произвольными.

Будем считать, что латеральное взаимодействие описывается парным потенциалом с радиусом взаимодействия между ближайшими соседями. Параметр взаимодействия частиц i и j , находящихся на узлах типа q и p с номерами f и g , обозначим через ε_{fg}^{ij} (или через ε_{qp}^{ij}), так как номер узла и его тип связаны в распределенной модели однозначно.

Используя результаты работы [15] и упуская промежуточные преобразования, приведем конечные выражения в квазихимическом приближении (КХП): 1) для локальных заполнений θ_f^i , характеризующих вероятность заполнения узла f частицей i

$$\exp[\beta(v_f^s - v_f^i)] = a_f^i P_i = \theta_f^i \Lambda_f^i / \theta_f^s, \quad (1)$$

$$\Lambda_f^i = \prod_{g \in z(f)} \prod_{j=1}^s * \theta_{fg}^{ij} \exp(\beta \varepsilon_{fg}^{sj}) / \theta_f^i,$$

2) для химического потенциала

$$\mu_f^i = \mu_i(\text{термостата}) = * M_f^i - * M_f^s, \quad (2)$$

$$* M_f^i = v_f^i + \beta^{-1} \ln N_f^{i*} + (\beta^{-1}/2) \sum_{g \in z(f)} \ln[* \theta_{fg}^{ij} / \theta_f^{i*}].$$

3) для локального давления расширения π_f в МРГ, определяемого через производную $\mu_f^s = \partial F^* / \partial N_f^{s*}$, в виде $\pi_f v_f^0 = -\mu_f^s$ (здесь свободные или вакантные узлы отвечают s -му компоненту смеси)

$$\beta \pi_f v_f^0 = -\ln \theta_f^s - (1/2) \sum_{g \in z(f)} \ln(\theta_{fg}^{ss} / (\theta_f^s \theta_g^s)). \quad (3)$$

В выражениях (1)–(3) использованы следующие обозначения $* \theta_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{ij} \exp(-\beta \varepsilon_{fg}^{ij})$, которые связаны между собой системой уравнений $* \theta_{fg}^{ij} * \theta_{fg}^{km} = * \theta_{fg}^{im} * \theta_{fg}^{kj}$, где θ_{fg}^{ij} – вероятность нахождения пар частиц ij на узлах fg типа qp .

В формуле (1) $a_f^i = \beta F_f^i \exp(\beta \varepsilon_f^i) / F_i^0$ – локальный коэффициент Генри. Все локальные парциальные заполнения θ_f^i являются функциями от полной совокупности парциальных давлений $\{P_i\}$, $1 \leq i \leq s-1$. Функции неидеальности Λ_f^i учитывают в квазихимическом приближении только прямые корреляции между взаимодействующими частицами. Система уравнений (1) с учетом нормировок на функции θ_f^i и θ_{fg}^{ij} является замкнутой. Она позволяет рассчитать искомые равновесные распределения молекул.

Построенная система уравнений наиболее общая и позволяет рассматривать самые разнообразные ситуации с неоднородными решетками. Ниже ограничимся рассмотрением границ раздела фаз. Для этого надо рассмотреть процедуру перехода от уравнений общего типа к уравнениям слоевой структуры. Последние получают объединением узлов одного типа в некоторые области с заданными пространственными размерами.

Для искривленных поверхностей важное место занимают вопросы механической устойчивости системы. Приведем условия механического равновесия, которым должны удовлетворять компоненты тензора давления в молекулярных моделях в разных системах отсчета.

Условия механического равновесия на границах раздела фаз

Термодинамическая теория границ раздела фаз разработана достаточно хорошо [1, 3–6]. В общем случае в отсутствие внешних полей уравнение гидростатического равновесия имеет вид

$$\text{div } \mathbf{P} = 0, \quad (4)$$

где **div** – символ оператора дивергенции, **P** – тензор давления. Полная запись данного условия в разных координатах следует из покоординатного приравнивания нулю частных производных от компонентов тензора давления.

Тензор давления на плоской границе раздела фаз пар – жидкость запишется как $\mathbf{P} = P_T(z)(\mathbf{e}_x\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y\mathbf{e}_y) + P_N(z)\mathbf{e}_z\mathbf{e}_z$, где $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ – единичные векторы, направленные вдоль декартовых осей x, y, z ; P – изотропное давление в объемных сосуществующих фазах. Тангенциальная составляющая $P_T(z)$ может изменяться вдоль z сложным образом, тогда как значения нормальной компоненты $P_N(z)$ по условию гидростатического равновесия между сосуществующими фазами должно равняться P даже в переходной зоне. Это следует из подстановки данного тензора в уравнение (4) и рассмотрения z -компоненты

$$\frac{\partial P_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial P_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial P_{zz}}{\partial z} = 0,$$

что при $P_{yz} = P_{zx} = 0$ приводит к следующему уравнению $\partial P_N / \partial z = 0$ или $P_N(z) = P$ для нормальной компоненты и $\partial P_T / \partial z = 0$ – для тангенциальных компонент тензора давления [4].

Тензор давления на сферической границе раздела должен удовлетворять условиям $\mathbf{P} = P_T(r)(\mathbf{e}_\theta\mathbf{e}_\theta + \mathbf{e}_\varphi\mathbf{e}_\varphi) + P_N(r)\mathbf{e}_r\mathbf{e}_r$, где $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$ – ортогональные единичные векторы, соответствующие координатам r, θ, φ ; $P_N(r)$ и $P_T(r)$ – нормальное и тангенциальное давление. Величины $P_N(r)$ и $P_T(r)$, согласно сферической симметрии, не зависят от угловых переменных θ и φ . При переходе к однородным макрофазам пара и жидкости обе величины совпадают. Функции $P_N(r)$ и $P_T(r)$ зависят

от размера капли. Зависимость P_N от r определяется из условия механического (гидростатического) равновесия (4). Из формулы для r -компоненты

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 P_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(P_{r\theta} \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial P_{r\varphi}}{\partial \varphi} - \frac{P_{\theta\theta} + P_{\varphi\varphi}}{r} = 0$$

следует уравнение, описывающее изменение по радиусу нормальной компоненты давления [4]

$$dP_N(r)/dr = 2[P_T(r) - P_N(r)]/r, \quad (4a)$$

тогда как для тангенциальных компонент имеем $dP_{T\theta}(r)/d\theta = dP_{T\varphi}(r)/d\varphi = 0$.

Из уравнения (4a), обозначаемого ниже как первая форма, можно получить еще две эквивалентные формы записи [4]:

$$\frac{d(r^3 P_N(r))}{dr} = r^2 [2P_T(r) + P_N(r)] \quad (\text{вторая форма}) \quad (4б)$$

$$\text{и } \frac{d(r^2 P_N(r))}{d(r^2)} = P_T(r) \quad (\text{третья форма}).$$

Тензор давления на цилиндрической границе раздела, с учетом симметрии данной системы, запишется в виде $\mathbf{P} = P_{T1}(r)\mathbf{e}_x\mathbf{e}_x + P_{T2}(r)\mathbf{e}_\varphi\mathbf{e}_\varphi + P_N(r)\mathbf{e}_r\mathbf{e}_r$, где $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta$ – ортогональные единичные векторы, соответствующие координатам x, r и θ ; $P_N(r)$ и $P_{T1}(r), P_{T2}(r)$ – нормальное и два тангенциальных давления. Величины $P_N(r)$ и $P_{T1}(r), P_{T2}(r)$ не зависят от угловой переменной θ . При переходе к однородным макрофазам пара и жидкости все три величины совпадают. Все три компоненты тензора давления зависят от радиуса капли r . В данном случае из формулы для r -компоненты

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r P_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial P_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{P_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial p_{rx}}{\partial x} = 0$$

получается уравнение, описывающее изменение по радиусу нормальной компоненты давления

$$dP_N(r)/dr = P_{T2}(r) - P_N(r)/r. \quad (4в)$$

Для тангенциальных компонент имеем $dP_{T1}(r)/dx = dP_{T2}(r)/d\varphi = 0$ или обе тангенциальные компоненты $P_{T1}(r)$ и $P_{T2}(r)$ являются постоянными, но разными, величинами при фиксированном значении r .

Из равенства (4) следует, что все три ситуации с границами разной геометрии могут быть выражены одинаковым образом: для тангенциальных компонент $dP_T/du = 0$, где вид переменной u зависит от системы координат; и для нормальных компонент

$$dp_N(r)/dr = m[P_{T2}(r) - P_N(r)]/r, \quad (4г)$$

здесь число $m = 0$ для плоской границы, $m = 1$ для цилиндрической капли, и $m = 2$ для сферической капли.

Задачи молекулярного описания границ раздела фаз

Для последовательного молекулярного описания границ раздела фаз требуется решить две задачи.

1) Первая задача состоит в том, как обеспечить переход от пространственного распределения молекул на границах раздела фаз к термодинамическим характеристикам системы. По сути это означает обоснование перехода от распределенных молекулярных моделей к слоевым моделям, отражающим макроскопическую симметрию границы раздела фаз. Напомним, что термодинамика построена на понятиях о макроскопических фазах и условиях фазового равновесия. Объем системы V много больше объема молекул ($V \gg \lambda^3$). Основное понятие термодинамики – химический потенциал определен только для однородной фазы. Он относится к локальным характеристикам, если только рассматриваются настолько большие объемы, что локальный объем dV (где $dV \ll V$) также много больше объема молекул $dV \gg \lambda^3$ [14].

Само понятие границы раздела фаз в термодинамике в первую очередь относится к макросистемам. Учет поверхностных вкладов необходим, если площадь поверхности A настолько развита, что вклад поверхностных вкладов в термодинамические потенциалы становятся соизмеримым с вкладом объемных фаз. Вклад σA , где σ – поверхностное натяжение, фигурирует во всех термодинамических потенциалах, когда необходим учет поверхностных свойств системы. Детализация состояний поверхностного слоя в квазитермодинамике приводит к понятию о ширине переходной области с неоднородным профилем плотности, но не определяет ее величины. Дальнейшее уточнение дает статистическая механика – ширина переходного слоя k на границе пар – жидкость зависит от температуры и меняется в диапазоне от 3 до 10^2 монослоев [4–6].

Термодинамические построения для границ раздела фаз являются общими во всех ситуациях и главным из них остается условие малости k (k – ширина переходной области по нормали) по отношению к характерному линейному размеру L , определяющей площадь локального участка поверхности A_{\min} , где $L \sim A_{\min}^{1/2}$, $L \gg k$. Линейный размер L относится к стороне квадрата L для плоской поверхности или диаметру ($L = D$) для сферической или цилиндрической капли.

2) Принципиально важным в термодинамических построениях является то, что для кривизны любого локального участка поверхности раздела используется аппарат дифференциальной геометрии, оперирующей континуальными производными второго порядка [21]. С учетом конечности переходного слоя это требует сохранения непрерывности термодинамических потенциалов не только по отношению к свойствам на самой

поверхности, но и в отношении скорости их пространственного изменения в окрестности поверхности (т.е. понятия локальной кривизны и ее двух главных радиусов вводятся при условии малости скорости пространственного изменения поверхностных свойств системы). Поэтому естественно возникает вторая задача о минимальном линейном размере участка поверхности, для которого возможно применение термодинамических подходов.

Традиционно в теории не обсуждается процедура построения разделяющей поверхности из молекулярного распределения. Принятый в статистической физике подход, ставящий своей задачей расчет концентрационного профиля по нормали к границе раздела фаз, не обсуждает условия построения разделяющих поверхностей с заданной на макроуровне симметрией [4–6]. Считается достаточным найти положение разделяющей поверхности по нормали к поверхности раздела (т.е. процедура поиска разделяющей поверхности уже предполагает выполненной процедуру сглаживания молекулярного распределения внутри переходной области). Причем это сглаживание для простых форм капель в форме сферы или цилиндра должно удовлетворять требованиям сферической и цилиндрической симметрии, что и фиксируется на макроуровне.

Но, тогда, следовало бы полагать, что при любых значениях температуры и ширины переходной области $k(T)$ протяженность линии L на локальном участке поверхности постоянна: $L \sim \chi$, где χ отвечает отношению длины линии к размеру молекулы, достаточному для качественного отражения эффекта искривления поверхностей.

Необходимость решения второй задачи следует из необходимости согласования молекулярного строения переходной области и сглаживания молекулярного распределения на характерном участке длины рассматриваемой системы для перехода к термодинамическим построениям. Иными словами, полосу шириной k можно рассматривать как линию, изображающую сечение разделяющей поверхности плоскостью, содержащей один из главных радиусов кривизны, только при достаточной протяженности этой линии L .

Вопрос о величине линейного размера L , естественно, возникает при описании искривленных поверхностей границ раздела пар – жидкость на молекулярном уровне, если стартовать от полностью распределенной модели данной границы. Эта граница является неоднородной системой. При этом, из рассмотрения исключаются тепловые флуктуации, присущие малым выделяемым областям макросистем. В результате, в строгой молекулярной теории необходимо отслеживать разные по размерам локальные масштабы – локальный на молекулярном уровне и локальный надмолекулярный уровень, чтобы учесть коопе-

ративные взаимодействия и их влияние на молекулярные распределения. Здесь локальный молекулярный уровень реализуется на масштабе радиуса межмолекулярных взаимодействий, а локальный надмолекулярный уровень реализуется на масштабе размеров порядка величины L .

Переход от распределенной модели к словесной модели граници раздела фаз

Симметрия фазы есть свойство всего объема фазы. Обычно обсуждается симметрия кристаллических структур твердых тел. Кристаллическая структура – свойство, описываемое многочастичной функцией распределения [22, 23]. Ее размерность равна числу всех частиц кристалла в системе, поэтому свойство симметрии фазы есть свойство всего объема системы. Отсутствие периодических структур есть признак изотропных фаз. Свойство симметрии вводится в систему (и в модель) как отражение экспериментальных данных с целью упрощения описания многочастичных функций распределений, которым должны удовлетворять молекулярные распределения. При этом свойства симметрии объемных фаз задаются из первоначального анализа объемных фаз.

При обсуждении симметрии на границе раздела фаз речь идет о кооперативном свойстве молекул, приводящем к симметрии границы, отличающейся как от симметрии фазы, так и от симметрии внутреннего строения молекул. Учитывая, что, несмотря на термодинамическое описание границы как самостоятельного объекта, граница раздела является неавтономной фазой [24], а зависит от свойств сосуществующих фаз, тем не менее, ее симметрия также задается макроскопическими свойствами системы в целом, так как симметрия границы есть свойство всей переходной области. Это свойство должно присутствовать в любом макроэлементе, рассматриваемом в термодинамике.

Данное свойство является новым по отношению к свойствам объема. Оно появляется в силу различий плотности в сосуществующих фазах, которое вызывает неоднородность распределения молекул в переходной области. Эта неоднородность, в свою очередь, вызывает появление нового свойства – симметрии переходной области. Строго равновесному состоянию двухфазной системы отвечает плоская граница раздела (для границ твердых тел важны деформации, которых нет на границе пара с жидкостью). Искривленные поверхности есть признак метастабильных состояний. Их симметрия – следствие макросвойства объекта, находящегося в поле внешних сил и/или результат минимизации энергии Гельмгольца плотной подсистемы – капли в системе пар – жидкость. В этом смысле симметрия границы есть макроскопическое свойство.

Возможны два способа взаимосвязи симметрии и молекулярных распределений. В первом способе процесс взаимосвязи, как указано выше, стартует с постулатов термодинамики, определяющих правила минимизации энергии Гельмгольца и симметрию системы, а затем молекулярные распределения строятся под макроскопические распределения сосуществующих фаз системы с учетом симметрии макроскопического уровня.

Во втором способе процесс идет в обратном порядке. Сначала должен осуществляться выбор минимальной области с линейным размером L . Далее должно идти определение локальной симметрии этой области и выбор локальной разделяющей поверхности. И так последовательно по всему объему системы.

Очевидно, что во втором случае задача более сложная – из-за отсутствия симметрии приходится оперировать с большим числом локальных переменных (заполнений) внутри большой области. Анализ на наличие симметрии, по сути дела, есть анализ на наличие фазы. Процедура поиска фазы описана в работе [25] на примере расчета фазовых диаграмм для неоднородных на микрошкале поверхностей с упорядоченной структурой адсорбционных центров. Ее аналог должен быть и в данной постановке задачи при поиске симметрии в локальных областях. Таким образом, в исходной распределенной модели границу следует выделять из заселенностей отдельных узлов системы, и решение первой задачи связано со способом описания того, как появляются свойства симметрии из молекулярных распределений на границе раздела фаз. Сегодня полное решение этой задачи отсутствует, но возможны косвенные оценки значений размера L из 1) условия существования фазы, и появления в системе гистерезиса, 2) соразмерности величины L с флуктуациями в системе, и 3) выполнения сохранения равенства макроскопической величины $\sigma = \text{const}$ при уменьшении радиуса капли.

Минимальный размер участка поверхности

При решении первой задачи опять возникает вопрос о минимальном размере L , который должен обеспечить стыковку описания молекулярных распределений с термодинамикой. Для решения второй задачи об определении минимального размера участка поверхности, которому можно приписать понятие кривизны, используемой в термодинамических подходах, следует вспомнить об определении понятия кривизны.

Полная кривизна Гаусса для некоторой точки на поверхности, заданной уравнением $z = f(x, y)$, причем функция f : 1) имеет непрерывные производные первого и второго порядков в окрестности рассматриваемой точки: $p = \partial f / \partial x$, $q = \partial f / \partial y$, $r = \partial^2 f / \partial x^2$, $s = \partial^2 f / \partial x \partial y$, $t = \partial^2 f / \partial y^2$, и 2) определи-

тель $D(p, q)/D(x, y) = rt - s^2$ отличен от нуля в самой рассматриваемой точке и ее окрестности, определяется как отношение $|rt - s^2|/(1 + p^2 + q^2)^2$ [21]. Из данного определения следует, что размер участка поверхности должен быть таким, на котором могут быть определены вторые производные от функции, задающей поверхность. (Тип координат не играет особой роли для способа определения локальной кривизны в любой точке поверхности и определяется только удобством расчета.) Данное определение сделано в рамках непрерывного (или континуального) анализа, в котором предполагается, что для расчета производных могут быть взяты сколь угодно малые приращения. Однако с молекулярной точки зрения процесс уменьшения шага при взятии производной должен быть ограничен размером молекулы (ее дробить нельзя).

Поясним это положение на примере плоской линии. Для численного расчета первой производной используется следующее определение $f' = [f(x + h) - f(x)]/h$, где величина h должна быть произвольно малой. Из курса математического анализа доказывается, что такая процедура сводится в пределе малых h практически к точному результату. Такая процедура, безусловно, корректна для макроскопических размеров $L \gg \lambda$, используемых в термодинамике и механике сплошных сред [1, 14, 26, 27]. Учет конечных размеров молекул в микроскопической теории вносит определенные ограничения в такую процедуру. Смысл их состоит в том, что дифференциальные производные должны быть заменены на разностные, в которых невозможно процедура бесконечного дробления величины шага при определении производных. В этом отношении определение f' не является достаточно точным и его следует заменить на более точное выражение, как минимум, в виде: $f' = [f(x + h) - f(x - h)]/2h$, в котором информация о соседних точках входит симметричным образом [28, 29]. Т.е. в случае невозможности дробления шага для расчета первой производной необходимо, как минимум, три соседние точки. Очевидно, что для взятия второй производной в некоторой точке по тем же правилам в дискретном исчислении необходимо пять точек вместо трех точек в континуальном описании.

Второй аспект данной задачи связан подсчетом числа молекул, находящихся на окружности поверхности натяжения в плоскости, проходящей через центр капли. Будем аппроксимировать окружность правильным вписанным многоугольником. Пусть сторона этого многоугольника равна длине N_1 , состоящая из пяти "точек" с линейным размером, равным размеру λ . Средняя кривизна плоской кривой K выражается как предел отношения $K = \Delta\varphi/\Delta s$, где Δs — длина дуги между двумя точками на окружности, стремящаяся к нулю, и $\Delta\varphi$ — разница углов между касательными в

этих точках [21]. Данное континуальное определение кривизны можно использовать в дискретном исчислении, если считать, что минимальное сближение двух точек равно $\Delta s = N_1$. Тогда, если многоугольник достаточно точно аппроксимирует окружность, то величина $\Delta\varphi$ отвечает углу между соседними сторонами многоугольника и $K = 1/R$. Обозначим $\Delta\varphi = N_2^{-1}$, где $\Delta\varphi$ измеряется в радианах и N_2 — число сторон вписанного многоугольника. Выбор значения величины $\Delta\varphi$ обусловлен принятой точностью совпадения длины многоугольника по отношению к длине окружности, обозначаемой символом ξ . В итоге получим, $R/\lambda = N_1 N_2$, где $N_2 = \pi/(6\xi)^{1/2}$.

Значениям $\Delta\varphi = 90^\circ$ (точность $\sim 10\%$), 60° (точность $\sim 4.5\%$) или 30° (точность $\sim 1.1\%$) отвечает $N_2 = 4, 6$ и 12 . Очевидно, что первые два значения дают грубую аппроксимацию длины окружности ломаной линией. Это следует также из оценки относительной флуктуации числа молекул в поверхностном слое капель с радиусом $R = 20$ и 30λ , равной соответственно 5.5 и $\sim 1.0\%$. Напомним, что по своему определению термодинамический подход предполагает рассмотрение такого большого количества вещества, которое находясь в изолированном состоянии, полностью исключает самопроизвольное изменение своего состояния. С уменьшением же размера капли увеличивается доля *поверхностных* частиц по сравнению с их общим количеством и возрастают самопроизвольные флуктуации плотности. Поэтому наличие флуктуаций, намного превосходящих точность расчета поверхностных характеристик (в работах [30, 31] точность не ниже $\sim 0.1\%$), не согласуется с положениями термодинамики.

Используя величину $N_2 = 12$, имеем $R_{\min} = 60\lambda$. Например, для атомов аргона эта оценка отвечает значениям $R \sim 23$ нм. Оценка предполагает минимальные требования к точности соответствия между термодинамикой и молекулярными моделями в статистической физике.

Отсюда следует, что изменения профиля плотности по нормали к любым поверхностям всегда происходят на микрошкале и их описание должно проводиться на молекулярном уровне. Использование термодинамических построений, в том числе, и квазитермодинамических, для их описания проблематично, за исключением, возможно, области близкритических температур [5, 30] с большими флуктуациями. Полученная оценка с молекулярной точки зрения резко ограничивает характерные размеры областей поверхности (здесь речь идет о размере вдоль поверхности) и, соответственно, к их кривизне, к которым применимы квазитермодинамические подходы. Этот размер зависит от температуры и даже для температур вне критической области многократно превосходит размер молекул.

Слоевая структура сферических и цилиндрических монослоев

Граница раздела фаз представляет собой на молекулярном уровне сложную неоднородную систему. Она включает некоторую область пространства, содержащую часть пара, жидкости и переходную область. Будем рассматривать искривленные границы раздела фаз с радиусом кривизны $R \gg 1$. Это позволяет опустить обсуждение всех вопросов, связанных с флуктуациями формы, неизбежными для малых капель. На макроскопическом уровне симметрия системы (плоская, цилиндрическая и сферическая) фиксируется в явном виде через тензорные компоненты давления. На микроуровне симметрия должна быть отражена через числа соседей в разных направлениях, по аналогии с сформулированным ранее подходом в задачах расчета фазовых диаграмм в пористых глобулярных структурах [32].

Распределенная модель оперирует с величинами заполнения всех узлов f , входящих в рассматриваемую область. Локальная структура молекул описывается заполнениями кластеров, состоящих из центральных узлов f и их соседями $g, g \in z(f)$. Переход к молекулярному описанию в рамках МРГ детализирует характер изменения свойств переходной области согласно требованию, налагаемому дискретной природой флюида, характерным размером которого является диаметр молекул. В соответствии с этим, переходная область разделяется на мономолекулярные слои шириной λ однородные по своим свойствам. Эти слои нумеруются индексом q , где q – номер узла, относящийся к рассматриваемому монослою, $1 \leq q \leq \kappa$, здесь κ – ширина переходной области. Каждый монослой характеризуется своей плотностью θ_q .

Общим принципом перехода от полностью распределенной модели к более простой (усредненной) модели, отражающей свойства симметрии границ раздела фаз указанных выше, является выделение сглаженной на молекулярном уровне переходной области между жидкостью и паром вдоль нормали к разделяющей поверхности. Здесь термин “разделяющей поверхности” используется в традиционном термодинамическом смысле, как одной из поверхностей в переходной области, удовлетворяющей свойствам симметрии границы раздела фаз [1–5].

Исходная структура флюида в объемной фазе характеризуется в МРГ набором величин z_{qp} , обозначающих числа соседних узлов слоя p вокруг узлов слоя q ;

$$\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} = z.$$

Числа z_{qp} эффективно отражают пространственное распределение соседних молекул. В силу изотропности простых жидкостей объемной

фазы все ячейки имеют одинаковый объем v_0 и $z_{qp-1} = z_{qp+1}$.

Указанная выше симметрия границ раздела есть следствие нарушения изотропности распределения молекул в переходной области. Отметим, что, если в общем случае объемный флюид есть локально структурированная жидкость (например, жидкие кристаллы), то и в этом случае наличие границы раздела фаз приводит к появлению тех же самых изменений свойств симметрии, как и для простых жидкостей.

Очевидно, что сами молекулы практически несжимаемы, поэтому изменение симметрии переходной области связано с изменением характера их относительного взаимного распределения. Этот факт может быть эффективно отражен в уравнениях МРГ с помощью изменения свойств элементарных ячеек (через объем ячейки v_0) и через структурные числа взаимного расположения ячеек z_{qp} . Несжимаемость молекул допускает слабое изменение среднего объема ячеек v_0 для разных монослоев переходной области [33], имеющих разные плотности θ_q , но не ограничивает изменение формы ячеек при изменении средней плотности. Учет этих свойств необходим для любых (плоских и искривленных) границ раздела. Для сосуществующих фаз пар – жидкость на плоской границе изменения постоянных решеток λ могут достигать нескольких процентов [33]. Возможность деформации формы ячеек приводит к необходимости изменения объемных чисел z_{qp} .

Аналогичная ситуация имеет место для искривленных границ. Структурные характеристики z_{qp} должны быть связаны со средними числами связей между узлами в разных монослоях q и p , причем число узлов в каждом монослое радиуса R должно быть связано с его кривизной. В результате, структура всей переходной области задается средними числами $z_{qp}(R)$, обозначающими числа соседних узлов слоя p вокруг любого узла слоя q , где $1 \leq q \leq \kappa$. Каждый слой q переходной области имеет радиус кривизны $q = R$, $z_{qp}(R) \equiv z_{Rp}(R)$. Для плоской границы раздела фаз (при $R \rightarrow \infty$) данная формулировка задачи автоматически переходит в описанную ранее модель [4, 5] и формальное построение уравнений, описывающих распределение молекул в переходной области границы раздела сосуществующих фаз, сводится к построению чисел $z_{qp}(R)$.

Сформулированный подход к описанию искривленных поверхностей основан на допущениях квазитермодинамики [3–5], допускающей существование искривленных переходных областей, свойства которых являются функциями от абсолютной величины кривизны границы. Граница раздела на микроскопическом уровне (распределенная модель) в МРГ может быть представлена двумя способами. Первый путь – как последовательность постепенно увеличивающих-

ся по радиусу множества узлов, вокруг выбранного центра капли, и формирующих все новые дискретные слои на уже построенной изломанной по форму "сфере". Первый путь является строгим для малых объемов новой фазы. Второй путь — как совокупность различного типа плоских участков, получающихся секущими плоскостями из первоначальной решеточной структуры в объеме. Последняя точка зрения использована в работе [20]. Второй путь более предпочтителен для больших объемов. Однако второй путь оставляет открытым вопрос о точности процедуры введения секущих и усреднения по размерам плоских участков при данной аппроксимации сферической поверхности.

Модели сферической и цилиндрической каплей

Структура переходного слоя сферической капли.

Считаем, что капля имеет достаточно большой диаметр, чтобы отклонения решеточной структуры в капле от строго регулярной прямоугольной решетки в объемной фазе были малы. В искривленных сферических слоях капли можно сохранить тот же послойный способ описания числа ближайших соседей $z_{qp}(R)$, которые становятся зависящими от радиуса монослоя R . Ширина каждого монослоя равна диаметру молекулы λ . Отсчет числа монослоев идет от центра капли.

Общий баланс узлов связей между окружающими молекулами сохраняется в виде

$$\sum_{p=R-1}^{R+1} z_{Rp}(R) = z. \quad (5)$$

Каждый монослой R содержит N_R элементарных ячеек v_0 (узлов). Связь величины N_R с радиусом капли R определяется из простого геометрического соотношения:

$$N_R = [V(R+0.5) - V(R-0.5)]/v_0, \quad (6)$$

$$V(R+0.5) = (4\pi/3)[\lambda(R+0.5)]^3,$$

где $V(R+0.5)$ — объем сферы с радиусом $R+0.5$.

Разность в квадратных скобках определяет объем сферического монослоя. Центру капли отвечает в выражении (6) значение $R=0$. Выражение (6) дает грубые оценки N_R для $R=1-4$, поэтому в качестве минимального значения N_R следует рассматривать $N_R=5$. Вопрос о малых размерах каплей должен рассматриваться в рамках дискретного описания и здесь он не обсуждается.

Из формулы (6) следует, что число узлов зависит от радиуса капли как

$$N_R = (4\pi/3)[3R^2 + 0.25] = 4\pi R^2 + \pi/3 \approx 4\pi R^2 = S_R. \quad (7)$$

С высокой точностью число узлов N_R в монослое R пропорционально площади сферы S_R , проходящей через центр ячейки с радиусом $R+0.5$, где радиус монослоя измерен в числах диаметра молекулы λ (в числах монослоев).

Из условия баланса связей между ближайшими узлами в соседних слоях R и $R+1$ следует уравнение

$$N_R z_{RR+1}(R) = N_{R+1} z_{R+1R}(R+1), \quad (8)$$

которое связывает числа соседей между разными соседними слоями в прямом $z_{RR+1}(R)$ и обратном $z_{R+1R}(R+1)$ направлениях от центра капли.

Формулы (5) и (8) имеют место для каждого значения R . С их помощью нельзя однозначно определить полную совокупность значений $z_{Rp}(R)$ для любых R . Строгая процедура определения $z_{Rp}(R)$ должна строиться из анализа последовательного добавления поверхностных атомов и минимизации площади поверхности капли. Такая процедура представляет собой самостоятельную задачу, поэтому ограничимся определением одной из величин $z_{qp}(R)$, исходя из физических условий.

Представим структурные числа для искривленной решетки $z_{RR-1}(R)$ через аналогичные числа для плоской решетки в виде

$$z_{RR-1}(R) = z_{qq\pm 1}(1 - \alpha/R), \quad (9a)$$

тогда из уравнений (6) и (8) получим

$$z_{RR+1}(R) = z_{qq\pm 1}[1 + (2 - \alpha)/R + (1 - \alpha)/R^2], \quad (9б)$$

$$z_{RR}(R) = z_{qq} - 2z_{qq\pm 1}(1 - \alpha)/R(1 + 1/2R).$$

Уравнения (9) можно интерпретировать как аппроксимационные выражения для двух случаев, имеющих четкую физическую картину.

В первом случае при $\alpha=0$ соотношение (9a) означает, что для любого узла искривленного монослоя R число связей к центру капли сохраняется таким же, каким оно было в объемной фазе для плоской границы. Это допущение следует из рассмотрения микрокристаллита при низких температурах, для которых множество граней разной ориентации монокристаллов связано правилом Вульфа [1]. Каждая грань имеет плоскую (объемную) структуру, а их стыковки, образуя области с выступающими поверхностными атомами между гранями, являются областями с повышенным числом разорванных связей, тогда как все связи вглубь кристалла для этих поверхностных атомов сохраняются. В этом случае, для искривленной границы числа связей между соседними слоями, ориентированные от центра капли, больше, чем для плоской границы ($z_{RR+1}(R) > z_{qq\pm 1}$), а значения чисел связей внутри одного слоя — меньше ($z_{RR}(R) < z_{qq}$). В асимптотическом пределе значения $z_{RR+1}(R)$ и $z_{RR}(R)$ стремятся к своим пределам $z_{qq\pm 1}$ и z_{qq} .

Во втором случае с $\alpha=1$ числа $z_{RR\pm 1}(R)$ соотносятся с площадью поверхностей данного монослоя R с площадями соседних монослоев $p=R\pm 1$:

$$z_{RR\pm 1}(R) = z_{qq\pm 1} S_R^{R\pm 1} / S_R, \quad (10)$$

где знак плюс относится к более далекому слою от центра капли, а знак минус — к слою ближе к центру

капли. Это приводит к увеличению числа связей, направленных от центра капли $z_{RR+1}(R) \approx z_{qq-1}^\infty (1 + 2/R)$, за счет уменьшения доли связей, направленных к центру капли $z_{RR-1}(R) \approx z_{qq-1}^\infty (1 - 2/R)$. В то же время число соседей в том же слое не меняется $z_{RR}(R) = \text{const} = z_{qq}^\infty$. При $R \rightarrow \infty$ отношение $S_R^{R \pm 1}/S_R \rightarrow 1$, и данное соотношение согласуется с объемными величинами z_{qp} . Этот случай относится к большим радиусам капель и высоким температурам, когда сферическая поверхность слабо искривлена.

В общем случае параметр α является функцией от температуры и размера капли. При его отклонении от предельных случаев 0 и 1 формула (9) учитывает изменение всех чисел связей $z_{Rp}(R)$ от кривизны монослоя по закону λ/R , но с разными числовыми коэффициентами.

Структура переходного слоя цилиндрической “капли”. Рассмотрим цилиндр с сечением радиуса R и длиной $h\lambda$. Длина цилиндра измеряется в длинах монослоя λ . Каждый монослой цилиндрической капли радиуса R содержит N_R элементарных ячеек. Связь величины N_R с радиусом капли R определяется из простого геометрического соотношения:

$$N_R = [V(R + 1/2)^2 - V(R - 1/2)]/v_0, \quad (11)$$

$$V_c(R + 0.5) = 2\pi[\lambda(R + 0.5)]^2 h\lambda.$$

Величина $V_c(R + 0.5)$ означает объем цилиндра, ограниченного радиусом $(R + 0.5)\lambda$. Формулу (11) можно переписать как $N_R = 4\pi Rh$, т.е. число узлов N_R в цилиндрическом монослое R пропорционально периметру окружности, проходящей через центр ячейки с радиусом $R + 0.5$. Это число линейно растет с увеличением радиуса капли.

Уравнение баланса связей (5) между соседними слоями R и $R + 1$ сохраняется. Однако цилиндрические монослои имеют $z_{RR}/2$ связей вдоль оси цилиндра h , которые идентичны связям в исходной решетке с общим числом связей z . Остальные связи, находящиеся в одном сечении цилиндра, как и для сферической капли, связаны условиями

$$z_{\text{cyl}} = z - z_{RR}/2 = \sum_{p=R-1}^{R+1} z_{Rp}.$$

В данное равенство входят связи z_{RR}^* между узлами одного типа внутри данного искривленного монослоя R . Сохраняя условие (9а), имеем

$$z_{RR+1}(R) = N_{R+1}/N_R = z_{qq\pm 1}[1 + \lambda(1 - \alpha)/R], \quad (12)$$

$$z_{RR}^*(R) = z_{\text{cyl}} - z_{qq\pm 1}(2 + \lambda(1 + \alpha)/R).$$

Уравнения молекулярной модели искривленной границы раздела фаз

Уравнения микроскопической модели в КХП (1) позволяют легко построить уравнения на концентрационный профиль метастабильной системы, находящийся в квазиравновесном состоянии:

$$a_q^i P_q^j = \theta_q^i \Lambda_q^i / \theta_q^s,$$

$$\Lambda_q^i = \prod_{p=q-1}^{q+1} \left[\prod_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} \exp(\beta \epsilon_{qp}^{sj}) / \theta_q^i \right]^{z_{qp}(R)}. \quad (13)$$

Здесь индекс номера узла f в уравнении (1) заменен на индекс номера слоя q , величины $a_q^i P_q^j$, фиксирующие значения химических потенциалов компонентов i в разных слоях, и введены средние величины $z_{qp}(R)$. Решение системы (13) предполагает использование нормировочных связей на унарные (θ_q^i) и парные (θ_{qp}^{ij}) функции.

Используя уравнение (3), перепишем выражение для давления π_q в слое q применительно к слоевой структуре границы раздела фаз в следующем виде

$$\beta \pi_q v_q^0 = -\ln \theta_q^s - (1/2) \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \times \ln(\theta_{qp}^s / (\theta_q^s \theta_p^s)). \quad (14)$$

Формула (14) отвечает средней величине давления в неоднородной системе. В однородной фазе (14) описывает изотропное давление P . На границе раздела неоднородное распределение молекул приводит к изменению изотропных свойств фазы, в том числе, и к нарушению на границе изотропности давления – последнее отличается от давления в объемной фазе.

Выше выписаны макроскопические выражения для компонентов тензора давления в переходных областях плоских, цилиндрических и сферических границ раздела пар – жидкость. На базе выражения (14) можно выделить компоненты тензора давления π_q^α следующим образом

$$\beta \pi_q^\alpha v_q^0 = -\ln \theta_q^s - (3/2) \times \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \cos^2(qp, \alpha) \ln(\theta_{qp}^{ss} / \theta_q^s \theta_p^s), \quad (15)$$

где индекс α обозначает направление оси проецирования в пространстве, $\alpha = N$ и T . Символ (qp, α) обозначает угол между направлением α и направлением связи между узлами в слоях q и p . Для плоской границы N – направление нормали к поверхности раздела границы пар – жидкость; T – одно из двух тангенциальных направлений, поэтому $\cos^2(qp, N) + 2\cos^2(qp, T) = 1$. Из (15) следует

выполнение обычной связи $\pi_q = (\pi_q^N + 2\pi_q^T)/3$ для плоской и сферической границ и

$$\pi_q = (\pi_q^N + \pi_q^{T1} + \pi_q^{T2})/3 \quad (16)$$

для цилиндрической границы раздела.

Введенные выше структурные характеристики $z_{qp}(R)$ позволяют иметь идентичную структуру формул (13)–(15) для трех типов обсуждаемых границ раздела с разной симметрией. Нормальные компоненты тензора давления записываются в виде

$$\beta\pi_q^N v_q^0 = -\ln\theta_q^s - (3/2)[z_{qq-1}(R) \times \ln(\theta_{qq-1}^{ss}/\theta_q^s\theta_{q-1}^s) + z_{qq+1}(R)\ln(\theta_{qq+1}^{ss}/\theta_q^s\theta_{q+1}^s)], \quad (17)$$

а тангенциальные компоненты тензора давления отличаются коэффициентами во втором слагаемом:

$$\beta\pi_q^T v_q^0 = -\ln\theta_q^s - 3z_{qq}^*(R)\ln(\theta_{qq}^{ss}/\theta_q^s\theta_q^s)/4, \quad (18)$$

где $z_{qq}^*(R) = z_{qq}(R)$ для сферической капли, $z_{qq}^*(R) = z_{qq2}(R)$ для угловой тангенциальной компоненты цилиндрической капли, тогда как выражение для осевой тангенциальной компоненты в цилиндрической капле $z_{qq}^*(R) = z_{qq1}$ (нет зависимости от радиуса), что совпадает по виду с аналогичным выражением для плоской границы $z_{qq}^*(R) = z_{qq}$. Числа z_{qq} , z_{qq1} , $z_{qq2}(R)$ и $z_{qq}(R)$ определены выше.

Для замыкания системы уравнений можно использовать уравнение Лапласа, описывающее давление внутри капли

$$\Pi_1 - \Pi_\kappa = 2\sigma/(R + \rho), \quad (19)$$

где R – радиус капли без переходной области, ρ – номер слоя, на котором реализуется скачок давления расширения (3) в метастабильной системе между паром Π_κ и жидкостью в капле. Для равновесных объемных сосуществующих фаз $\Pi_1 = \Pi_\kappa$. В рассматриваемом случае искривленных слоев капли $\Pi_1 \neq \Pi_\kappa$. На том же слое ρ реализуется скачок химического потенциала (фиксируемого через внешнее давление термостата $a^i P$): для $s = 2$ вплоть до $q = \rho$ имеем $P_q = P_1$, а от $q = \rho + 1$ до $q = \kappa$ имеем $P_q = P_\kappa$.

Выражение для поверхностного натяжения σ (19) записывается, согласно [15], как

$$\sigma = \frac{1}{F_\rho} \left(\sum_{q \leq \rho} F_q (M_q^V - \mu_1) + \sum_{q > \rho} F_q (M_q^V - \mu_\kappa) \right), \quad (20)$$

Здесь химический потенциал $\mu_q = \beta^{-1}(\ln\theta_q^V + z\ln(\theta_{qq}^{VV}/(\theta_q^V)^2))$ очевидным образом получается из $M_q^V = *M_q^A - *M_q^s$, $1 \leq q \leq \kappa$, если все соседние с q -ым узлы имеют одинаковую плотность θ_q . При $q \leq \rho$ находятся слои с повышенной плотностью и

в первой сумме (20) вычитается μ_1 – химпотенциал плотной фазы, при $q > \rho$ – слои с пониженной плотностью и во второй сумме (20) вычитается μ_κ – химпотенциал разреженной фазы.

Вклад каждого монослоя в выражении (20) выражается через весовые функции

$$F_q = N_q/N, \quad N = \sum_{q=R+1}^{R+\kappa} N_q, \quad 1 \leq q \leq \kappa. \quad (21)$$

Для плоской границы значения $F_q = \kappa^{-1}$, поэтому весовые коэффициенты сокращаются, и выражение (20) переходит в выражение работы [15].

В качестве разделяющей поверхности, на которой происходит скачок давления, обычно используют поверхность натяжения или эквимолекулярную поверхность. Радиус ρ_e эквимолекулярной поверхности определяется следующим образом

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} F_q(\theta_q - \theta_1) + \sum_{q=\rho_e+1}^{\kappa} F_q(\theta_q - \theta_\kappa) = 0, \quad (22)$$

где индекс $q = 1$ относится к капле, индекс $q = \kappa$ – к пару.

Микроскопические условия механического равновесия на границах раздела фаз

Наличие нормальных напряжений в деформированных по форме ячейках внутри искривленных монослоев должно вызывать появление тангенциальных напряжений. Эта ситуация аналогична взаимосвязи между нормальными и тангенциальными напряжениями в макросистемах [34]. Если через S_q обозначить площадь поверхности в монослое q ($S_q = 4\pi q^2$) то условие механического равновесия формально запишется как

$$(\pi^N S)_q = (\pi^N S)_{q+1} + (\pi^T \Delta S)_q, \quad (23)$$

где нижний индекс слоя q относится к обоим сомножителям в скобках. Здесь π_q^N – нормальная компонента тензора давления в слое q , отнесенная к поверхности этого монослоя S_q . Разность нормальных компонент тензора давления в слоях q и $q + 1$, уравнивается тангенциальной компонентой тензора давления π_q^T в слое q . Компонента π_q^T в искривленной системе координат направлена под некоторым углом к радиусу кривизны локального участка, вдоль которого действует нормальная компонента. Угол наклона компоненты π_q^T зависит от кривизны рассматриваемой поверхности. Поэтому действие тангенциальной компоненты заключается в растяжении нижней поверхности монослоя q от $S_{q-0.5}$ до его верхней поверхности $S_{q+0.5}$ (или наоборот в сжатии от поверхности $S_{q+0.5}$ до поверхности $S_{q-0.5}$).

Уравнение (23), построенное на дискретном множестве монослоев границы капли, можно расписать двумя способами используя конечные разности [28, 29]: а) раскрыть приращения величины $(\pi^N S)_q$ и перейти к разностным производным для π_q^N и S_q , или б) рассматривать разностную производную произведения $(\pi^N S)_q$. Разностное приращение функции α между слоями q и $q + 1$ обозначим как $\Delta(\alpha)_q = \alpha_{q+1} - \alpha_q$.

а) В первом случае перепишем (23) как

$$\pi_q^N S_q = \pi_{q+1}^N S_{q+1} + \pi_q^T (S_{q-0.5} - S_{q+0.5}). \quad (24)$$

Откуда, представляя π_{q+1}^N в виде разностной производной как $\pi_{q+1}^N = \pi_q^N + \Delta\pi_q^N/\Delta q$, следует, что $\Delta\pi_q^N/\Delta q = \pi_q^N (S_q - S_{q+1})/S_{q+1} - \pi_q^T (S_{q-0.5} - S_{q+0.5})/S_{q+1}$.

Пренебрегая малым различием между $(S_{q-0.5} - S_{q+0.5})$ и $(S_q - S_{q+1})$, которое равно $1/q^2$, получим: $\Delta\pi_q^N/\Delta q = (\pi_q^T - \pi_q^N)(1 - S_q/S_{q+1})$. В последней скобке отношение площадей может быть представлено в виде $S_q/S_{q+1} = (q/q+1)^m = 1 - m/q$, где $m = 2$ – для сферы и $m = 1$ – для цилиндра, что дает

$$\Delta\pi_q^N/\Delta q = m(\pi_q^T - \pi_q^N)/q. \quad (25)$$

Дискретное уравнение (25) эквивалентно первой форме записи дифференциального уравнения (46) [4, 35] – оно является микроскопическим аналогом макроскопического уравнения (46) на нормальную компоненту тензора давления.

б) Во втором случае уравнение (23) запишется как

$$\Delta(\pi^N S)_q = \pi_q^T \Delta S_q, \quad (26)$$

где $\Delta(\alpha)_q = \alpha_{q+1} - \alpha_q$ – разностное приращение функции α между слоями q и $q + 1$. Здесь также пренебрегается разностью порядка величины $1/q^2$ между площадями $(S_{q-0.5} - S_{q+0.5})$ и $(S_q - S_{q+1})$. Справа находится дискретное приращение площади поверхности $\Delta S_q = 2q\lambda$, которое пропорционально $dr^2 = 2rdr$ ($dr = \lambda$ и $r = q$) в континуальном исчислении. Т.е. дискретное уравнение (26) эквивалентно третьей форме континуальной записи уравнения механического равновесия в капле (4б) [4, 35].

Граничными условиями обоих дискретных уравнений являются значения давления в жидкой капле при $q = 1$ и в паровой фазе при $q = \kappa$. Величина $\kappa = q_{\text{вар}} - q_{\text{лик}}$, $r \gg \kappa$, здесь $q_{\text{вар}}$ и $q_{\text{лик}}$ – номера монослоев, определяющие радиусы паровой и жидкой фазы, ограничивающие переходную область.

Подчеркнем, что дискретные аналоги (25) и (26) первой и третьей эквивалентных форм урав-

нений Баффа [35] следуют из одного и того же дискретного уравнения (23). Различие в этих уравнениях состоит в способе выражения разности между давлениями (первая форма) или в разности произведения давления на площадь капли (третья форма). Формально, отличия заключаются только в замене разностной производной на дифференциальную [28, 29]. Однако имеет место принципиальная разница между выражениями для самих компонент тензора давления. На макроскопическом уровне речь идет о напряжениях в локальных объемах, содержащих большое количество частиц. Здесь размер монослоя равен размеру диаметра молекулы и выражения для π_q^T и π_q^N отражают искривление на характерном размере ячейки $\Delta q = \lambda$.

Микроскопическая теория, в принципе позволяет отказаться от использования понятия поверхностного натяжения для расчета квазиравновесных распределений молекул на границе пар – жидкость в метастабильных условиях. Для этого можно используя первую форму уравнений на нормальные компоненты тензора давления получить альтернативное описание свойств переходной области границы. Разностное уравнение (25) определяет способ изменения нормальной компоненты π_q^N от слоя к слою. Для каждого слоя q существует однозначная связь между π_q^N и локальным участком профиля $\{\theta_q\}$ и $\pi_q^T(\{\theta_q\})$, что составляет систему уравнений для $\{\theta_q\}$. Само уравнение в целом от одной границы (с заданным давлением пара) до другой (до внутренней части капли) определяет давление внутри капли. Данное описание, в принципе, пригодно для любой искривленной поверхности. После определения профиля $\{\theta_q\}$ можно рассчитать локальные значения $(aP)_q$ – переменный профиль химического потенциала в метастабильной системе.

Первое механическое определение поверхностного натяжения

С другой стороны микроскопическая теория позволяет получить молекулярную интерпретацию поверхностного натяжения. С этой целью рассмотрим уравнение (26) и получим путем суммирования по слоям интегральную связь между давлениями пара и жидкости, что описывает гидростатическое равновесие капли в целом. Преобразуя эту связь, по аналогии с выводом [4], можно построить дискретный аналог уравнения Лапласа, из которого вводится первое определение поверхностного натяжения σ .

Суммирование по слоям с левой стороны выражения (26) приводит к интегральной форме за-

писи $\omega_{1\kappa} = S_{\kappa+1}\pi_{\kappa+1} - S_0\pi_0$, где $S_{\kappa+1}$ и S_0 — площади граничных окружностей капли со стороны пара и жидкости, $\pi_{\kappa+1}$ и π_0 — давления со стороны пара и жидкости. Сумма с правой стороны (26) дает

$$\begin{aligned}\omega_{1\kappa} &= \sum_{q=1}^{\kappa} \pi_q^T \Delta S_q = \sum_{q=1+R}^{\kappa+R} \pi_q^T 2q \Delta q = \\ &= 2\lambda \sum_{q=1+R}^{\kappa+R} \pi_q^T q.\end{aligned}$$

Таким образом, $S_{\kappa+1}\pi_{\kappa+1} - S_0\pi_0 = 2\lambda \sum_{q=1+R}^{\kappa+R} \pi_q^T q$ или учитывая определения S_q и ΔS_q , указанные выше, имеем

$$R_{\kappa+1}^2 \pi_{\text{vap}} - R_0^2 \pi_{\text{liq}} = 2\lambda \sum_{q=1+R}^{\kappa+R} \pi_q^T q. \quad (27)$$

Уравнение (27) идентично континуальному выражению [4] для гидростатического давления вокруг капли радиуса R . Вывод уравнения для первого механического определения σ во многом идентичен выводу σ для континуального исчисления. Суть вывода состоит в переходе от формулы (27) к уравнению для механического равновесия относительно реперной разделяющей поверхности ρ_s , относительно которой определяется поверхностное натяжение σ_s , определяемой из условия механического равновесия моментов сил в переходной области. Заметим, что без определения реперной поверхности нельзя однозначно ввести поверхностного натяжения и необходимо использовать первую форму уравнений на нормальные компоненты тензора давления, как указано выше.

Возьмем площадку в виде секториальной полоски в плоскости yz , вращающуюся вокруг оси конуса с центром, совпадающим с центром капли, и имеющей форму сектора с углом $d\theta$ и ограниченной окружностями $q = R_\alpha \equiv R_0$ и $q = R_\beta \equiv R_{\kappa+1}$. В нашем случае для дискретного числа монослоев границы раздела конец полоски сектора с углом $d\theta$ имеет дискретную изломанную линию, проходящей по граням ячеек (вместо строгой линии вдоль радиуса). Чтобы получить механическое определение поверхностного натяжения для сферической границы представим себе гипотетическую систему, состоящую из фаз α и β , однородных вплоть до разделяющей их сферической пленки радиуса ρ_s [4]. Величины ρ_s и σ_s определяются из условия, что гипотетическая система механически эквивалентна реальной системе как по результирующей силе, так и по результирующему моменту, действующему на выбранную секториальную площадку. Нижний символ s отражает положение разделяющей поверхности $\rho = \rho_s$, относящееся к гипотетической границе раздела фаз, имеющей нулевую толщину, и несущую рав-

номерное натяжение σ_s , относящееся к уравнению Лапласа.

Результирующее напряжение $d\omega_x$, действующее в направлении оси x нормально к выбранной площадке в реальной системе, дается выражением

$$d\omega_x = -d\theta \sum_{q=R+1}^{R+\kappa} \pi_q^T q dq, \quad (dq = \Delta q = \lambda). \quad (28)$$

С другой стороны, в гипотетической системе напряжение $d\omega^{\alpha\beta}$ действующее в направлении оси x на нашу секториальную полоску, можно представить в форме

$$d\omega^{\alpha\beta} = -d\theta \sum_{q=R+1}^{R+\kappa} \pi_q^{\alpha\beta} q dq + \sigma_s \rho_s d\theta, \quad (29)$$

где использовано обозначение

$$\pi_q^{\alpha\beta} = \pi_q^\alpha \quad \text{для } 1 \leq q \leq \rho_s \quad (30)$$

$$\text{и } \pi_q^{\alpha\beta} = \pi_q^\beta \quad \text{для } \rho_s < q \leq \kappa.$$

Приравнивая (28) и (29), мы получаем формулу, определяющую поверхностное натяжение для сферической границы раздела:

$$\sigma_s = \sum_{q=R+1}^{R+\kappa} (\pi_q^{\alpha\beta} - \pi_q^T) q dq / \rho_s, \quad (31)$$

где значение ρ_s определяется условием равновесия по отношению к результирующему моменту сил внутри переходной области границы:

$$\sum_{q=R+1}^{R+\kappa} (\pi_q^{\alpha\beta} - \pi_q^T) q (q - \rho_s) = 0, \quad (32)$$

где учтено, что $dq = \lambda$ является одинаковым для всех слоев q и его можно сократить. В выражении (32) находятся как дискретные (номера слоев), так и континуальные величины (π_q), поэтому величина ρ_s имеет в общем случае континуальное значение, что учитывается соотношениями между q и ρ_s в (30). Для области пара ($q > R + \kappa$) и капли ($q < R + 1$) давления и плотности флюида остаются постоянными, и, в принципе, пределы суммирования в формулах (31) и (32) можно формально распространить на больший (бесконечный) диапазон значений q , как это делается в континуальном исчислении, чтобы подчеркнуть независимость введенных определений от ширины переходной области. Однако, в приведенных выше формах записи уравнений (31) и (32) нагляднее отражается учет ограниченности величины κ , что имеет принципиальное значение в интерпретации температурных зависимостей поверхностного натяжения [31]. В случае $R \gg \kappa$ выражения (31) и (32) автоматически переходят в выражения для поверхностного натяжения и положения разделяющей поверхности плоской гра-

ницы, отвечающие условиям механического равновесия.

Проверим соответствие выражения (31) и условия механического равновесия (27). Для этого перепишем последнюю формулу в виде

$$\rho_s^2(\pi_{\text{vap}} - \pi_{\text{liq}}) = 2\lambda \sum_{q=1+R}^{\kappa+R} (\pi_q^{\alpha\beta} - \pi_q^T)q, \quad (33)$$

где введено ρ_s через соотношение

$$2\lambda \sum_{q=1+R}^{\kappa+R} \pi_q^{\alpha\beta} q = \quad (34)$$

$$= R_{\kappa+1}^2 \pi_{\text{vap}} - R_0^2 \pi_{\text{liq}} \pm \rho_s^2 (\pi_{\text{vap}} - \pi_{\text{liq}}),$$

которое также получается из (27) при подстановке в него гипотетического профиля давления $\pi_q^{\alpha\beta}$, задаваемого выражением (30), вместо реального профиля для тангенциальных компонент тензора давлений π_q^T .

В итоге, мы имеем уравнение Лапласа для сферической капли в МРГ

$$\pi_{\text{vap}} - \pi_{\text{liq}} = (2\lambda/\rho_s^2) \sum_{q=1+R}^{\kappa+R} (\pi_q^{\alpha\beta} - \pi_q^T)q = 2\sigma_s/\rho_s, \quad (35)$$

в котором σ_s дается выражением (31), что доказывает самосогласованность определения как σ_s , так ρ_s по формуле (32). При любом нарушении равенства (32) в переходной области нарушается момент сил, и величина ρ_s остается неопределенной, так как не определена процедура преобразования (34), обеспечивающая пересчет механического равновесия в переходной области на реперную разделяющую поверхность.

Механическое равновесие в континуальном и дискретном исчислениях

Прежде, чем перейти ко второму механическому определению поверхностного натяжения, обсудим взаимосвязь трех форм записи механического равновесия в континуальном и дискретных исчислениях.

Уравнение (4) для капли в континуальном исчислении приводит к трем эквивалентным формам записи (4а, б). Дискретные аналоги первой (25) и третьей (26) форм, как показано выше, непосредственно следуют из одного уравнения (23). Различия в этих уравнениях состоит в способе выражения разности между давлениями (первая форма) или в разности произведении давления на площадь капли (третья форма). С точки зрения непрерывного анализа переход от третьей формы к первой осуществляется простым дифференцированием r^2 в знаменателе и в виде сомножителя в числителе.

Однако, конечные формулы дискретной записи для третьей формы (26) и для первой формы (25) отличаются друг от друга за счет различий в правилах расчета разностных производных. Для первой формы приращение в слое $\Delta\pi_q^N \Delta q = m\lambda(\pi_q^T - \pi_q^N)/q$ приводит к совпадению с дифференциальной формой записи $dP_N(r) = m\lambda(P_T(r) - P_N(r))/r$, где $\lambda = dr$.

Третьи формы записи производных в дискретном и непрерывном анализе от произведения функций приводят к близким выражениям: дискретное исчисление:

$$\begin{aligned} \Delta(q^2 \pi_q^N)/\Delta(q^2) &= [(q + \lambda)^2 \pi_{q+1}^N - q^2 \pi_q^N]/\Delta(q^2) = \\ &= q^2 \Delta(\pi_q^N)/\Delta(q^2) + (2q + \lambda)\pi_{q+1}^N/(2q + \lambda) = \\ &= q^2 \Delta(\pi_q^N)/\Delta(q^2) + \pi_{q+1}^N. \end{aligned}$$

непрерывный анализ: $d(r^2 \pi_q^N)/d(r^2) = r^2 d\pi_q^N/d(r^2) + \pi_q^N$, т.е. отличия во втором слагаемом состоят в значении функции π_{q+1}^N в другой точке $q + 1$ вместо π_q^N . На макрошкале при $\Delta r = \lambda \rightarrow 0$ оба способа записи третьей формы уравнений механического равновесия совпадают.

Для второй формы записи дифференциальная форма записи имеет вид (46), а соответствующая дискретная запись строится как

$$\begin{aligned} \Delta(q^3 \pi_q^N)/\Delta q &= \quad (36) \\ &= [(q + \lambda)^3 \pi_{q+1}^N - q^3 \pi_q^N]/\lambda = q^2 [2\pi_q^T + \pi_q^N]. \end{aligned}$$

Отличия составляют как дополнительные члены $(3r\lambda + \lambda^2)\pi_{q+1}^N$, так и значения функции π_{q+1}^N в другой точке $q + 1$. Переход от формулы (36) к первой форме записи приводит к следующему выражению

$$\begin{aligned} \Delta\pi_q^N/\Delta q &= \\ &= q^{-1} \{2\pi_q^T + \pi_q^N - q^2 \pi_{q+1}^N - (3q\lambda + \lambda^2)\pi_{q+1}^N\}, \end{aligned}$$

которое отличается от обоих видом записей, как в непрерывном, так и дискретном анализе. Однако, при $\Delta r = \lambda \rightarrow 0$ оба способа записи второй формы уравнений механического равновесия совпадают, и форма два переходит в первую форму. При конечном значении λ это не так.

Показанное отличие создает первую проблему с использованием второй формы записи, т.е. переход к первой дискретной форме записи из второй дискретной формы записи приводит к другому уравнению относительно $\Delta\pi_q^N/\Delta q$ (получаются дополнительные члены и координаты). Такая ситуация не является неожиданной. Различия между дискретными и непрерывными исчислениями хорошо известны [29]. В то же время, ис-

пользование МРГ в отличие от общих проблем дискретного исчисления [29] состоит в том, что для всех функций (здесь, в первую очередь это относится к $\pi_q^{T,N}$) не нужны аппроксимации через полиномы, так как сами функции в МРГ дискретны по построению. Это упрощает их практическое использование.

Во второй форме записи уравнений (46) в левой стороне находится производная по радиусу от произведения нормальной компоненты тензора на объем, что, отражает производную от работы, связанную с деформацией слоя по нормали. Правую часть (46) можно представить как $3q^2\pi_q$, где $\pi_q = (2\pi_q^T + \pi_q^N)/3$ – среднее давление в ячейке слоя q , т.е. в отличие от традиционных термодинамических построений [1, 4, 5], использующих для построения поверхностного натяжения только тангенциальные компоненты тензора давления, вторая форма записи механического равновесия приводят к иной взаимосвязи между работой и компонентами тензора давления. Это определяет вторую проблему со второй формой записи непосредственно связанную со вторым механическим определением поверхностного натяжения.

Второе механическое определение поверхностного натяжения

Второе механическое определение строится по отношению к работе смещения элемента поверхности конической стенки двухфазной системы со сферической границей, ограничивающей тот же самый конусообразный сектор, как и для первого определения. Силу, действующую поперек элемента поверхности конической стенки, заключенного между r и $r + dr$ и между φ и $\varphi + d\varphi$, можно записать как $\pi^T(r)\sin\theta dr d\varphi$. Дадим телесному углу конуса бесконечно малое приращение $d\omega$, тогда работа по перемещению элемента поверхности конической стенки выразится как

$$dW = d\omega \sum_{q=R+1}^{R+\kappa} \pi_q^T q^2 dq, \quad (37)$$

что согласно общему термодинамическому соотношению $dW = \pi^\alpha dV^\alpha + \pi^\beta dV^\beta - \sigma dA$ [1, 4, 5], имеем

$$d\omega \sum_{q=R+1}^{R+\kappa} \pi_q^T q^2 dq = \pi^\alpha dV^\alpha + \pi^\beta dV^\beta - \sigma dA, \quad (38)$$

где $dA = \rho^2 d\omega$ – изменение площади поверхности раздела фаз, при данном перемещении. Так как

$$dV^\alpha = d\omega \sum_{q=R+1}^{\rho} q^2 dq \text{ и } dV^\beta = d\omega \sum_{q=\rho}^{R+\kappa} q^2 dq, \text{ то с уче-}$$

том (30) и (18) получим второе механическое определение поверхностного натяжения

$$\sigma_2 = \sum_{q=R+1}^{R+\kappa} (\pi^{\alpha\beta} - \pi_q^T) q^2 dq / \rho^2, \quad (39)$$

которое должно выполняться для любых положений разделяющей поверхности ρ .

Формальное дифференцирование данного выражения σ_2 по ρ дает формулу,

$$\left[\frac{d\sigma}{d\rho} \right] = -\frac{2}{\rho^3} \sum_{q=R+1}^{R+\kappa} (\pi^{\alpha,\beta} - \pi_q^T) q^2 dq + (\pi^\alpha - \pi^\beta), \quad (40)$$

совпадающую с традиционным термодинамическим определением, которое допускает изменение величины поверхностного натяжения σ_2 , связанное с математическим изменением положения разделяющей поверхности на величину $d\rho$ (здесь, в дискретном исчислении на $\Delta\rho$), при условии того, чтобы все физические величины внутри переходной области, и, в особенности, физический радиус капли R , оставались неизменными [1, 4, 5].

Обсуждение определений поверхностного натяжения

Существует два термодинамических подхода в определении σ через математические (Оно) и физические (Гиббс) смещения разделяющей поверхности и два, указанных выше, механических подхода [1, 4, 5]. Кроме того, на базе уравнений статистической физики строят избытки поверхностной свободной энергии и по аналогии с термодинамическими подходами строят выражения для поверхностной энергии [4, 5, 15]. Эти построения также могут отличаться использованием локальных компонент тензоров давления [4, 5] или средних давлений [15]. Оба термодинамических подхода и второе механическое определение приводят к эквивалентным формулировкам, в которых положение разделяющей поверхности находится из минимума (в общем случае экстремума) зависимости $\sigma(\rho)$. Эта процедура предполагает фиксацию состояния переходного слоя при изменении ρ .

Строго говоря, условие фиксации всех физических величин внутри переходной области при изменении величины ρ является некоторым априорным предположением (гипотезой), которое не обязательно должно выполняться на молекулярном уровне. Данная гипотеза необходима для термодинамических построений, так как необходимо условие определяющее положение разделяющей поверхности, на которой вводится поверхностное натяжение. Состояние системы на микроуровне описывается значительно большим числом переменных, чем на макроуровне, поэтому требование их постоянства при изменении какого-либо параметра априори мало обосновано.

В МРГ уравнения, описывающие концентрационный профиль на границе раздела капли и механического равновесия в любой форме (через интегральное уравнение Лапласа или разностное уравнение первой формы), приводят к зацеплению положения разделяющей поверхности и локальных плотностей. В результате, любое изменение положения разделяющей поверхности при всех фиксированных внешних параметрах, как этого требуют термодинамические построения, приводят к изменению локальных молекулярных распределений [31]. И из чисто математической процедуры определения положения разделяющей поверхности, процедура варьирования ρ меняет реальное физическое состояние границы раздела пар – жидкость. Поэтому второе механическое определение поверхностного натяжения для произвольной разделяющей поверхности, в отличие от первого определения, отнесенного только к строго определенной разделяющей поверхности ρ_s , вряд ли следует рассматривать как предпочтительное. Это же положение относится также и к другим определениям, основанным на экстремальных свойствах $\sigma(\rho)$.

Наконец, некоторый произвол состоит в том, что по любому из способов расчета σ , помимо указанных определений для положения разделяющей поверхности можно использовать эквивалентное положение разделяющей поверхности. Отмеченная выше многозначность (неоднозначность) термодинамических определений поверхностного натяжения находит свое отражение в разных уравнениях на молекулярном уровне и требует анализа для выбора наиболее обоснованного подхода.

Построенная теория в МРГ искривленных поверхностей сферических и цилиндрических капель позволяет исследовать капли большого диаметра. Разработанный подход можно использовать, если вместо капли рассматривать малые частицы любой природы (твердого тела, эмульсии, мицеллы и т.д.). Инверсия фаз позволяет аналогичным образом рассматривать паровой пузырь в жидкой фазе [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
2. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1945.
3. *Buff F.P., Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 991.
4. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
6. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.

7. *Iwamatsu M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. L173.
8. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 515.
9. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 6. С. 759.
10. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Коллоидн. журнал. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
11. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
12. *Жуховицкий Д.И.* // Коллоидн. журнал. 2003. Т. 65. № 4. С. 480.
13. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003.
14. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
15. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
16. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1990. Т. 64. № . С. 865.
17. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990.
18. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
19. *Appert C., Pot V., Zaleski S.* // Fields Institute Communications. 1996. V. 6. P. 1.
20. *Ebihara K., Watanabe T.* // Eur. Phys. J. B 2000, V. 18, P. 319.
21. *Фихтенгольц Г.М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Физматгиз. 1963. Т. 3. С. 271.
22. *Власов А.А.* Статистические функции распределения. М.: Наука, 1966.
23. *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во МГУ, 1972. 118 с.
24. *Defay R., Prigogine I.* Tension Superficielle et Adsorption. Liege. 1951.
25. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 391.
26. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1.
27. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
28. *Годунов С.К., Рябенский В.С.* Разностные схемы (введение в теорию). М.: Наука, 1973.
29. *Гельфонд А.О.* Исчисления конечных разностей. М.: Наука. 1967.
30. *Sahn J.W., Hilliard J.E.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 28. P. 258.
31. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 8. С. В печати.
32. *Tovbin Yu.K., Yeremich D.V.* // Colloid and Surface. A. 2002. V. 206. № 1–3. P. 363.
33. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.
34. *Тимошенко С.П., Гудьер Дж.* Теория упругости. М.: Наука, 1979. 560 с.
35. *Buff F.P.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 419.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.75.538.9

**ЭФФЕКТИВНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА ГИДРОФОБНОЙ
СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСТВОРЕНИЯ МОЛЕКУЛ
МАЛЫХ И СРЕДНИХ РАЗМЕРОВ**

© 2010 г. Ф. В. Григорьев, А. Н. Романов, В. Б. Сулимов

*Научно-исследовательский вычислительный центр
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова*
E-mail: fedor.grigoriev@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2009 г.

Предложена модель для расчета гидрофобной составляющей энергии Гиббса G растворения молекул малого и среднего размера в воде. В рамках модели использовано разложение $G = G^s + G^{ms}$, где G^s учитывает вклад от объема полости, характеризуемого эффективным радиусом R_v , рассчитанным через объем полости при замене ее на шар равного объема, а G^{ms} учитывает вклад, обусловленный отличием формы полости от сферической. Показано, что наиболее значительный вклад в G для молекул малого и среднего размера дается величиной G^s , которая может быть вычислена один раз для сфер в рассматриваемом диапазоне радиусов и в дальнейшем использована при вычислении G для полостей любой формы. В то же время установлено, что специфичная относительно формы полости часть энергии Гиббса G^{ms} относительно невелика и может быть рассчитана в рамках простой модели с использованием индекса несферичности, количественно характеризующего степень отличия формы полости от сферической. Для проверки модели проведен расчет G методом Монте-Карло (МК) для набора полостей различного объема и формы в ансамбле молекул воды с периодическими граничными условиями при нормальных условиях. Показано, что погрешность расчета G в рамках нашей модели относительно результата, полученного методом МК, составляет ~ 1 ккал/моль, что близко к погрешности самого метода МК для данной задачи; при этом время расчета G в рамках модели составляет несколько секунд, в то время как расчет G методом МК требует от нескольких часов до нескольких дней.

При формировании межмолекулярных комплексов в воде происходит частичная десольватация входящих в состав комплекса компонентов. Существенная часть этого эффекта обусловлена гидрофобными взаимодействиями, связанными с уничтожением/образованием в воде полости, определяемой как объем, который занимает молекула растворяемого вещества. Энергия Гиббса формирования полости определяется как изменение энергии Гиббса системы в результате появления в растворителе такой полости. Создание полости является энергетически невыгодным процессом, поэтому величина G положительна.

Один из методов, позволяющих рассчитывать величину G , основывается на моделировании методом Монте-Карло (МК) ансамбля молекул воды с внешним потенциалом, соответствующим полости [1–8]. Ранее нами был развит оригинальный двухступенчатый алгоритм для описания взаимодействия молекул воды с полостью [5–8]. На основе этого алгоритма величины G вычислены для набора органических молекул с использованием метода термодинамического интегрирования.

Использование при расчете G моделирования методом МК (или молекулярно-динамического (МД) моделирования) обеспечивает достаточно

высокую точность расчета в рамках используемой модели воды вследствие проведения усреднения по репрезентативной выборке микросостояний системы. Однако проведение такого усреднения требует больших вычислительных ресурсов, что ограничивает применение этих методов в задачах, для решения которых необходимо за относительно короткое время рассчитать то или иное свойство (например, растворимость) значительного количества молекул. В таких случаях актуальным становится использование упрощенных моделей, основанных на результатах моделирования методом МК или МД, или (и) экспериментальных данных. Такие модели, как правило, обладают большой вычислительной эффективностью, однако при их использовании необходимо учитывать возможные ограничения по области применимости.

Ранее [6, 7] нами были реализованы относительно простые аппроксимационные схемы для величин G , рассчитанных методом МК, через такие характеристики, как объем молекулы и площадь ее поверхности. В настоящей работе нами предлагается модель, в которой используется следующее выражение:

$$G = G^s + G^{ms}, \quad (1)$$

где слагаемое G^s учитывает вклад в G , обусловленный размером молекулы, а G^{ns} учитывает влияние формы. Для реализации этой модели нами проведен расчет методом МК величины G для сфер с радиусом 3.5–9.0 Å, а также для ряда межмолекулярных комплексов молекул малого и среднего размера. Использованы результаты проведенных ранее [6, 7] расчетов G для набора молекул различного размера и формы.

Моделирование методом МК проведено с использованием разработанной нами оригинальной программы CAVE (Cavity Free Energy) [6–8].

Метод расчета гидрофобной составляющей энергии Гиббса растворения

Величина G при моделировании методом МК вычисляется с использованием метода термодинамического интегрирования для расчета изменения энергии Гиббса системы ΔG при введении в нее внешнего потенциала U_{ext} [9]:

$$\Delta G = \int_0^1 \langle \partial U_{\text{ext}}(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{\lambda} d\lambda, \quad (2)$$

где

$$\langle \partial U_{\text{ext}}(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{\lambda} = \frac{\int \langle \partial U_{\text{ext}}(\lambda) / \partial \lambda \rangle \exp(-\beta(U_{\text{ext}}(\lambda) + U_{\text{ww}})) d\Gamma}{\int \exp(-\beta(U_{\text{ext}}(\lambda) + U_{\text{ww}})) d\Gamma}, \quad (3)$$

λ – безразмерный параметр, U_{ww} – потенциал взаимодействия между молекулами воды, $\beta = 1/k_B T$, интегрирование ведется по всему конфигурационному пространству Γ . В соответствии с двухступенчатым алгоритмом, развитым ранее [8], потенциал полости представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} U_{\text{cav}}(\lambda_1, \lambda_2, R) &= U_1(\lambda_1, R) + U_2(\lambda_2, R) \\ U_1(\lambda_1, R) &= \lambda_1^2 U_{01}(R_{\text{cav}} - R) \theta(R/R_{\text{cav}}), \\ U_2(\lambda_2, R) &= \lambda_2^2 U_{02} \theta(R/R_{\text{cav}}), \\ \theta(x) &= 1 \text{ если } 0 \leq x \leq 1; \\ \theta(x) &= 0 \text{ если } x \geq 1, \end{aligned} \quad (4)$$

где R_{cav} – радиус полости, R – расстояние от центра полости до атома кислорода молекулы воды. В этом случае [6, 7]:

$$\begin{aligned} G &= \int_0^1 \langle \partial U_1(\lambda_1) / \partial \lambda_1 \rangle_{\lambda_1, \lambda_2=0} d\lambda_1 + \\ &+ \int_0^1 \langle \partial U_2(\lambda_2) / \partial \lambda_2 \rangle_{\lambda_2, \lambda_1=1} d\lambda_2. \end{aligned} \quad (5)$$

В соответствии с (4), величины U_1 и U_2 для ансамбля N молекул воды, взаимодействующих с полостью молекулы, образованной N_{at} атомами, даются выражением:

$$\begin{aligned} U_1 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} U_{01}(R_{\text{jcav}} - R_{ij}) \theta\left(\frac{R_{ij}}{R_{\text{jcav}}}\right), \\ U_2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} U_{02} \theta\left(\frac{R_{ij}}{R_{\text{jcav}}}\right), \end{aligned} \quad (6)$$

где R_{ij} – расстояние между атомом кислорода i -ой молекулы воды и j -ым атомом молекулы, R_{jcav} – радиус сферы, соответствующий атому j .

Средние $\langle \partial U_1(\lambda_1) / \partial \lambda_1 \rangle_{\lambda_1, \lambda_2=0}$, $\langle \partial U_2(\lambda_2) / \partial \lambda_2 \rangle_{\lambda_2, \lambda_1=1}$ в (5) вычисляются методом МК в NPT -ансамбле с периодическими граничными условиями при нормальных условиях. Детально процедура расчета гидрофобной составляющей энергии Гиббса растворения описана в [6–8].

Схема аппроксимации. Расчет G для сферических полостей

Размер и форму каждой молекулы можно охарактеризовать двумя параметрами [6, 7] – эффективными радиусами R_s , R_v , определяемыми через площадь S и объем V молекулы соответственно:

$$R_s = \left(\frac{S}{4\pi}\right)^{1/2}, \quad R_v = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}, \quad (7)$$

а также коэффициентом несферичности χ_{ns} :

$$\chi_{ns} = 1 - R_v/R_s. \quad (8)$$

Полость молекулы в рамках модели состояла из перекрывающихся сфер, центрированных на атомах. Процедура определения радиуса каждой сферы детально описана в [6, 7]. При расчете площади поверхности каждая сфера разбивалась на тессера, представляющие собой элементы поверхности в сферической системе координат. Величина S определялась как сумма площадей тессеров, при этом учитывалось, что тессера, попавшие внутрь какой-либо из атомных сфер, не дают вклада в площадь поверхности молекулы. Объем молекулы определялся как

$$V = \frac{1}{3} \int_S r dS, \quad (9)$$

где используется теорема Стокса $\int_V \text{div} a dV = \int_S a dS$.

Выберем в качестве параметра, характеризующего размер молекулы, величину R_v и определим G^s в (1) как энергию Гиббса образования полости, соответствующей сфере радиуса R_v . Тогда зависимость G от формы будет содержаться во втором слагаемом (1) – G^{ns} . Как показывает практика расчета G методом МК [6, 7], наиболее значительный

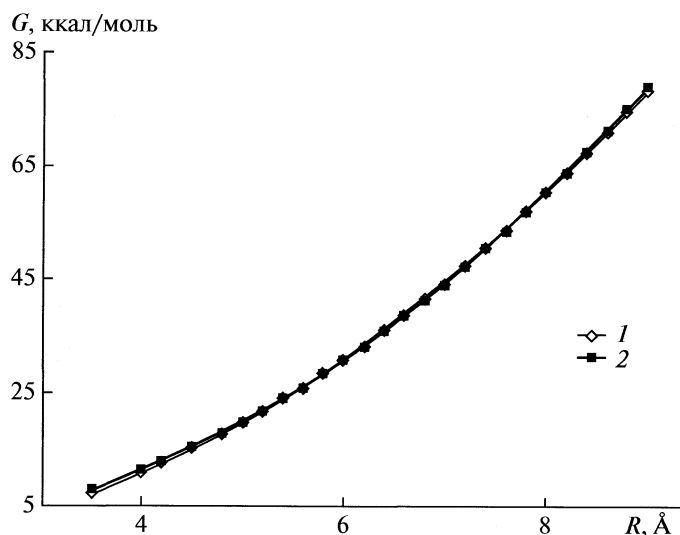


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса образования полости (G) от радиуса сферы (1); 2 – ее аппроксимация выражением (10).

вклад в G вносит G^s , в то время как величина G^{ns} относительно мала. Поскольку G^s зависит только от радиуса полости, мы можем определить зависимость $G^s(R)$ на основе точных расчетов методом МК, аппроксимировать результат расчета и затем пользоваться аппроксимированной зависимостью для вычисления G^s для любой молекулы.

В то же время величина G^{ns} , учитывающая форму молекулы, должна зависеть не только от радиуса молекулы R_v , но и от параметра, характеризующего ее форму – коэффициента несферичности χ_{ns} . Конкретный вид этой зависимости будет определен ниже.

Для того, чтобы определить зависимость $G^s(R)$, нами проведен расчет энергии Гиббса G методом МК для сфер с радиусом 3.5–9.0 Å. Указанный диапазон радиусов соответствует эффективным размерам различных классов соединений – малых органических молекул, красителей, лекарственных молекул, небольших фрагментов ДНК

и РНК, олигопептидов и др., исключая большие молекулы, такие, как белки. Для повышения точности расчета весь интервал радиусов разбит на небольшие отрезки, в каждом из которых вычисление G велось в прямом и обратном направлениях, что позволило оценить погрешность расчета, обусловленную отличием траектории интегрирования от квазиравновесной. Результаты расчета приведены в табл. 1.

В табл. 1 используются следующие обозначения: R_i – радиус сферы, которой соответствует энергия Гиббса образования полости G ; ΔG соответствует изменению энергии Гиббса при увеличении радиуса. Величина ΔG рассчитывалась как среднее арифметическое изменений энергии Гиббса в прямом и обратном направлениях, $\delta(\Delta G)$ – соответствующая погрешность, рассчитанная как полуразность, G соответствует энергии Гиббса образования полости радиуса R , рассчитывается как сумма ΔG . Погрешность $\delta(G)$ для данного значения радиуса сферы рассчитана как квадратный корень из суммы погреш-

Таблица 1. Радиус сферы R (Å), изменение энергии Гиббса образования полости при увеличении радиуса ΔG , энергия Гиббса образования полости G , соответствующая радиусу R , и погрешности $\delta(\Delta G)$, $\delta(G)$ (ккал/моль)

R	ΔG	$\delta(\Delta G)$	G	$\delta(G)$	R_i , Å	ΔG	$\delta(\Delta G)$	G	$\delta(G)$	R_i , Å	ΔG	$\delta(\Delta G)$	G	$\delta(G)$
3.5	7.38	0.2	7.4	0.2	5.8	2.38	0.04	28.5	0.2	7.6	3.09	0.03	53.7	0.3
4.0	3.47	0.04	10.9	0.2	6.0	2.44	0.01	31.0	0.2	7.8	3.20	0.01	56.9	0.3
4.2	1.57	0.01	12.5	0.2	6.2	2.54	0.02	33.5	0.2	8.0	3.30	0.07	60.2	0.3
4.5	2.54	0.03	15.0	0.2	6.4	2.64	0.01	36.2	0.2	8.2	3.42	0.05	63.7	0.3
4.8	2.74	0.01	17.7	0.2	6.6	2.73	0.01	38.9	0.2	8.4	3.46	0.05	67.1	0.3
5.0	1.95	0.01	19.7	0.2	6.8	2.83	0.02	41.7	0.2	8.6	3.56	0.08	70.7	0.3
5.2	2.06	0.02	21.8	0.2	7.0	2.92	0.02	44.7	0.2	8.8	3.60	0.08	74.3	0.3
5.4	2.17	0.01	23.9	0.2	7.2	2.94	0.1	47.6	0.2	9.0	3.75	0.10	78.0	0.3
5.6	2.25	0.01	26.2	0.2	7.4	3.04	0.03	50.6	0.2					

Таблица 2. Эффективный радиус полости молекулы (R_v , Å), индекс несферичности (χ_{ns}), энергия Гиббса образования полости, рассчитанная методом МК (G), а также модельные величины G_{calc}^s , G_{calc}^{ns} , G_{calc} и отклонение рассчитанной и модельной величин $|G - G_{\text{calc}}|$ (в ккал/моль)

Молекула	R_v	χ_{ns}	G	Расчет по модели			$ G - G_{\text{calc}} $
				G_{calc}^s	G_{calc}^{ns}	G_{calc}	
C ₁ H ₄	3.33	0.016	6.3	7.2	0.2	7.4	1.1
C ₂ H ₆	3.75	0.030	8.9	9.7	0.5	10.2	1.3
C ₃ H ₈	4.02	0.033	10.6	11.6	0.6	12.2	1.6
C ₄ H ₁₀	4.28	0.039	13.8	13.5	0.8	14.3	0.5
C ₅ H ₁₂	4.51	0.050	15.2	15.4	1.2	16.8	1.6
C ₆ H ₁₄	4.71	0.058	16.8	17.1	1.5	18.6	1.8
C ₇ H ₁₆	4.89	0.065	19.9	18.7	1.9	20.6	0.7
C ₈ H ₁₈	5.06	0.075	20.8	20.3	2.4	22.7	1.9
C ₉ H ₂₀	5.23	0.079	24.3	22.0	2.7	24.7	0.4
C ₁₀ H ₂₂	5.39	0.089	26.8	23.7	3.3	27.0	0.2
Циклогексан, C ₆ H ₁₂	4.52	0.038	15.4	15.4	0.9	16.3	0.9
Циклопропил, C ₃ H ₆	3.97	0.019	10.8	11.2	0.3	11.5	0.7
Циклобутил, C ₄ H ₈	4.11	0.036	11.2	12.2	0.7	12.9	1.7
Тетрабутил, C ₄ H ₁₀	4.24	0.032	12.9	13.2	0.7	13.9	1
C ₆ H ₁₂ C ₂ H ₆	4.91	0.050	19.8	18.9	1.5	20.4	0.6
Бензол	4.37	0.037	13.8	14.2	0.8	15.0	1.2
Нафталин, C ₁₀ H ₈	4.90	0.052	18.8	18.8	1.5	20.3	1.5
Антрацен, C ₁₄ H ₁₀	5.33	0.071	24.9	23.1	2.5	25.6	0.7
Фенантрацен, C ₁₄ H ₁₀	5.10	0.054	22.8	20.8	1.8	22.6	0.2
Пурен, C ₁₆ H ₁₀	5.42	0.065	26.7	24.0	2.4	26.4	0.3
(C ₄ H ₂) ₄ C ₂ H ₄	5.67	0.083	31.4	26.8	3.5	30.3	1.1
(C ₄ H ₂) ₅ C ₂ H ₄	6.01	0.099	36.8	30.7	4.7	35.4	1.4
(C ₄ H ₂) ₆ C ₂ H ₄	6.31	0.112	40.2	34.6	6.0	40.6	0.4
(C ₄ H ₂) ₇ C ₂ H ₄	6.59	0.124	48.0	38.3	7.3	45.6	2.4
Индол	4.76	0.051	18.1	17.4	1.4	18.8	0.7
SO ₄ ⁻²	4.31	0.030	14.0	13.7	0.6	14.3	0.3
Нитрил, NC ₂ H ₃	3.94	0.026	10.4	11.0	0.4	11.4	1
Амид, NCOH ₃	3.77	0.013	9.4	9.8	0.2	10.0	0.6
Карбоксилат, HCO ₂ ⁻	3.91	0.013	10.4	10.7	0.2	10.9	0.5
Метанал, COH ₂	3.62	0.002	8.2	8.9	0.0	8.9	0.7
C ₂₇ SO ₃ H ₂₇	6.76	0.127	48.0	38.3	7.3	45.6	2.4
Цитозин	5.35	0.064	26.5	23.3	2.3	25.6	0.9
Гуанидин	5.55	0.077	27.1	25.4	3.0	28.4	1.3
Соединения из базы данных NCI							
C ₂ N ₄ OH ₄	4.60	0.046	14.1	14.4	1.0	15.7	1.6
C ₄ NO ₃ H ₁₁	4.56	0.048	15.2	15.8	1.2	17.0	1.8
C ₃ N ₄ O ₃ H ₆	4.78	0.054	17.8	17.7	1.5	19.2	1.4
(C ₅ N ₃ OSH ₁₂) ⁺	4.85	0.040	18.7	18.3	1.1	19.4	0.7
C ₃ N ₆ OH ₆	4.86	0.073	19.0	18.4	2.1	20.5	1.5
C ₅ N ₆ S ₂ H ₆	5.15	0.081	23.4	21.2	2.6	23.8	0.4
C ₁₀ N ₄ O ₃ H ₈	5.35	0.095	25.6	23.3	3.4	26.7	1.1

Таблица 2. Окончание

Молекула	R_V	χ_{ns}	G	Расчет по модели			$ G - G_{\text{calc}} $
				G_{calc}^s	G_{calc}^{ns}	G_{calc}	
$(C_8N_2SO_4H_9)^-$	5.41	0.099	27.6	23.9	3.7	27.6	0
$(C_6O_4H_8)^{-2}$	5.62	0.039	28.5	26.2	1.6	27.8	0.7
$C_{14}N_2S_2H_{12}$	5.79	0.105	31.1	28.2	4.6	32.8	1.7
$C_{11}N_7O_4SH_9$	5.89	0.120	33.1	29.3	5.2	34.5	1.4
$C_{22}O_4H_{32}$	6.11	0.068	37.2	32.0	3.4	35.4	1.8
$C_{13}N_9S_2O_2H_{13}$	6.17	0.126	39.0	32.8	6.4	39.2	0.2
$C_{21}N_6OH_{18}$	6.32	0.132	41.0	34.7	7.1	41.8	0.8
$C_{10}N_2O_4F_{12}H_5$	6.37	0.061	40.3	35.3	3.3	38.6	1.7
$C_{25}NO_9H_{35}$	6.46	0.082	41.5	36.5	4.7	41.2	0.3
$(C_{30}O_6H_{47})^-$	6.70	0.086	45.0	39.7	5.3	45.0	0
$C_{26}N_8H_{22}$	6.70	0.144	46.6	39.7	8.9	48.6	2
$C_{30}N_6OH_{22}$	6.82	0.150	52.6	41.5	9.7	51.2	1.4
$(C_{21}SO_5Cl_{12}H_6)^{-2}$	6.99	0.092	51.5	44.0	6.2	50.2	1.3
$(C_{36}N_5I_2H_{24})^+$	7.06	0.154	56.0	44.9	10.7	55.6	0.4
$C_{33}N_2O_9ClH_{42}$	7.07	0.10	52.5	45.1	7.1	52.2	0.3
$C_{44}N_2O_8H_{20}$	7.29	0.124	59.0	48.5	9.3	57.8	1.2
$C_{42}N_2H_{48}$	7.43	0.155	63.0	50.6	12.2	62.8	0.2

ностей $\delta(G)$ величин ΔG , которые необходимо просуммировать, чтобы получить G .

Зависимость $G(R)$ показана на рис. 1. Как известно [10, 11], для малых R (до 5–6 Å) $G \sim R^3$; при больших R зависимость $G(R)$ становится квадратичной. Учитывая такую асимптотику, для аппроксимации мы выбрали функцию следующего вида:

$$G_{\text{calc}}^s = \chi R^3 / (R + R_0). \quad (10)$$

Параметры χ , R_0 определялись таким образом, чтобы минимизировать величину среднеквадратичного отклонения s :

$$s = \left(\sum_{i=1}^N (G_i - G_i^{\text{app}})^2 / N \right)^{1/2},$$

где N – число участков, на которые разбит исследуемый интервал радиусов, G_i – энергия Гиббса образования полости для i -ой сферы (табл. 1), G_i^{app} – ее аппроксимация выражением (10). Минимальное значение $s = 0.45$ ккал/моль достигается при $\chi = 1.38$ (ккал/моль) Å⁻² и $R_0 = 3.73$ Å и сравнимо с величиной погрешности расчета методом МК (см. $\delta(G)$ в табл. 1). При этом погрешность аппроксимации относительно велика на концах интервала радиусов сфер (рис. 1) и минимальна в центральной области, наиболее характерной для молекул, имеющих прикладное применение.

Расчет G^{ns} для полостей молекул, ее аппроксимация в рамках модели

Энергия Гиббса образования полостей в воде для набора молекул была рассчитана нами методом МК ранее. При выборе молекул для моделирования мы руководствовались тем, что должно быть обеспечено максимальное разнообразие форм и размеров полостей.

Полный список молекул, для которых были определены величины энергии Гиббса образования полости, приведен в табл. 2.

Величина G , полученная расчетом методом МК, сравнивалась с модельной величиной G_{calc} , определенной в соответствии с (1) как:

$$G_{\text{calc}} = G_{\text{calc}}^s + G_{\text{calc}}^{ns}, \quad (11)$$

где

$$G_{\text{calc}}^s = \chi R^3 / (R + R_0), \quad (12)$$

с $\chi = 1.38$ (ккал/моль) Å⁻² и $R_0 = 3.73$ Å (см. выше). Часть энергии Гиббса образования полости в (11), которая обусловлена несферичностью формы полости (G_{calc}^{ns}), рассчитывалась как:

$$G_{\text{calc}}^{ns} = \xi \chi_{ns} G_{\text{calc}}^s, \quad (13)$$

где ξ – варьируемый параметр, минимизирующий среднеквадратичное отклонение G_{calc} и G по рассматриваемому набору молекул. Минимальная ве-

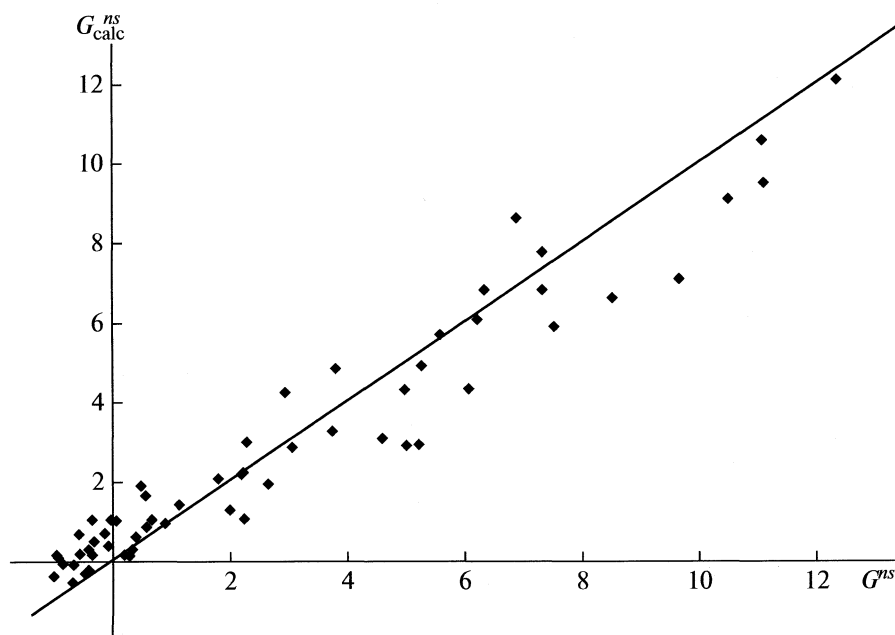


Рис. 2. Корреляция величин G^{ns} и G_{calc}^{ns} , рассчитанных по (14) и (13) соответственно. Прямая линия отвечает случаю полного совпадения.

личина среднеквадратичного отклонения достигается при $\xi = 1.55$ и составляет 1.1 ккал/моль.

Часть энергии Гиббса образования полости, обусловленную несферичностью формы и рассчитанную в соответствии с нашей моделью по (13), можно сравнить с результатами расчетов методом МК:

$$G^{ns} = G - G_{calc}^s \quad (14)$$

Корреляция G^{ns} и G_{calc}^{ns} показана на рис. 2. Для рассмотренного набора молекул величины G^{ns} изменялись в интервале $-1-12$ ккал/моль. Возможно, отрицательные значения G^{ns} обусловлены погрешностью аппроксимации G^s выражением (10). В самом деле, из рис. 1 видно, что в области малых молекул (10) несколько переоценивает получен-

ные методом МК значения G^s для сфер, что может приводить к отрицательным значениям G^{ns} при использовании (14). В целом корреляция G^{ns} и G_{calc}^{ns} наблюдается во всем диапазоне полученных величин G^{ns} и G_{calc}^{ns} .

Для тестирования разработанной модели вычисления энергии Гиббса образования полости нами проведен расчет G и G_{calc} для ряда межмолекулярных комплексов. Результаты приведены в табл. 3, геометрия комплексов приведена на рис. 3. При расчете G для межмолекулярных комплексов мы использовали следующую схему: вначале в ячейке, содержащей только воду, выращивался потенциал (определенный по (6)) первой молекулы межмолекулярного комплекса (вели-

Таблица 3. Энергия Гиббса образования полости для межмолекулярных комплексов

Комплекс	R_v	χ_{ns}	G_{cav1}	G_{cav2}	G	Расчет по модели			$ G - G_{calc} $
						G_{calc}^s	G_{calc}^{ns}	G_{calc}	
2-Амид	4.42	0.037	8.5	5.9	14.4	14.6	0.8	15.4	1.0
2-Метан	3.89	0.047	5.7	4.3	10.0	10.7	0.8	11.5	1.5
2-Метанол	4.19	0.057	7.3	5.5	12.8	12.8	1.2	14.0	1.2
2-Тимин	5.64	0.085	16.4	12.8	29.2	26.4	3.5	29.9	0.7
2-Бензол (TSP)	5.20	0.055	13.3	8.6	21.9	21.7	1.8	23.5	1.6
2-Бензол (TST)	5.20	0.071	13.2	9.8	23.0	21.7	2.4	24.1	1.1
Цитозин-гуанидин	6.70	0.127	26.5	19.7	46.2	39.8	7.9	47.7	1.5

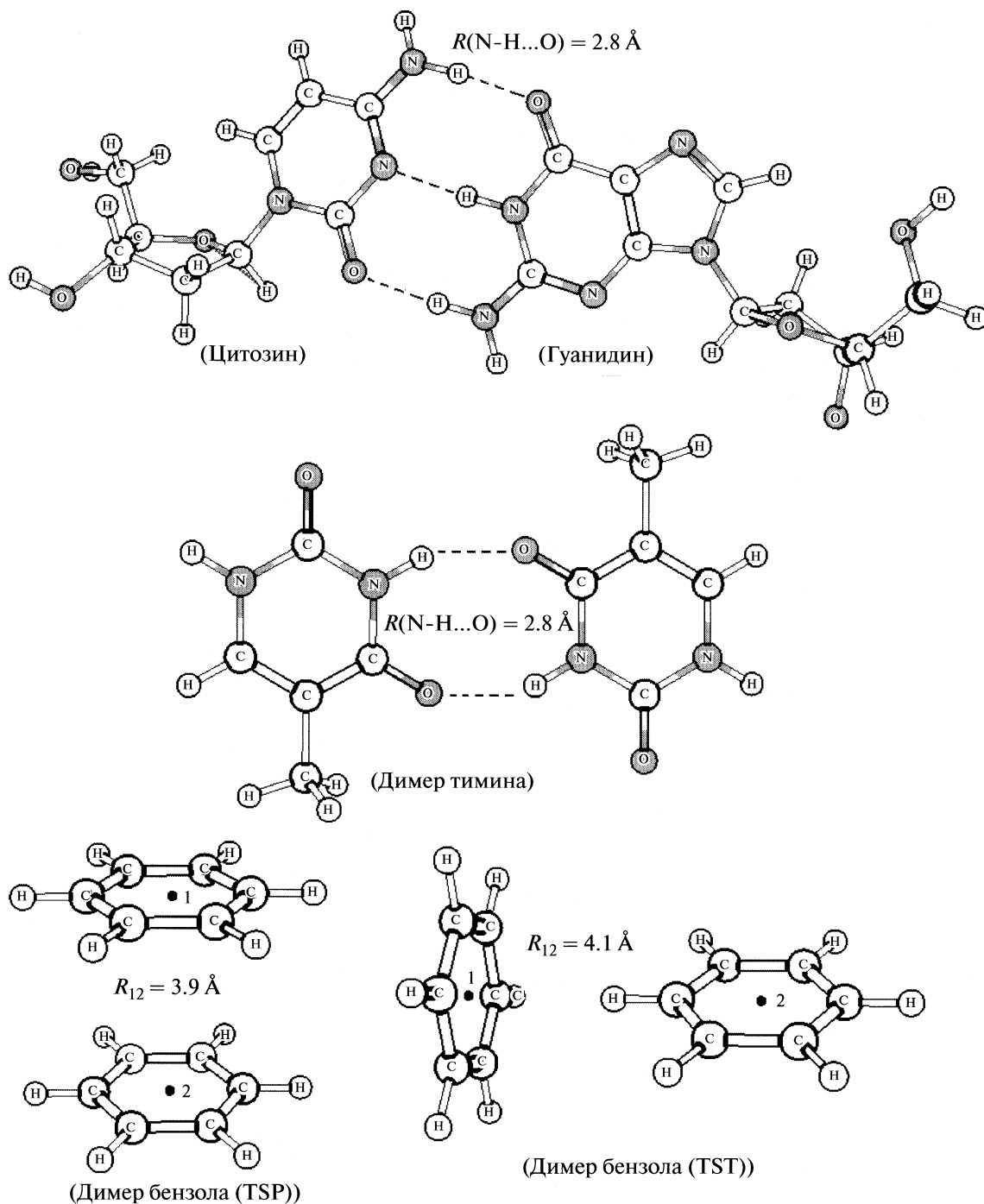


Рис. 3. Геометрия межмолекулярных комплексов, для которых рассчитывалась энергия Гиббса образования полости (см. табл. 3).

чина G_{cav1}). Далее, полученная геометрия ячейки использовалась в качестве начального состояния для выращивания потенциала, соответствующего второй молекуле димера (величина G_{cav2}). Тогда для энергии Гиббса образования полости для межмолекулярного комплекса получаем $G = G_{\text{cav1}} + G_{\text{cav2}}$.

Для выбранных нами межмолекулярных комплексов величины G и индекса несферичности χ_{ns}

варьировались в достаточно широких пределах (см. табл. 3); при этом абсолютные погрешности расчета $|G - G_{\text{calc}}|$ близки как для малых, так и для больших комплексов. Отметим, что при расчете $G_{\text{calc}}^{\text{ns}}$ использовалось значение $\xi = 1.55$, полученное для набора молекул из табл. 2. Среднеквадратичное отклонение G и G_{calc} для комплексов из

табл. 3 составляет 1.3 ккал/моль, что несколько превышает величину 1.1 ккал/моль для молекул из табл. 2 и может быть объяснено относительно большей долей полостей с большим радиусом в табл. 3. С учетом этого можно считать, что параметр $\xi = 1.55$, полученный из условия минимизации отклонения рассчитанной и модельной величины энергии Гиббса образования полости для молекул из табл. 2, может быть использован и при расчете G_{calc} для других молекул, полости которых характеризуются эффективными радиусами в интервале 3.5–9.0 Å.

Таким образом, в рамках развитой нами модели гидрофобная составляющая энергии Гиббса G растворения малых и средних молекул может быть определена с погрешностью ~1 ккал/моль через такие геометрические характеристики молекулы, как ее объем и площадь поверхности. Детали структуры и атомарного состава молекулы учитываются также в величинах радиусов, центрированных на атомах сфер, из которых строится полость. Время расчета модельной величины гидрофобной составляющей энергии Гиббса растворения G_{calc} определяется временем вычисления интегралов по поверхности полости и составляет несколько секунд, в то время расчет G методом Монте-Карло требует от нескольких часов до нескольких дней в зависимости от размеров молекулы и, соответственно, размера ячейки моделирования и числа молекул воды в ней. Разрабо-

танная нами модель может быть использована для расчета гидрофобной составляющей энергии Гиббса растворения молекул в задачах, связанных с виртуальным скринингом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-33171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Floris F.M., Selmi M., Tani A., Tomasi J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 6353.
2. Floris F.M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 24061.
3. Floris F.M. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 74505.
4. Huang D.M., Geissler P.L., Chandler D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 6704.
5. Grigoriev F.V., Basilevsky M.V., Gabin S.N. et al. // Ibid. 2007. V. 111. P. 13748.
6. Grigoriev F.V., Basilevsky M.V., Gabin S.N. et al. // Ibid. 2008. V. 112. P. 15355.
7. Григорьев Ф.В., Базилевский М.В., Жабин С.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1
8. Григорьев Ф.В., Базилевский М.В., Жабин С.Н., Романов А.Н., Сулимов В.Б. // Вычислительные методы и программирование. 2008. Т. 9. С. 101.
9. Kirkwood J.G. // Theory of liquids/Ed. by B.J. Alder. N.Y.: Gordon and Breach, 1968.
10. Wolde P.R., Sun S.X., Chandler D. // Phys. Rev. E. 2001. V. 65. C. 011201.
11. Huang D.M., Chandler D. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. C. 2047.

УДК 541.121

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИЗОТОПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ГИДРИДА ЛИТИЯ

© 2010 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

E-mail: shablov@gstu.gomel.by

Поступила в редакцию 21.01.2009 г.

Термодинамические свойства изотопных модификаций гидрида лития при низких температурах исследованы в свете гипотезы существования в интервале $10 < T < 14$ К температуры T_λ , при которой эти кристаллы испытывают изоструктурное превращение. В результате обработки экспериментальных данных получено: для LiH величина $T_\lambda = 11.1$ К, для LiD значение $T_\lambda = 12.85$ К. Предложено аналитическое описание низкотемпературного поведения теплоемкости, коэффициента объемного теплового расширения и теплопроводности кристаллов LiA.

Изотопные модификации LiA (A – H, D, T) выделяются среди известных веществ наибольшей теплопоглощающей способностью, достигающей 7.5 МДж/кг [1]. По этой причине термодинамические свойства изотопных модификаций гидрида лития изучались преимущественно с прикладной точки зрения [1–3], а немногочисленные теоретические исследования указанных свойств относятся к области высоких температур (см., например, [4]). Цель настоящей работы – теоретическое исследование теплоемкости, теплового расширения и теплопроводности LiA при низких температурах.

Первое низкотемпературное калорическое исследование гидрида лития выполнил К. Моерс [5]. При более тщательных измерениях, проведенных В.Н. Кострюковым [6], в интервале температур $10 < T < 14$ К выявлено “завышение” теплоемкости LiH, которое сам автор [6] объяснил возможным поглощением газа, находившегося над образцом. Между тем, в том же температурном интервале впоследствии была обнаружена λ -образная немонотонность температурных зависимостей упругих свойств LiH и LiD [7]. Результаты наблюдений [6, 7] указывают на возможное наличие структурного перехода. Дальнейшее рассмотрение опирается на гипотезу существования в интервале $10 < T < 14$ К температуры T_λ , при которой изотопные модификации гидрида лития испытывают изоструктурное превращение.

Во всей области устойчивости твердой фазы кристаллы LiA имеют кубическую структуру типа NaCl [8]. Благодаря этому можно воспользоваться общепринятыми модельными представлениями [9]: отождествить тепловые колебания структурных единиц кристалла с системой стоячих

волн в квазиупругой среде, сопоставив каждой волне с частотой f гармонический осциллятор, колеблющийся с той же частотой. В дополнение к сказанному мы принимаем два допущения:

I. При $T > T_\lambda$ кристалл LiA, состоящий из N атомов, энергетически эквивалентен совокупности $m' = \eta' N$ гармонических осцилляторов, чьи собственные частоты f образуют непрерывный спектр, удовлетворяющий соотношению

$$0 < f \leq \bar{f}. \quad (1)$$

II. При $T < T_\lambda$ в том же кристалле фоннный спектр (1) сохраняется у $m'' = \eta'' N$ осцилляторов ($m'' < m'$), в то время как $\eta N = m' - m''$ осцилляторов совершают независимые колебания с частотой f_λ .

Численные значения основных параметров выдвигаемой модели, которые удалось определить по стандартным справочным данным [3], приведены в таблице.

Применяя известные приемы [9], выразим статистическую сумму совокупности m гармонических осцилляторов с непрерывным спектром частот типа (1):

$$Z = \exp \left[-3m \left(\frac{\sigma}{8T} + \frac{T^3}{\sigma^3} F(\bar{g}) \right) \right], \quad (2)$$

где

$$F(\bar{g}) = \int_0^{\bar{g}} g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg,$$

$$\sigma = \frac{2\pi\hbar f}{k_B}, \quad \bar{g} = \frac{\sigma}{T}, \quad g = \frac{2\pi\hbar f}{k_B T},$$

Параметры модели структурного превращения изотопных модификаций ⁿLiA

Изотопная модификация	$\bar{f} \times 10^{-12}$, Гц	$f_\lambda \times 10^{-12}$, Гц	σ , К	η'	η''	η
⁶ LiH	24.618	—	1182	—	—	—
⁶ LiD	18.619	—	894	—	—	—
⁶ LiT	16.120	—	774	—	—	—
⁷ LiH	24.368	2.0	1170	3.955	3.353	0.602
⁷ LiD	18.286	1.993	878	1.741	1.515	0.226
⁷ LiT	15.724	—	755	—	—	—

где \hbar — постоянная Планка; k_B — постоянная Больцмана. Низким температурам ($T \ll \sigma$) соответствует $\bar{g} \rightarrow \infty$, так что

$$F(\bar{g}) \approx \int_0^\infty g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg = -\frac{\pi^4}{45}$$

Возвращаясь с учетом этого к выражению (2), по известной формуле

$$S = k_B \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

находим энтропию системы m осцилляторов выше точки перехода ($m = m'$) и ниже этой точки ($m = m''$): при $T > T_\lambda$

$$S \approx \eta' N_\sigma T^3; \tag{3}$$

при $T < T_\lambda$

$$S \approx \eta'' N_\sigma T^3, \tag{4}$$

где $N_\sigma = \frac{4\pi^4 N k_B}{15\sigma^3}$.

Аналогичным образом находим: статистическая сумма подсистемы ηN гармонических осцилляторов, совершающих колебания с частотой f_λ , равна

$$Z_\eta = \left[\frac{1 - e^{-b_\eta/T}}{1 - e^{-2b_\eta/T}} \right] \eta N,$$

а энтропия такой подсистемы выражается равенством

$$S_\eta = \eta N k_B \left[\frac{b_\eta}{T} \left(\text{cth} \frac{b_\eta}{T} - 1 \right) - \ln(1 - e^{-2b_\eta/T}) \right], \tag{5}$$

где $b_\eta = \pi \hbar f_\lambda / k_B$.

Равенства (3)–(5) позволяют выразить молярную теплоемкость модельного кристалла: при $T > T_\lambda$

$$C \approx 3\eta' N_\sigma T^3, \tag{6}$$

при $T < T_\lambda$

$$C \approx 3\eta'' N_\sigma T^3 + \frac{\eta N k_B b_\eta^2}{[T \text{sh}(b_\eta/T)]^2}. \tag{7}$$

Формулы (6) и (7) выражают температурную зависимость теплоемкости при постоянном молярном объеме V , обычно обозначаемой C_V . На практике теплоемкость кристаллов определяется при постоянном давлении p , однако при сверхнизких температурах различие между изохорной теплоемкостью C_V и изобарной теплоемкостью C_p исчезающе мало:

$$C \equiv C_V \approx C_p.$$

Благодаря этому расчеты, проведенные по формулам (6) и (7) для LiH ($T_\lambda = 11.1$ К) и LiD ($T_\lambda = 12.85$ К), удалось сопоставить с эксперимен-

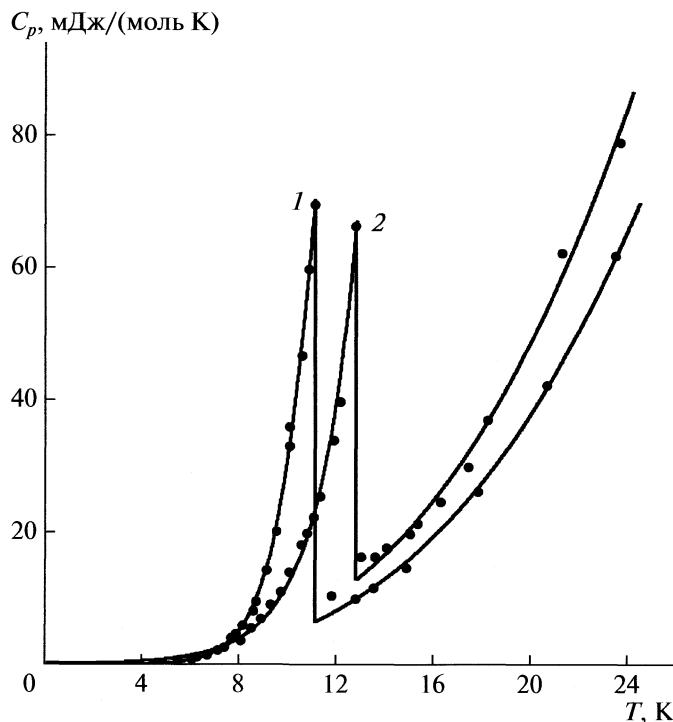


Рис. 1. Температурные зависимости изобарной теплоемкости LiH (1) и LiD (2): сплошные линии — расчет по формулам (6), (7), точки — экспериментальные данные [10, с. 36–38].

тальными данными [10, с. 36–38] о температурных зависимостях изобарных теплоемкостей LiH и LiD. Результаты этого сопоставления представлены на рис. 1.

Обсудим температурное поведение коэффициента объемного теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

где V_0 – молярный объем при нормальных условиях. Для этого предварительно докажем, что

$$\Gamma_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \text{const.} \quad (8)$$

Постулируем, что любая эволюция однофазного состояния изучаемых кристаллов однозначно отображается в виде непрерывных пространственных кривых на соответствующих термодинамических поверхностях. Далее допустим противное: $\Gamma_S \neq \text{const}$. Тогда на каждой из поверхностей энтальпии $H(S, p)$, термодинамического потенциала $\phi(T, p)$, внутренней энергии $U(S, V)$ и энергии Гельмгольца $\phi(T, V)$ должна существовать термодинамическая траектория согласованного изменения величин T и p при неизменном значении $S = \text{const}$. Рассмотрение этой траектории на поверхностях $\phi(T, p)$, $H(S, p)$ и $U(S, V)$ без привлечения дополнительных предположений либо модельных представлений неплототворно, так как для $\phi(T, p)$ величины T и p являются независимыми переменными, а на поверхностях $H(S, p)$ и $U(S, V)$ обсуждаемая траектория лежит в плоскостях, параллельных координатным осям. Проанализируем расположение гипотетической траектории на поверхности энергии Гельмгольца.

Полная (гауссова) кривизна $K^{(\phi)}$ поверхности $\phi(T, V)$ выражается равенством

$$K^{(\phi)} = \frac{D^{(\phi)}}{(1 + S^2 + p^2)^2}, \quad (9)$$

где

$$D^{(\phi)} = \begin{vmatrix} \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{vmatrix}.$$

Для упрощения записи равенства (9) все задействованные в нем величины подразумеваются безразмерными и нормированными по их значениям в некоторой реперной точке фазовой диаграммы. Поскольку $S = -(\partial\phi/\partial T)_V$, требование $S = \text{const}$ означает, что гипотетическая траектория лежит на цилиндрической поверхности, образующая которой имеет заданный наклон к оси T . Между

тем, с учетом известных неравенств $C_V > 0$, $(\partial p/\partial V)_T < 0$ при $T > 0$ имеем:

$$K^{(\phi)} < 0.$$

Это означает, что однофазные состояния изображаются на поверхности $\phi(T, V)$ точками гиперболического типа, поэтому никакая область $\phi(T, V)$ не может принадлежать цилиндрической поверхности. Следовательно, гипотетическая траектория не существует, т.е. $\Gamma_S = \text{const}$.

Подчеркнем, что соотношение (8) справедливо для однокомпонентных систем, эволюция состояния которых однозначно отображается пространственными кривыми на соответствующих термодинамических поверхностях. Примечательно, что к таким системам не относится идеальный газ.

В самом деле, поскольку $T = (\partial U/\partial S)_V$, множество изотермических состояний однокомпонентной системы должно изображаться цилиндрической поверхностью $U(S, V)$, образующая которой имеет определенный положительный наклон относительно оси S . Согласно закону Джоуля внутренняя энергия изотермических состояний идеального газа не зависит от объема:

$$(\partial U/\partial V)_T = 0.$$

Следовательно, упомянутая цилиндрическая поверхность $U(S, V)$ должна быть параллельна оси V , что невозможно.

Результат (8) эквивалентен равенству

$$C_p/T\alpha = \Gamma_S V_0 = \text{const}, \quad (10)$$

из которого вытекает, что температурные зависимости величин α и C_p/T совпадают с точностью до постоянного множителя. Используя (6), (7) и (10), находим температурную зависимость коэффициента объемного теплового расширения LiA при низких температурах:

$$\alpha \approx \frac{3\eta' N_\sigma T^2}{\Gamma_S V_0}; \quad T > T_\lambda, \quad (11)$$

$$\alpha \approx \frac{3\eta'' N_\sigma T^2}{\Gamma_S V_0} + \frac{\eta N k_B b_\eta^2}{\Gamma_S V_0 T^3 \left[\text{sh} \left(\frac{b_\eta}{T} \right) \right]^2}, \quad T < T_\lambda. \quad (12)$$

Литературные данные [7, 10 с. 211–215, 11] позволили провести количественную проверку соотношения (10). Экспериментальные значения α и C_p/T , взятые при одной и той же температуре ($50 \text{ K} \leq T \leq 950 \text{ K}$), служили координатами точек, наносимых на плоскость $(C_p/T, \alpha)$. Зависимости $\alpha(C_p/T)$, полученные таким построением, оказались прямолинейными, как это и предусматривается соотношением (10). На рис. 2 зависимости $\alpha(C_p/T)$ представлены только для LiH и LiD, так как для LiD и LiT эти графики совпали в пределах погрешности.

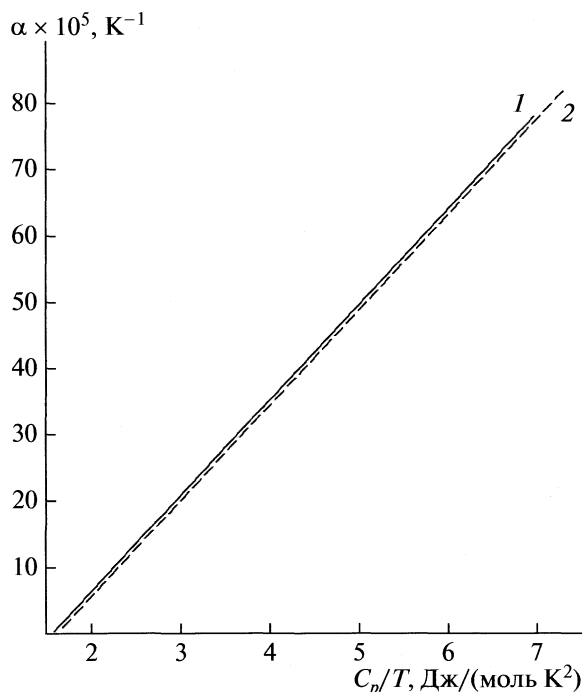


Рис. 2. Взаимосвязь приведенной теплоемкости C_p/T и коэффициента объемного теплового расширения LiH (1) и LiD (2).

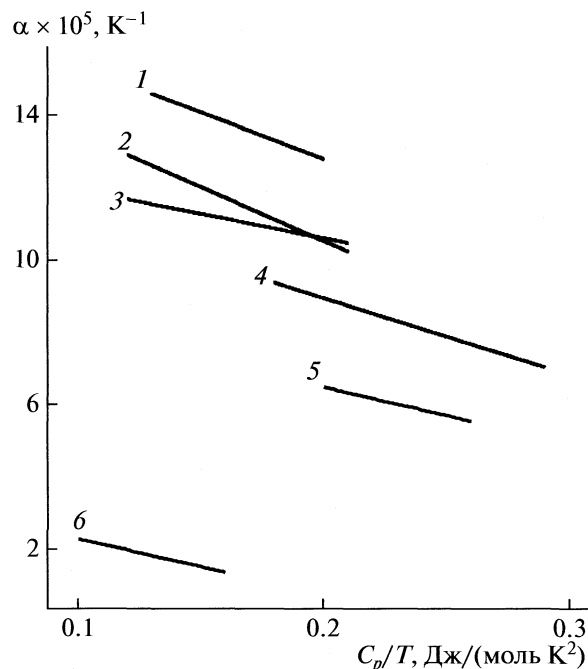


Рис. 3. Взаимосвязь приведенной теплоемкости C_p/T и коэффициента объемного теплового расширения KBr (1), NaCl (2), KCl (3), KI (4), CaF₂ (5) и ZnO (6).

Аналогичные построения были выполнены по имеющимся экспериментальным данным [12–14] для кубических кристаллов NaCl, KCl, KBr, KI, CaF₂ и ZnO. Полученные при этом зависимости $\alpha(C_p/T)$ представлены на рис. 3. Примечательно, что для LiA величина $\Gamma_S > 0$, тогда как для прочих кубических кристаллов типа NaCl значение $\Gamma_S < 0$.

Перейдем к расчету коэффициента теплопроводности Λ . Всякому кристаллическому веществу можно сопоставить собственный многогранник, симметрия которого однозначно отображает симметрию структуры данного вещества. Для высокосимметричных кристаллов такой многогранник будет совпадать с кристаллографической простой формой [15], а для низкосимметричных кристаллов собственный многогранник строится с учетом элементов гомологичности [16]. Форму собственного многогранника можно придать кристаллу изучаемого вещества, получив образец, называемый здесь кристаллическим собственным многогранником. При этом очевидно существование такого минимального значения $\tilde{r} = \tilde{r}(T)$, что всякий кристаллический собственный многогранник с характерным размером $r \geq \tilde{r}$ обнаруживает те же количественные закономерности теплопроводности данного вещества, что и его образец произвольной формы с характерным размером $\tilde{r} \gg \tilde{r}$.

Выделим в объеме такого образца область, идентичную кристаллическому собственному много-

граннику с минимальным характерным размером ($r = \tilde{r}$). Тогда при изменении температуры образца от T до $T + dT$ для этой области будет иметь место переход от многогранника с характерным размером $\tilde{r}' = \tilde{r}(T)$ к многограннику с характерным размером $\tilde{r}'' = \tilde{r}(T + dT)$, эквивалентный преобразованию подобия:

$$d\tilde{r} = \varpi \Lambda dT. \quad (13)$$

Множитель ϖ при сверхнизких температурах заведомо положителен: из теоремы Нернста вытекает, что $\Lambda|_{T=0} = 0$, следовательно, $\tilde{r}|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$.

Вместе с тем, существует такая температура \hat{T} , при которой величина $d\tilde{r}/dT$ (или, что равносильно, множитель ϖ) приобретает отрицательный знак. В самом деле, распространение тепловых возмущений в модельном кристалле возможно только посредством передачи возбуждения между осцилляторами. С возрастанием амплитуд их колебаний при достаточно высоких температурах уменьшается их восприимчивость к возбуждениям со стороны соседних осцилляторов, т.е. усиливается “рассогласованность” осцилляторов. Последнее, в свою очередь, обуславливает уменьшение величины $d\tilde{r}/dT$ по мере роста T в области сравнительно высоких температур.

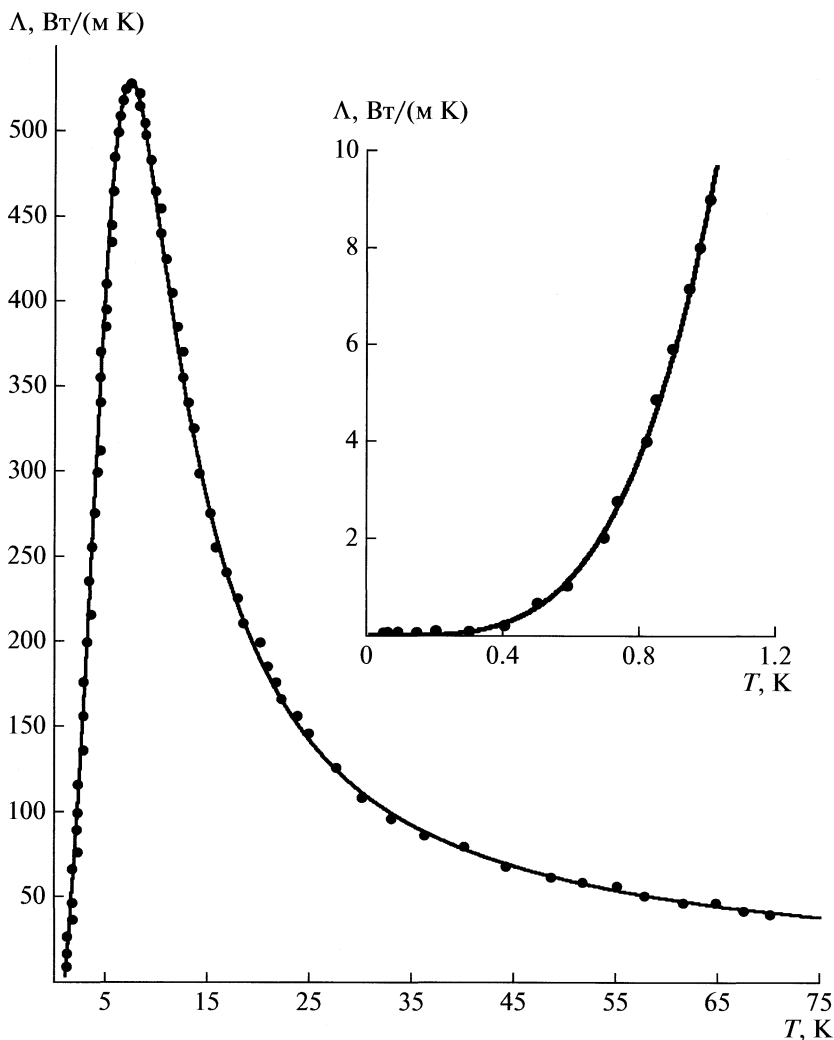


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности хлорида калия KCl при низких температурах, в том числе, в области сверхнизких температур (вставка): сплошная линия – расчет по формуле (20), точки – экспериментальные данные [17].

С учетом сказанного в линейном приближении примем

$$\varpi = \zeta(\hat{T} - T), \quad (14)$$

где ζ – положительная константа.

Наряду с (13), термоиндуцированное приращение $d\hat{r}$ также можно выразить формальным равенством

$$d\hat{r} = \Xi \frac{d\Lambda}{dT} dT, \quad (15)$$

где $\Xi = d\hat{r}/d\Lambda$ определяет изменение характерного размера минимального собственного многогранника, соответствующее термоиндуцированному изменению теплопроводности. Поскольку расположение осцилляторов в модельном кристалле подчинено симметрии его структуры, на пути теплового потока находится ряд осцилляторных сечений – трансляционно-периодических

плоских осцилляторных решеток. Следовательно, обсуждаемое приращение $d\hat{r}$ термодинамически эквивалентно изменению числа осцилляторных сечений, приходящихся на единицу длины пути теплового потока, так что

$$\Xi = k\ell, \quad (16)$$

где k – размерный множитель. Термоупругая деформация ℓ определяется равенством

$$\ell = (2E/c)^{1/2}, \quad (17)$$

где c – эффективная жесткость, E – энергия совокупности осцилляторов, обеспечивающих теплопроводность. В используемой здесь модели кристалла LiA при $T \leq T_\lambda$ предполагается обособление ηN осцилляторов. Исходя из этого, полагаем, что при $T > T_\lambda$ свой вклад в теплопроводность вносят все m' осцилляторов кристалла, а при $T < T_\lambda$ теплопроводность того же кристалла обеспечивают m'' осцилляторов. Тогда при низких температурах

$$E \approx aT^4, \quad (18)$$

где $a = \frac{mk_B\pi^4}{5\sigma^3}$; $m = m'$ при $T > T_\lambda$, $m = m''$ при $T < T_\lambda$.

Из (13)–(18) вытекает, что коэффициент теплопроводности рассматриваемой модельной системы удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\Lambda}{dT} - \frac{z\Lambda}{T^2}(\hat{T} - T) = 0, \quad (19)$$

где $z = \frac{\zeta}{k} \left(\frac{c}{2a}\right)^{1/2}$. Из (19) получаем:

$$\Lambda = AT^{-z} e^{-zT_0/T}, \quad (20)$$

где $A = \hat{\Lambda} \hat{T}^z e^z$, $\hat{\Lambda}$ – максимальное значение коэффициента теплопроводности, достигаемое при $T = \hat{T}$.

Теплопроводность изотопных модификаций гидрида лития при низких температурах до настоящего времени не измерялась. Поэтому для оценки работоспособности использованных выше модельных представлений по формуле (20) была рассчитана низкотемпературная теплопроводность хлорида калия KCl. Результаты этого расчета представлены на рис. 4.

Таким образом, проведенное теоретическое исследование термодинамических свойств изотопных модификаций гидрида лития при низких температурах опиралось на гипотезу существования в интервале $10 < T < 14$ К температуры T_λ , при которой эти кристаллы испытывают изоструктурное превращение. При этом обработка имеющихся в литературе экспериментальных данных дала такие оценки: для LiH величина $T_\lambda = 11.1$ К, для LiD значение $T_\lambda = 12.85$ К. Получены следующие результаты.

1. Предложено аналитическое описание низкотемпературного поведения теплоемкости и коэффициента объемного теплового расширения кристаллов LiA (6), (7), (10)–(12).

2. Получено выражение температурной зависимости теплопроводности (20).

3. Продемонстрировано удовлетворительное согласие результатов расчета по предложенным формулам с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта X07M – 051, финансируемого отделением химических наук Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morse C.R., Hickel R.O. Experimental Investigation of Lithium Hydride as a Heat-Sink Material. Report NASA. TND–1198. Washington, USA: NASA, Dec. 1961. 42 p.
2. Eash D.T. // J. Nuclear Materials. 1970. V. 37. № 3. P. 358.
3. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мельникова Т.Н., Полищук А.Я. Теплофизические свойства гидрида дейтерида, тритида лития и их растворов с литием. М.: Энергоатомиздат, 1983. 192 с.
4. Мельникова Т.Н. Изотопические эффекты и термодинамические свойства кристаллов гидрида лития. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИВТАН, 1981. 136 с.
5. Moers K. // Ztschr. für Anorgan. Chemie. 1920. B. 113. № 2. S. 179.
6. Кострюков В.Н. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 8. С. 1759.
7. James B.W., Kheyrandish H. // J. Physics. C. 1982. V. 15. № 31. P. 6321.
8. Smith D.K., Leider H.R. // J. Applied Crystallogr. 1968. V. 1. № 4. P. 246.
9. Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. Динамика и термодинамика кристаллической решетки. М.: ИздАТ, 2002. С. 113.
10. Якимович К.А., Мозговой А.Г. Изотопные модификации гидрида лития и их растворы с литием. М.: Физматлит, 2006. 280 с.
11. Zalkin A. The Thermal Expansion of Lithium Hydride. USA EC Report, Lawr. Rad. Lab., UCRL–4239. Livermore, CA: Univ. of California, 1953. 18 p.
12. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Functionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. B 2. Ergänzung und Erweiterung zu B 1. Berlin: Springer Verlag, 1969.
13. Акустические кристаллы/Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
14. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.
15. Бокуй Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 19.
16. Михеев В.И. Гомология кристаллов. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 208 с.
17. Locatelli M. // Phys. Lett. 1977. V. 61A. № 3. P. 185.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И СУБЛИМАЦИИ АМИНОКИСЛОТ
И ПЕПТИДОВ

© 2010 г. Е. В. Сагадеев, А. А. Гимадеев, В. П. Барабанов

Казанский государственный технологический университет

E-mail: sagadeev@list.ru

Поступила в редакцию 04.02.2009 г.

На основе аддитивной схемы по групповым вкладам проведен анализ экспериментальных значений энтальпий образования L-аминокислот и пептидов. Рассчитаны групповые вклады в энтальпию образования (обозначение инкрементов дано согласно строчной символике Бенсона–Басса). Вычислены термодинамические характеристики широкого ряда аминокислот и их производных.

Аминокислоты, как класс азоторганических соединений, занимают особое место среди других производных трехкоординированного атома азота. Чередование в определенной последовательности двадцати стандартных аминокислот (кодируемых генетическим кодом) образует первичную структуру белка. Аминокислоты, таким образом, являются основой всего живого. Аминокислоты и их многочисленные производные широко используются на практике как лекарства, входят в состав косметических средств, используются в качестве кормовых добавок в сельском хозяйстве и т.д. [1, 2].

Однако, несмотря на важность соединений этого класса, на основе анализа литературных данных можно сделать вывод, что термодинамика аминокислот по сравнению с другими классами азоторганических соединений изучена слабо.

В настоящей работе в продолжение исследований термодинамики азоторганических соединений, начатых в [3–5], собраны и проанализированы на основе аддитивной схемы по групповым вкладам экспериментальные значения энтальпий образования и сублимации стандартных L- α -аминокислот (табл. 1), нестандартных L- α -аминокислот (табл. 2), L-аминокислот, иных, чем альфа (табл. 3), алифатических и ароматических производных L- α -аминокислот (табл. 4), а также пептидов (табл. 5).

В табл. 1–5 приведены экспериментальные данные по энтальпиям образования аминокислот, использовавшиеся для расчета азотсодержащих групповых вкладов в $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$.

На основе анализа массива экспериментальных данных (табл. 1–5), с учетом результатов работ [4, 33, 34], рассчитан набор азот- и серосодержащих групповых вкладов в стандартную энтальпию образования в газовой фазе (табл. 6) и в стандартную энтальпию образования в кристаллическом состоянии (табл. 7). Расчет групповых

вкладов проводился с помощью последней версии компьютерной программы Enthalpy [35]. Обозначение инкрементов дано согласно символике групповых вкладов, предложенной Бенсоном–Бассом [36]. Согласно последней, например, запись C–(CO)(N)(H)₂ означает атом углерода в глицине (табл. 1), связанный с карбоксильной группой, атомом азота и двумя атомами водорода; запись CO–(C)(N) + N–(CO)(H)₂ означает амидный фрагмент NH₂CO– в аспарагине и глутамине; запись S–(C)(H) – HS-группу в цистеине, S–(C)₂ – атом серы, связанный с двумя атомами углерода в метионине. В табл. 6, 7 для каждого инкремента приведены статистические параметры (число реперных точек *n* и стандартное отклонение σ) их определения.

Используя рассчитанные в работе (табл. 6, 7) и литературные [4, 33, 34] групповые вклады в $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ по программе Enthalpy [35] получены энтальпии образования аминокислот и их производных как в газовой фазе, так и в кристаллическом состоянии (табл. 1–5).

В табл. 1–5 представлены процентные отклонения расчетных значений термодинамических характеристик от соответствующих экспериментальных величин. Согласно [37], если расчетное значение термодинамической характеристики по своей величине больше экспериментального, то процентное отклонение имеет положительное значение, в обратном случае отклонение имеет отрицательную величину. Наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными данными и полученными по программе Enthalpy расчетными значениями энтальпий образования аминокислот и их производных (табл. 1–5). Отсутствие достаточного количества экспериментальных данных сделало на настоящем этапе невозможным расчет энтальпий образования в газовой фазе аргинина, N-бензоилглицина, гиппурилглицина, а

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные энтальпии образования и сублимации стандартных L- α -аминокислот (кДж/моль) при 298 К и отклонение расчетных значений от экспериментальных величин

Соединение	$\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$			$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (г)			$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (кр.)		
	Опыт	Расчет	Δ , %	Опыт	Расчет	Δ , %	Опыт	Расчет	Δ , %
Моноаминомонокарбоновые кислоты									
Глицин	138.1 [6]	138.1	0.0	<i>390.5</i> [6]	390.0	0.1	528.6 [6]	528.1	-0.1
Аланин	144.8 [6]	139.7	-3.6	<i>414.7</i> [6]	415.9	-0.3	559.5 [6]	555.6	-0.7
Валин	162.8 [7]	149.2	-8.3	—	466.1	—	618.0 [8]	615.3	-0.4
Лейцин	150.6 [7]	157.9	4.9	—	486.8	—	646.8 [8]	644.7	-0.3
Изолейцин	120.1 [7]	157.9	31.5	—	486.8	—	640.7 [9]	644.7	0.6
Фенилаланин	154.0 [7]	159.3	3.4	—	302.0	—	460.6* [10]	461.3	0.1
Моноаминодикарбоновые кислоты и их амиды									
Аспарагиновая кислота	—	185.8	—	—	786.7	—	973.3 [11]	972.5	-0.1
Глутаминовая кислота	—	194.5	—	—	807.4	—	1003.3 [12]	1001.9	-0.1
Аспарагин	—	200.6	—	—	590.5	—	789.0 [11]	791.1	0.3
Глутамин	—	209.3	—	—	611.2	—	825.5 [13]	820.5	-0.6
Диаминомонокарбоновые кислоты									
Лизин	—	233.6	—	—	443.4	—	678.6 [14]	677.0	-0.2
Аргинин	—	—	—	—	—	—	637.7 [15]	—	—
Гидроксиаминокислоты									
Серин	—	173.7	—	—	567.8	—	732.7 [16]	741.5	1.2
Треонин	—	180.6	—	—	603.7	—	776.3 [9]	784.3	1.0
Тирозин	—	184.1	—	—	481.9	—	685.6 [17]	666.0	-2.9
Тиоаминокислоты									
Цистеин	—	160.6	—	—	378.1	—	534.1 [18]	538.7	0.9
Метионин	164.0 [18]	181.4	10.6	<i>413.5</i> [18]	412.1	0.3	588.4 [15]	593.5	0.9
Гетероциклические аминокислоты									
Пролин	127.2 [19]	140.2	10.2	<i>366.2</i> [20]	373.3	-2.0	515.2 [20]	513.5	-0.3
Гистидин	—	—	—	—	221.8	—	466.5 [21]	—	—
Триптофан	—	—	—	—	215.0	—	—	—	—

Обозначения: Δ – процентное отклонение расчетных значений термодинамических характеристик от экспериментальных величин. Звездочкой отмечена DL-форма. Курсивом выделены экспериментальные данные, использовавшиеся для расчета азотсодержащих групповых вкладов $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$.

также энтальпий образования в кристаллическом состоянии гистидина и триптофана.

Энтальпия сублимации является одной из важнейших термодинамических характеристик аминокислот и их производных. Экспериментальное определение этой характеристики для кристаллических веществ вызывает большие технические сложности [38], а существующие к настоящему времени эмпирические методы расчета $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ далеки от совершенства [39–43]. Поэтому для расчета энтальпий сублимации аминокислот и их производных нами было использовано следующее термодинамическое уравнение, ранее с успехом

применявшееся при вычислении $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ органических соединений различных классов [38]:

$$\Delta H_{\text{субл}}^{\circ} = \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{г}) - \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{кр.}),$$

где $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{г})$ и $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{кр.})$ – энтальпия образования соединения в газообразном состоянии и кристаллического вещества в стандартном состоянии соответственно; $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$ – энтальпия перехода вещества из кристаллического состояния в газообразное (т.е. энтальпия сублимации) при $T = 298 \text{ К}$.

Используя этот подход нами рассчитаны энтальпии сублимации аминокислот и их производ-

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные энтальпии образования и сублимации нестандартных L- α -аминокислот (кДж/моль) при 298 К и отклонение расчетных значений от экспериментальных величин

Соединение	$\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$			$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (г)	$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (кр.)		
	Опыт	Расчет	Δ , %	Расчет	Опыт	Расчет	Δ , %
Моноаминомонокарбоновые кислоты							
2-Аминомасляная кислота (бутирин)	131.8* [19]	148.4	12.6	436.6	580.6* [15]	585.0	0.8
Норвалин	121.1* [7]	157.0	29.7	457.4	—	614.4	—
Норлейцин	—	165.7	—	478.1	639.1 [22]	643.8	0.7
2-Амино-3-фенилмасляная кислота	—	161.5	—	327.9	—	489.4	—
3.4-Дигидроксифенилаланин	—	209.0	—	661.8	—	870.8	—
Моноаминодикарбоновые кислоты							
4-Метилглутаминовая кислота	—	194.4	—	836.2	—	1030.6	—
3-Гидроксиглутаминовая кислота	—	226.7	—	974.5	—	1201.2	—
2-Аминоадипиновая кислота	—	203.2	—	828.1	—	1031.3	—
2-Амино-4-гидроксиадипиновая кислота	—	235.4	—	995.2	—	1230.6	—
2-Аминопимелиновая кислота	—	211.8	—	848.9	—	1060.7	—
2-Амино-4-гидроксиимелиновая кислота	—	244.2	—	1015.9	—	1260.1	—
Диаминомонокарбоновые кислоты							
3-Аминоаланин	—	207.5	—	381.3	—	588.8	—
4-Аминобутирин	—	216.2	—	402.0	—	618.2	—
Орнитин	—	224.9	—	422.7	652.6 [23]	647.6	–0.8
Цитруллин	—	192.7	—	632.3	—	825.0	—
5-Гидроксилизин	—	265.9	—	610.5	—	876.4	—
Гидроксиаминокислоты							
Гомосерин	—	182.4	—	588.5	—	770.9	—
Пантотин	—	189.8	—	650.1	—	839.9	—
<i>o</i> -Метилловый эфир тирозина	—	176.3	—	460.1	—	636.4	—
Тиоаминокислоты							
Гомоцистеин	—	169.3	—	398.8	—	568.1	—
S-Метилцистеин	—	172.7	—	391.4	—	564.1	—
Лантионин	—	303.6	—	746.6	—	1050.2	—
Цистин	—	313.6	—	737.7	1105.0 [24]	1051.3	–4.9
Гетероциклические иминокислоты							
4-Метилпролин	—	141.1	—	402.8	—	543.9	—
4-Гидроксипролин	—	172.5	—	540.4	—	712.9	—

ных (табл. 1–5). В большинстве случаев наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными энтальпиями сублимации соединений. Однако в ряде случаев (табл. 1–5) наблюдается неполное соответствие сравниваемых характеристик.

Так, завышение опытного значения энтальпии сублимации валина (табл. 1) по сравнению с полученным нами расчетным значением (149.2 кДж/моль), может быть, по-видимому, объяснено погрешностью его эксперименталь-

ного определения, так как это соединение имеет самое большое значение энтальпии сублимации (162.8 кДж/моль) во всем ряду стандартных L- α -аминокислот (за исключением метионина), хотя в этом ряду есть соединения с гораздо большей химической структурой и молекулярной массой. Отсюда можно сделать вывод, что экспериментальное значение энтальпии сублимации валина является явно завышенным.

В случае изолейцина, метионина, пролина (табл. 1), бутирина, норвалина (табл. 2), δ -аминова-

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные энтальпии образования и сублимации L-аминокислот, иных, чем альфа (кДж/моль) при 298 К и отклонение расчетных значений от экспериментальных величин

Соединение	$\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$			$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (г)			$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (кр.)		
	Опыт	Расчет	Δ , %	Опыт	Расчет	Δ , %	Опыт	Расчет	Δ , %
β -Аминопропионовая кислота (β-Аланин)	133.9 [25]	138.6	3.5	422.6 [25]	420.5	-0.5	558.0 [25]	559.1	0.2
γ -Аминомасляная кислота (Аминолон)	140.2 [25]	147.3	5.1	439.3 [25]	441.2	0.4	581.0 [25]	588.5	1.3
δ -Аминовалериановая кислота	143.9 [25]	156.0	8.4	460.2 [25]	461.9	0.4	604.2 [25]	617.9	2.3
ϵ -Аминокапроновая (6-аминогексановая) кислота	154.8 [25]	164.8	6.4	482.3 [25]	482.6	0.1	637.3 [25]	647.4	1.6
ω -Аминоэнантовая (7-аминогептановая) кислота	—	173.5	—	—	503.3	—	667.4 [26]	676.8	1.4
ω -Аминокаприловая (8-аминооктановая) кислота	169.9 [25]	182.1	7.2	523.0 [25]	524.1	0.2	694.5 [25]	706.2	1.7
ω -Аминопеларгоновая (9-аминононановая) кислота	—	190.8	—	—	544.8	—	727.8 [26]	735.6	1.1
ω -Аминодекановая кислота	—	199.5	—	—	565.5	—	—	765.0	—
β -Аминоизомасляная кислота	—	138.5	—	—	449.3	—	—	587.8	—
β -Лизин	—	174.5	—	—	463.6	—	—	638.1	—

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные энтальпии образования и сублимации алифатических и ароматических производных L- α -аминокислот (кДж/моль) при 298 К и отклонение расчетных значений от экспериментальных величин

Соединение	$\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$	$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (г)			$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (кр.)		
	Расчет	Опыт	Расчет	Δ , %	Опыт	Расчет	Δ , %
N-Метилглицин (саркозин)	132.9	367.2 [20]	387.9	5.6	513.3 [27]	520.8	1.5
N-Метилвалин	144.0	—	463.9	—	—	607.9	—
N-Фенилглицин	117.9	—	280.8	—	396.7 [28]	398.7	0.5
N-Бензоилглицин (гиппуровая кислота)	—	—	—	—	608.9 [29]	609.2	0.1

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные энтальпии образования и сублимации пептидов (кДж/моль) при 298 К и отклонение расчетных значений от экспериментальных величин

Соединение	$\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$	$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (г)	$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ (кр.)		
	Расчет	Расчет	Опыт	Расчет	Δ , %
Глицилглицин	176.3	571.9	747.7 [30]	748.2	0.1
Глицил-DL-валин	187.4	647.9	835.0 [31]	835.3	0.0
Глицилфенилаланин	197.6	483.8	684.5 [31]	681.4	-0.5
DL-Аланилглицин	177.8	597.8	777.8 [32]	775.6	-0.3
Аланилфенилаланин	199.1	509.7	710.4 [31]	708.8	-0.2
DL-Аланилаланин	179.3	623.7	807.3 [30]	803.0	-0.5
DL-Лейцилглицин	196.2	668.6	859.9 [32]	864.8	0.6
Валилфенилаланин	208.6	559.9	766.1 [31]	768.5	0.3
Гиппурилглицин (бензоилглицилглицин)	—	—	832.0 [32]	829.2	-0.3
Глицилаланилфенилаланин	237.2	691.6	926.8 [31]	928.8	0.2

Таблица 6. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии образования соединений в газовой фазе (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

Обозначение инкремента	X_i	n	σ
Азотсодержащие групповые вклады			
C-(CO)(N)(H) ₂	-18.1	2	0.17
C-(C)(CO)(N)(H)	-1.8	3	0.01
N-(CO)(H) ₂ + CO-(N) ₂ + N-(C)(CO)(H)	-189.5	2	0.62
CO-(C)(N) + N-(CO)(H) ₂	-195.8	3	0.10
CO-(C)(N) + N-(CO)(C)(H)	-163.8	1	-
Серосодержащие групповые вклады			
C-(S)(H) ₃	-42.2 [33]	-	-
C-(C)(S)(H) ₂	-23.6 [33]	-	-
C-(C) ₂ (S)(H)	-11.0 [33]	-	-
S-(C)(H)	19.3 [33]	-	-
S-(C) ₂	48.2 [33]	-	-
S-(C)(S)	28.5	3	0.02

Таблица 7. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии образования соединений в кристаллическом состоянии (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

Обозначение инкремента	X_i	n	σ
Азотсодержащие групповые вклады			
C-(CO)(N)(H) ₂	-31.0 [4]	-	-
C-(C)(CO)(N)(H)	-11.7 [4]	-	-
N-(CO)(H) ₂ + CO-(N) ₂ + N-(C)(CO)(H)	-223.4	2	0.49
CO-(C)(N) + N-(CO)(H) ₂	-254.4 [4]	-	-
CO-(C)(N) + N-(CO)(C)(H)	-189.1 [4]	-	-
Серосодержащие групповые вклады			
C-(S)(H) ₃	-46.7 [4]	-	-
C-(C)(S)(H) ₂	-24.1	2	0.04
C-(C) ₂ (S)(H)	-7.0	2	0.14
S-(C)(H)	-5.8	-	-
S-(C) ₂	15.6	2	0.02
S-(C)(S)	7.2	2	0.11

лериановой кислоты, ϵ -аминокапроновой кислоты и ω -аминокаприловой кислоты (табл. 3), наоборот, наблюдается занижение экспериментальных значений энтальпий сублимации по сравнению с полученными нами расчетными значениями. Причина наблюдаемых несоответствий, по-видимому, состоит в том, что экспериментальные значения энтальпий сублимации перечисленных соединений определены при повышенных температурах, а не

при стандартных условиях 298 К. Так, энтальпия сублимации изолейцина определена при 455 К [7], метионина – при 400 К [18], пролина – при 416 К [19], бутирина – при 409 К [19], норвалина – при 455 К [7], δ -аминовалериановой кислоты – при 394 К [25], ϵ -аминокапроновой кислоты – при 407 К [25], ω -аминокаприловой кислоты – при 402 К [25]. Таким образом, при анализе причин несоответствия экспериментальных и расчетных значений энтальпий сублимации перечисленных аминокислот наблюдается определенная закономерность.

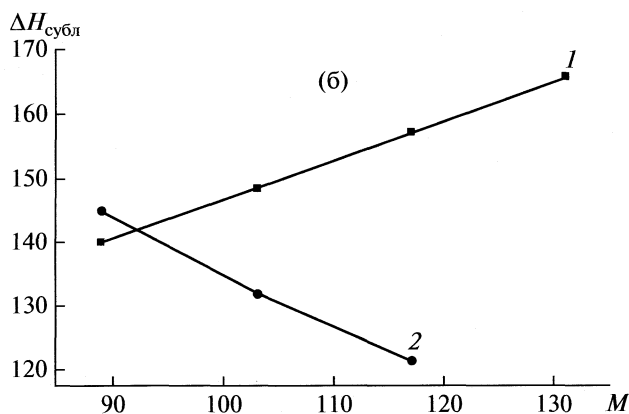
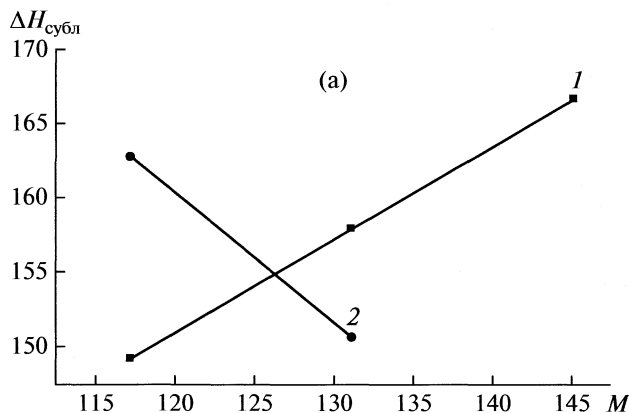
Очевидно, что чем при более высокой температуре будет определена $\Delta H_{\text{субл}}$ вещества, то тем ниже будет численное значение его энтальпии сублимации [37]. Поэтому для валина, изолейцина, метионина, пролина, бутирина, норвалина, δ -аминовалериановой кислоты, ϵ -аминокапроновой кислоты и ω -аминокаприловой кислоты, именно расчетные значения энтальпий сублимации, приведенные в табл. 1–3, следует считать наиболее надежными.

Известно [38], что значения энтальпий сублимации органических соединений в гомологических рядах находятся в линейной зависимости от их молекулярной массы (M). Поэтому для иллюстрации установленных выше несоответствий между литературными экспериментальными и полученными нами расчетными значениями энтальпий сублимации аминокислот на рисунке представлены зависимости $\Delta H_{\text{субл}}(M)$ на примере двух гомологических рядов аминокислот.

Как и следовало ожидать, между расчетными энтальпиями сублимации аминокислот и их молекулярной массой наблюдается линейная зависимость с коэффициентом корреляции $r = 0.999$. При анализе зависимости $\Delta H_{\text{субл}}$ (эксперимент)– M , можно видеть, что в ряду соединений с ростом молекулярной массы происходит падение значений энтальпий сублимации аминокислот. Экспериментальное значение энтальпии сублимации валина является явно завышенным, а экспериментальная величина $\Delta H_{\text{субл}}$ лейцина – несколько заниженной (рисунок а).

Аналогичного рода закономерности наблюдаются и на рисунке б, где представлены такого же рода зависимости на примере другого гомологического ряда соединений – аланина, бутирина, норвалина и норлейцина. Отсутствие соответствующих данных по энтальпиям образования аргинина, гистидина, триптофана, N-бензоилглицина, гиппурилглицина сделало в настоящий момент невозможным расчет энтальпий сублимации этих соединений.

Подход, продемонстрированный в работе, позволяет с успехом использовать его далее для рас-



Зависимости $\Delta H_{\text{субл}}$ от M для стандартных (а) и нестандартных (б) L- α -аминокислот: 1 – расчет, 2 – эксперимент.

чета термохимических характеристик широкого ряда аминокислот и их производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. М.: Мир, 1965. 821 с.
2. Ленинджер А. Основы биохимии. В 3-х т. Т. 1: М.: Мир, 1985. 367 с.
3. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al. // Chemical Reviews. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
4. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Physical and Chemical Reference Data. 1993. V. 22. № 4. P. 805.
5. Сагадеев Е.В., Барабанов В.П. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1955.
6. Ngauv S.N., Sabbah R., Laffitte M. // Thermochim. Acta. 1977. V. 20. P. 371.
7. Svec H.J., Clyde D.D. // J. Chemical and Engineering Data. 1965. V. 10. № 2. P. 151.
8. Hutchens J.O., Cole A.G., Stout J.W. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1128.
9. Wu D., Zhu Y., Gao Z., Qu S. // Wuhan Daxue Xuebao Ziran Kexueban. 1993. P. 78.
10. Breitenbach J.W., Derkosch J., Wessely F. // Monatsh. Chem. 1952. V. 83. P. 591.
11. Huffman H.M., Ellis E.L., Fox S.W. // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1728.
12. Sakiyama M., Seki S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. P. 2203.
13. Tsuzuki T., Hunt H. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1668.
14. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
15. Yang X.W., Liu J.R., Gao S.L. et al. // Thermochimica Acta. 1999. V. 329. № 2. P. 109.
16. Sabbah R., Laffitte M. // Ibid. 1978. V. 23. P. 192.
17. Huffman H.M., Fox S.W., Ellis E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 2144.
18. Sabbah R., Minadakis C. // Thermochim. Acta. 1981. V. 43. P. 269.
19. De Kruijff C.G., Voogd J., Offringa J.C.A. // J. Chemical Thermodynamics. 1979. V. 11. № 7. P. 651.
20. Sabbah R., Laffitte M. // Bull. Soc. Chim. France. 1978. V. 1. P. 50.
21. Wilson S.R., Watson I.D., Malcolm G.N. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 911.
22. Стренихеев А.А., Скуратов С.М., Штмехер С.М. и др. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 102. № 1. С. 543.
23. Пономарев В.В., Мизгарская Л.Б. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 11. С. 2506.
24. Becker G., Roth W.A. // Z. Phys. Chem. 1934. B. 169. S. 287.
25. Skoulika S., Sabbah R. // Thermochim. Acta. 1983. V. 61. P. 203.
26. Contineanu I., Chivu L., Perisanu St. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. V. 82. № 1. P. 3.
27. Sabbah R., Laffitte M. // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 1107.
28. Sabbah R., Skoulika S. // Thermochim. Acta. 1980. V. 36. P. 179.
29. Hubbard W.N., Frow F.R., Waddington G. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1326.
30. Diaz E.L., Domalski E.S., Colbert J.C. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 1311.
31. Пономарев В.В., Алексеева Т.А., Акимова Л.Н. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 4. С. 872.
32. Huffman H.M. // J. Phys. Chem. 1942. V. 46. P. 885.
33. Cohen N., Benson S.W. // Chemical Reviews. 1993. V. 93. № 7. P. 2419.
34. Cohen N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.
35. Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1565.
36. Benson S.W., Buss J.H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 546.
37. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
38. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия паробразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
39. Charlton M.H., Docherty R., Hutchings M.G. // J. Chem. Soc. Perkin Transaction 2. 1995. P. 2023.
40. Арнаутова Е.А., Захарова М.В., Пивина Т.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 12. С. 2872.
41. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. // Биофизика. 2005. Т. 50. Вып. 6. С. 965.
42. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Гиричев Г.В. и др. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 4. С. 698.
43. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1908.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:628.3

ОЗОНОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГЛИОКСАЛЯ,
ГЛИОКСАЛЕВОЙ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ
ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2010 г. Е. М. Бенько, В. В. Лунин

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

E-mail: benko@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 10.12.2008 г.

Определены константы скорости реакций озона с глиоксалем, глиоксалевой и муравьиной кислотами в водных растворах при pH 1.5. Показано, что железо(III) в форме ионов ускоряет окисление глиоксаля и глиоксалевой кислоты, но не влияет на реакцию озона с муравьиной кислотой. Установлено, что действие катализатора эффективно, если его концентрация соизмерима с концентрацией окисляемого субстрата, причем оптимальным является стехиометрическое соотношение (Fe^{3+} /субстрат) близкое к 1/3. Исследован механизм каталитических реакций с использованием конкурентного хелатного лиганда – щавелевой кислоты. Сделано заключение о том, что каталитическая активность железа(III) в изучаемых реакциях обусловлена его способностью к образованию хелатных комплексов, в которых субстрат легче окисляется молекулярным озоном.

Результаты многочисленных исследований показали высокую эффективность каталитического озонирования как альтернативного метода удаления трудно окисляемых органических поллютантов в процессах водоочистки. В этой области нашли применение традиционные гомогенные и гетерогенные катализаторы на основе переходных металлов, способных разлагать озон с образованием более активных гидроксильных радикалов, а также активировать окисляемый субстрат за счет комплексообразования [1]. Среди объектов исследования особое место занимают короткоцепочечные карбоновые кислоты, кетокислоты и альдегиды, которые образуются при озонировании непредельных и ароматических соединений и отличаются высокой устойчивостью к действию озона.

Установлено, что в присутствии ионов переходных металлов, таких как Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др., увеличивается скорость окисления озоном щавелевой [2–5], глиоксалевой [5–7], пировиноградной [7–9] кислот. Однако в процессах озонирования муравьиной [5, 10] и уксусной [10] кислот эти катализаторы не активны. Показано также, что ионы переходных металлов не оказывают заметного влияния на взаимодействие озона с малеиновой кислотой [5] и фенолами [10, 11], но ускоряют разложение промежуточных продуктов реакции – глиоксалевой и щавелевой кислот, и тем самым значительно снижают содержание общего органического углерода в озонируемом растворе.

Аналогичный результат получен в нашей предыдущей работе, посвященной изучению каталити-

ческой активности ионов железа(III) в процессах озонлиза фенола и ряда его замещенных (гваякола, 2,6-диметоксифенола, ванилина) [12]. Установлено, что каталитический эффект Fe^{3+} проявляется только на стадии озонирования промежуточных продуктов распада фенолов – насыщенных карбоновых кислот и альдегидов C_2-C_1 . На основании экспериментальных данных сделано предположение, что ускорение реакции происходит за счет повышения активности окисляемого субстрата при образовании хелатного комплекса с ионом металла.

Настоящая работа является продолжением начатого исследования и направлена на изучение кинетики и механизма озонкаталитического разложения глиоксаля, глиоксалевой и муравьиной кислот в присутствии ионов Fe^{3+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали органические реактивы фирмы “Fluka”: 40% водный раствор глиоксаля, глиоксалевой кислоты моногидрат $C_2H_2O_3 \cdot H_2O$, муравьиную кислоту, щавелевую кислоту. Источником ионов железа служил сульфат железа $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (“х.ч.”). Водные растворы реагентов подкисляли до pH 1.5 с помощью концентрированной H_2SO_4 (“х.ч.”).

Озонирование проводили в барботажном реакторе, представляющем собой термостатируемый стеклянный цилиндр с впаянной пористой мембраной, служащей рассекателем газовой струи. Озон получали из воздуха в лабораторном стеклянном озонаторе. Начальная концентрация озона

Константы скорости озонирования органических соединений (k , $M^{-1} c^{-1}$) для различных типов реакций: с молекулярным озоном в кислой среде ($k_{O_3(H^+)}$); с молекулярным озоном при pH 8 в присутствии тушителей OH-радикалов ($k_{O_3(OH^-)}$); с OH-радикалами ($k_{OH\cdot}$); при pH 3–4 в водных растворах ($k_{pH\ 3-4}$), при pH 1.5 в сернокислых растворах ($k_{pH\ 1.5}$)

Соединение	$k_{O_3(H^+)}$ [13]	$k_{O_3(OH^-)}$ [13]	$k_{OH\cdot}$ [14]	$k_{pH\ 3-4}$	$k_{pH\ 1.5}$ (опыт)	pK_a [13]
Муравьиная кислота (формиат-анион)	5	100	1.3×10^8 3.2×10^9	30 ± 10 [15]	5.7	3.8
Глиоксалева кислота (глиоксалаат-анион)	0.18	1.9		20 [15], 33 [16]	1.9	3.2
Щавелевая кислота (оксалаат-анион)	$<4 \times 10^{-2}$	$<10^{-2}$	1.4×10^6 7.7×10^6			1.0/3.9
Глиоксаль				35 [17]	1.8	

на составляла ~60 мг/л, объемная скорость газового потока – 10 л/ч, объем озонируемого раствора – 20–40 мл, температура – 20°C.

Концентрацию озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора определяли спектрофотометрически с помощью озонметра “Медозон 254/3”.

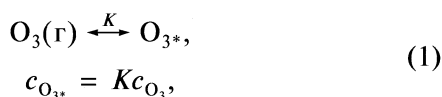
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Математическая модель

Согласно литературным данным [13–17], приведенным в таблице, реакции озона с глиоксалем, глиоксалева и муравьиной кислотами в кислой среде можно отнести к, так называемым, медленным реакциям. На практике, при проведении таких реакций в барботажном реакторе возможна реализация кинетического и диффузионно-кинетического режимов озонирования.

Для описания кинетики озонирования использована пленочная модель [18], согласно которой на границе раздела фаз образуется пленка, через которую озон может проникнуть только благодаря молекулярной диффузии.

Равновесные концентрации озона в газе c_{O_3} и в поверхностной пленке $c_{O_3^*}$ связаны законом Генри:



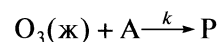
где K – константа растворимости, величина, обратная константе Генри.

Концентрация озона в объеме жидкости $c_{O_3}(ж)$ определяется скоростью диффузии озона – v_D :

$$v_D = k_L a (c_{O_3^*} - c_{O_3}(ж)). \quad (2)$$

Здесь k_L – коэффициент массопереноса озона в жидкой фазе (м/с), a – удельная поверхность раздела фаз (m^{-1}).

Скорость реакции растворенного озона с веществом А



выражается в виде:

$$v = kc_{O_3}(ж)[A], \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции; $[A]$ – концентрация окисляемого вещества (для начального участка кинетической кривой, когда доля превращенного вещества мала, ее можно считать равной начальной концентрации $[A]_0$).

Из равенства

$$v = v_D \quad (4)$$

можно определить концентрацию озона в объеме жидкости $c_{O_3}(ж)$ и, подставив в уравнение (2), с учетом (1), получить выражение для скорости реакции в виде:

$$v = k_{эф} K c_{O_3} [A], \quad (5)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости реакции озона с веществом А:

$$k_{эф} = \frac{kk_L a}{k[A] + k_L a}. \quad (6)$$

При низких концентрациях вещества А и небольшой константе скорости реакции k величина $k[A] \ll k_L a$ и из (6) следует, что $k_{эф} = k$, т.е. реакция протекает в кинетическом режиме.

С другой стороны, скорость абсорбции озона можно выразить из уравнения материального баланса:

$$v = w(c_{O_{3o}} - c_{O_{3t}}), \quad (7)$$

где w – удельная скорость подачи газовой смеси (объемная скорость, деленная на объем раствора,

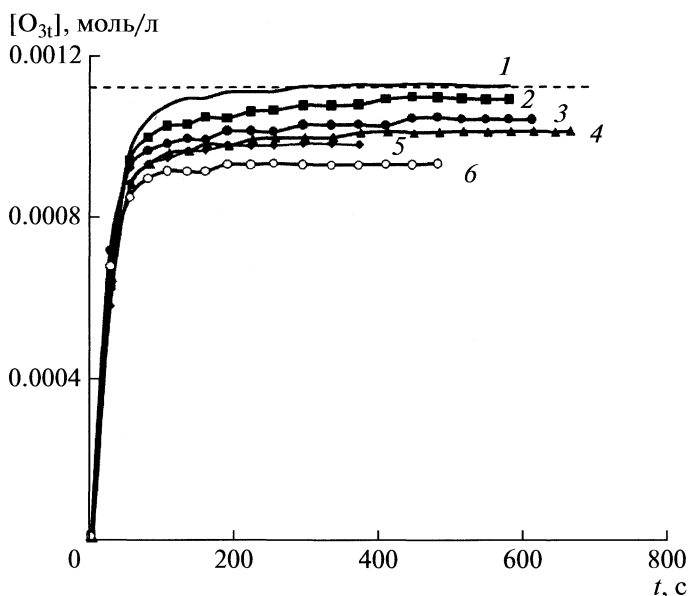


Рис. 1. Зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени озонирования глиоксалево́й кислоты. Озонирование без катализатора: $[A]_0 = 0$ (1), 0.005 (2), 0.015 (3), 0.05 (4), 0.1 (5) М; каталитическое озонирование: $[A]_0 = [Fe^{3+}] = 0.015$ М (6).

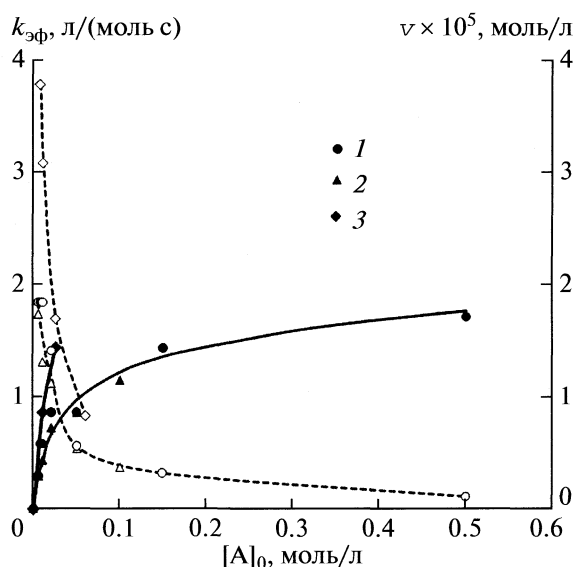


Рис. 2. Зависимости скорости (сплошная линия) и эффективной константы скорости (пунктир) абсорбции озона от концентрации окисляемого субстрата: глиоксаль (1); глиоксалево́я кислота (2); муравьиная кислота (3).

c^{-1}), $c_{O_{3o}}$, $c_{O_{3t}}$ — концентрация озона в газовой фазе соответственно на входе и выходе из реактора.

Совместное решение уравнений (5) и (7) позволяет найти эффективную константу скорости химической реакции $k_{эф}$:

$$k_{эф} = \frac{w(c_{O_{3o}} - c_{O_{3t}})}{Kc_{O_3}[A]}. \quad (8)$$

Концентрация озона в газовой фазе c_{O_3} для реактора полунепрерывного действия рассчитывается по формуле:

$$c_{O_{3t}} = (c_{O_{3o}} - c_{O_{3t}}) / \ln(c_{O_{3o}}/c_{O_{3t}}). \quad (9)$$

Изучив зависимость эффективной константы скорости реакции от концентрации окисляемого вещества, и представив экспериментальные данные в координатах уравнения

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_L a} [A] \quad (10)$$

можно определить константу скорости реакции k и объемный коэффициент массопереноса $k_m = k_L a$.

Озонирование без катализатора

Для определения кинетических параметров реакции использовали экспериментальные кривые зависимости концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора от времени озонирования. Опыты проводили при постоянной концентрации озона ($\sim 1 \times 10^{-3}$ М), концентрацию окисляемых веществ

варьировали в интервале $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-1}$ М. В качестве примера, на рис. 1 показаны кинетические кривые, полученные при озонировании глиоксалево́й кислоты.

Скорость абсорбции озона v рассчитывали по уравнению (7), используя значения $c_{O_{3t}}$ в области стационарных концентраций озона. Значения эффективных констант скорости абсорбции озона $k_{эф}$ определяли по уравнению (8). На рис. 2 приведены полученные зависимости v и $k_{эф}$ от начальной концентрации $[A]_0$ окисляемого вещества. Как видно, все реакции протекают в диффузионно-кинетическом режиме. Область концентраций до 0.02 М условно можно считать кинетической.

На рис. 3 в координатах $1/k_{эф} - [A]_0$ представлены результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (9). Найденные величины констант скорости k бимолекулярных реакций озона с глиоксалем, глиоксалево́й и муравьиной кислотами приведены в таблице. Сравнение с литературными данными показывает, что они соответствуют интервалу известных значений, если принять во внимание, что при рН 1.5 большая часть молекул глиоксалево́й и муравьиной кислот находится в недиссоциированной форме, а реакции с участием OH^{\cdot} -радикалов маловероятны [1].

Полученные значения констант скорости озонирования глиоксала и глиоксалево́й кислоты практически совпадают.

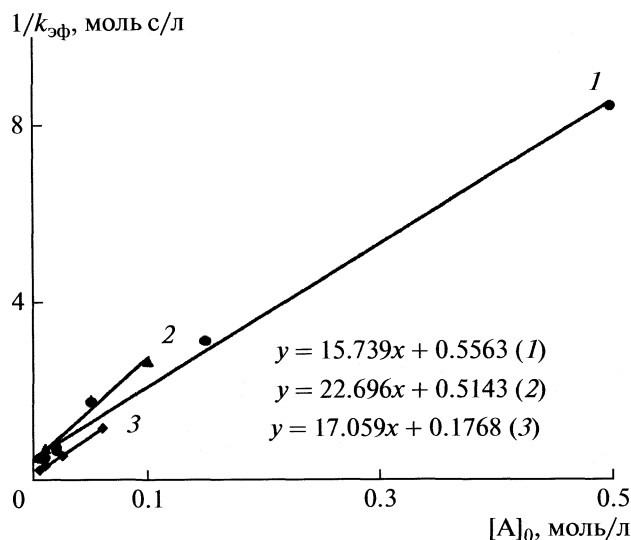


Рис. 3. Экспериментальные данные по зависимости эффективной константы скорости абсорбции озона от концентрации окисляемого субстрата в координатах уравнения (9): глиоксаль (1), глиоксалева кислота (2), муравьиная кислота (3); $V = 20$ (1, 3) и 40 мл (2), $k_m = 0.06$ (1, 3) и 0.04 м³/с (2).

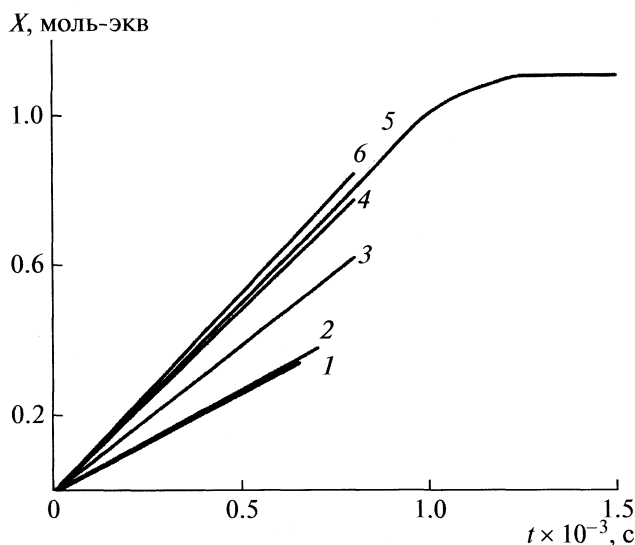


Рис. 4. Кинетические кривые абсорбции озона (X – расход озона) в реакциях с глиоксалем, катализируемых ионами Fe^{3+} ; $[O_3]_0 = 1.1 \times 10^{-3}$ М; $[A]_0 = 1.5 \times 10^{-2}$ М; $[Fe^{3+}] : [A]_0 = 0$ (1); 0.03 (2); 0.08 (3); 0.3 (4); 2 (5); 1 (6).

Каталитическое озонирование в присутствии ионов Fe^{3+}

В опытах по каталитическому озонированию начальные концентрации озона и органического субстрата были постоянными, концентрацию ионов железа варьировали. Установлено, что железо(III) ускоряет окисление глиоксала и глиоксалева кислота, но не влияет на скорость реакции озона с муравьиной кислотой.

На рис. 4 приведены кинетические кривые абсорбции озона в реакциях с глиоксалем, полученные при разных концентрациях катализатора. Удельный расход озона (моль O_3 /моль А) определяли путем графического интегрирования экспериментальных зависимостей $c_{O_3}(t)$. Эффективную константу скорости абсорбции озона $k_{эф. кт}$ рассчитывали по уравнению (8). Зависимость $k_{эф. кт}$ от концентрации ионов Fe^{3+} показана на рис. 5.

Согласно полученным результатам, заметный каталитический эффект наблюдается только в случае, когда концентрации ионов железа и окисляемого субстрата соизмеримы. Эффективная константа скорости реакции возрастает с увеличением концентрации Fe^{3+} (максимально в 3 раза) и достигает предельного значения при молярном соотношении $[Fe^{3+}]/[A]_0$ близком к 1/3. Если предположить возможность образования между ионами железа и глиоксалева кислотой или глиоксалем хелатных комплексов, то такое соотношение соответствует предельному заполнению координационной сферы комплекса, поскольку координаци-

онное число ионов Fe^{3+} равно 6, а глиоксалева кислота и глиоксаль – бидентатные лиганды.

В случае озонирования муравьиной кислоты, неспособной к образованию хелатов, железо(III) не проявляет каталитической активности. Похожие результаты получены авторами [10] при изучении фотохимического разложения различных органических кислот под действием $O_3/Fe^{3+}/УФ$. Ими установлено, что железо активно только по отношению к кислотам, которые могут образовывать с ионами Fe^{3+} прочные хелатные комплексы

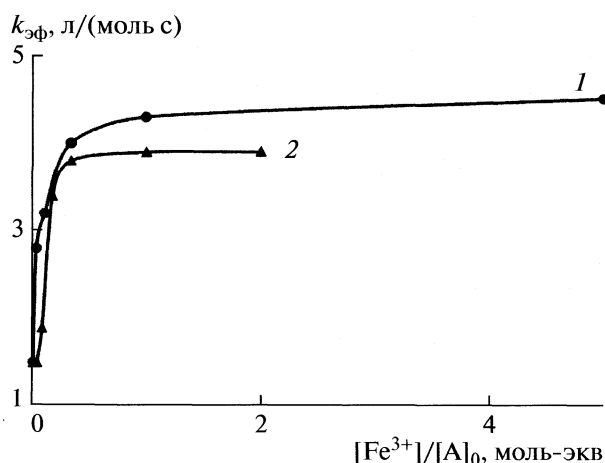


Рис. 5. Зависимости эффективной константы скорости абсорбции озона в реакциях с глиоксалем (1) и глиоксалева кислотой (2) от концентрации Fe^{3+} ; $[O_3]_0 = 1.1 \times 10^{-3}$ М, $[A]_0 = 1.5 \times 10^{-2}$ М.

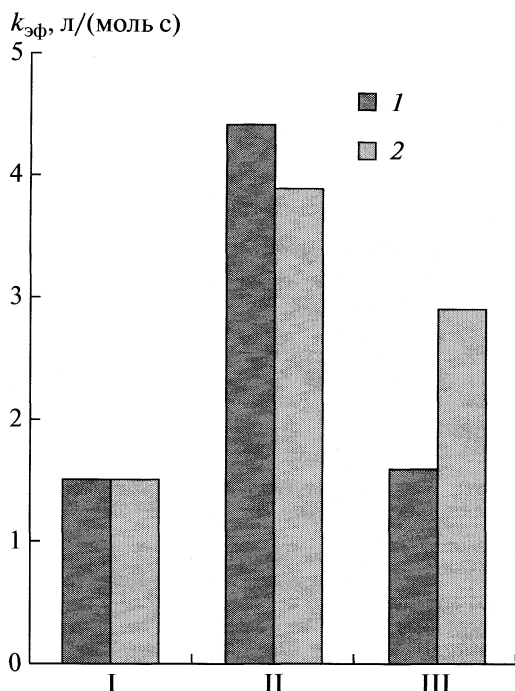


Рис. 6. Влияние щавелевой кислоты на каталитическую активность Fe^{3+} в реакциях озона с глиоксальем (1) и глиоксалевой кислотой (2): простое озонирование (I); каталитическое озонирование, $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{A}]_0 = 1 : 3$ (II); каталитическое озонирование в присутствии щавелевой кислоты, $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{A}]_0 : [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] = 1 : 3 : 3$ (III); $[\text{O}_3]_0 = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{A}]_0 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

(щавелевая, глиоксалева, лимонная, но не муравьиная, уксусная).

Качественный анализ продуктов разложения глиоксалевой кислоты с помощью ВЭГХ показал, что при каталитическом озонировании, так же как и при простом, образуется щавелевая кислота. Хроматографические пики, соответствующие муравьиной кислоте, отсутствуют.

Стехиометрический коэффициент реакции, определенный из кинетических кривых $c_{\text{O}_3}(t)$, как для каталитического, так и для простого озонирования глиоксалевой кислоты, равен 1 (рис. 4).

Озонирование в присутствии Fe^{3+} и добавок щавелевой кислоты

В нашей предыдущей работе [12] при изучении механизма каталитического озонирования фенолов в присутствии ионов железа(III) использован прием ингибирования реакции путем введения в систему конкурентного хелатообразующего лиганда — щавелевой кислоты.

Он основан на том, что щавелевая кислота способна образовывать прочные комплексы с ионами железа(III), и может рассматриваться в качестве сильного конкурентного лиганда. Константы устойчивости комплексных ионов Fe^{3+} с

оксалатом $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)}$ K_n равны соответственно: $K_1 = 2.5 \times 10^9$, $K_2 = 1.6 \times 10^{16}$, $K_3 = 4.0 \times 10^{19}$ [19]. Константы скорости образования комплексов железа(III) с различными органическими лигандами — величины порядка 10^5 – $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [20].

В то же время, щавелевая кислота относительно устойчива к действию озона — константа скорости реакции в кислой среде, как видно из таблицы, $\leq 4 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [13]. Нами установлено, что в присутствии ионов Fe^{3+} скорость разложения щавелевой кислоты заметно возрастает [12], однако абсолютное значение скорости каталитической реакции относительно невелико, и в условиях эксперимента при совместном озонировании с глиоксальем или глиоксалевой кислотой вкладом реакции со щавелевой кислотой в общий расход озона можно пренебречь.

Для качественных опытов было выбрано молярное соотношение реагентов $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{A}]_0 : [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] = 1 : 3 : 3$. При этом концентрации конкурирующих лигандов равны, а их количества достаточны, чтобы полностью связать ион металла в комплекс, если принять во внимание высокое значение констант устойчивости и скорости образования подбных комплексов.

Полученные результаты показаны на рис. 6. В случае глиоксалевой кислоты эффективная константа скорости каталитической реакции падает с максимального значения 3.8 до 2.9 $\text{M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, указывая на то, что больше половины растворимого железа “выведено” из реакции с глиоксальем, поскольку связано в оксалатные комплексы, “неактивные” по отношению к озону.

В случае глиоксаля, добавление щавелевой кислоты полностью подавляет каталитическую активность железа. Так как щавелевая кислота, содержащая карбоксильные группы с подвижными атомами водорода, является более сильным лигандом, чем соответствующий диальдегид, то глиоксаль не может конкурировать с ней за связывание ионов железа.

Таким образом, полученные результаты указывают на принципиальную роль комплексообразования в процессах озонирования, катализируемых ионами Fe^{3+} .

Механизм каталитического озонирования

Известно, что при озонировании глиоксаля образуется глиоксалева кислота, которая в свою очередь окисляется до щавелевой кислоты, а щавелевая кислота разлагается на углекислый газ и воду. Предполагается, что все реакции в слабых растворах (pH 3–5) протекают по сходному цепному радикальному механизму [16, 17].

При обсуждении механизма озono-каталитических реакций в литературе обычно рассматривают

два аспекта: активация озона за счет образования более активных OH^\cdot -радикалов и активация окисляемого вещества за счет образования более легко окисляемых комплексов с катализатором [1].

Схема первого типа предполагает циклическое “окисление–восстановление” переходного металла: озон окисляет восстановленную форму металла, генерируя OH^\cdot -радикалы, затем окисленная форма металла окисляет субстрат, и цикл повторяется. Такой механизм, в частности, предложен для каталитического озонирования глиоксалевого кислоты в присутствии ионов меди Cu^{2+} [5]. Участием в процессе OH^\cdot -радикалов авторы [5, 6] объясняют тот факт, что продуктом каталитической реакции является муравьиная кислота, а не щавелевая, как в случае простого озонирования.

Согласно [11], сочетание озона с ионами железа приводит к созданию системы, аналогичной реагенту Фентона, действие которого основано на окислительно-восстановительных переходах $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ с участием перекиси водорода H_2O_2 , генерируемой в процессе озонирования. Образующиеся при этом OH^\cdot - и OON^\cdot -радикалы являются инициаторами цепных реакций окисления органического субстрата.

Однако было установлено, что в ряде случаев, например при озонировании щавелевой [21] и глиоксалевого [6] кислот в присутствии Co^{2+} [21] и Mn^{2+} [6] при $\text{pH} \approx 5$, OH^\cdot -радикалы не играют существенной роли в озono-каталитических реакциях. Ключевой стадией процесса является образование между ионом металла и органическим субстратом комплекса, в котором стабилизируется высшая степень окисления металла и облегчается внутримолекулярный переход электрона на окисляемый лиганд.

В то же время данные, полученные в работах [4, 5, 21], позволяют считать, что в кислых средах при $\text{pH} < 2$ каталитическое озонирование алифатических карбоновых кислот может происходить и без изменения степени окисления металла. Роль металла заключается в том, что он образует комплекс, в котором за счет перераспределения электронной плотности снижается окислительно-восстановительный потенциал субстрата – лиганда.

Такой механизм кажется нам наиболее подходящим для интерпретации результатов, полученных в настоящей работе:

- стехиометрические соотношения окисляемого вещества и катализатора;
- ингибирование каталитической реакции конкурентным лигандом;
- стехиометрический коэффициент каталитической реакции, равный 1;
- отсутствие муравьиной кислоты в продуктах разложения глиоксалевого кислоты;

– отсутствие каталитической активности в реакции с муравьиной кислотой, неспособной к образованию хелатных комплексов.

На основании этого можно предположить, что каталитическая активность железа(III) в реакциях озона с глиоксалем и глиоксалевого кислоты обусловлена его способностью активировать субстрат за счет образования с ним хелатных комплексов, в которых субстрат имеет более низкий окислительно-восстановительный потенциал и легче окисляется молекулярным озоном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Legube B., Karpel Vel Leither N.* // *Catalysis Today*. 1999. V. 53. P. 61.
2. *Andreozzi R., Insola A., Caprio V., D'Amore M.G.* // *Water Res.* 1992. V. 26. № 7. P. 917.
3. *Beltran F. J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 3210.
4. *Beltran F. J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R.* // *Water Res.* 2005. V. 39. Issue 15. P. 3553.
5. *Abd El-Raady A.A., Nakajima T.* // *Ozone: Science & Engineering* 2005. V. 27. P. 11.
6. *Andreozzi R., Marotta R., Sanchirico R.* // *J. Chemistry Technology and Biotechnology* 2000. V. 75. № 1. P. 59.
7. *Yuegana Zuo., Hoigne J.* // *Atmos. Environ.* 1994. V. 28. No. 7. P. 1231.
8. *Andreozzi R., Caprio V., Insola A. et al.* // *Water Res.* 1998. V. 32. № 5. P. 1492.
9. *Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Tufano V.* // *Water Res.* 2001. V. 35. № 1. P. 109.
10. *Keiji Abe, Keiichi Tanaka* // *Chemosphere*. 1999. V. 38. No. 12. P. 2747.
11. *Zhu X.F., Xu X.H.* // *J. Zhejiang Univ. Sci.* 2004. V. 12. No. 5. P. 1543.
12. *Бенько Е.М., Муковня А.В., Лукин В.В.* // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81 № 5. С. 815.
13. *Hoigne J.* // *Hand book of ozone technology and Applications* / Ed by Roce R.G., Netger A. 1982. V. 1. Ann. Aiber Science Publisher. M.I.
14. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17. P. 513.
15. *Разумовский С.Д., Зауков Г.Е.* // *Озон и его реакции с органическими соединениями*. М.: Наука, 1974.
16. *Caprio V., Insola A., Silvestre A.M.* // *Ozone: Science & Engineering* 1987. V. 9. P.13.
17. *Caprio V., Insola A., Silvestre A.M.* // *Ibid.* 1988. V. 11. P. 271.
18. *Данквертс П.В.* // *Газожидкостные реакции*. М.: Химия, 1973.
19. *Кузнецов Н.Т., Степин Б.Т., Алекбедова Л.Ю., Рукс Н.С.* // *Комплексные соединения*. М.: МИТХ, 2002.
20. *Rouse A.L., Waite T.D.* // *Marine Chemistry/2003* / V. 84. H. 85.
21. *Pines D.S., Reckhow D.A.* // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 4046.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ α -АМИНОКИСЛОТ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2010 г. Я. И. Коренман, Н. Я. Мокшина, О. А. Пахомова

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Поступила в редакцию 12.12.2008 г.

Измерены коэффициенты распределения и степень извлечения фенилаланина, тирозина и триптофана в экстракционных системах с бутиловым и пентиловым спиртами, ацетоном и этилацетатом, их бинарными и тройными смесями и водорастворимыми полимерами. Оптимизированы условия экстракции (состав экстрагента, высаливатели, рН), предложены эффективные системы для достижения максимальных количественных характеристик процесса межфазного распределения ароматических α -аминокислот.

α -Аминокислоты широко применяются в качестве лекарственных средств, сырья для получения фармацевтических препаратов, их смеси улучшают белковое питание организма, входят в состав пищевых и кормовых концентратов. Для решения вопросов, связанных с извлечением, разделением и селективным определением биологически активных веществ, входящих в состав пищевых продуктов и фармацевтических препаратов, применяют методы хроматографии, капиллярного электрофореза и жидкостной экстракции [1–6]. Для экстракции α -аминокислот используют органические растворители, ионные жидкости, жидкие катионообменники, а также водорастворимые полимеры [7–9]. Механизм экстракции ароматических α -аминокислот в системах, содержащих гидрофильные растворители, изучен недостаточно полно. С целью установления количественных параметров межфазного распределения ароматических α -аминокислот в системах с экстрагентами разной природы нами изучена экстракция фенилаланина, тирозина и триптофана из водно-солевых растворов органическими растворителями, их бинарными и тройными смесями, водорастворимыми полимерами поли-N-виниламидного ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — ароматические α -аминокислоты (фенилаланин, тирозин и триптофан) в водном растворе находятся в различных ионных формах, содержание которых зависит от рН раствора. Экстракцию проводили при рН 5.5–5.8; в этих условиях α -аминокислоты существуют в форме биполярных ионов (цвиттер-ионов). Для

моноаминомонокарбоновых α -аминокислот в форме цвиттер-ионов не характерна сильная ассоциация, они отличаются от многих биологически активных веществ наибольшим постоянством коэффициентов распределения при разных концентрациях [10].

Методика экстракции α -аминокислот гидрофильными растворителями (бутиловым и пентиловым спиртами нормального строения, этилацетатом, ацетоном) и водорастворимыми полимерами приведена нами ранее [11]. Такие растворители характеризуются частичной или полной растворимостью в воде, поэтому обязательным условием их применения в качестве экстрагентов из водных растворов является введение в водную фазу электролита (высаливателя), снижающего растворимость распределяемого соединения в воде вследствие гидратации. Происходящее при этом изменение ионной силы раствора способствует распределению вещества в органическую фазу. Экстракцию индивидуальными растворителями и их смесями проводили в идентичных условиях: соотношение объемов фаз ($r = 10:1$), количество высаливателя (насыщенный раствор), рН 5–6, температура $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Количественные характеристики (коэффициенты распределения D , степень извлечения R , %) рассчитывали по известным формулам [11–13].

Для экстракции применяли также водные растворы кислородсодержащих полимеров — поли-N-винилпирролидона (ПВП), поли-N-винил-N-метилацетамида (ПВМА) и поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) [14, 15]. Выбор полимеров обусловлен их высокой комплексообразующей способностью по отношению к биологически активным веществам. Экстракцию полимерами проводили в

градуированных пробирках вместимостью 50 см³ при 22 ± 1 °С в присутствии высаливателей. Ранее установлено, что устойчивые гетерогенные системы в широком диапазоне концентраций солей образуются при использовании в качестве высаливателей насыщенных растворов (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₃ или (NH₄)₂SO₃ [11]. Вязкость растворов полимеров и скорость их расслаивания с растворами солей зависят от молекулярной массы и концентрации полимера в системе. Молекулярная масса полимеров составляла 10000, 17250 и 20350 г/моль для ПВП, ПВМА и ПВКЛ соответственно.

α -Аминокислоты в водно-солевой фазе после экстракции определяли спектрофотометрически в УФ-области спектра ($\lambda_{\max} = 257, 275, 279$ нм для фенилаланина, тирозина и триптофана соответственно), в органической фазе – электрохимически (потенциометрическое или кондуктометрическое титрование) [11, 16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучена экстракция ароматических α -аминокислот алифатическими спиртами нормального строения, алкилацетатами, их бинарными и тройными смесями, а также водными растворами кислородсодержащих полимеров из насыщенных водно-солевых растворов. Установлено, что применение индивидуальных органических экстрагентов, галогенидов и сульфатов натрия и калия в качестве высаливателей не позволяет практически полностью извлекать α -аминокислоты (табл. 1). В результате трехкратной экстракции максимальная степень извлечения (92%) достигается в системе тирозин – бутиловый спирт – хлорид натрия.

Очевидно, что наибольший эффект при экстракции α -аминокислот следует ожидать в системах со смесями экстрагентов, сопровождающейся синергетическим эффектом. Для выбора оптимального состава смеси экстрагентов применяли симплекс-решетчатое планирование эксперимента [17, 18], основная предпосылка которого состоит в нормированности суммы независимых переменных. Математическую модель экстракции смесями растворителей можно представить в виде полинома третьего порядка для q -компонентной смеси:

$$Y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \\ + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \gamma_{ijk} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k,$$

Таблица 1. Степень извлечения (R , %) ароматических α -аминокислот бутиловым(I) и пентиловым(II) спиртами при трехкратной экстракции

Высаливатель	c , моль/дм ³	Аминокислота	I	II
NaCl	6.0	Фенилаланин	78.3	65.5
		Тирозин	92.2	88.1
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	0.3	Фенилаланин	55.3	50.7
		Тирозин	76.0	75.7
K ₂ SO ₄	1.0	Фенилаланин	58.8	55.9
		Тирозин	83.5	75.6

где Y – выходной параметр (например, экспериментально установленные коэффициенты распределения), x – масштабированные значения факторов, определяющих функцию отклика и поддающихся варьированию (в изученных системах – мольные доли экстрагентов); i, j, k – индексы факторов; β и γ – коэффициенты уравнения; q – число компонентов в смеси.

Для трехкомпонентных смесей растворителей коэффициенты β и γ вычисляли по следующим соотношениям:

$$\beta_i = Y_i,$$

$$\beta_{ij} = 9/4(Y_{ij} + Y_{ji} - Y_i - Y_j),$$

$$\gamma_{ij} = (9/4)(3Y_{ij} - 3Y_{ji} - Y_i + Y_j),$$

$$\beta_{ijk} = 27Y_{ijk} - 27/4(Y_{ijj} + Y_{jij} + Y_{iik} + Y_{ikk} + \\ + Y_{jkk} + Y_{kkk}) + (9/2)(Y_i + Y_j + Y_k).$$

За единицу принята сумма мольных долей гидрофильных экстрагентов: x_1, x_2, x_3 – мольные доли бутилового спирта, этилацетата и ацетона соответственно; выходной параметр – коэффициент распределения. Получены уравнения регрессии, проверка которых по критерию Фишера показала, что неполная квадратичная модель адекватно описывает экспериментальные результаты и применима для оптимизации состава трехкомпонентной смеси растворителей:

система фенилаланин – тирозин

фенилаланин: $Y = 245x_1 + 312x_2 + 103x_3 + 1124x_1x_2 + \\ + 1781x_1x_3 + 593x_2x_3 + 169x_1x_2(x_1 - x_2) + 762x_1x_3(x_1 - \\ - x_3) + 267x_2x_3(x_2 - x_3) + 5421x_1x_2x_3,$

тирозин: $Y = 196x_1 + 295x_2 + 132x_3 + 1698x_1x_2 + \\ + 859x_1x_3 + 1156x_2x_3 - 412x_1x_2(x_1 - x_2) + 522x_1x_3(x_1 - \\ - x_3) - 95x_2x_3(x_2 - x_3) + 4893x_1x_2x_3.$

система тирозин – триптофан

тирозин: $Y = 136x_1 + 95x_2 + 132x_3 + 198x_1x_2 + 259x_1x_3 + 315x_2x_3 - 212x_1x_2(x_1 - x_2) + 422x_1x_3(x_1 - x_3) - 195x_2x_3(x_2 - x_3) + 793x_1x_2x_3$,

триптофан: $Y = 96x_1 + 130x_2 + 103x_3 + 224x_1x_2 + 181x_1x_3 + 393x_2x_3 + 169x_1x_2(x_1 - x_2) + 462x_1x_3(x_1 - x_3) + 367x_2x_3(x_2 - x_3) + 821x_1x_2x_3$.

Для установления состава трехкомпонентной смеси экстрагентов, в системе с которой коэффициенты распределения ароматических α -аминокислот максимальны, уравнения регрессии решали относительно переменных x_1, x_2 и $x_3 \in \{0; 1\}$. По полученным данным строили номограммы, позволяющие оптимизировать состав смеси экстрагентов [16]. По номограммам устанавливали оптимальный состав смеси экстрагентов, обеспечивающий практически полное одновременное извлечение фенилаланина и тирозина, а также тирозина и триптофана (табл. 2). Возможно решение обратной задачи – прогнозирование коэффициентов распределения α -аминокислот в зависимости от содержания растворителей в трехкомпонентной смеси.

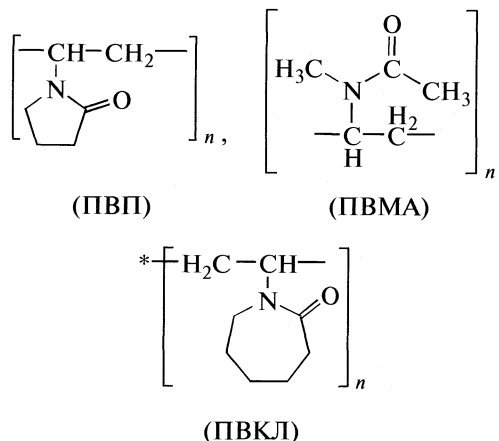
Для выделения гидрофильных растворителей в самостоятельную фазу при экстракции ароматических α -аминокислот водный раствор насыщали сульфатом лития, легко растворимым в воде и практически нерастворимым в применяемых экстрагентах. С возрастанием концентрации высаливателя снижается растворимость α -аминокислот в воде. При большем содержании высаливателя в растворе выделяются кристаллы сульфата лития, что затрудняет проведение экстракции.

Принципиально важным свойством водорастворимых полимеров является способность взаи-

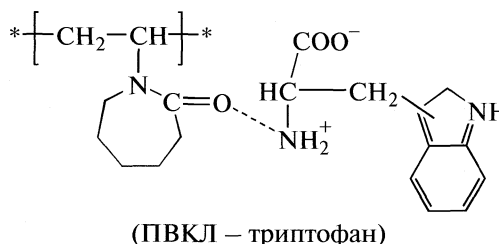
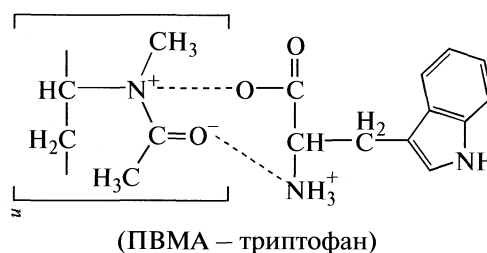
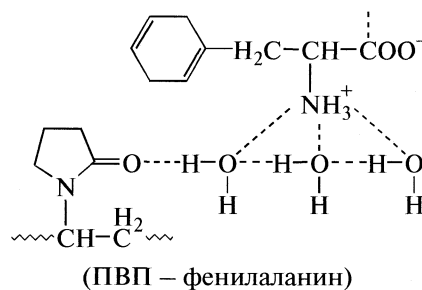
Таблица 2. Состав смесей гидрофильных растворителей (мол. доли) для экстракции тирозина и триптофана из водно-солевого раствора (высаливатель – сульфат лития)

Бутиловый спирт	Ацетон	Этил-ацетат	Тирозин		Триптофан	
			D	R, %	D	R, %
1.0	–	–	136	93.2	96	90.6
–	1.0	–	95	90.5	130	92.8
–	–	1.0	132	92.9	103	91.2
0.5	0.5	–	198	95.2	224	95.7
0.5	–	0.5	259	96.3	181	94.8
–	0.5	0.5	315	96.9	393	97.5
0.4	0.3	0.3	793	98.7	821	98.7
0.7	0.2	0.1	830	98.8	657	97.1
0.8	0.1	0.1	750	98.6	880	98.9

модействовать в водных растворах со многими низко- и высокомолекулярными соединениями [19, 20]. Макромолекулы ПВМА, ПВП и ПВКЛ характеризуются высокой комплексообразующей способностью по отношению к α -аминокислотам, что следует из структуры составного повторяющегося звена полимеров:



Ниже приведены возможные схемы взаимодействия составного повторяющегося звена полимера и молекулы α -аминокислоты.



Комплексообразование поли-N-винилкапролактама с α -аминокислотами происходит за счет образования водородных связей между функциональными группами α -аминокислот и поляризо-

Таблица 3. Степень извлечения (R , %) α -аминокислот из водно-солевых растворов в системах с полимерами

Высаливатель	c , моль/дм ³	Аминокислота	ПВП	ПВКЛ	ПВМА
Na ₂ SO ₃	2.1	Фенилаланин	98.0	41.7	13.4
		Тирозин	90.0	—	39.2
		Триптофан	89.9	32.5	54.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	5.7	Фенилаланин	97.7	48.3	25.3
		Тирозин	91.2	—	69.2
		Триптофан	90.4	33.3	73.4

ванными молекулами воды из гидратного окружения С=О-группы лактамного кольца молекулы полимера. Комплексообразование в системе поли-*N*-винил-*N*-метилацетамид — триптофан происходит, вероятно, за счет водородных связей, ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействий полимера с ароматической структурой триптофана.

Максимальная степень извлечения α -аминокислот достигается при рН, равном их изоэлектрической точке. В системах в ПВП установлены наибольшие экстракционные характеристики α -аминокислот по сравнению с ПВМА и ПВКЛ. Это объясняется повышенной стабильностью комплексов поли-*N*-винилпирролидона с α -аминокислотами [21]. В экстракционных системах с ПВМА проявляется наибольшее сродство полимера к триптофану. Максимальная степень извлечения триптофана при однократной экстракции в присутствии сульфата аммония — 73.4%, тирозина — 69%, фенилаланина — 25% (табл. 3). Это можно объяснить наличием в молекуле ПВМА двух центров с повышенной электронной плотностью и соответствующим усилением ион-дипольного взаимодействия между функциональными группами полимера и α -аминокислоты. В системах с сульфатом аммония достигается наиболее полное извлечение α -аминокислот, при этом степень извлечения фенилаланина минимальна вследствие его высокой гидрофобности.

Отметим одно из важнейших преимуществ систем с водорастворимыми полимерами по сравнению с экстракцией традиционными растворителями (алифатическими спиртами и сложными эфирами): применение водных растворов кислородсодержащих полимеров в качестве органической фазы позволяет проводить безреагентную реэкстракцию α -аминокислот.

Установленные закономерности распределения ароматических α -аминокислот в разнохарактерных экстракционных системах (гидрофильные растворители, их бинарные и тройные смеси,

водорастворимые полимеры) позволяют значительно изменить количественные характеристики межфазного распределения α -аминокислот (коэффициенты распределения, степень извлечения) и применять их для разделения биологически активных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А. // Рос. хим. журн. 2005. Т. XLIX. № 2. С. 6.
2. Гурковская Е.А. // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2005. Т. 5. № 4. С. 621.
3. Малахова И.И. Дис. ... канд. хим. наук. СПб. СПбГУ. 2003. 165 с.
4. Манаенков О.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 10. С. 1093.
5. Куваева З.И. // Химия и технология экстракции: сб. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. Т. 1. С. 319.
6. Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А. // Хим.технология. 2005. № 5. С. 44.
7. Шляхина Ю.В., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 46. № 6. С. 20.
8. Смирнова С.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2002. 173 с.
9. Куваева З.И., Гаврилюк И.В., Солдатов В.С. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 904.
10. Hill T.L. Cooperativity Theory in Biochemistry: Steady-state and Equilibrium Systems. N.Y.: Springer-Verlag, 1985. 459 p.
11. Мокшина Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: гос. технол. акад., 2007. 246 с.
12. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское изд., 1973. 216 с.
13. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г.А. Ягодина. М.: Химия, 1981. 400 с.
14. Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 385.
15. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Заварзина А.Г., Демин В.В. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 10. С. 1030.
16. Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 1. С. 109.
17. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. школа, 1978. 319 с.
18. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск: Омск. гос. ун-т, 2005. 216 с.
19. Кириш Ю.Э. Поливинилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
20. Сидельковская Ф.П. Химия *N*-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970. 150 с.
21. Шляхина Ю.В., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 6. С. 131.

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОГО
РАСТВОРА В ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ПОРЕ

© 2010 г. Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев, П. А. Якунов

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко**E-mail: y9@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.01.2009 г.

Для расчета химического потенциала компонентов бинарного раствора использовано разложение потенциала внешнего поля в функциональный ряд Тейлора. Получено разложение химического потенциала по прямым корреляционным функциям “концентрация–концентрация” всех порядков. Для плоскопараллельной поры с экспоненциальным пристоеночным потенциалом построено решение полученного дифференциального уравнения в приближении плавной неоднородности.

Важным результатом развития статистической физики является возможность дать количественное описание бинарного раствора однородной жидкости в широком интервале изменения термодинамических параметров, включая окрестность возможных критических точек. Состояние такой системы можно полностью задать набором интенсивных параметров, ни один из которых не описывает размеры системы или форму поверхности, которая ее ограничивает, и общим количеством частиц $N = N_A + N_B$, где N_A и N_B – количество частиц сорта А и В соответственно. Но очевидно, что любая реальная система всегда неоднородна. Можно выделить две основные причины появления этой неоднородности: первая связана с наличием внешних полей $u(\mathbf{r})$ (гравитационных, электрических и т.д.), а вторая – с наличием стенок, ограничивающих систему.

Традиционные методы описания свойств неоднородной системы заключаются в следующем: систему разбивают эквипотенциальными поверхностями на достаточно тонкие слои. Термодинамические потенциалы такой системы представляют как сумму термодинамических потенциалов этих слоев [1]. Объем каждого из них считают физически бесконечно малым, т.е. он достаточно мал для того, чтобы вещество в его пределах оставалось однородным, но, с другой стороны, он достаточно большой для того, чтобы его свойства можно было рассматривать в рамках статистической физики. Используя такой подход, можно получить известную классическую формулу для химического потенциала однокомпонентной системы $\mu(\mathbf{r})$ во внешнем поле $u(\mathbf{r})$ [2]:

$$u(\mathbf{r}) = \mu_0 - \mu(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где μ_0 – химический потенциал системы в отсутствие внешнего поля.

Понятно, что данный подход является локальным в том смысле, что мы рассматриваем термодинамические потенциалы системы как функции численной плотности вместо того, чтобы рассматривать их как соответствующие функционалы. Это приводит к тому, что теряется информация о “коллективном” поведении системы, которая является чрезвычайно важной для описания свойств системы в окрестности точек фазовых превращений второго рода.

Для того, чтобы получить последовательную термодинамическую теорию, которая описывает поведение однокомпонентной неоднородной системы, ранее был предложен другой фундаментальный подход. Он основан на вычислении вклада от каждого слоя между эквипотенциальными поверхностями не в соответствующие термодинамические потенциалы, а в гамильтониан системы [3]. В работе [4] данный подход обобщен на случай двухкомпонентной системы. Для этого использована модель жидкости, в рамках которой молекулы находятся в узлах кубической решетки. Вдоль оси Oz действует внешнее поле $u(z)$, кроме того, в этом направлении система ограничена так, что координата z может изменяться в пределах $[-L, L]$. В рамках этой модели получена формула, аналогичная (1):

$$u_{BA}(z) = \mu_0 - \mu(z) + \Delta\mu_{\text{cor}}(z), \quad (2)$$

где $\Delta\mu_{\text{cor}}$ – вклад от корреляционных эффектов, для которого получено выражение в виде бесконечного ряда:

$$\begin{aligned} \beta \Delta \mu_{\text{cor}}(z) = & \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] + \\ & + \Delta n(z) \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] + \\ & + \frac{1}{2!} \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) [\Delta x(z_1) - \Delta x(z)] \times \\ & \times [\Delta x(z_2) - \Delta x(z)] + \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

где $C_s(z, z_1, \dots, z_{s-1})$ — соответствующие прямые корреляционные функции однородной системы в отсутствие внешнего поля.

Для случая достаточно плавного пространственного изменения плотности $\Delta x(z)$ на расстояниях порядка действия межмолекулярных сил далеко от критической точки разность $\Delta x(z_1) - \Delta x(z)$ можно разложить в ряд Тейлора по степеням $(z_1 - z)$, и тогда выражение (3) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \beta \Delta \mu_{\text{cor}}(z) = & \frac{1}{2} \frac{d^2 \Delta x(z)}{dz^2} \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) (z_1 - z)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{d \Delta x(z)}{dz} \right)^2 \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) (z_1 - z)(z_2 - z) + \\ & + \frac{d \Delta x(z)}{dz} \left[\int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) (z_1 - z) + \right. \\ & \left. + \Delta x(z) \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) (z_1 - z) \right] + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Согласно теории масштабных преобразований [5], в окрестности точки расслоения на критической изотерме $(\mu - \mu_c) \sim |x - x_c|^a$, где показатель a является нецелым числом, которое выражается через критические индексы. Отметим, что нулевые моменты прямых корреляционных функций порядка пять и больше расходятся в самой критической точке, поэтому в ней ряд (4) расходится.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что классическую формулу (1) можно использовать для описания распределения концентрации неоднородных бинарных систем только в случае наличия внешних полей с малыми пространственными градиентами далеко от критической точки расслоения. Но с приближением к критической точке роль корреляционных слагаемых увеличивается, и поэтому необходимо пользоваться выражением, учитывая все большее ко-

личество поправочных слагаемых. Отметим, что аналогичная ситуация имеет место и далеко от критической точки при наличии больших отклонений концентрации $\Delta x(z)$.

Для оценки вклада корреляционных слагаемых $\Delta \mu_{\text{cor}}(z)$ рассмотрим случай, когда в системе вблизи стенок действуют силы притяжения (отталкивания), потенциал которых промоделируем реалистичным выражением [3]:

$$\begin{aligned} u_A(z) = & N_I (B_{A1} + B_{A2}) e^{-k(L-z)} \text{ch} kz + \\ & + N_I (B_{A1} - B_{A2}) e^{-k(L-z)} \text{sh} kz, \\ u_B(z) = & N_I (B_{B1} + B_{B2}) e^{-k(L-z)} \text{ch} kz + \\ & + N_I (B_{B1} - B_{B2}) e^{-k(L-z)} \text{sh} kz, \end{aligned} \quad (5)$$

где B_{A1} (B_{A2}) и B_{B1} (B_{B2}) — амплитуды пристеночных потенциалов возле левой и правой стенок поры для веществ А и В соответственно ($B > 0$ соответствует силам отталкивания, $B < 0$ — притяжения), k^{-1} — эффективный радиус действия этих сил. Необходимо отметить, что значения постоянных B_A и B_B зависят как от природы жидкости, так и от состояния поверхности, а именно: качества ее механической обработки, чистоты и т.д. [6]. По этой причине они могут меняться в очень широких пределах даже для одного и того же вещества, поэтому точных значений этих постоянных не существует.

Тогда в приближении плавной неоднородности [7], учитывая только первое слагаемое ряда, можно получить дифференциальное уравнение относительно $\Delta x(z)$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Delta x}{dz^2} - \kappa^2 \Delta x = & A (\lambda + (B_{BA1} + B_{BA2}) e^{-k(L-z)} \text{ch} kz + \\ & + (B_{BA1} - B_{BA2}) e^{-k(L-z)} \text{sh} kz), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\kappa = 1/(\sqrt{2}\xi)$, ξ — радиус корреляции, $B_{BA} = (B_B - B_A)/N_p$, A — постоянная, которая зависит от параметров критической точки данного раствора, λ — постоянная, значение которой определяется из так называемого условия изопериметризма — постоянного количества частиц в системе. Заметим, что наложение на решение уравнения (6) этого дополнительного условия связано с необходимостью определения химического потенциала однородной системы. Решение уравнения (6) имеет вид:

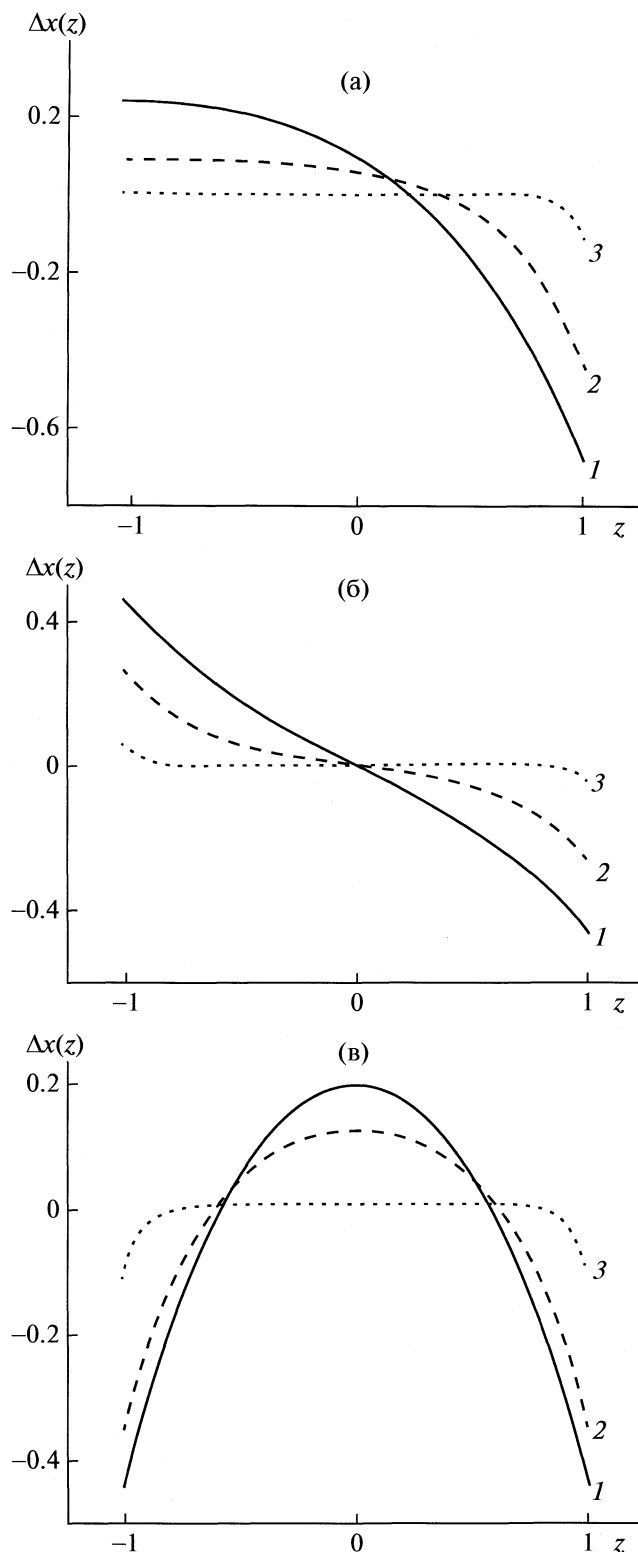


Рис. 1. Пространственное распределение концентрации $\Delta x(z)$ бинарного раствора при различных значениях радиуса корреляции $\xi = 5 \times 10^{-6}$ (1), 2.5×10^{-6} (2) и 5×10^{-7} (3) и амплитуды пристеночного потенциала (Дж): а – $B_{BA1} = 10^{-27}$, $B_{BA2} = 0$, б – $B_{BA1} = 0.5 \times 10^{-27}$, $B_{BA2} = -0.5 \times 10^{-27}$, в – $B_{BA1} = B_{BA2} = 10^{-27}$; $L = 10^{-5}$ м, $k = 10^{10}$ м $^{-1}$.

$$\Delta x(z) = Ae^{-kL} \left[(B_{BA1} + B_{BA2}) \frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \frac{\text{sh} kL}{\text{sh} \kappa L} \text{ch} \kappa z + \left(\frac{1}{k^2 - \kappa^2} \text{ch} \kappa z + \frac{1}{k \kappa^2 L} \text{sh} kL \right) \right] + (B_{BA1} - B_{BA2}) \left(-\frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \frac{\text{ch} kL}{\text{ch} \kappa L} \text{sh} \kappa z + \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \text{sh} kL \right) \right]. \quad (7)$$

На рисунке приведено пространственное распределение концентрации модельного бинарного раствора $\Delta x(z)$ при разных значениях радиуса корреляции ξ и амплитуды пристеночного потенциала B_{BA} .

Как видно из представленных на рисунке данных, в зависимости от соотношения между постоянными B_{BA1} и B_{BA2} наблюдается качественно различное распределение концентрации компонентов. Если в случае симметричного пристеночного потенциала распределение концентрации также остается симметричным (рисунок в) при любых значениях радиуса корреляции, то в ситуации, изображенной на рисунках а и б распределение приобретает существенно асимметричный характер, но только при условии достаточно больших значений радиуса корреляции. Как и следовало ожидать, в случаях, соответствующих рисунку 1а (идеальная стенка при $z/L = -1$) и рисунку 1б (вблизи стенки $z/L = -1$ действуют силы притяжения), концентрация существенно возрастает именно возле этой стенки.

Далеко от критической точки профили концентрации раствора совпадают с внутренним решением уравнения (1), которое соответствует локальному приближению. В этом случае отклонения концентрации от среднего значения проявляются только на расстояниях порядка радиуса действия поверхностных сил, во всем же объеме системы концентрация раствора равна средней. С приближением к критической точке сингулярно возмущенное слагаемое начинает играть все большую роль, и изменение концентрации раствора происходит в большей части объема. Таким образом, характерным расстоянием, на котором происходят существенные изменения концентрации, является уже не радиус действия поверхностных сил, а радиус корреляции системы ξ .

Полученное решение изопериметрической задачи позволяет исследовать изменение термодинамических свойств вещества в пристеночном слое по сравнению со свойствами жидкости в объемной фазе. Существенное изменение концентрации (больше чем на 30% в середине объема в окрестности критической точки) должно приве-

сти к соответствующим явлениям, наблюдаемым экспериментально. В частности, результаты эксперимента по пропусканию медленных нейтронов [8], демонстрируют существенную (>10%) зависимость гравитационного эффекта в растворе этана от вертикального размера образца.

Анализ полученных в [8] результатов указывает на то, что критические индексы, рассчитанные по опытным данным, не изменяются в случае учета корреляционных эффектов. Вместе с тем амплитуды масштабных законов, полученные из экспериментальных данных, существенным образом зависят от вертикального размера образца. Проведенная методом нелинейной регрессии аппроксимация зависимости концентрации этана в растворе $C_2H_6-CO_2$ от высоты слоя образца показывает, что при уменьшении высоты посуды в 4 раза значение амплитуды D увеличивается больше чем в 4 раза. Это свидетельствует о количественном совпадении полученных теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Таким образом, из приведенного анализа следует, что в расчетах критических индексов по данным пропускания нейтронов и рассеяния света необходимо учитывать корреляционный вклад в распределение плотности и только потом проводить расчет других (несимметричных асимптотических) слагаемых уравнения состояния вещества [9].

Кроме того, приведенные расчеты находятся в соответствии с результатами изучения межфазного движения молекул в многослойных карбоновых нанотрубках с помощью электронной микроскопии [10]. Отметим, что рассмотренное поведение

бинарного раствора качественно совпадает с поведением индивидуальных жидкостей в окрестности критической точки жидкость–пар [11].

Полученные результаты могут быть использованы при экспериментальном исследовании термодинамических свойств многокомпонентных флюидов вблизи критической точки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 587 с.
3. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78 (11). С. 2039.
4. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. // Доповіді Академії наук України. 2008. №1. С. 68.
5. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. 1982. 382 с.
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука. 1987. 400 с.
7. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 559.
8. Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б. // ЖЭТФ. 1985. Т. 81. С. 910.
9. Чалый А.В. Физика жидкого состояния. 1982. № 10. С. 28.
10. Gogotsi Y., Libera J.A., Guvenc-Yazicioglu A., Megaridis C.M. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 1021.
11. Bulavin L.A., Gavryushenko D.A., Sysoev V.M. // Ukr. Journ of Phys. 2007. V. 52. № 10. P. 934.

ORDERING IN HOMOLOGOUS SERIES OF 4'-*n*-ALKYL-4-CYANOBIPHENYL (*n*CB) – A COMPARATIVE COMPUTATIONAL STUDY

© 2010 P. L. Praveen, N. Ajeetha, and D. P. Ojha

Liquid Crystal Research Laboratory, Postgraduate Department of Physics,

Andhra Loyola College, Vijayawada, 520 008, A.P., India

E-mail: durga_ojha@hotmail.com

Received October 29, 2008

Abstract – A comparative computational analysis of molecular ordering in homologous series of monotropic nematic liquid crystal 4'-*n*-alkyl-4-cyanobiphenyl (*n*CB) molecules with alkyl groups, butyl (4CB), pentyl (5CB), hexyl (6CB), heptyl (7CB), has been carried out with respect to translational and orientational motion. The atomic net charge and dipole moment at each atomic center were evaluated using the complete neglect differential overlap (CNDO/2) method. The modified Rayleigh–Schrodinger perturbation theory and the multicenter–multipole expansion method were employed to evaluate long-range intermolecular interactions, while a 6-exp potential function was assumed for short-range interactions. Various possible geometrical arrangements of molecular pairs with regard to different energy components were considered, and the most favorable configuration was found. A comparative picture of molecular parameters, such as total energy, binding energy, and total dipole moment of 4CB, 5CB, 6CB and 7CB, is given. The results are discussed in the light of other theoretical observations.

INTRODUCTION

The driving force for the recent renewal of interest in the chemistry and physics of liquid crystals comes mainly from the large number of possible applications involving this intermediate state of matter [1]. Many of these applications have advantages that are unique to the liquid crystal field [2–4]. The proper understanding of liquid crystalline behaviour requires an adequate theoretical background as a precursor to application of new developments and accounting for abnormal properties of the materials [5]. The potential energy of interaction of two molecules is considered as a prime requirement in theoretical investigation of molecular interactions. This interaction determines the physical properties of liquid crystals, as well as the type of kinetics of physical and physicochemical processes in these substances [6].

The role of molecular interactions in mesogenic compounds has attracted attention of several workers based on the Rayleigh–Schrodinger perturbation theory [7, 8]. These studies were aimed at computing the interaction energy of a molecular pair depending on the angle and distance, but efforts were directed toward explaining the aligned structure or, at best, correlating the minimum energy with the observed crystal structures. It has been observed that the interaction energy of a pair of mesogens indicates the preference of a particular configuration, depending on the relative energies.

The homologous series *n*CB molecules chosen for the present investigation are widely used in electro optical display devices because of their strong positive di-

electric anisotropy. The stability of liquid crystal phases can often be enhanced by increasing the length and polarizability of the molecule or by adding a terminal cyano group promoting polar interactions in the molecular pairs.

This paper deals with the computation of pair interaction energies for 4CB, 5CB, 6CB and 7CB molecular pairs but detailed results are reported only for 4CB at an intermediate distance of 10 Å for stacking and 8 Å for in-plane interactions. Similarly, a distance of 22 Å was set for terminal interactions. However, the salient features of the residual molecules (5CB, 6CB and 7CB) are shown in Fig. 1. The intermolecular separation was selected to eliminate the possibility of van der Waals contacts completely and keep the molecules within the range of short and medium-range interactions. Further, instead of finding the exact minimum energy configuration, we considered the general behaviour of the molecules surrounding a fixed molecule in a particular frame of reference.

SIMPLIFIED FORMULA AND COMPUTATIONAL DETAILS

The geometry of *n*CB molecules (4CB, 5CB, 6CB and 7CB) was constructed on the basis of the published crystallographic data with standard values of bond lengths and bond angles [9].

In order to find the interaction energy of two molecules, it is necessary to compute atomic net charges and dipole moments with an all valence electron method. Hence, in the present work, the CNDO/2 method [10] was used to compute the net atomic

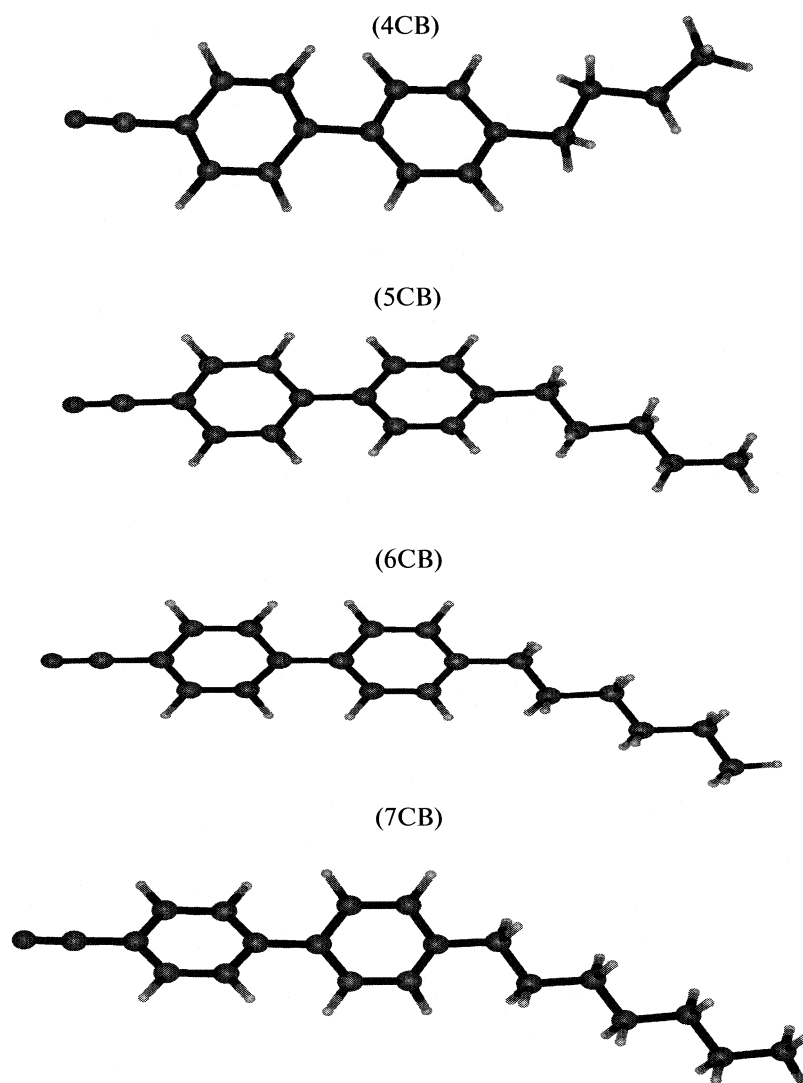


Fig. 1. Geometry of 4CB, 5CB, 6CB, and 7CB molecules.

charges and dipole moments at each atomic centre of the molecule because using only the Mulliken atomic net charges (given, for example, by an *ab initio* program) for the calculation of an electrostatic interaction would be incorrect for two reasons: (i) the atomic dipoles must be taken into account, and (ii) the homopolar dipoles must be taken into account, or else atomic net charges obtained according to Lowdin's procedure should be used. An *ab initio* program which gives only Mulliken net charges is therefore quite misleading as concerns a reasonable representation of the molecular charge distribution in terms of charges and dipoles [11–13].

A detailed computational scheme based on simplified formula given by Claverie [14] for evaluating the interaction energy of a molecular pair was used when calculating the energy at fixed configurations. According to the second order of the perturbation theory is modified for intermediate range interactions [15], the

total pair interaction energy of molecules (U_{pair}) is represented as a sum of several terms contributing to the total energy:

$$U_{\text{pair}} = U_{\text{el}} + U_{\text{pol}} + U_{\text{disp}} + U_{\text{rep}},$$

where U_{el} , U_{pol} , U_{disp} , and U_{rep} are the electrostatic, polarization, dispersion and repulsion energy terms respectively.

In turn, electrostatic term is expressed as

$$U_{\text{el}} = U_{\text{QQ}} + U_{\text{QMI}} + U_{\text{MIMI}} + \dots,$$

where U_{QQ} , U_{QMI} , and U_{MIMI} etc. are monopole–monopole, monopole–dipole, and dipole–dipole terms respectively. In fact, the inclusion of higher order multipoles does not affect significantly the electrostatic interaction energy and the calculation involving only the above terms gives satisfactory results [16]. The evaluation of electrostatic term was, therefore, restricted by the dipole–dipole energy term.

A comparative picture of molecular parameters, such as total energy (E_t), binding energy (E_b) and total dipole moment (μ)

Compound	$-E_t$, amu	$-E_b$, amu	μ , D
4CB	145.3	18.56	2.56
5CB	154.03	19.85	2.58
6CB	162.72	21.09	2.65
7CB	171.42	22.35	2.64

In the present work, the dispersion and short-range repulsion terms are considered together because several semiempirical approach, viz. the Lennard-Jones or Buckingham approach, actually proceed in this way. Kitaygorodsky introduced a Buckingham formula whose parameters were later modified by Kitaygorodsky and Mirskay for hydrocarbon molecules and several other molecules, which finally gave the expression [17]:

$$U_{\text{disp}} + U_{\text{rep}} = \sum_{\lambda} \sum_{\nu}^{(1) (2)} U(\lambda, \nu),$$

$$U(\lambda, \nu) = K_{\lambda} K_{\nu} (-A/Z^6 + B e^{-\gamma Z}),$$

where $Z = R_{\lambda\nu}/R_{\lambda\nu}^0$; $R_{\lambda\nu}^0 = [(2R_{\lambda}^w)(2R_{\nu}^w)]^{1/2}$, R_{λ}^w and R_{ν}^w are the van der Waals radii of λ and ν atoms respectively. A , B and γ parameters are independent of particular species. But $R_{\lambda\nu}^0$ and $K_{\lambda}K_{\nu}$ factor, which determine the energy minimum, have different values according to the atomic species involved. The necessary formulae may be found elsewhere [16].

In this case, the origin was set on an atom close to the centre of mass of the molecule. The x -axis was directed along a bond parallel to the long molecular axis, while the y -axis lied in the plane of the molecule, and the z -axis was normal to the molecular plane.

RESULTS AND DISCUSSION

The molecular geometries of 4CB, 5CB, 6CB and 7CB are shown in Fig. 1. A comparative picture of molecular parameters, such as total energy, binding energy and total dipole moment of 4CB, 5CB, 6CB, and 7CB is given Table. As evident from Table, the total energy and binding energy of these molecules are arranged in a series

$$7\text{CB} > 6\text{CB} > 5\text{CB} > 4\text{CB}$$

while the dipole moments change as follows:

$$6\text{CB} > 7\text{CB} > 5\text{CB} > 4\text{CB}.$$

The results of interaction energy calculations with regard to the different modes of interactions are discussed below.

Stacking Interactions

One of the interacting molecules is fixed in the x - y plane in such a manner that the x -axis is directed along a bond parallel to the long molecular axis, while the other molecule is kept at a distance of 10 Å along the z -axis from the fixed one. Rotations about the z -axis with respect to the configuration x (0°) y (0°) were considered with a step of 10° , and the interaction energies calculated at all points are given in Fig. 2. Evidently, the dispersion energy is mainly responsible for the attraction between 4CB molecules, although the exact minimum is estimated always from the Kitaygorodsky energy curve, which is generally similar to the total energy curve.

The nematic character of liquid crystals is manifested in their translational mobility along the long molecular axis. Therefore, translations were considered at a step of 0.2 Å, and the corresponding changes in various interaction energy components are reported in Fig. 3. All components increase with an increase in overlapping, the increase being smaller in the case of electrostatic and polarization energies. Evidently, molecules in a stacked pair can slide in a range of 2.0 ± 0.4 Å with no significant change in the energy and, hence, molecular order can be kept up to 2.8 Å at the thermal agitation.

In-Plane Interactions

An interacting molecule was kept at a distance of 8 Å along the y -axis from the fixed other one to avoid van der Waals contacts. Similar calculations were carried out for in-plane interactions. Again, rotations about the y and x -axes were considered, and the energy was minimized with respect to the translation and rotation about x , y and z -axes.

The variation of interaction energy components depending on the rotation about the x -axis with respect to configuration y (0°) was carried out (Fig. 4). The main attractive part of interaction energy comes from the dispersion term. Evidently, the interaction shows a clear preference, though the difference in energy at different values of rotation angle is very small. Thus, generally, the molecule may be assumed to be able to rotate freely except at a lower temperature, when the two molecules being preferred to be in the same plane. The effect of translations along the x -axis with respect to configuration y (0°) is shown in Fig. 5. It can be seen that the translational freedom is much more pronounced than the stacking interactions. The total interaction energy is nearly constant in the energy of 2.6 ± 0.4 Å, which may be correlated with the fluidity of the compound preserving its alignment in mesophase.

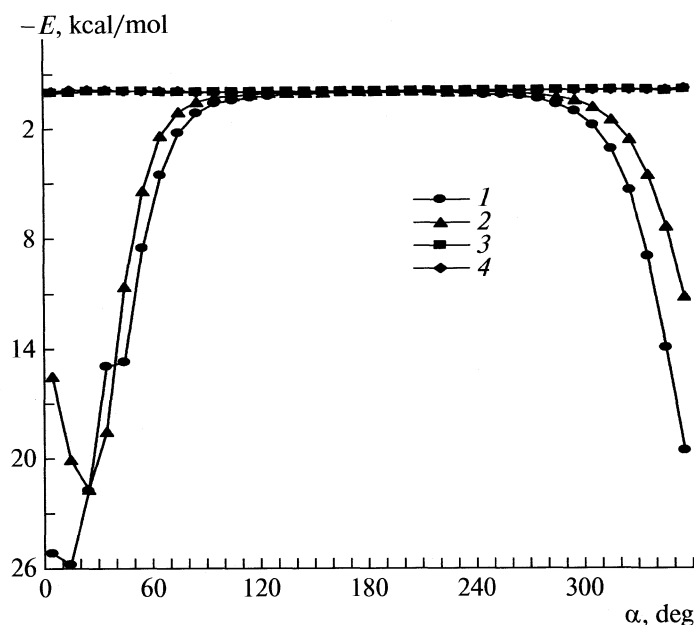


Fig. 2. Variation of stacking interaction energy components depending on the rotation angle (α) about z -axis; (1) total, (2) dispersion, (3) polarization, (4) electrostatic.

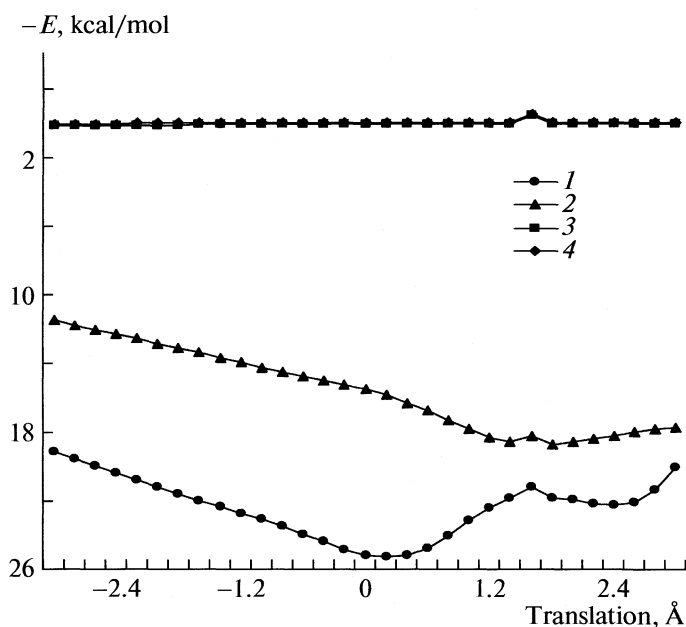


Fig. 3. Variation of stacking interaction energy components depending on the translation along x -axis; 1–4 see Fig. 2.

Terminal Interactions

To investigate the terminal interactions beyond the van der Waals contacts, the interacting molecule was shifted along the x -axis by 22 Å with respect to the fixed one and allowed to rotate about the x - and y -axes. The terminal interactions are much weaker than the stacking or in-plane interactions. Rotations about the x -axis show absolutely no preference of any angle,

i.e. molecules are completely free to rotate about their long molecular axis. Furthermore, all possible geometrical arrangements in a molecular pair were considered. The most favorable stacked configuration of the pair was obtained at an interplanar separation of 3.2 Å with an energy of -9.64 kcal/mol (Fig. 6). This configuration agrees with those observed in crystallographic studies [9].

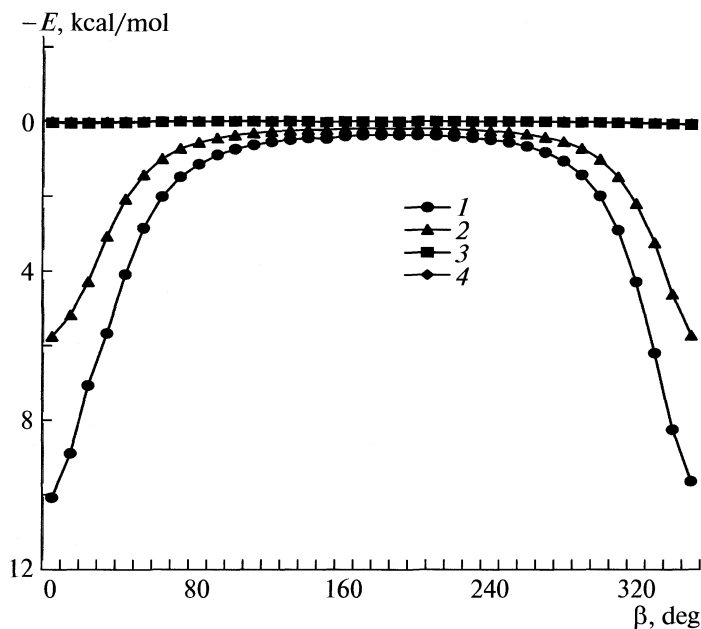


Fig. 4. Variation of in-plane interaction energy components depending on the rotation angle (β) about x -axis; 1–4 see Fig. 2.

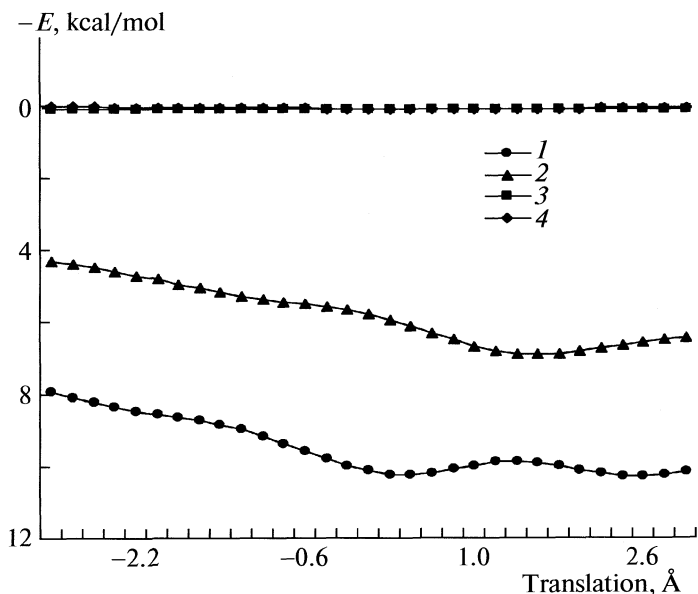


Fig. 5. The effect of translation along x -axis on the in-plane interaction; 1–4 see Fig. 2.

CORRELATION OF THE RESULTS

The interaction energy calculations may reasonably be related to the mesomorphic behavior of the system. When solid crystals of 4CB are heated, thermal vibrations disturb the molecular order of strongly packed 4CB molecules. Consequently, the attraction of molecules within a pair, which largely comprises the dispersion forces, tends to weaken at higher temperatures and, hence, the possibility of relative motion of paired molecules along the long molecular axis is con-

siderably enhanced. The freedom of molecules in a stacked pair to slide along the axis normal to the long molecular axis (y -axis) is energetically restricted, while terminal interactions are quite insignificant.

The results favor nematic character of the system. At a very high temperature, the dispersion forces play negligible role and all possible stacking geometries (even T-shape stacking) become equally probable, which ultimately causes the system to become an isotropic melt.

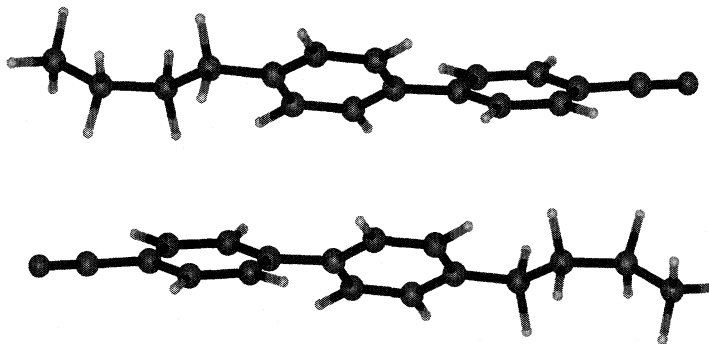


Fig. 6. Minimum energy configuration obtained for the stacked pair interactions at a 3.2 Å separation corresponding to the energy -9.64 kcal/mol.

CONCLUSIONS

It may, therefore, be concluded that intermolecular interaction energy calculations are helpful in analyzing the liquid crystalline behavior of 4CB molecules in terms of molecular forces accounting for mesomorphism. The study may be extended to predict the effect produced by adding a group on the mesomorphic behavior of higher homologues of 4CB.

ACKNOWLEDGMENTS

The financial support rendered by the DST, CSIR, UGC, New Delhi and DAE-BRNS, Mumbai, India is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. P.J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 1997).
2. G.R. Luckhurst and S. Romano, *Liq. Cryst.* **26**, 871 (1999).
3. B.A. Bates and G.R. Luckhurst, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 193 (1997).
4. A. Adamski, H. Pauwels and K. Neyts, *Liq. Cryst.* **31**, 997 (2004).
5. S.N. Tiwari, M. Mishra and N.K. Sanyal, *Proc. Natl. Acad. Sci. India* **73**, 159 (2003).
6. S.M. Yayloyan, L.S. Bezhanova and A.M. Yayloyan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **365**, 747 (2001).
7. P. Sarkar, S. Paul and P. Mandal, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **365**, 535 (2001).
8. V.N. Ryzhov, K.I. Gurie and N.N. Nelnicenko, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **365**, 803 (2001).
9. G.V. Vani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **99**, 21 (1983).
10. J.A. Pople and D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (Mc Graw Hill, New York, 1970).
11. D.P. Ojha, *J. Mol. Modeling.* **12**, 161 (2006).
12. D.P. Ojha, *Crystallography Reports.* **51**, 119 (2006).
13. N. Ajeetha, G. Srinivas and D.P. Ojha, *Russ. J. Phy. Chem.* **82**, 89 (2007).
14. P. Claverie, *Intermolecular Interactions: From Diatomic To Biopolymers*, Ed. By B. Pullman (Wiley, New York, 1978).
15. D.P. Ojha, *Ann. Phys.* **13**, 257 (2004).
16. D.P. Ojha, *Z. Naturforsch, A: Phys. Sci.* **56**, 319 (2001).
17. A.I. Kitaygorodsky and K.V. Mirskaya, *Kristallografiya.* **9**, 174 (1964).

УДК 543.422.25

О ПРОЯВЛЕНИИ ЭЛЕКТРОНОЯДЕРНОЙ ДИНАМИКИ
В СПЕКТРАХ ЯКР ^{59}Co В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ
 π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ- π -(3)-1,2-ДИКАРБОЛЛИЛКОБАЛЬТА

© 2010 г. Г. К. Семин, Е. В. Брюхова

Российская академия наук,
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва
E-mail: semin@ineos.ru

Поступила в редакцию 04.12.2008 г.

Установлена зависимость между константами квадрупольного взаимодействия и параметрами асимметрии ^{59}Co при 77 К в ряду (π - $\text{C}_5\text{H}_4\text{X}$)Co[π -(3)-1,2- $\text{B}_9\text{H}_8(8\text{-Z})\text{C}_2\text{H}_4$]. Показано, что для этих соединений может быть определена область динамического эффекта Опики–Прайса.

В работе исследован ЯКР ^{59}Co при 77 К в ряду соединений π -циклопентадиенил- π -(3)-1,2-дикарболлилкобальта с общей формулой (π - $\text{C}_5\text{H}_4\text{X}$)Co[π -(3)-1,2- $\text{B}_9\text{H}_8(8\text{-Z})\text{C}_2\text{H}_4$] с целью выяснения особенностей поведения связи поликоординационного атома кобальта с замещенным циклопентадиенильным кольцом и с обращенной к этому атому пентагональной плоскостью (с двумя атомами углерода и тремя атомами бора) усеченного карборанового ядра, содержащего заместитель.

Как известно, любые изменения энергии орбиталей, участвующих в связи, сопровождаются изменениями формы распределения электронной плотности этих орбиталей. Для ЯКР-резонансных атомов это означает не только изменение константы квадрупольного взаимодействия (e^2Qq_{zz}), но и параметра асимметрии (η) градиента напряженности электрического поля (ГЭП) в месте расположения атомного ядра. Здесь eQ – электрический квадрупольный момент ядра (ядерная константа), eq_{zz} – максимальная компонента тензора ГЭП, e – заряд электрона или протона. Параметр асимметрии определяется следующим выражением:

$$\eta = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right|, \quad (1)$$

где $q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0$ и $|q_{xx}| < |q_{yy}| < |q_{zz}|$. Здесь q_{ii} – ортогональные компоненты тензора ГЭП в месте расположения атомного ядра, обусловленные в основном состоянием валентных электронов.

В [1–10] показано, что для сравнительно узких рядов однотипных соединений удается найти уравнение связи между e^2Qq_{zz} и η . Так, если полный дифференциал есть

$$d\eta = \frac{\partial \eta}{\partial q_{xx}} dq_{xx} + \frac{\partial \eta}{\partial q_{yy}} dq_{yy} + \frac{\partial \eta}{\partial q_{zz}} dq_{zz}, \quad (2)$$

то подставляя в (2) частные производные, полученные путем дифференцирования уравнения (1) и вводя произвольное начало координат по оси q_{zz} , можно получить в результате тривиальных преобразований дифференциальное уравнение с разделенными переменными

$$(\eta_0 - \eta)^{-1} d\eta = (q_{zz} - q_{zz0})^{-1} dq_{zz}, \quad (3)$$

где $\eta_0 = [d(q_{xx} - q_{yy})/dq_{zz}] = \text{const}'$ и $q_{zz0} = \text{const}''$ для данного ряда соединений.

Решение уравнения (3) после несложных преобразований и умножения левой и правой частей полученного выражения на e^2Q выглядит следующим образом:

$$e^2Qq_{zz} = e^2Qq_{zz0} + \delta B(\eta_0 - \eta)^{-1}, \quad (4)$$

где $\delta = \pm 1$ и $B = \text{const}'''$ для всего ряда.

Действительно, уравнение (4) хорошо описывает зависимость $e^2Qq_{zz}(\eta)$ в области, не слишком близкой к началу координат (e^2Qq_{zz0} , η_0) [1, 5].

Вблизи начала координат наблюдаются большие отклонения от траектории уравнения (4). Таким образом, задача состоит в том, чтобы найти более полное уравнение связи $e^2Qq_{zz}(\eta)$, используя физические представления об электронном туннелировании для поликонфигурационных ЯКР-резонансных атомов и усреднения полученного уравнения связи (4) с использованием теории стохастической динамики нелинейных колебательных систем [2–11].

Действительно, если число возможных электронных конфигураций ЯКР-резонансного атома не одно, а несколько, и переходы между ними носят туннельный характер, то может наблюдаться нарушение ограничения Борна–Оппенгеймера [12], согласно которому квантовые взаимодействия между атомными ядрами и электронами отсутствуют, поскольку времена их характеристических дви-

Спектральные параметры ЯКР ^{59}Co при 77 К в рядах $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{X}) \cdot \text{Co}[\text{B}_9\text{H}_8(8\text{-Z})\text{C}_2\text{H}_2\text{NY}]$ и $[(\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}] \cdot \text{Cs}^+$

№	X	Y	Z	ν_{ij} , МГц			e^2Qq_{zz} , МГц	η , %	δ	δE , kT	$\tau \times 10^{14}$, с	r/r_0 , %
				1/2–3/2	3/2–5/2	5/2–7/2						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	H	H	H	12.144	24.204	36.320	169.51	2.88	+	1.61	9.69	–0.264
2				12.088	24.016	36.050	168.26	4.00	–	51.66	0.30	–0.018
3				12.063	23.981	35.995	168.00	3.81	–	12.30	1.30	+0.034
4	Me	H	H	12.200	24.015	36.086	168.47	(–)6.1	+	–	–	–0.060
5	Ph	H	H	12.028	23.653	35.546	165.95	6.4	+	–	–	+0.444
6	COOMe	H	H	11.990	23.920	35.890	167.50	(–)2.45	–	–	–	+0.133
7	COPh	H	H	11.982	23.664	35.546	165.93	5.5	+	0.85	18.39	+0.448
8	H	Me	H	12.126	24.241	36.363	169.69	1.0	+	–	–	–0.300
9	H	Ph	H	12.111	23.920	35.930	167.72	(–)5.5	–	–	–	+0.089
10	H	CHO	H	12.143	23.920	35.940	167.78	(–)6.05	–	–	–	+0.077
11	H	COMe	H	12.212	24.000	36.070	168.40	(–)6.5	+	–	–	–0.046
12	H	COPh	H	12.277	23.790	35.810	167.24	8.8	+	–	–	+0.185
13	H	COOMe	H	12.348	24.293	36.507	170.43	6.3	–	–	–	–0.444
14	H	CH ₂ OCOMe	H	12.199	24.340	36.520	170.44	2.4	+	0.81	19.35	–0.446
15	H	H	Br	12.280	24.264	36.446	170.13	5.4	–	1.00	15.55	–0.386
16	H	H	OCOMe	12.167	24.311	36.471	170.20	1.5	+	–	–	–0.399
17	$[(\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$		Cs+	11.732	23.134	34.756	162.25	5.84	+	0.13	116.88	+1.202

жений различаются на 5–10 порядков. Однако коэффициенты прозрачности при туннелировании электронов в общем случае составляют величины 10^{-5} – 10^{-10} [13] (за исключением резонансного туннелирования).

Таким образом возникает “медленная” составляющая модуляции электронных движений, обусловленная средним корреляционным временем полного туннельного переноса электронов. Если число электронных конфигураций велико и велико число различных туннельных переходов, то можно воспользоваться одним из следствий теории стохастической динамики нелинейных колебательных систем, заключающийся в том, что при возникновении большого числа колебательных степеней свободы появляется спектр “низкочастотных” флуктуаций, функция плотности вероятности которых близка к прямоугольной форме [11]. Если же частоты этих флуктуаций выше наблюдаемых частот ЯКР, то возникает процесс усреднения наблюдаемого ГЭП в результате динамического эффекта Опики–Прайса [14], т.е. без изменения спинового состояния электронов. Полагая, что функция плотности вероятности флуктуаций η имеет прямоугольную форму с шириной $2\Delta\eta$, можно провести простое интегральное усреднение уравнения связи (4):

$$e^2Qq_{zz} = \frac{1}{2\Delta\eta} \int_{\eta-\Delta\eta}^{\eta+\Delta\eta} \left[e^2Qq_{zz0} + \frac{\delta B}{(\eta_0 - \eta)} \right] d\eta = e^2Qq_{zz0} + \frac{B\delta}{2\Delta\eta} \ln \left| \frac{\eta - (\eta_0 + \Delta\eta)}{\eta - (\eta_0 - \Delta\eta)} \right|. \quad (5)$$

Знак $\delta = \pm 1$ в уравнениях (4) и (5) представлен в таблице.

Для проверки уравнения (5) выбран ряд производных π -циклопентадиенил- π -(3)-1,2-дикарболлилкобальта с общей формулой $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})\text{Co}[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-B}_9\text{H}_8(8\text{-Z})\text{C}_2\text{H}_2\text{NY}]$ и соединение сравнения $\{[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Co}]^- \text{Cs}^+$ {цезиевая соль бис- $[\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-дикарболлилкобальта}]$. В работе [15] есть указание на то, что делокализация электронной плотности в этих соединениях столь велика, что циклопентадиенильное кольцо и дикарболлильный фрагмент оказывают сходное влияние на центральный атом кобальта. Это происходит несмотря на то, что дикарболлильный фрагмент обращен к атому кобальта не однотипными атомами, а пентагональной плоскостью с двумя атомами углерода и тремя атомами бора.

Таким образом, в предлагаемой работе предстоит выяснить:

1. Описывает ли уравнение (5) связь между e^2Qq_{zz} и η в данном ряду соединений.

2. Возможно ли оценить средние корреляционные времена полного туннельного переноса электронов, используя параметры уравнения (5), поскольку основным моментом в излагаемой модели являются изменения в соотношении характеристических времен движения атомных ядер и “медленных” модуляций движения электронов туннельными процессами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все уточнения спектров ЯКР ^{59}Co при 77 К производных π -циклопентадиенил- π -(3)-1,2-дикарболлилкобальта [15] проведены на импульсном спектрометре-релаксометре ИСШ-2-13 разработки и производства СКБ ИРЭ АН СССР. Полученные данные приведены в таблице, где в графе 1 представлены формальные номера, относящиеся к изученным соединениям. В графах 2, 3 и 4 представлены формулы заместителей, находящихся в положении X, Y и Z (см. общую формулу соединений).

Поскольку атомное ядро ^{59}Co обладает спином $I = 7/2$, то должны наблюдаться три частоты переходов между соответствующими квадрупольными уровнями энергии. Экспериментально определенные значения этих частот при 77 К приведены в графах 5, 6 и 7. Конечным результатом измерений частот ЯКР для атомов с ядерным спином $I > 3/2$ является определение констант квадрупольного взаимодействия (e^2Qq_{zz}) и параметра асимметрии ГЭП (η) (см. графы 8 и 9 таблицы).

Поскольку для спина $I = 7/2$

$$v_{ij} = \frac{e^2Qq_{zz}}{28} \Delta E_{ij}(\eta), \quad (6)$$

то возникает необходимость в решении секулярного уравнения для этого случая

$$E^4 - 14(3 + \eta^2)E^2 - 64(1 - \eta^2)E + \frac{35}{3}(3 + \eta^2)^2 = 0. \quad (7)$$

Используя комбинации экспериментально определенных частот, можно решить это уравнение, применяя теорему Виета. При этом

$$\eta = \pm \left[\frac{(1 - 9f^2)}{3f^2} - \frac{2(1 - 24f^2)^{1/2}}{3f^2} \times \right. \\ \left. \times \cos \left\{ \frac{1}{3} \arccos \left[\frac{36f^2 - (216f^4 + 1)}{(1 - 24f^2)^{3/2}} \right] \right\} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

где

$$f^2 = \frac{175}{36864A} B = \frac{(1 - \eta^2)^2}{(3 + \eta^2)^3}.$$

Здесь

$$A = \frac{a^2}{(3v_1^2 + 4v_2^2 + 3v_3^2) + 2[2v_2(v_3 + v_1) + v_3v_1]}, \\ B = \left[1 + a \left(\frac{1}{v_3 + 2v_2 - v_1} + \frac{1}{v_3 - 2v_2 - v_1} - \frac{1}{3v_3 + 2v_2 + v_1} \right) \right]^2, \\ a = v_3 + 2v_2 + 3v_1,$$

где

$$v_1 = v_{1/2-3/2}, \quad v_2 = v_{3/2-5/2}, \quad v_3 = v_{5/2-7/2}.$$

Тогда первый корень $|E_{1/2}|$ может быть определен как

$$|E_{1/2}| = (7(3 + \eta^2)A)^{1/2} = \frac{35(3 + \eta^2)^2}{192(1 - \eta^2)} \sqrt{B}. \quad (9)$$

Откуда разности корней уравнения (7)

$$\Delta E_{1/2-3/2} = \frac{4|E_{1/2}|}{a} v_1,$$

$$\Delta E_{3/2-5/2} = \frac{4|E_{1/2}|}{a} v_2,$$

$$\Delta E_{5/2-7/2} = \frac{4|E_{1/2}|}{a} v_3$$

и константа квадрупольного взаимодействия может быть определена как

$$e^2Qq_{zz} = 28 \frac{\sum v_{ij}}{\sum |\Delta E_{ij}|} = \frac{7a}{|E_{1/2}|}. \quad (10)$$

Если равенство (9) выполняется с высокой точностью, то это означает, что отнесение частот сделано правильно и точность измерения частот ЯКР достаточно высока. Изменение знака η отвечает перемене мест компонент eq_{xx} и eq_{yy} при сохранении системы координат. В графе 10 таблицы приведены знаки δ в уравнении (5) для соответствующих пар сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подстановка экспериментальных значений e^2Qq_{zz} и η соответствующих пар сравнения в уравнение (5) позволила определить значения параметров этого уравнения, которые представлены ниже:

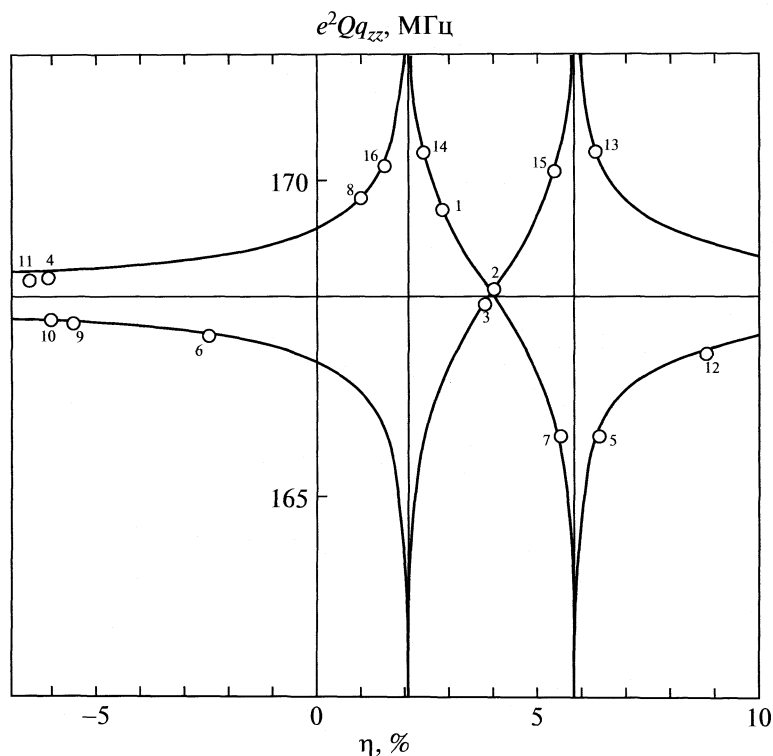
$$e^2Qq_{zz0} = 168.169 \text{ МГц}, \quad \eta_0 = 3.96345\%,$$

$$\Delta e^2Qq_{zz} = 0.065 \text{ МГц}, \quad B = 3.8697 \text{ МГц } \%,$$

$$\Delta \eta = 1.88765\%, \quad r = 0.9998,$$

где r – коэффициент корреляции между вычисленными по уравнению (5) и экспериментальными значениями величин e^2Qq_{zz} .

Уравнение (5) с параметрами (см. выше) с весьма высокой точностью описывает взаимное расположение всех семнадцати пар сравнения таблицы.



Зависимость $e^2Qq_{zz}(\eta)$ согласно уравнению (5). Номера на рисунке соответствуют номерам в таблице.

На рисунке представлено графическое изображение уравнения (5) с параметрами согласно таблице. Светлыми точками на рисунке изображены экспериментальные данные (нумерация соответствует таблице). Из рисунка следует, что кривая уравнения (5) симметрична относительно осей, пересекающихся в точке e^2Qq_{zz0} , η_0 , и параллельных осей координат. При этом кривая может быть разбита на три области:

I. $\eta \leq (\eta_0 - \Delta\eta)$

II. $(\eta_0 + \Delta\eta) \leq \eta$

III. $(\eta_0 - \Delta\eta) \leq \eta \leq (\eta_0 + \Delta\eta)$.

В области I высокочастотные значения e^2Qq_{zz} соответствуют $\delta = +1$ в уравнении (5), а низкочастотные $-\delta = -1$. В области II наблюдается обратная картина. В III области происходит плавный переход между $\delta = +1$ и $\delta = -1$, т.е. область III следует считать областью, в которой происходит усреднение ГЭП внутримолекулярными электроноядерными движениями, т.е. в ней реализуется динамический эффект Опики–Прайса [14, 16]. В области I и II туннельные переходы в иную симметрию электронного распределения происходят необратимо, что приводит формально к статическому эффекту Опики–Прайса. В области III эти переходы носят обратимый характер и предопределяют появление динамического эффекта в интервале $(\eta_0 \pm \Delta\eta)$.

Для случая многоатомных молекул число нормальных колебаний, активных в псевдоэффекте Яна–Теллера, может быть весьма велико (для кристалла — бесконечно велико). Такого рода ситуация существования нескольких нормальных мод сходной симметрии носит название многомодовой. Однако такие системы обладают свойством, существенно упрощающим проблему. Оно заключается в том, что если одна из мод объединяет все остальные, то задача сводится по сути дела к рассмотрению идеальной одномодовой ситуации [17]. Поэтому можно использовать (хотя и грубую) формулу для оценки среднего корреляционного времени полного туннельного переноса электронов [5]:

$$\left| \frac{\eta - \eta_0}{\Delta\eta} \right| = \frac{\text{th}x}{x}, \quad (11)$$

здесь $x = \delta E/kT$, где δE — величина туннельного (инверсионного) расщепления электронного терма [13]. Тогда среднее корреляционное время туннельного переноса электронов (τ) [13]

$$\tau = \frac{\pi\hbar}{2\delta E}. \quad (12)$$

Величины τ приведены для интервала $(\eta_0 \pm \Delta\eta)$ в графе 12 таблицы. Из таблицы следует, что τ изменяется в диапазоне 10^{-12} – 10^{-14} с, т.е. электронные переходы происходят в интервале характеристических времен движения атомных ядер (10^{-10} – 10^{-14} с).

В ряду соединений таблицы выделяется спектр симметричного $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2)$ (см. таблицу, № 1–3), отвечающий трем неэквивалентным позициям атома кобальта, что встречается весьма редко. Оценки времен τ показывают, что все три позиции отвечают динамическому характеру изменений ГЭП в результате кооперативного эффекта Опики–Прайса. Возникающая при этом новая наноразмерная сверхструктура носит название “несоразмерной” [18, 19] и может быть сравнена с известной в теории магнетизма геликоидальной цветной симметрией не псевдо-, а реальных спинов. Появление таких структурных и динамических особенностей обычно связано с проявлениями тех или иных сегнетоэлектрических свойств этих кристаллов [18, 19].

Рассматривая изменение ГЭП как результат смещения $(r_0 + \Delta r)$ центра масс электронной системы относительно положения атомного ядра, можно оценить величину $\Delta r/r_0$. Здесь r_0 соотносится с $e^2 Q q_{zz0}$. Поскольку $e^2 Q q_{zz}$ пропорциональна обратному кубу расстояния $(r_0 + \Delta r)$, т.е. если

$$e^2 Q q_{zz} \sim (r_0 + \Delta r)^{-3} = r_0^{-3} (1 + \Delta r/r_0)^{-3}, \quad (13)$$

то

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \left(\sqrt[3]{\frac{e^2 Q q_{zz0}}{e^2 Q q_{zz}}} \right)^{1/3} - 1. \quad (14)$$

Вычисленные значения величин $\Delta r/r_0$ представлены в графе 13 таблицы. Оценки показывают, что Δr составляет 10^{-3} – 10^{-5} Å и находится в пределах ошибок опыта как рентгеноструктурных, так и нейтронографических методов, так как дифракционные методы определяют взаимное расположение атомов и атомных ядер в пространстве обратных расстояний. Видимо, это и определяет трудности сравнения ГЭП, определяемого в ЯКР, с нейтронографическими и рентгеновскими исследованиями в месте расположения атомного ядра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semin G.K.* // X-th Intern. Symp. on NQR Spectroscopy. Takajama. Japan. August 1989. Abstracts. III p. 4.
2. *Semin G.K.* // XI-th Intern. Symp. on NQR Spectroscopy. Kings Coll. London. July 1991. Abstracts. P. 5.
3. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Raevsky A.M., Bryukhova E.V.* // Z. Naturforsch. 1994. V. 49a. S. 630.
4. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Burbelo V.M. et al.* // J. Molecular Struct. 1995. V. 345. P. 65.
5. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Bryukhova E.V., Khotsyanova T.L.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 508. P. 129.
6. *Семин Г.К., Земнухова Л.А., Лотфуллин Р.Ш.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 10. С. 1988.
7. *Семин Г.К., Гуцин С.И., Хоцянова Т.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1719.
8. *Семин Г.К., Гуцин С.И., Брюхова Е.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1904.
9. *Семин Г.К.* // Тез. V Всерос. совещания “Механизмы двухэлектронной динамики в неорганических материалах”. Черногловка. Июль 2002 г. С. 5.
10. *Semin G.K., Gushchin S.I., Bryukhova E.V.* // XVII-th Intern. Symp. on NQR Spectroscopy. August 2004. Bonn, Germany. Abstracts. P-G-18
11. *Чуриков Б.В.* // Успехи физ. наук. 1971. Т. 105. С. 7.
12. *Born M., Oppenheimer R.* // Ann. d. Phys. 1927. V. 84. P. 457.
13. *Kane E.O.* // Tunneling Phenomena in Solids. N.Y.: Plenum Press, 1969. P. 19.
14. *Opic U., Pryce M.H.L.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1957. V. 238. P. 425.
15. *Кузнецов С.И., Брюхова Е.В., Р.Х. Биккинеев и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 529.
16. *Берсукер И.Б.* // Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987. С. 1–24.
17. *Берсукер И.Б., Полингер В.З.* // Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. С. 336.
18. *Семин Г.К., Альмов И.М., Бурбело В.М. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 10. С. 2095.
19. *Kushida S. J.* // Phys. Soc. Japan. 1978. V. 45. P. 414.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.142.4/544.15/544.18

КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ: НЕЭМПИРИЧЕСКАЯ
ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ГИДРАТАЦИИ ЭЛЕКТРОНА

© 2010 г. Ю. В. Новаковская

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

Химический факультет

E-mail: jynovakovskaya@gmail.com

Поступила в редакцию 09.12.2008 г.

Предложен модельный подход для описания ограниченной релаксации структурных фрагментов сетки водородных связей воды при локализации избыточного электрона. Неэмпирические расчеты кластеров воды, включающих до 16 молекул, позволили оценить вертикальные энергии отрыва электрона от анионных структур воды и энергии сольватации электрона нейтральными системами. На основании этих данных и анализа распределения электронной плотности высшей занятой молекулярной орбитали анионов предложены экстраполяционные оценки энергии фотоионизационного удаления электрона из объема и из поверхностных слоев воды (4.4 ± 0.2 и 3.0 ± 0.2 эВ соответственно) и энергии гидратации электрона (2.6 ± 0.2 эВ).

К настоящему времени экспериментально получены практически все кластерные анионы воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ с $n = 2, \dots, 100$ [1–24], и характер сольватации электрона в них не претерпевает радикальных изменений при увеличении числа молекул воды. Более того, как следует из экспериментов в молекулярных пучках, положение и профиль полосы поглощения кластерных анионов с увеличением числа молекул от двух до 50 [25] и до 100 [16] отчетливо и монотонно приближаются к спектру поглощения гидратированного электрона в воде. Следовательно, изучая отдельные кластерные анионы воды, можно приблизиться к корректному описанию состояния гидратированного электрона и оценке его энергии.

Первые квантово-химические расчеты кластеров молекул воды, локализуя дополнительный электрон, фактически были основаны на идее связывания электрона ориентированными диполями [26]. Предполагалось, что электрон локализован в центре тетраэдрической или октаэдрической полости, образованной четырьмя или шестью молекулами воды, либо помещенными в среду с заданной диэлектрической проницаемостью, либо окруженными реальными или эффективными молекулами воды [27–29]. Расположение молекул воды, при котором они ориентированы навстречу друг другу своими свободными (не вовлеченными в водородные связи) ОН-группами представляет собой дефект бьеррумова типа D. Взаимное расположение молекул в таком дефекте не оптимально для существующей во льду практически непрерывной сетки водородных связей, где каждая молекула имеет тетраэдрическое

окружение, образуя по две связи с соседями в качестве акцептора и донора протонов.

В реальной сетке связей жидкости лишь относительно небольшое число молекул имеет окружение, близкое к тетраэдрическому. Большая же часть образует две или три водородные связи. Соответственно у части молекул свободна одна или даже обе ОН-группы. Если вырезать такой структурный фрагмент из образца воды и рассмотреть как отдельный кластер, то окажется, что он имеет заметный дипольный момент, который может обеспечить связывание дополнительного электрона. Электрон локализуется вокруг свободных ядер водорода либо одной концевой молекулы такого кластера, либо нескольких близко расположенных молекул, свободные ОН-группы которых могут относительно легко “повернуться” в одном направлении. Судя по многочисленным расчетам [30–48], энергия отрыва электрона от таких анионов с фактически поверхностной локализацией избыточной электронной плотности невелика, хотя и возрастает с увеличением числа молекул в кластере и числа свободных протонов, которые могут быть вовлечены в первую сольватную сферу дополнительного электрона (табл. 1).

При этом энергия отрыва электрона от анионов, где в его локализации участвуют атомы водорода не соседних молекул, в два–три раза меньше, чем энергия отрыва электрона от структур того же молекулярного размера, в которых дополнительный электрон локализован либо вокруг близко расположенных ядер водорода, либо внутри полости, к центру которой направлены несколько свободных ОН-групп молекул воды. В этой связи интересны результаты, полученные для додекаэд-

Таблица 1. Рассчитанные в приближении MP2/6-31++G** или MP2/6-311++G** энергии вертикального отрыва электрона (VDE, эВ) от анионов воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ с поверхностной локализацией заряда

n	VDE	n	VDE
3	0.126–0.170 [33]	7	0.07–0.73 [37]
4	0.022–0.279 [30], 0.019–0.283 [32]	8	0.25–0.73 [35]
5	0.143–0.395 [31], 0.037–0.366 [32]	12	0.13–1.14 [48]
6	0.06–0.46 [47]	24	0.258–1.353 [39]

рических кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{20}^-$ и $(\text{H}_2\text{O})_{21}^-$: энергия отрыва электрона от первого больше (1.32 по сравнению с 1.12 эВ), хотя размер его меньше. Причина в том, что в нем есть четыре свободные ОН-группы внутри полости. Базисные функции их атомов и доминируют в разложении орбитали дополнительного электрона. В случае же 21-молекулярного кластера одна из молекул расположена внутри полости, причем оба ее протона участвуют в образовании водородных связей с ближайшими молекулами додекаэдра, что препятствует внутренней локализации избыточной электронной плотности.

Следует отметить, что замкнутая полость с имеющимися внутри нее свободными ОН-группами – это предельный вариант структуры, где в локализации электрона участвуют ориентированные навстречу друг другу два или больше диполей. В обоих случаях локализация избыточной плотности может быть названа внутренней. Эта очевидная идея практически не была использована в опубликованных в последние два десятилетия работах, посвященных построению возможных устойчивых конфигураций анионов. Первые расчеты структур, близких к проанализированным в [26–29], появились только несколько лет назад, да и то ограничились лишь кластерами, объединяющими от двух до четырех молекул. И это несмотря на то, что, судя по экспериментальным данным, уже, как минимум, шесть молекул могут сформировать структуры и с внутренней, и с поверхностной локализацией электрона, при-

чем энергия отрыва электрона от последних заметно ниже (табл. 2).

В работах [8, 10, 26–29, 49] и в ранее опубликованных нами [50–52] были проанализированы лишь небольшие кластерные анионы воды встречного строения, включающие от двух до четырех фрагментов простого цепочечного или кольцевого строения. Поэтому пока неясно, происходят ли существенные (качественные) изменения в строении анионов с увеличением в них числа молекул. А если происходят, то не окажутся ли конфигурации сольватных оболочек в больших анионах и в объеме конденсированной фазы принципиально другими, чем в малых кластерах? В последнем случае характер взаимодействия избыточного электрона с составляющими небольшой кластер молекулами (выявленный в предыдущих работах) нельзя будет распространить на случай больших систем.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Основными методами расчета были теория возмущений Меллера–Плессе второго порядка (MP2) и приближение функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP. Такой выбор обусловлен результатами тестов, проведенных различными исследователями, а также тем, что эти методы корректно описывают нейтральные и положительно заряженные кластеры воды.

Так, судя по данным [49], метод MP2 предсказывает вертикальную энергию отрыва электрона от аниона тетрамера, почти точно совпадающую с оценками методом связанных кластеров в варианте CCSD и по теории возмущений четвертого порядка в варианте MP4 (SDQ): 0.397, 0.413 и 0.400 эВ соответственно. При этом в целом устойчивость аниона явно завышена из-за наличия (помимо весьма большого базисного набора атомных функций aug-cc-pVDZ) дополнительных связевых функций s - и p -типа. Расчеты простой тримолекулярной цепочки, в которой избыточная электронная плотность локализована вокруг ядер концевой молекулы, показывают, что оценка энергии отрыва электрона, полученная методом MP2 с базисом 6-311++G** (0.12 эВ), является промежуточной между предсказаниями методом связанных кластеров с учетом и без учета по-

Таблица 2. Экспериментальная энергия вертикального отрыва электрона (эВ) от анионов воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ с поверхностной (I) и объемной (II) локализацией избыточной электронной плотности [10]

n	[8]	I	II	n	[8]	I	II	n	[8]	I	II
2	0.034	0.05	–	6	0.5	0.21	0.48	9	–	–	0.55
3	–	0.13	–	7	0.5	0.24	0.49	10	–	0.14	0.59
5	–	–	0.41	8	–	0.32	0.53	11	0.75	0.24	0.72

правки на трехкратные возбуждения CCSD и CCSD(T): 0.11 и 0.14 эВ соответственно. При этом расширение базиса функциями с подвижными центрами, расположенными в предполагаемой области локализации избыточной электронной плотности, приводит к чрезмерному сближению молекул воды в анионе и соответственно к повышению энергии нейтрального кластера, имеющего ту же конфигурацию [30–33, 53].

Мы провели серию расчетов анионных кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 3, \dots, 8$ различной конфигурации методом конфигурационного взаимодействия с учетом одно- и двухкратных возбуждений $2n$ валентных электронов на $5n$ вакантных орбиталей с использованием наугадных молекулярных орбиталей, построенных многоконfigurационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве, образованном распределением тех же $2n$ электронов по $2n$ орбиталам кластера. Вес хартри-фоковской конфигурации в разложении функции основного состояния всех рассматриваемых нами дублетных систем — не менее 97%, а среднее значение оператора квадрата спина в приближении неограниченного метода Хартри–Фока составляет 0.750. Энергии же вертикального отрыва электрона от этих анионов при учете энергии электронной корреляции, оцененные вариационными методами и по теории возмущений, различаются не более чем на 0.06 эВ. Что же касается метода функционала плотности, то он по своей идеологии очень хорошо подходит к описанию анионных кластеров воды, в которых избыточная электронная плотность относительно “равномерно” распределена в пределах небольшой области пространства, описываемой сферой или эллипсоидом.

Такой характер распределения избыточной электронной плотности делает менее актуальной и проблему выбора базиса. Если избыточная плотность локализована преимущественно в центральной части аниона, включающего большое число молекул воды, то периферийные молекулы стабилизируют структуру, создавая дополнительный электростатический потенциал и предоставляя свои атомные функции для формирования высшей занятой молекулярной орбитали. Поэтому описывать кластерные анионы можно с помощью стандартных базисов. Роль дополнительных диффузных функций, центрированных в области предполагаемой локализации избыточной плотности, как показывают наши расчеты, быстро снижается с увеличением числа молекул воды в кластере: при $n \geq 6$ их вклад в разложение высшей занятой молекулярной орбитали уже не превышает 30%, а вертикальная энергия отрыва электрона отличается от рассчитанной с чисто атомным базисом менее чем на 0.05 эВ. В рамках современного подхода к моделированию анионных систем такое отличие попадает в доверительный

интервал ошибки, которая присуща модельной концепции как таковой.

Все расчеты выполнены с использованием программных пакетов GAMESS [54] и PC GAMESS [55].

МОДЕЛЬ

Для определения энергии ионизации анионов и вертикальной энергии присоединения электрона к нейтральным кластерам воды достаточно определить возможные устойчивые конфигурации индивидуальных кластеров молекул, как нейтральных, так и отрицательно заряженных. При переходе же к локальным фрагментам даже наносистем задача усложняется. Удаление электрона из аниона встречного строения, моделирующего бьеррумов дефект в такой системе, делает составлявшие анион части “квазинезависимыми”. Оптимизация их взаимного расположения приводит к радикальной реорганизации структуры: большая часть молекул изменяет свою ориентацию, и дефект бьеррумова типа исчезает. Такая перестройка необратима. Если к результирующей структуре нейтрального кластера добавить электрон, он окажется локализованным вокруг ядер водорода одной из боковых молекул воды.

Однако локализация избыточного электрона и удаление его из системы должны происходить при сохранении общей сетки водородных связей образца, моделирующего фрагмент конденсированной фазы. Изменение взаимной ориентации молекул, образующих формально первую сольватную оболочку электрона, должно быть в существенной степени ограничено наличием более или менее жесткой (в зависимости от температуры) сетки водородных связей.

Структурные дефекты бьеррумова типа возникают либо при неравновесном росте кристаллов, либо в процессе непрерывной динамической реорганизации структуры воды благодаря тепловому движению молекул. Для того чтобы построить стационарную модель такого дефекта потребуется зафиксировать положение, по меньшей мере, двух молекул воды (ориентированных навстречу друг другу своими ядрами водорода). Взаимное расположение двух частиц определено шестью параметрами, например, вектором относительно положения их центров масс и тремя углами, задающими ориентацию главных осей инерции одной из частиц относительно осей второй. Все эти шесть переменных могут изменяться в довольно широких пределах, причем ни наиболее вероятное расстояние между молекулами, ни их относительная ориентация в дефекте неизвестны. Соответственно погрешность расчетов (особенно энергетических характеристик) при рассмотрении лишь ограниченного набора параметров может оказаться весьма большой.

С другой стороны, структуры анионов, получаемых при захвате таким дефектом электрона, отвечают (или близки к) точкам минимума соответствующих поверхностей потенциальной энергии. Поэтому рациональнее решать “обратную” задачу: сначала определяем возможные оптимальные структуры анионов, а затем выясняем, какова локальная перестройка дефекта после удаления электрона. Влияние последующих слоев молекул воды, объединенных с внешними молекулами бьеррумова дефекта в единую сетку водородных связей, учитываем, ограничивая подвижность этих внешних молекул. В простейшем варианте, считая водородно-связанную структуру жесткой (что отвечает состоянию аморфного льда), мы просто фиксируем положение всех внешних молекул дефекта, позволяя внутренним молекулам (центральным молекулам, собственно образующим дефект, и их ближайшим соседям) свободно (насколько разрешают внешние молекулы) изменять ориентацию в пространстве.

Результирующая конфигурация дает представление о структуре дефекта сетки водородных связей воды или льда. Добавляя к такой системе электрон, мы оцениваем, насколько легко в сетке водородных связей могут образовываться анионные фрагменты встречного строения, причем вовсе не на месте четко выраженных дефектов бьеррумова типа, а просто там, где есть нарушения непрерывной последовательности водородных связей, благодаря чему та или иная молекула имеет не тетраэдрическую координацию.

Если конфигурация такого вторичного аниона близка к первичной оптимальной, то локализация электрона дефектами сетки водородных связей воды должна быть легко обратима, а по разностям энергий нейтральных структур и анионных конфигураций обоих типов можно оценить энергию связывания избыточного электрона, т.е. по сути эффективное сродство дефектного фрагмента сетки водородных связей воды к электрону.

Соответственно выявленным ранее особенностям строения кластерных анионов воды, при построении начальных конфигураций анионов единственным неизменным условием было расположение двух, трех или четырех молекул так, чтобы одна или обе их связи ОН были направлены к центру образующейся объемной структуры. Две молекулы были просто ориентированы своими связями ОН навстречу друг другу; три молекулы располагались в вершинах правильного треугольника, а четыре молекулы — в вершинах тетраэдра, причем в двух последних случаях рассматривались всевозможные варианты взаимной ориентации молекул, когда центру структуры были направлены от m до $2m$ связей ОН (где m — число молекул).

Вокруг этой центральной части аниона произвольным образом располагали остальные молекулы, которые в зависимости от их числа k либо име-

ли возможность образовывать связи друг с другом, либо были координированы только центральными молекулами. Соответственно (в классической терминологии) m центральных молекул фактически образовывали эффективную первую сольватную сферу электрона, а внешние k молекул — вторую и последующие. Следует заметить, что в ряде случаев, начиная с $m + k = 6$, молекулы образовывали замкнутые или полуоткрытые полости, внутри которых и была локализована избыточная электронная плотность. При этом часть анионов имела полностью Н-связанную структуру, а в остальных можно было выделить два или три квазинезависимых фрагмента, участвующих в локализации избыточного электрона. Число центральных молекул могло превышать число фрагментов, если благодаря молекулам второй координационной сферы, например, две центральные молекулы оказывались частями одного фрагмента, включенными в его единую сетку водородных связей.

Поэтому конкретные конфигурации анионов обозначены следующим образом: $n.m(i)$, $n.m(i&j)$ или $n.m(i&j&k)$, где n — общее число молекул в кластере, m — число центральных молекул, непосредственно участвующих в локализации избыточного электрона, а i , j и k — числа молекул во фрагментах, внешние молекулы которых не образуют водородные связи между собой. При $p > 3$ ($p = i, j, k$) буквой указана конфигурация фрагмента: ц — цепочка, к — кольцо, рц — разветвленная цепочка (которая может включать и небольшие кольца) и кл — клетка. Если структур одного типа более одной, они нумеруются римскими цифрами: 8.2(4к&4ц)I — это изомер I октамера, образованного двумя тетрамолекулярными фрагментами, кольцом и цепочкой.

Конфигурации анионов, возникающие при добавлении электрона к нейтральным кластерам, сформировавшимся в результате частичной релаксации структур анионов, из которых был удален электрон, мы обозначаем так же, как исходный анион, добавляя в скобках (г), например, 6.3(2&4рц)(г). Если при различном числе молекул, чье положение в пространстве было зафиксировано, формируются различные анионные структуры, они дополнительно нумеруются, например, 16.3(8кл&8рц)(г1) и 16.3(8кл&8рц)(г2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурными “блоками” анионов могут быть практически любые фрагменты сетки водородных связей воды. Некоторые типичные блоки приведены на рис. 1. В простейшем случае это цепочки молекул линейного (рис. 1а) или разветвленного строения (рис. 1б, в), концевые молекулы которых либо независимы друг от друга (рис. 1б), либо замкнуты в небольшие кольца (рис. 1в). Такие цепочки могут присутствовать в поверх-

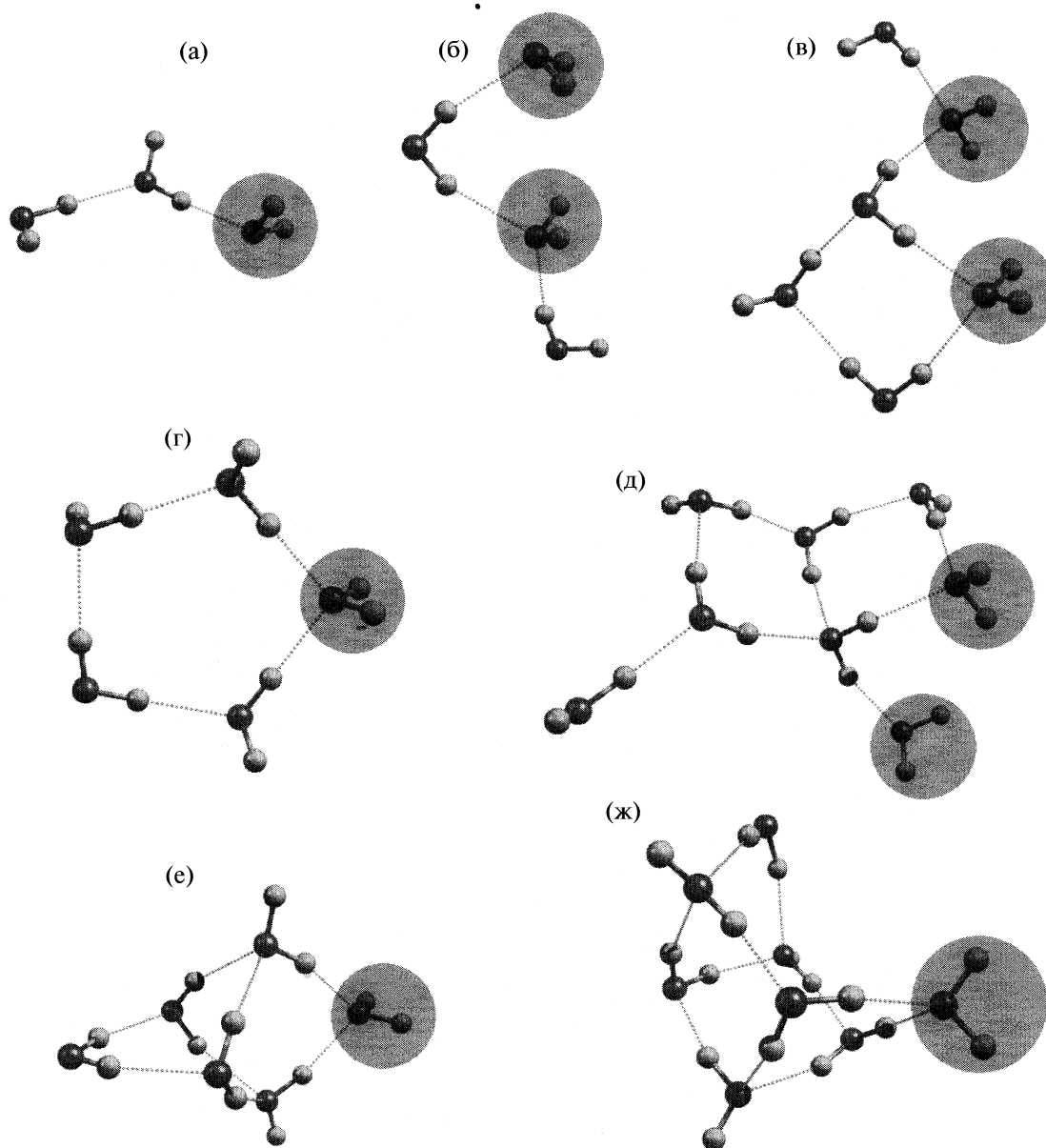


Рис. 1. Структурные блоки анионов встречного строения: линейные (а) и разветвленные (б, в) цепочки с независимыми (б) или замкнутыми в кольца (в) концевыми молекулами; кольца (г, д) и клетки (е, ж). Молекулы, которые могут быть вовлечены в локализацию избыточного электрона, затенены.

ностных слоях воды, локализующих избыточные электроны, и в кластерных анионах воды в молекулярных пучках. О преимущественно цепочечном строении небольших кластерных анионов воды в газовой фазе свидетельствуют экспериментально определенные частоты колебаний ОН-групп в этих анионах [12].

С увеличением размера преобладающими в анионах становятся структурные блоки, представляющие собой клетки (рис. 1е, ж) или кольца молекул (рис. 1г, д). Эти блоки больше похожи на фрагменты сетки водородных связей конденсированной фазы воды, чем на отдельные (даже де-

формированные) кластеры молекул. Во всех этих блоках обязательно присутствуют молекулы — двойные доноры протонов, что характерно для структур, где каждая молекула участвует в образовании, по меньшей мере, трех водородных связей.

Нами были рассмотрены следующие кластеры воды: 6.2(3&3), 6.3(2&4рц), 6.3(2&2&2), 6.4(6кл), 7.4(7кл), 8.2(4к&4к) (2 изомера), 8.2(4к&4ц), 8.2(4ц&4ц), 8.3(2&6рц), 8.6(8кл), (2 изомера), 10.3(2&8рц), 10.2(2&8кл), 10.2(3&7ц), 10.2(4к&6к), 10.2(5к&5к), 10.5(10кл), 12.4(3&9рц), 12.2(4ц&8ц), 12.3(4ц&8рц), 12.3(4к&8рц), 12.2(6кл&6кл), 12.2(6ц&6ц), 12.3(6ц&6ц), 12.2(6кл&6ц), 12.6(12кл),

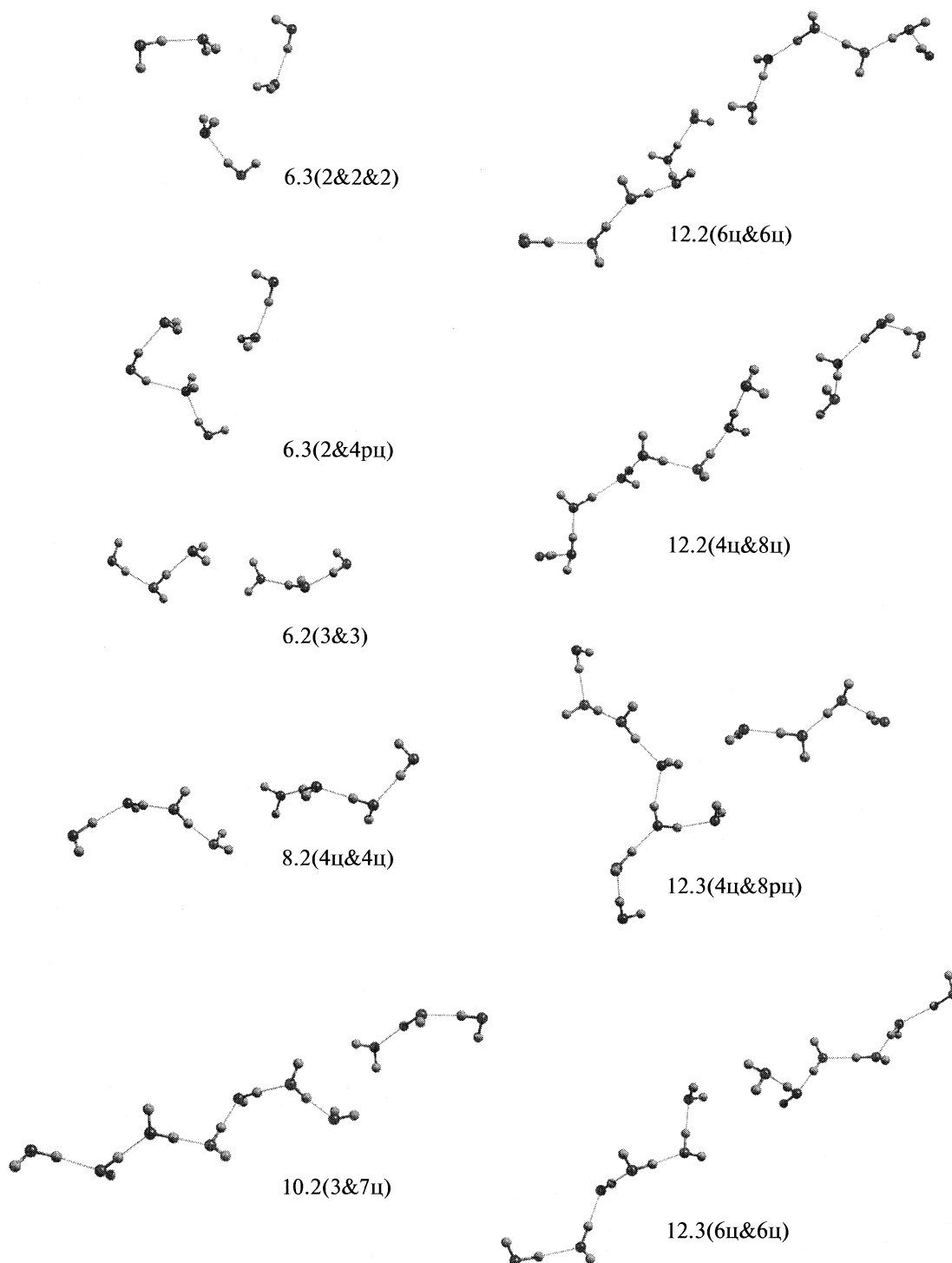


Рис. 2. Структуры анионов воды встречного строения, состоящие из простых и разветвленных цепочек молекул.

12.4(12кл), 16.2(8кл&8pc) и 16.3(8кл&8pc) (рис. 2–4). Модельные блоки при $i \geq 4$ были цепочками и кольцами, а начиная с $i = 7$ – разветвленными цепочками и клетками. Общее число рассчитанных анионов с внутренней локализацией избыточной электронной плотности – 30.

Кластеры, в структуру которых входят кольца или клетки молекул, имеют более низкую энергию, чем состоящие исключительно или преимущественно из цепочек, особенно неразветвленных (табл. 3, 4). Различия в энергиях коррелируют с числом водородных связей в кластерах: чем

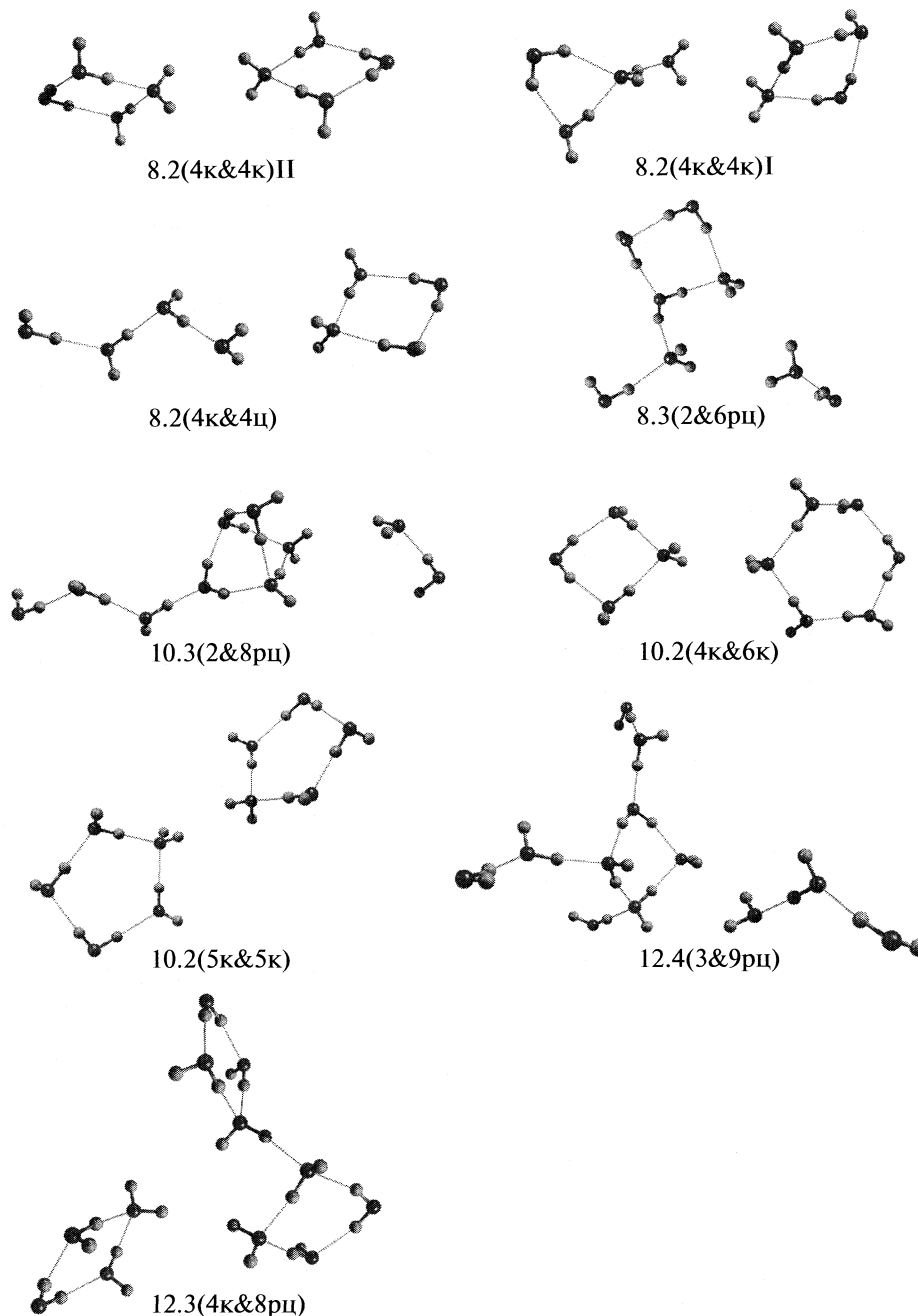


Рис. 3. Структуры анионов воды встречного строения, состоящие из молекулярных колец и разветвленных цепочек молекул, включающих кольца.

больше связей, тем ниже энергия структуры. Формально это можно интерпретировать как естественное формирование структур, типичных для более или менее дефектной сетки водородных связей образца конденсированной фазы, где все молекулы объединены сеткой связей. Кластеры 6.4(6кл), 7.4(7кл), 8.6(8кл), 10.5(10кл) и 12.4(12кл) представляют полуоткрытые полости, а 12.6(12кл) – замкнутую полость, к центру которой направлено шесть ОН-групп, вовлеченных в локализацию избыточ-

ной электронной плотности. Важно, что радикальных изменений в распределении плотности дополнительного электрона при переходе от цепочечных к объемным кластерам не происходит.

*Удаление электрона
из анионов встречного строения*

В газовой фазе такие анионы являются связанными исключительно благодаря наличию допол-

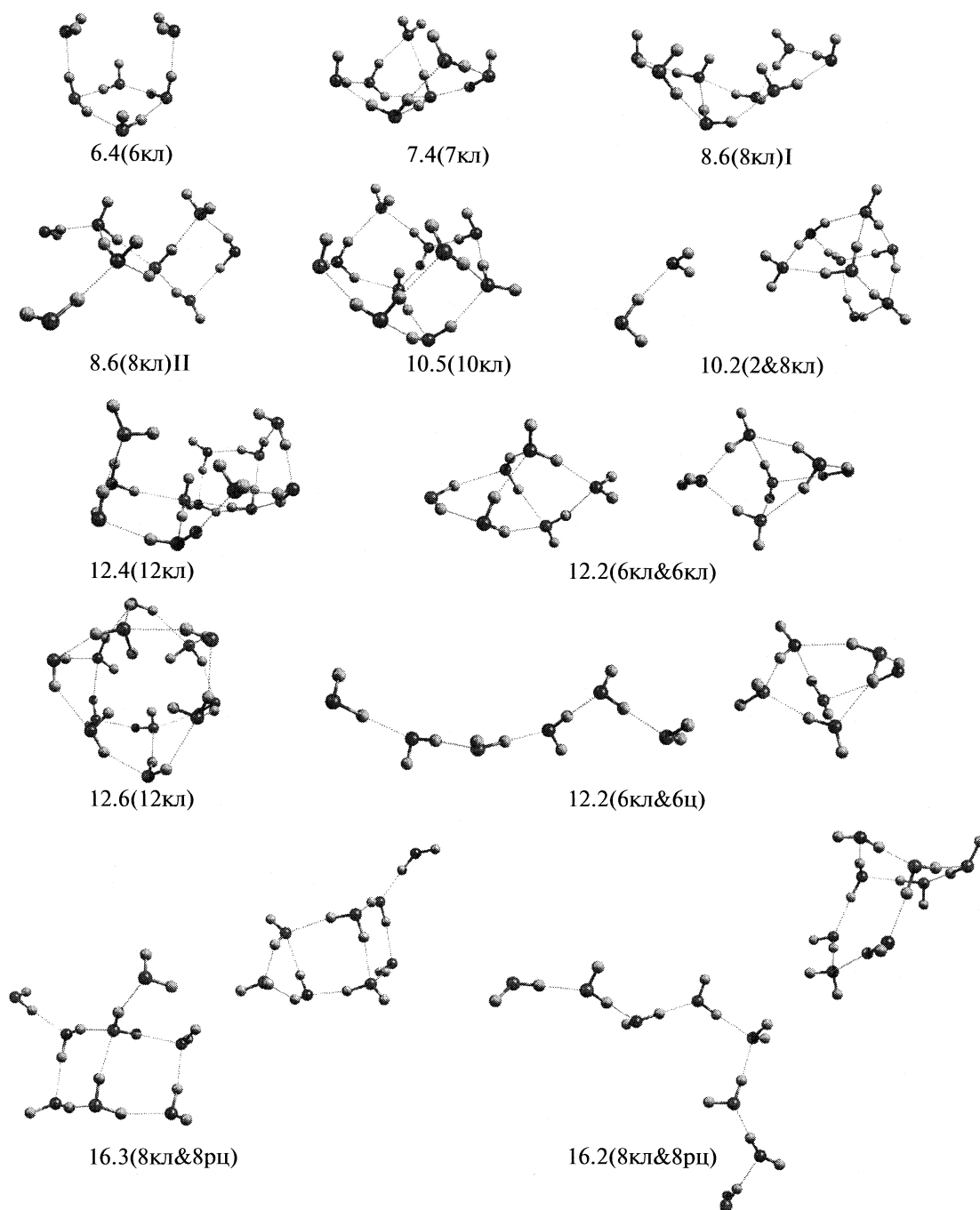


Рис. 4. Структуры анионов воды встречного строения, включающие молекулярные клетки или являющиеся полуоткрытыми или замкнутыми полостями.

нительного электрона, который как бы координирует вокруг себя фрагменты, имеющие значительный дипольный момент, а потому неустойчивые или метастабильные в индивидуальном состоянии. После удаления электрона на месте электронных связей $\dots(\text{H})\text{OH}-e-\text{HO}(\text{H})\dots$ возникают энергетически невыгодные конфигурации $\dots(\text{H})\text{OH}\dots\text{HO}(\text{H})\dots$, в которых на ядра молекул воды действуют силы, заставляющие их изменить взаимную ориентацию.

Если позволить всем молекулам кластера двигаться (без ограничений) в соответствии с действующими на них силами, то структура очень быстро начнет перестраиваться, причем ее потенциальная энергия будет быстро уменьшаться (по мере исчезновения заметного электростатического отталкивания центральных протонов друг от друга), а кинетическая энергия ядер соответственно возрастать. Приобретенная кинетическая энергия, скорее всего, будет достаточной для

Таблица 3. Энергии (E , эВ) кластерных анионов воды с поверхностной локализацией избыточного заряда, отсчитываемые от изомера с наибольшей энергией, энергии отрыва электрона от них (VDE, эВ) и адиабатическое сродство к электрону (A_a , эВ) нейтральных структур, на месте которых возникают эти анионы

Структура	$-E$	VDE	A_a	Структура	$-E$	VDE	A_a
6.2(3&3)(г)	0.192	0.380	0.224	6.3(2&4рц)(г)	0.187	0.506	0.291
6.3(2&2&2)(г)	0.000	0.420	0.087	6.4(6кл)	0.548	0.566	—
7.4(7кл)	—	0.518	—	8.2(4ц&4ц)(г)	0.064	0.755	0.504
8.2(4к&4ц)I(г)	0.062	0.751	0.370	8.2(4к&4к)I(г)	0.082	0.740	0.592
8.2(4к&4ц)II(г)	0.034	0.685	0.565	8.6(8кл)I	0.407	0.402	—
8.6(8кл)II	0.408	0.394	—	10.2(4ц&6ц)(г)	0.061	0.892	0.654
10.5(10кл)	0.837	0.826	—	12.2(4ц&8ц)(г)	0.141	1.118	0.657
12.3(4ц&8рц)(г)	0.076	1.174	0.886	12.2(6ц&6ц)(г)	0.170	1.091	0.640
12.3(6ц&6ц)(г)	0.160	1.017	0.682	12.2(6кл&6ц)(г)	0.353	1.131	0.901
16.3(6кл&8рц)(г2)	0.000	1.170	0.880	16.3(8кл&8рц)(г1)	0.094	0.772	0.817

Примечание. За ноль принята энергия E следующих структур: 6.3(2&2&2)(г), 8.3(2&6рц), 10.2(3&7ц), 12.3(4ц&8рц) и 16.3(8кл&8рц)(г2). В случае кластера $(H_2O)_7^-$ рассмотрена единственная структура. Адиабатическое сродство к электрону не приведено в тех случаях, когда при поиске конфигурации нейтрального кластера, отвечающей указанной структуре аниона, необходимо накладывать очень много ограничений на перемещение ядер, что исключает корректную оценку надежности результата.

Таблица 4. Энергии (E , эВ) кластерных анионов воды с внутренней локализацией избыточного заряда, отсчитываемые от изомера с наибольшей энергией, энергии отрыва электрона от них (VDE, эВ) и адиабатическое сродство к электрону (A_a , эВ) нейтральных структур, на месте которых возникают эти анионы

Структура	$-E$	VDE	A_a	Структура	$-E$	VDE	A_a
6.2(3&3)	0.226	0.790	0.259	6.3(2&4рц)	0.087	1.051	0.191
6.3(2&2&2)	0.007	1.056	0.094	8.2(4ц&4ц)	0.041	1.083	0.480
8.3(2&6рц)	0.000	1.200	0.621	8.2(4к&4к)I	0.093	1.093	0.401
8.2(4к&4ц)I	0.178	1.165	0.687	8.2(4к&4к)II	0.111	1.191	0.642
8.2(4к&4ц)II	0.150	1.237	0.344	10.3(2&8рц)	0.229	1.237	0.353
10.2(2&8кл)	0.555	0.700	0.262	10.2(3&7ц)	0.000	1.166	0.477
10.2(4ц&6ц)	0.020	1.232	0.612	10.2(4к&6к)	0.161	1.570	0.535
10.2(5к&5к)	0.190	1.542	0.302	12.4(3&9рц)	0.052	1.648	0.924
12.2(4ц&8ц)	0.090	1.314	0.605	12.3(4ц&8рц)	0.000	1.805	0.810
12.3(4к&8рц)	0.227	2.028	0.586	12.2(6кл&6кл)	0.652	1.829	1.664
12.2(6ц&6ц)	0.104	1.373	0.574	12.3(6ц&6ц)	0.082	1.292	0.604
12.2(6кл&6ц)	0.383	1.586	0.931	12.4(12кл)	0.951	1.408	—
12.6(12кл)	0.658	1.643	—	16.2(8кл&8рц)	0.004	1.860	0.927
16.3(6кл&8рц)	0.215	2.172	0.909				

Примечание. см. табл. 3.

того, чтобы и остальные молекулы кластера смогли изменить свою ориентацию в соответствии с электростатическим полем формирующегося нового центра структуры. Не исключен и отрыв отдельных молекул от кластера.

Однако такая реорганизация структуры не имеет ничего общего с тем, что может происходить в конденсированных образцах воды (а тем более льда), где общая система водородных связей, в которую включены практически все молекулы,

заметьно ограничивает свободу их перемещений, а ориентационная релаксация структуры весьма медленна (требует примерно на порядок больше времени).

Для того чтобы приближенно описать релаксацию структурного дефекта сетки водородных связей после удаления электрона, мы предположили, что ограничивающее влияние окружающих слоев молекул воды можно в первом приближении учесть, зафиксировав положение молекул в тре-

твей и последующих координационных сферах гидратированного электрона. В действительности положение молекул никогда не бывает жестко фиксированным, но небольшие их качания или крутильные колебания не нарушают общую систему связей, поэтому для получения полуколичественных оценок ими можно пренебречь. В таком приближении свободно изменять свою ориентацию в пространстве могли (в зависимости от особенностей строения анионного кластера) от четырех до шести молекул воды, расположенных в центральной части структуры.

Затем положения этих молекул были зафиксированы, а внешних молекул освобождены, так чтобы они смогли “подстроиться” под изменившуюся конфигурацию центра структуры. На последнем этапе вновь были зафиксированы положения внешних молекул и оптимизировано расположение центральных. Такая итерационная процедура позволила учесть ограниченную подвижность не только внутренних, но и внешних молекул структурного дефекта.

Поскольку нас прежде всего интересовали характер и результат структурной реорганизации дефекта после того, как локализованный в нем электрон был удален из системы, мы ограничились стационарными расчетами: по описанной выше схеме были оптимизированы структуры нейтральных кластеров, исходные конфигурации которых отвечали устойчивым анионам с внутренней локализацией избыточной электронной плотности.

Оказалось, что возможны два основных пути реорганизации структурного дефекта после удаления электрона. Если в первую гидратную сферу электрона формально было вовлечено только две молекулы воды, то обычно они поворачивались так, что у одной оба ее протона оказывались свободными. При этом она становилась акцептором протонов в двух водородных связях: сохраняя связь с ближайшей молекулой в “родном” фрагменте, она образовывала еще одну связь с той молекулой второго фрагмента, которая ранее была обращена к ней своими ядрами водорода. Таковы кластеры 6.3(2&4рц) и 16.2(8кл&8рц) (рис. 2, 4, 5).

Заметим, что наличие даже одной молекулы, у которой оба протона не вовлечены в водородные связи, – это дефект сетки водородных связей, который с точки зрения рассматриваемого нами процесса может появиться лишь в поверхностном слое воды, когда у этих протонов не окажется соседей со стороны газовой фазы. Если же такие соседи есть, как в структурах, где в первую гидратную сферу электрона было вовлечено не менее трех молекул воды, то результат структурной реорганизации дефекта оказывается принципиально иным. В центральной части структуры возникает небольшое кольцо (обычно из трех) молекул воды, которое либо встраивается в существую-

щую молекулярную цепочку, либо, как в кластере 8.2(4к&4к) (рис. 3), “присоединяется” к имеющемуся рядом кольцу (рис. 5). И в том, и в другом случае в структуре не остается молекул, у которых оба протона были бы свободны. И именно этот вариант структурной релаксации должен, по-видимому, реализовываться в объеме жидкой фазы воды.

Добавление электрона к релаксировавшим нейтральным кластерам

Связывание дополнительного электрона вновь требует наличия нескольких свободных протонов в относительно небольшой области пространства. В нейтральных кластерах это возможно в двух случаях: (1) если есть одна молекула, у которой оба протона не вовлечены в водородные связи и (2) если есть несколько близко расположенных молекул, у которых ориентация свободных ОН-групп может согласованно измениться.

Судя по структурам, возникающим после удаления электрона из анионов встречного строения, простейший вариант “ловушки” для нового электрона – это наличие молекулы с двумя свободными ОН-группами. Как показывают стационарные расчеты, в соответствующих структурах (например, 6.3(2&4рц)) именно вокруг этих ядер водорода и локализуется избыточная электронная плотность, а сопровождается этот процесс лишь незначительной релаксацией ближайших водородных связей (слегка изменяется их конфигурация).

Возникает анион с так называемой поверхностной локализацией электрона (рис. 6). Примечательно, что такой же анион формируется и из нейтрального кластера 8.2(4к&4к) (рис. 6), в котором не было ни одной молекулы с двумя свободными ОН-группами. Однако было центральное тримолекулярное кольцо, которое при добавлении электрона раскрылось так, что одна из молекул оказалась исключительно акцептором протонов в водородных связях с соседями. Подобные кластерные анионы с поверхностной локализацией избыточного заряда можно рассматривать как фрагменты поверхностных слоев воды, облученных пучком электронов или контактирующих с электронодонорными (например, катодными) поверхностями.

В объеме же воды область локализации избыточного электрона (в основном связанном состоянии, а не в возбужденном состоянии вблизи зоны проводимости), неизбежно ограничена. И иллюстрацией того, как она может сформироваться, служит кластер 16.2(8кл&8рц). При первоначальном удалении электрона из этого аниона возникла структура, в которой одна из молекул оказалась исключительно акцептором протонов водородных связей (см. рис. 5). Однако при повторном введении дополнительного электрона в систему

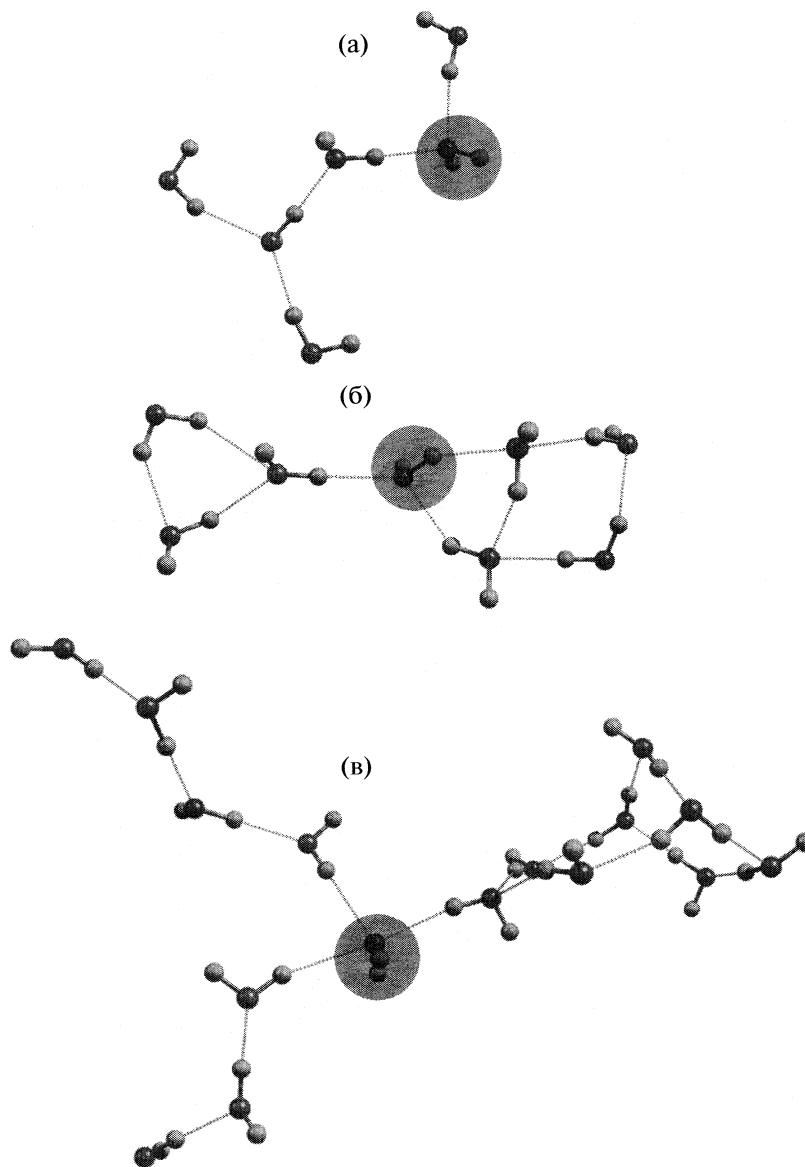


Рис. 5. Типичные конфигурации нейтральных кластеров, возникающие на месте анионов после удаления из них электрона (при наложении ограничений на перемещения внешних молекул структуры): а – 6.3(2&4рц), б – 8.2(4к&4к), в – 16.2(8кл&8рц). Затенена молекула, наиболее заметно изменившая свою ориентацию в пространстве в результате нейтрализации аниона.

сформировался анион, не поверхностный, как можно было бы ожидать по аналогии с обсуждавшимися выше структурами, а встречного строения, почти точно совпадающий с исходным, где избыточная электронная плотность локализована в ограниченной центральной части структуры (ср. рис. 4 и 6). Этот результат (отмеченный нами в случае нескольких исследованных анионов) показывает, что при наличии трехмерной сетки молекул воды процесс релаксации дефекта структуры после введения дополнительного электрона или его удаления из системы может быть и обратимым.

При этом наличие дефектов бьеррумова типа не есть неперемное условие “легкости” локализации дополнительных электронов водой. И на поверхности, и в объеме жидкой фазы “ловушки” избыточных электронов (где молекулы ориентированы навстречу друг другу своими ядрами водорода) могут без заметного возмущения окружающих водородных связей возникать на месте небольших колец, соседствующих с разветвленными цепочками молекул, что является лишь небольшим нарушением непрерывности сетки водородных связей.

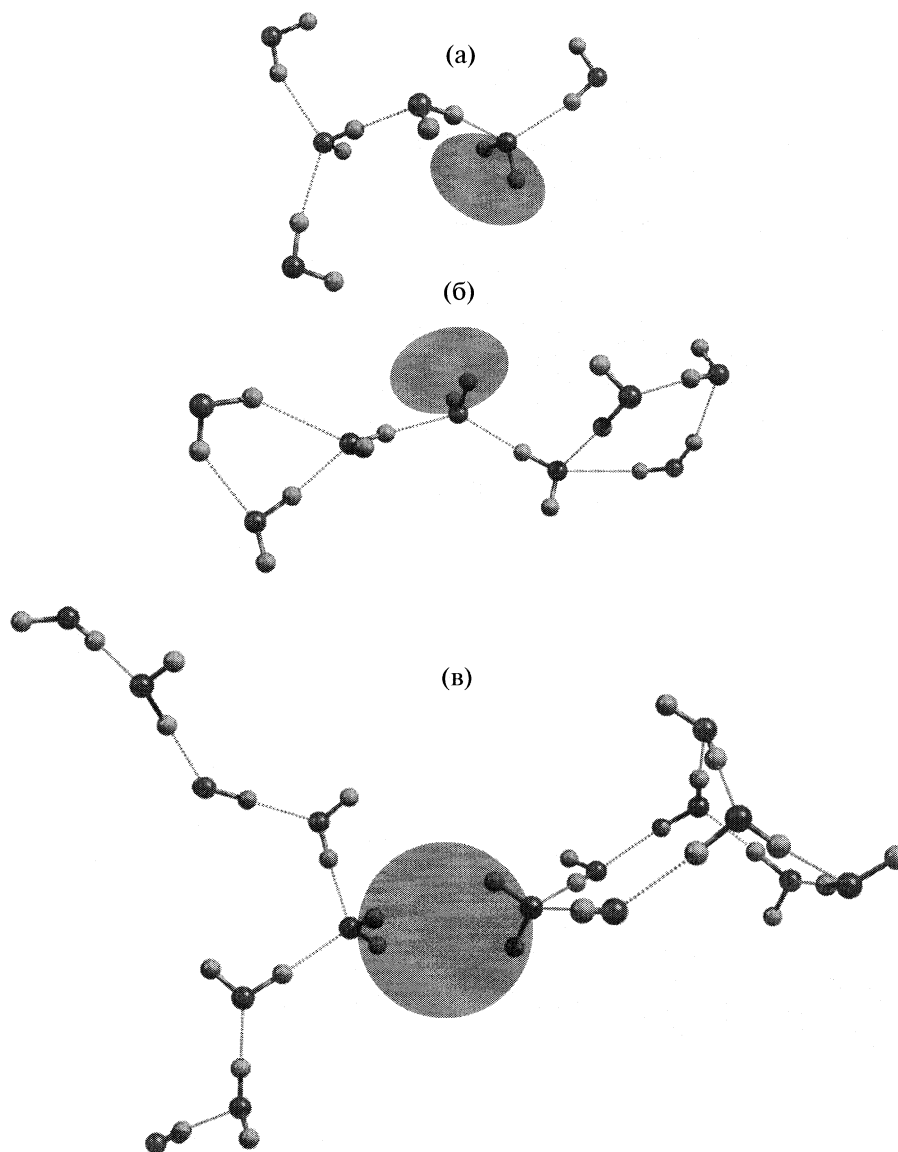


Рис. 6. Типичные “вторичные” структуры анионов, формирующиеся при добавлении электрона к нейтральным кластерам (см. рис. 5а–в), возникшим на месте анионов встречного строения (см. рис. 2–4). Область максимальной электронной плотности высшей занятой молекулярной орбитали затенена.

*Энергия фотоионизационного удаления
избыточного электрона из воды*

Фотоионизация системы происходит настолько быстро, что ядерная подсистема не успевает перестроиться. Значит, требуемую для этого энергию можно оценить как разность энергий исходной анионной и результирующей нейтральной систем, имеющих одну и ту же конфигурацию, характерную для аниона. Это – вертикальная энергия отрыва электрона, не соответствующая реальным физико-химическим процессам, механизмы и условия которых определяет не вертикальная, а адиабатическая энергия гидратации электрона.

Однако, по-видимому, только указанная характеристика сольватированного электрона может быть непосредственно измерена.

Надежные измерения были выполнены для кластерных анионов воды, сформированных в условиях молекулярных пучков [9–11, 13, 15, 25], которые включали от трех до 70 молекул, что позволяет судить о доминирующей тенденции в изменении энергии связывания дополнительного электрона. В совокупности же с расчетными оценками результаты таких измерений могут дать представление о преимущественных структурных

типах анионов, образующихся в молекулярных пучках.

Очевидно, энергия отрыва электрона зависит от конфигурации аниона, а точнее от характера локализации в нем избыточной электронной плотности. По нашим оценкам, и при поверхностной, и при внутренней локализации область пространства, в пределах которой электронная плотность максимальна, может быть описана незначительно деформированным эллипсоидом. При наличии четырех молекул воды в первой гидратной оболочке эллипсоид практически превращается в сферу.

В разложения высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) анионов по базису сферических функций Y_{lm} с $l \leq 10$ (на сферах с центром, совмещенным с "центром" ВЗМО, и радиусом от 1 до 2 Å) с наибольшим весом входит функция Y_{00} . С меньшими весами в нем содержатся также функции Y_{11} , Y_{20} и Y_{22} . Последние фактически передают отклонения формы полости от сферической. На достаточно большом расстоянии от центра распределения избыточного заряда этими отклонениями можно пренебречь, что эквивалентно утверждению: на больших расстояниях энергию взаимодействия аппроксимирует зависимость вида $VDE = f(1/R)$. В случае локализации электрона в центральной части молекулярного кластера $(H_2O)_n$ величина R — половина линейного размера кластера, которая пропорциональна $n^{1/3}$. Поэтому функциональная зависимость энергии отрыва электрона должна иметь вид $VDE = f(n^{-1/3})$.

Рассчитанные энергии отрыва электрона от 20 кластерных анионов воды, где электрон локализован поверхностью (т.е. в основном от тех анионных структур, которые были получены при повторном "заряжении" нейтрализованных анионов), представлены в табл. 3. Их аппроксимирует следующая прямая:

$$VDE, \text{ эВ} = 3.01 - 4.67n^{-1/3}. \quad (1)$$

Энергии отрыва электрона от 27 анионов воды с внутренней локализацией избыточного заряда, образованных всевозможными цепочечными и кольцевыми фрагментами, выше (табл. 4), а аналогичная аппроксимация этих энергий выглядит так:

$$VDE, \text{ эВ} = 4.38 - 6.42n^{-1/3}. \quad (2)$$

Следовательно, с учетом погрешностей можно ожидать, что энергия отрыва электрона, гидратированного в поверхностном слое воды, равна 3.0 ± 0.2 эВ, а энергия удаления электрона из объема жидкости составляет $\sim 4.4 \pm 0.2$ эВ.

Интересно, что при описании больших систем (объединяющих до 128 молекул воды) в квазиклассическом приближении авторы [56, 57] получили близкую к уравнению (2) функциональную зависимость величин VDE от числа молекул:

$$VDE, \text{ эВ} = 4.9 - 6.8n^{-1/3}. \quad (3)$$

Предельная величина, предсказываемая этой простой моделью, не учитывающей электронное строение кластера, на 0.5 эВ выше нашей оценки.

При этом в рамках континуальной модели с предполагаемой сферичностью области локализации избыточного электрона энергия отрыва этого электрона имеет вид [56]:

$$VDE = VDE_{\infty} - \frac{e^2}{2R} \left(1 + \frac{1}{D_{\text{оп}}} - \frac{2}{D_s} \right), \quad (4)$$

где e — заряд электрона; D_s и $D_{\text{оп}}$ — соответственно статическая и оптическая диэлектрическая проницаемость воды; R — средний радиус кластера, который приближенно равен $rn^{1/3}$, где r — эффективный радиус молекулы воды. При поверхностной локализации избыточный заряд (даже если он сам по-прежнему имеет почти сферическое распределение) взаимодействует не со сферой, а с полусферой диэлектрика. В первом приближении это можно учесть, рассматривая R в (4) как радиус полусферы, образованной n молекулами воды. Соответственно коэффициент при $n^{-1/3}$ должен уменьшиться в $\sqrt[3]{2}$ раз. Отношение же углов наклона построенных нами зависимостей (1) и (2) близко к тому, что можно было ожидать в модели взаимодействия заряда с диэлектриком, занимающим всю сферу и чуть менее ее половины ($\sim 2/5$) соответственно.

Итак, характер локализации заряда не зависит от размера системы, начиная с того момента, когда имеющихся молекул воды достаточно для формирования его первой и частично второй гидратных оболочек. В этих условиях могут возникать структуры и с поверхностной, и с внутренней локализацией заряда. А тип систем, которые следует рассматривать, зависит от решаемой задачи. Если нас интересуют поверхностные слои воды или тонкие ее пленки необходимо учитывать наличие анионных фрагментов с поверхностной локализацией электрона. В случае процессов в объеме жидкой фазы рассматривать следует только анионы встречного строения с внутренней локализацией заряда. В пучках же возможно формирование структур и того, и другого типа. Если при построении аппроксимационной зависимости энергий отрыва электрона учесть все 47 конфигураций анионов (и с поверхностной, и с объемной локализацией дополнительного электрона), то результат будет следующим:

$$VDE, \text{ эВ} = 3.92 - 5.90n^{-1/3}. \quad (5)$$

Как и следовало ожидать, и свободный член, и угол наклона прямой промежуточные между получаемыми по зависимостям (1) и (2). Примечательно, что энергии отрыва электрона от кластерных анионов воды (с $n = 11-69$), полученных в услови-

ях молекулярных пучков, удовлетворяли зависимости с очень похожими параметрами [13, 58]:

$$VDE, \text{ эВ} = 3.30 - 5.73n^{-1/3}. \quad (6)$$

Ясно, что, исключив из рассмотрения часть структур анионов, мы изменим оба параметра прямой (5), которая является средней линией широкого коридора значений со следующими верхней и нижней границами:

$$VDE, \text{ эВ} = 4.66 - 6.66n^{-1/3} \quad (7)$$

и

$$VDE, \text{ эВ} = 3.27 - 5.23n^{-1/3}. \quad (8)$$

Поэтому экспериментальные оценки, основанные на данных для одной—двух структур каждого молекулярного размера, едва ли достаточно репрезентативны.

Энергия гидратации электрона

Выяснив, что характер локализации избыточного электрона фрагментами сетки водородных связей воды при увеличении размера системы принципиально не изменяется, мы можем оценить и наиболее важную с практической точки зрения величину — энергию гидратации электрона. До настоящего времени все подобные оценки основывались лишь на различных термодинамических циклах, где часть величин неизбежно полагали равной нулю, вводя гипотетические стандартные состояния. В результате найденные величины близки к энергии $s \rightarrow p$ -перехода гидратированного электрона (1.3–1.7 эВ [59–62]) и едва ли могут считаться корректными.

Прообразом энергии гидратации электрона является адиабатическое сродство к электрону (A_a) отдельных кластеров воды, т.е. разность энергий устойчивого аниона и нейтрального кластера, структура которого релаксирует после удаления электрона из системы. Учтем сначала только анионы с внутренней локализацией избыточной электронной плотности, которые в пределе дают переход к объемно сольватированному электрону. Рассчитанные разности энергий 22 таких анионов и отвечающих им частично релаксировавших нейтральных кластеров воды (табл. 4) можно по-прежнему аппроксимировать функциональной зависимостью от $n^{-1/3}$. В самом деле, электростатическая составляющая энергии та же, что и при вертикальном отрыве электрона, а вклад, обусловленный переориентацией части центральных молекул кластеров, близок для структур разных размеров. Результирующая прямая имеет следующий вид:

$$A_a, \text{ эВ} = 2.60 - 4.27n^{-1/3}. \quad (9)$$

Интересно, что при поверхностной локализации электрона соответствующее адиабатическое сродство кластеров воды (табл. 3) почти точно (в

пределах погрешности расчета) совпадает со сродством, оцененным по отношению к объемно сольватированному электрону:

$$A_a, \text{ эВ} = 2.61 - 4.30n^{-1/3}. \quad (10)$$

Этот весьма примечательный результат никоим образом не противоречит тому, что энергии вертикального отрыва электрона от поверхностных анионов значительно меньше. Дело в том, что при вертикальном процессе формируется нейтральный кластер с неоптимальным расположением молекул воды, и встречное расположение молекул, типичное для объемно сольватированного заряда, энергетически существенно более невыгодно, чем наличие в связанной структуре одной молекулы, являющейся исключительно акцептором протонов. Энергии же большей части анионов одного молекулярного размера с внутренней и поверхностной локализацией заряда различаются на 0.01–0.2 эВ (см. табл. 3, 4). Заметим, что континуальная модель диэлектрика [63] предсказывает близкие энергии сольватации избыточного электрона поверхностью и объемом сильно полярного растворителя.

Итак, при любом варианте локализации дополнительного электрона — в объеме ли жидкости, в тонкой ли пленке или на поверхности, энергия сольватации одна и та же ($\sim 2.6 \pm 0.2$ эВ). Это, пожалуй, наиболее важный из полученных нами результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная выше оценка энергии гидратации электрона в 1.5 раза превышает обычно фигурирующую величину ~ 1.7 эВ. На наш взгляд, это закономерно. Величина 1.7 эВ вообще весьма сомнительна, поскольку имеет порядок энергии возбуждения гидратированного электрона из его основного s в p -состояние. Но в p -состоянии электрон еще достаточно локализован, и для перевода его в квазисвободное состояние необходима энергия ~ 1 [64] или 1.5 эВ [65]. Квазисвободное состояние, отвечающее зоне проводимости воды, получали не только двухквантовым возбуждением электрона с энергией ~ 1.55 эВ, но и одноквантовым возбуждением фотонами вдвое большей энергии ~ 3.1 эВ [65], а также облучая образец светом с энергией ~ 4.0 эВ в предположении, что результирующее состояние лежит на ~ 0.7 эВ выше дна зоны проводимости [66]. Таким образом, по разным оценкам энергетическая щель (при конфигурациях, типичных для гидратированного электрона) между локализованным состоянием электрона и его квазисвободным состоянием вблизи дна зоны проводимости составляет 2.7–3.3 эВ.

Что же касается энергетического положения самого этого дна, то о нем можно судить по экспериментам, в которых определяли либо работу вы-

хода электрона из металла в концентрированный раствор электролита [67], либо оптический потенциал ионизации растворенного в воде вещества (индола) [68, 69]. В обоих случаях авторы обоснованно предполагали, что электрон оказывается в зоне проводимости. Эксперименты обого типа дали очень близкие оценки: дно этой зоны находится ниже уровня вакуума на 1.2–1.3 эВ при точности измерений ± 0.1 эВ.

Суммируя энергии всех переходов ($s \rightarrow p$, $p \rightarrow$ зона проводимости и зона проводимости \rightarrow вакуум), получаем 3.8–4.7 эВ. Эта энергия отвечает вертикальному (фотоионизационному) удалению гидратированного электрона из объема воды и очень неплохо согласуется с полученной нами оценкой 4.4 ± 0.2 эВ.

Рассмотрим теперь адиабатический процесс, при котором молекулы воды частично (насколько позволяет окружение) релаксируют после удаления дополнительного электрона. Различие между энергиями вертикального и адиабатического процессов должно быть близко к изменению энергии локального фрагмента сетки водородных связей, в котором на месте небольшого нарушения непрерывной сетки возникает дефект бьеррумова типа. Именно такой обратимый переход мы наблюдали при нейтрализации аниона 16.2 (8кл&8pц) и последующем добавлении электрона к полученной нейтральной структуре (см. рис. 4–6). Разность энергий этих двух конфигураций нейтральной системы равна 0.4 эВ. Если встречные фрагменты анионов имеют структуру клеток и сильно разветвленных цепочек, то процесс структурной реорганизации менее локален, и соответствующая разность возрастает до 1 эВ. Вычитая эту величину из вертикальной энергии 4.4 эВ, получаем 3.4 эВ, что превышает даже оценку 2.6 эВ, не говоря уже о фигурирующей обычно величине 1.7 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-01042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Haberland H., Langosch H., Schindler H.-G., Worsnop D.R. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 17. P. 3903.
- Haberland H., Ludewigt C., Schindler H.-G., Worsnop D.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3742.
- Knapp M., Echt O., Kreisle D., Recknagel E. // Ibid. 1986. V. 85. № 1. P. 636.
- Desfrancois C., Khelifa N., Lisfi A. et al. // Ibid. 1991. V. 95. № 10. P. 7760.
- Desfrancois C., Abdoul-Carime H., Khelifa N. et al. // Ibid. 1995. V. 102. № 12. P. 4952.
- Lee G.H., Arnold S.T., Eaton J.G., Bowen K.H. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 321. P. 333.
- Campagnola P.J., Cyr D.M., Johnson M.A. // Ibid. 1991. V. 181. № 2–3. P. 206.
- Maeyama T., Tsumura T., Fujii A., Mikami N. // Ibid. 1997. V. 264. P. 292.
- Bailey C.G., Johnson M.A. // Ibid. 1997. V. 265. P. 185.
- Kim J., Becker I., Cheshnovsky O., Johnson M.A. // Ibid. 1998. V. 297. P. 90.
- Shin J.-W., Hammer N.I., Headrick J.M., Johnson M.A. // Ibid. 2004. V. 399. P. 349.
- Ayotte P., Weddle G.H., Bailey C.G. et al. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6268.
- Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al. // Ibid. 1990. V. 92. № 6. P. 3980.
- Campagnola J., Posey L.A., Johnson M.A. // Ibid. 1990. V. 92. № 5. P. 3243.
- Verlet J.R.R., Bragg A.E., Kammrath A. et al. // Sci. 2005. V. 307. P. 93.
- Weber J.M., Kim J., Woronowicz E.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 339. P. 337.
- Ayotte P., Bailey C.G., Kim J., Johnson M.A. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 2. P. 444.
- Bartels D.M. // Ibid. 2001. V. 115. № 9. P. 4404.
- Posey L.A., Johnson M.A. // Ibid. 1998. V. 89. № 8. P. 4807.
- Posey L.A., Campagnola P.J., Johnson M.A. et al. // Ibid. 1989. V. 91. № 10. P. 6536.
- Campagnola P.J., Lavrich D.J., DeLuca M.J., Johnson M.A. // Ibid. 1991. V. 94. № 7. P. 5240.
- Bailey C.G., Kim J., Johnson M.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 42. P. 16782.
- Armbruster M., Haberland H., Schindler H.-G. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. № 5. P. 323.
- Desfrancois C., Abdoul-Carime H., Khelifa N., Schermann J.P. // Ibid. Lett. 1994. V. 73. № 18. P. 2436.
- Ayotte P., Johnson M.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 2. P. 811.
- Newton M.D. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 26. P. 2795.
- Noel J.O., Morokuma K. // Ibid. 1977. V. 81. № 24. P. 2295.
- Rao B.K., Kestner N.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 4. P. 1587.
- Kestner N.R., Jortner J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 17. P. 3818.
- Smith D.M.A., Smets J., Elkadi Y., Adamovicz L. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 4. P. 1238.
- Smith D.M.A., Smets J., Adamovicz L. // Ibid. 1999. V. 110. № 8. P. 3804.
- Kim J., Suh S.B., Kim K.S. // Ibid. 1999. V. 111. № 22. P. 10077.
- Chen H.-Y., Sheu W.-S. // Ibid. 2001. V. 115. № 23. P. 10678.
- Alfonso D.R., Jordan K.D. // Ibid. 2002. V. 116. № 9. P. 3612.
- Lee H.M., Kim K.S. // Ibid. 2002. V. 117. № 2. P. 706.
- Khan A. // Ibid. 2003. V. 118. № 4. P. 1684.
- Lee H.M., Suh S.B., Kim K.S. // Ibid. 2003. V. 118. № 22. P. 9981.

38. *Lee H.M., Lee S., Kim K.S.* // *Ibid.* 2003. V. 119. № 1. P. 187.
39. *Khan A.* // *Ibid.* 2004. V. 121. № 1. P. 280.
40. *Lee H.M., Suh S.B., Tarakeshwar P., Kim K.S.* // *Ibid.* 2005. V. 122. 044309.
41. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 4537.
42. *Sobolewski A.L., Domcke W.* // *Ibid.* 2003. V. 5. P. 1130.
43. *Kim K.S., Park I., Lee S. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. № 6. P. 956.
44. *Lee S., Kim J., Lee S.J., Kim K.S.* // *Ibid.* 1997. V. 79. № 11. P. 2038.
45. *Baletto F., Cavazzoni C., Scandolo S.* // *Ibid.* 2005. V. 95. 176801.
46. *Turi L., Sheu W.-S., Rossky P.J.* // *Sci.* 2005. V. 309. P. 914.
47. *Kim K.S., Lee S., Kim J., Lee J.Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 39. P. 9329.
48. *Kim J., Park J.M., Oh K.S., Lee J.Y., Lee S., Kim K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 24. P. 10207.
49. *Hao X.-Y., Li Z.-R., Wu D., Li Z.-S., Sun C.-C.* // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 370. P. 665.
50. *Novakovskaya Yu.V., Stepanov N.F.* // *Ibid.* 2001. V. 344. P. 619.
51. *Novakovskaya Yu.V., Stepanov N.F.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2002. V. 88. P. 496.
52. *Novakovskaya Yu.V., Stepanov N.F.* // *Struct. Chem.* 2004. V. 15. № 1. P. 65.
53. *Tsurusawa T., Iwata S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 553.
54. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
55. *Granovsky A.A.* PC GAMESS v. 7.0. <http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.htm>
56. *Barnett R.N., Landman U., Cleveland C.L.* // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 145. № 5. P. 382.
57. *Barnett R.N., Landman U., Cleveland C.L., Jortner J.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. № 7. P. 4429.
58. *Coe J.V.* // *Intern. Rev. Phys. Chem.* 2001. V. 20. № 1. P. 33.
59. *Ballard R.E.* // *Chem. Phys. Lett.* 1972. V. 16. № 2. P. 300.
60. *Zhan C.-G., Dixon D.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 18. P. 4403.
61. *Lepoutre G., Jortner J.* // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. № 5. P. 683.
62. *Jortner J., Noyes R.M.* // *Ibid.* 1966. V. 70. № 3. P. 770.
63. *Makov G., Nitzan A.* // *Ibid.* 1994. V. 98. № 13. P. 3459.
64. *Assel M., Laenen R., Laubereau A.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. № 13. P. 2256.
65. *Son D.H., Kambhampati P., Kee T.W., Barbara P.E.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 342. P. 571.
66. *Assel M., Laenen R., Laubereau A.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 15. P. 6869.
67. *Pleskov Yu.V., Rotenberg Z.A.* // *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 1969. V. 20. P. 1.
68. *Grand D., Bernas A., Amouyal E.* // *Chem. Phys.* 1979. V. 44. P. 73.
69. *Bernas A., Grand D., Amouyal E.* // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 10. P. 1259.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.032

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ МЕДИ

© 2010 г. Э. П. Суровой, Н. В. Борисова

Кемеровский государственный университет

E-mail: epsur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 24.11.2008 г.

Установлено, что при термообработке пленок меди толщиной 3–168 нм в интервале температур 373–600 К в течение 1–120 минут в атмосферных условиях формируется оксид меди (I). Показано, что в зависимости от первоначальной толщины пленок меди и температуры термообработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках линейного, обратного логарифмического, параболического и логарифмического законов. В результате измерений контактной разности потенциалов и фото-ЭДС предложена модель, включающая стадии адсорбции кислорода, перераспределения носителей заряда в контактном поле Cu_2O –Cu (отрицательного знака со стороны Cu_2O) и формирования оксида меди (I).

Медь, благодаря комплексу положительных свойств (высокие электропроводность, теплопроводность, пластичность и др.), нашла широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности, быту [1–23]. Медь – очень важный микроэлемент, который способствует анаболическим процессам в организме, участвует в функционировании некоторых ферментов, синтезе пигментов кожи, волос, глаз, гемоглобина, влияет на функции желез внутренней секреции, содействует синтезу белков, жиров и витаминов. Упругость диссоциации оксида меди (I) при $T = 500$ К достаточно низка ($\sim 0.6 \times 10^{-30}$ кПа) и поэтому при контакте с окружающей средой медь подвергается атмосферной коррозии [1–4, 10–14, 18, 24–29]. Изучение природы и закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в наноразмерных слоях меди и на ее поверхности, представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой [3–14, 18], так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов для полупроводниковой электроники, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды [3, 4, 16].

В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях меди в зависимости от толщины материала, температуры и времени теплового воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме (2×10^{-3} Па)

путем нанесения тонких (2–180 нм) пленок меди на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост “ВУП-5М” [18–20]. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [18–20]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300–1100 нм. Толщину медных пленок определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр “Shimadzu UV-1700”), микроскопическим (интерференционный микроскоп “МИИ-4”) и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами.

Гравиметрический метод кварцевого микровзвешивания основан на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной $h = 0.1$ мм) после нанесения на нее пленки меди. Разрешающая способность при термостабилизации резонаторов на уровне ± 0.1 К составляет $\Delta m = 1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-9}$ г/см². Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (373–600 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1–140 мин в сушильном шкафу “Memmert BE 300”. Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Измерения фото-ЭДС ($U_{\text{ф}}$) проводили в вакууме (1×10^{-5} Па) на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [6]. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиацион-

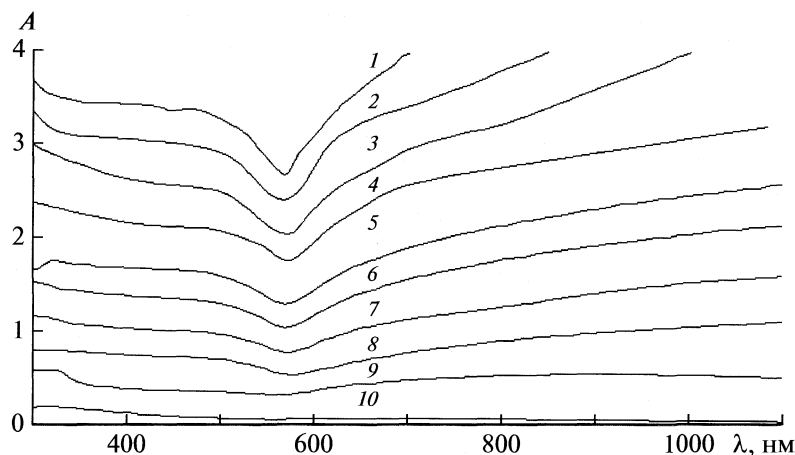


Рис. 1. Спектры поглощения пленок меди разной толщины (нм): 168 (1), 160 (2), 151 (3), 122 (4), 97 (5), 82 (6), 60 (7), 42 (8), 20 (9), 3 (10).

ного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами меди, оксида меди (I) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов в интервале температур (290–400 К) и давлений ($p = 1.3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований оптических свойств пленок меди (нанесенных на стеклянные подложки) до, в процессе и после термической обработки в атмосферных условиях при 298 К

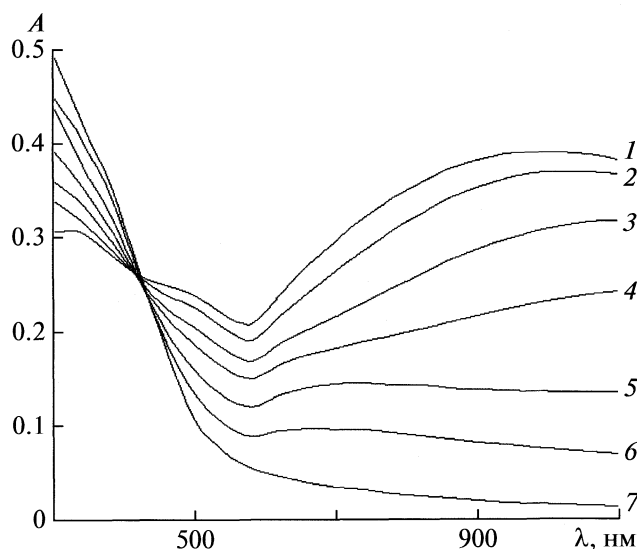


Рис. 2. Спектры поглощения пленки меди толщиной $d = 16$ нм до (1) и после предварительной термической обработки при 373 К в течение 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6), 60 мин (7).

установлено, что спектры поглощения и отражения пленок меди до термообработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 представлены спектры поглощения пленок меди разной толщины в диапазоне 3–168 нм. Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектрах поглощения образцов толщиной >4 нм можно выделить характерные для меди полосы поглощения (в частности – минимум оптической плотности при $\lambda = 570$ нм) [17, 18, 21, 23]. По мере уменьшения толщины медных пленок на спектрах поглощения постепенно перестают проявляться характерные для меди полосы поглощения. Для пленок меди толщиной ($d < 4$ нм) наблюдается бесструктурное поглощение в диапазоне $\lambda = 300 - 1100$ нм.

В результате термической обработки пленок меди в интервале температур 373–600 К в атмосферных условиях спектры поглощения и масса образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения массы и спектров поглощения после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок меди, температуры и времени термообработки.

На рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок меди толщиной 16 нм до и после термической обработки при температуре 373 К. Видно, что термическая обработка приводит к изменению вида спектральных кривых поглощения образцов. Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 420 - 1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300 - 420$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda = 560 - 570$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составля-

ет $E = 2.17\text{--}2.21$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида меди (I) ($E = 2.18$ эВ) [15, 17, 21]. Поэтому сделано предположение, что при термической обработке пленок меди основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид меди (I).

Закономерности изменения спектров поглощения пленок меди по мере увеличения температуры термической обработки сохраняются (в коротковолновой области спектра – слева от изобестической точки наблюдается увеличение оптической плотности, в длинноволновой области спектра – справа от изобестической точки наблюдается уменьшение оптической плотности образцов). При этом с увеличением температуры, при которой осуществлялась термическая обработка пленок меди одинаковой исходной толщины, имеет место увеличение эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины слоя меди (вплоть до 168 нм) при постоянной температуре (в интервале от 373 до 600 К) термической обработки наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Термическая обработка пленок меди толщиной <16 нм в течение $\tau < 1$ минуты приводит к резкому увеличению оптической плотности в коротковолновой и к уменьшению в длинноволновой областях спектра. При дальнейшем увеличении времени термической обработки образцов заметных изменений оптической плотности в разных спектральных областях не обнаружено.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок меди с кислородом окружающей среды (используя результаты графиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок меди разной толщины до и в процессе термической обработки образцов при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. Для построения кинетических кривых в координатах $\alpha = f(\tau)$ (по результатам измерений спектров поглощения и отражения) применен следующий подход.

Спектры поглощения пленок меди, измеренные при различных временах термической обработки, пересекаются в одной (изобестической) точке при $\lambda = 420$ нм, в которой оптическая плотность не зависит от времени термообработки, а интенсивность поглощения слоями меди и оксида меди (I) одинакова. Слева и справа от изобестической точки поглощение (A) зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из поглощения, связанного с наличием слоя меди (A_{Cu}) и оксида меди (I) ($A_{\text{Cu}_2\text{O}}$):

$$A = A_{\text{Cu}} + A_{\text{Cu}_2\text{O}}.$$

Если обозначить через α степень термического превращения пленок меди в оксид меди (I), то при длине волны (например, при $\lambda = 900$ нм – рис. 2), соответствующей спектральной области, в пределах которой медь поглощает, а оксид меди (I) практически не поглощает свет [15, 17, 21], текущие оптические плотности пленок меди (A_{Cu}) и оксида меди (I) ($A_{\text{Cu}_2\text{O}}$) можно представить в следующем виде:

$$A_{\text{Cu}} = A'_{\text{Cu}} (1 - \alpha),$$

$$A_{\text{Cu}_2\text{O}} = A'_{\text{Cu}_2\text{O}} \alpha,$$

где A'_{Cu} – предельная оптическая плотность слоя меди при $\lambda = 900$ нм, $A'_{\text{Cu}_2\text{O}}$ – предельная оптическая плотность оксида меди (I) при $\lambda = 900$ нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки меди в оксид меди (I):

$$A = A'_{\text{Cu}} (1 - \alpha) + A'_{\text{Cu}_2\text{O}} \alpha,$$

$$\alpha = (A'_{\text{Cu}} - A) / (A'_{\text{Cu}} - A'_{\text{Cu}_2\text{O}}).$$

Известно [23], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание. При прохождении через границы нескольких сред (воздух – оксид меди (I) – медь – стекло – воздух) с различными коэффициентами преломления (n), что имеет место в рассматриваемом случае, суммарная зеркально отраженная световая волна (R) будет складываться из нескольких составляющих

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4,$$

где R_1, R_2, R_3, R_4 – зеркально отраженная световая волна от границы воздух – оксид меди (I), от границы оксид меди (I) – медь, от границы медь – стекло, от границы стекло – воздух соответственно.

Таким образом, измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности включает (как минимум) несколько составляющих

$$A = A_{\text{обп}} + A_{\text{отр}} + A_{\text{рас}},$$

где $A_{\text{обп}}$ – значение оптической плотности образца, $A_{\text{отр}}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца, $A_{\text{рас}}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Специальными исследованиями установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок свинца пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением и, как следствие, $A_{\text{рас}}$ можно считать ≈ 0 . Тогда

$$A = A_{\text{обп}} + A_{\text{отр}}.$$

Таблица 1. Сопоставление теоретических (Δf_T) и экспериментальных (Δf_Θ) значений приращения частот резонатора с пленками меди различной толщины (d), подвергнутых термообработке при различных температурах (T) при 100 % превращении в конечный продукт – Cu_2O

T, K	$d, \text{нм}$	$\Delta f_\Theta, \text{Гц}$	$\Delta f_T, \text{Гц}$
373	48	154.4	154.5
373	25	78.5	78.375
373	96	294	294.125
423	52	169	168.875
473	41	132.2	132
523	16	51.4	51.5
573	83	267.5	267.25

После преобразований формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности имеет вид

$$A_{\text{обр}} = A + \lg(1 - R).$$

Зависимость изменения резонансной частоты резонатора (Δf) от присоединенной массы (Δm) выражается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = \Delta m f_0^2 / (N \rho_k S),$$

где N – частотный коэффициент резонатора, ρ_k – плотность кварца, S – площадь поверхности кристалла, на которую нанесено покрытие, f_0 – собственная частота вибрации кварцевого резонатора.

Из этой формулы следует, что приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же раз-

решением, что и изменение частоты (Δf) резонатора. Тогда степень превращения

$$\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2,$$

$\Delta f_1 = f_{\text{и}} - f_{\text{т}}$, $\Delta f_2 = f_{\text{и}} - f_{\text{к}}$, где $f_{\text{и}}$ – частота резонатора с нанесенной пленкой меди, $f_{\text{т}}$ – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой меди в процессе термообработки, $f_{\text{к}}$ – частота резонатора с нанесенной пленкой меди, подвергнутой 100% превращению в конечный продукт – Cu_2O .

При сопоставлении масс оксида меди (I), определенных методом кварцевого микровзвешивания при разных температурах термической обработки при условии полного окисления пленок меди различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления



установлено их удовлетворительное совпадение (табл. 1). Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок меди образуется слой оксида меди (I).

В результате обработки спектров поглощения и результатов гравиметрических исследований установлено, что степень термического превращения пленок меди зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок меди в зависимости от первоначальной толщины образцов при температуре 473 К. Видно, что по мере увеличения толщины пленок меди наблюдается увеличение времени достижения степени превращения равной единицы.

Для пленок меди толщиной менее 16 нм в изученном интервале температур степень превращения достигает единицы за 1–5 мин. Кинетические зависимости степени превращения в результате термической обработки пленок меди толщиной $d_{\text{п}} < 4$ нм (при температурах 373 К и 423 К), $d_{\text{п}} < 50$ нм (при температуре 473 К), $d_{\text{п}} < 60$ нм (при температуре 523 К) при малых временах теплового воздействия практически линейны

$$L = K\tau + A,$$

а по мере увеличения времени термообработки удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона (рис. 4, кривая 1)

$$K/L = B - \lg \tau,$$

где K – константа скорости формирования оксида меди (I), L – толщина оксидной пленки, A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

При увеличении температуры термообработки угол наклона прямой в координатах $\alpha = f(\tau)$ возрастает. По мере увеличения толщины пленок меди, температуры и времени термической обработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках логарифмического закона

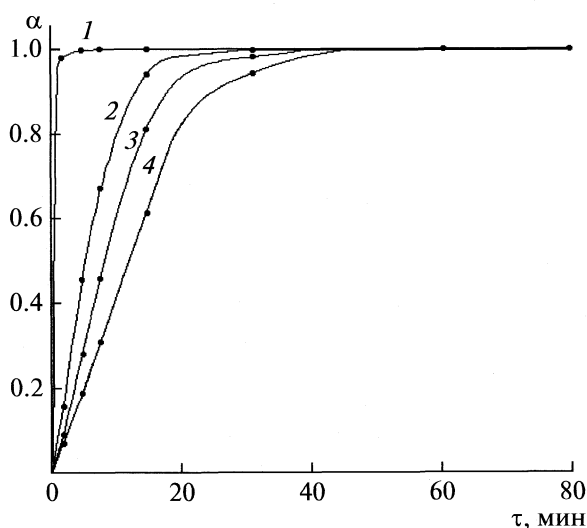


Рис. 3. Зависимости степени превращения от времени; толщина пленок меди (нм) при 473 К: 4 (1), 37 (2), 41 (3), 47 (4).

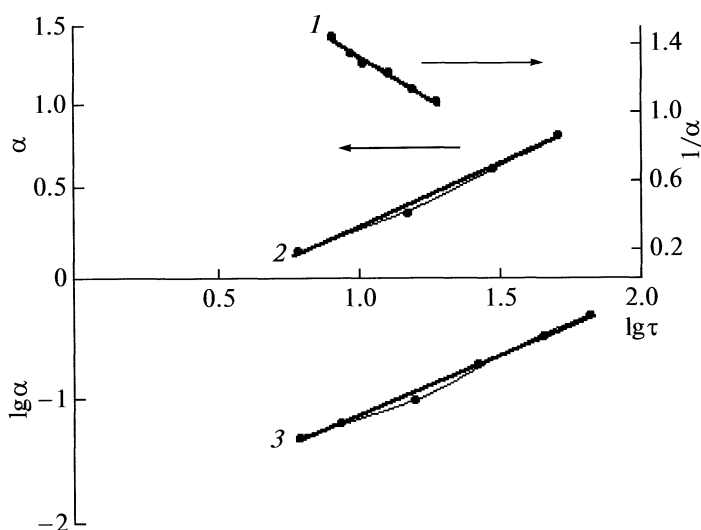


Рис. 4. Кинетические кривые термического превращения пленок меди: 1 – $d = 37$ нм, $T = 473$ К (обратный логарифмический закон, $R^2 = 0.9809$); 2 – $d = 67$ нм, $T = 473$ К (логарифмический закон, $R^2 = 0.9955$); 3 – $d = 168$ нм, $T = 523$ К (параболический закон, $R^2 = 0.9892$).

рифмического (рис. 4, кривая 2) или параболического (рис. 4, кривая 3) законов

$$L = K \lg(B\tau + 1),$$

$$L^2 = K\tau + B.$$

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок меди в процессе термообработки, были измерены U_{Φ} систем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ и КРП. Из анализа результатов измерений КРП (табл. 2) было установлено, что в области контакта $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ (для пленок меди различной толщины) составляет $\sim 10^6-10^8$ В/см. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон контакта $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$, при построении которой использованы результаты измерений КРП, U_{Φ} , спектров поглощения и отражения пленок Cu_2O и Cu . Полярность U_{Φ} (рис. 5, переходы 1, 2) соответствует положительному знаку со стороны оксида меди (I). Генерация U_{Φ} прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок меди гетеросистем $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$, процессы на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения (рис. 2, 3).

Согласно существующим представлениям [11–14, 24–29] рост тонких пленок в результате взаимодействия твердого тела с газовой средой связан с процессами химической адсорбции газов (или их ингредиентов) на поверхности и в припо-

верхностной области твердого тела, формирования на поверхности или в приповерхностной области сначала “зародышей”, а после образования нескольких периодов решетки и переноса ионов разного знака и электронов в сформированном слое – нового вещества (или веществ).

В процессе химической адсорбции [16] частицы, находящиеся в адсорбированном состоянии, отличаются по своей природе от соответствующих молекул в газовой фазе, представляя собой не сами молекулы, а отдельные части этих молекул, которые ведут на поверхности самостоятельное существование. Мы предполагаем, что при химической адсорбции O_2 свободный электрон (в решетке Cu_2O , построенной из ионов Cu^+ и O^{2-}

Таблица 2. Контактная разность потенциалов между пленками меди, оксида меди (I) и относительно электродом из платины

Образец	КРП, В		
	1×10^5 Па	1×10^{-5} Па	$1 \times 10^{-5*}$ Па
Cu	+0.8	+0.8	+0.8
Cu_2O	+0.31	+0.28	+0.21
Cu_2O	+0.28	+0.26	+0.20

Примечание. Пленки меди ($d = 20-168$ нм) получены путем термического испарения в вакууме 2×10^{-3} Па. Образцы Cu_2O получены путем нанесения суспензии на металлическую (Cu) подложку. Образцы Cu_2O получены путем нанесения пленок меди (20–168 нм) и их последующего полного окисления в атмосферных условиях при 473 К.

Звездочкой отмечены значения, полученные после предварительной тепловой обработки при 473 К в течение 90 мин в вакууме 1×10^{-5} Па.

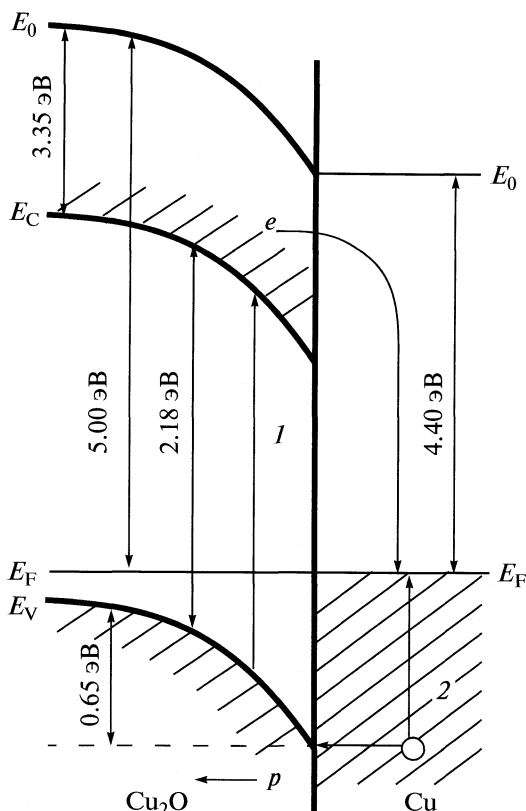
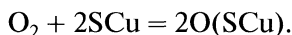


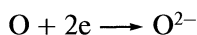
Рис. 5. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы Cu–Cu₂O; E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума. Остальные обозначения см. текст.

, свободному электрону соответствует состояние Cu, а свободной дырке – состояние Cu²⁺, блуждающие по регулярным ионам Cu⁺ [16] решетки оксида меди (I) (по мере приближения молекулы кислорода к поверхности Cu₂O) все в большей степени локализуется около той точки на поверхности (SCu), к которой приближается молекула кислорода.

При этом между атомами кислорода и поверхностью Cu₂O возникают связи, обеспечиваемые локализуемыми электронами (Cu) и упрочняющиеся по мере приближения молекулы кислорода. Связь между атомами кислорода постепенно ослабевает. В итоге атомы кислорода оказываются связанными прочными связями с поверхностью Cu₂O



Необходимые для ионизации хемосорбированных атомов кислорода электроны



могут туннелировать из металла через слой оксида меди (I) [16, 24–29]



и образоваться в результате дополнительного окисления части ионов меди (Cu⁺) кристаллической решетки Cu₂O с образованием дырок (Cu²⁺)



Образующийся в процессе получения пленок меди слой оксида меди (I) будет препятствовать перемещению ионов Cu⁺ и, таким образом, тормозит взаимодействие меди с кислородом. Одним из условий [24–29], характеризующих способность оксида меди (I) тормозить процесс взаимодействия, является сплошность оксидной пленки. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для меди составляет 1.64 [24], следует ожидать образования сплошной оксидной пленки. Из-за достаточно высокой подвижности электронов и низкой скорости движения ионов меди в системе Cu–Cu₂O возникает потенциал. Этот потенциал создает электрическое поле в слое Cu₂O, которое стимулирует движение ионов Cu⁺ к внешней поверхности оксида. При этом, согласно [24–29], в зависимости от типа проводимости оксидного слоя (в идеальном случае) могут быть реализованы кубический, параболический или логарифмический законы роста тонких пленок.

В том случае, когда толщина пленки Cu₂O менее 5 нм, электрическое поле на контакте Cu₂O–Cu способно вырывать ионы из металла и перемещать их через слой оксида [24–29]. При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках линейного и обратного логарифмического законов.

По-видимому, скорость роста оксида меди (I) на поверхности пленок меди толщиной $d_n < 4$ нм (термическая обработка при температурах 373 К и 423 К), $d_n < 50$ нм (температура термической обработки 473 К), толщиной $d_n < 60$ нм (температура 523 К) будет определяться скоростью вырывания ионов Cu⁺ из меди, а при увеличении температуры термообработки и толщины пленок Cu – скоростью диффузии ионов меди через Cu₂O. Скорость диффузии Cu⁺, в свою очередь, будет пропорциональна напряженности электрического поля [24–29]. Ионы кислорода (O²⁻) в приповерхностной области оксида меди (I) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области Cu₂O появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии, наличие которых облегчает перемещение катионов Cu⁺ от металла к внешней поверхности формируемой системы Cu–Cu₂O.

Работа поддержана грантом Президента РФ для ведущих научных школ НШ 00-15-97368.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия. Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1964. 1112 с.
2. Бескислородная медь / Под ред. А.А. Преснякова. Алма-Ата: Наука, 1985. 136 с.
3. *Стриха В.И., Бузанева Е.В.* Физические основы надежности контактов металл–полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь, 1987. 254 с.
4. *Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др.* Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл–полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
5. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Химическая физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 22.
6. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н.* // Там же. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.
7. *Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н.* // Там же. 2003. Т. 22. № 6. С. 17.
8. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н.* // Материаловедение. 2006. № 3. С. 17.
9. *Суровой Э.П., Титов И.В., Бин С.В. и др.* // Там же. 2007. № 4. С. 23.
10. *Richardson T.J., Slack J.L., Rubin M.D.* // 4th International Meeting on Electrochromism. 2000. P. 298.
11. *Zhou G., Yang J.C.* // Materials at High Temperatures. 2003. V. 20. P. 247.
12. *Akan T., Ekem N.* // Turk J Phys. 2003. V. 27. P. 219.
13. *Njeh A., Wieder T., Fuess H.* // Surf. Interface Anal. 2002. V. 33. P. 626.
14. *Zhou G.* Dynamics of Copper Oxidation Investigated by in Situ UHV-TEM // Dissertation ... Doctor of Philosophy Degree. University of Pittsburgh. 2003. 146 p.
15. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1969. 456 с.
16. *Волькенштейн Ф.Ф.* Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука. 1972. 399 с.
17. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.
18. *Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В.* // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16.
19. *Борисова Н.В., Суровой Э.П.* // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 6. С. 13.
20. *Суровой Э.П., Борисова Н.В., Титов И.В.* // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338.
21. *Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г.* Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, 1979. 336 с.
22. *Суровой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н.* // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15.
23. *Эпштейн М.И.* Измерения оптического излучения в электронике. Л.: Энергоатомиздат. 1990. 256 с.
24. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 592 с.
25. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 415 с.
26. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 429 с.
27. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 400 с.
28. *Roy S.K., Sircar S.C.* // J. of Electrochem Soc. 1981. V. 30. P. 179.
29. *Копстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. 399 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 532.614

ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТАНТАЛА И АЛЮМИНИЯ

© 2010 г. Ю. К. Ежовский

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

E-mail: office@tu.spb.ru

Поступила в редакцию 11.01.2009 г.

Представлены обобщенные результаты исследования процессов формирования наноструктур оксидов тантала и алюминия, а также их многослойных композиций, полученных методом молекулярного наслаивания на поверхности кремния (100) и алюминия. Определены условия слоевого механизма роста оксидных структур и многослойных низкоразмерных систем с чередующимися зонами указанных оксидов. Проведена оценка диэлектрических характеристик синтезированных наноструктур.

Развитие химической нанотехнологии субмикронных структур с использованием поверхностных химических реакций, лежащих в основе атомно-слоевого осаждения (ALD-технология), больше известного в нашей стране как метода молекулярного наслаивания (МН) [1–3], предусматривает решение комплекса задач, связанных с установлением закономерностей формирования и свойств наноструктур. Одна из основных – выявление условий слоевого механизма их формирования, что исключает стадию образования трехмерных зародышей и позволяет осуществить матричный синтез низкоразмерных структур с контролем состава и толщины на уровне монослоя. Следует отметить, что химические методы синтеза низкоразмерных объектов являются составной частью интенсивно развивающейся химической нанотехнологии новых материалов различного целевого назначения и, в первую очередь, для наноэлектронных систем. Используя газофазную подачу реагента и имеющие самоорганизующийся характер, такие процессы позволяют осуществлять групповую обработку изделий, что обеспечивает их рентабельность.

Об успешном использовании ALD-технологии в решении ряда проблем электроники отмечается в ряде зарубежных публикаций, например [4–6].

Субмикронные слои оксидов алюминия и тантала представляют практический интерес как материалы с высокими диэлектрическими характеристиками. Особыми свойствами должны обладать многослойные наноструктуры на основе этих материалов – диэлектрические сверхрешетки, характеристики которых будут определяться

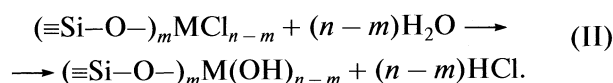
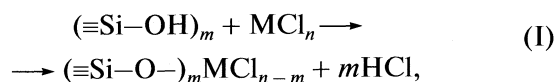
составом, последовательностью расположения слоев и распределением потенциала.

В настоящей работе представлены обобщенные результаты исследований процессов синтеза и основных диэлектрических характеристик нанослоев оксидов тантала и алюминия и их многослойных композиций, полученных методом МН на поверхности кремния и пленок алюминия на кремнии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанослоев осуществлялся на свежепротравленном кремнии (КЭФ-7.5, ориентация (100)) и вакуумно-напыленных пленках алюминия на кремнии толщиной ~0.2 мкм. Процесс проводился в вакуумно-проточной установке (давление остаточных газов не выше 10^{-1} Па) при взаимодействии паров хлоридов металлов с гидроксильными группами поверхности и последующим гидролизом парами воды для возобновления гидроксильного покрова.

Для кремниевой матрицы реакции могут быть представлены в виде:



Многочисленное повторение реакций (I) и (II) с промежуточным удалением избытка реагентов и продуктов реакции приводило к формированию оксидного слоя необходимой толщины (d), кото-

рая, как было установлено [2, 3], пропорционально количеству циклов обработки (N):

$$d = d_0 N, \quad (1)$$

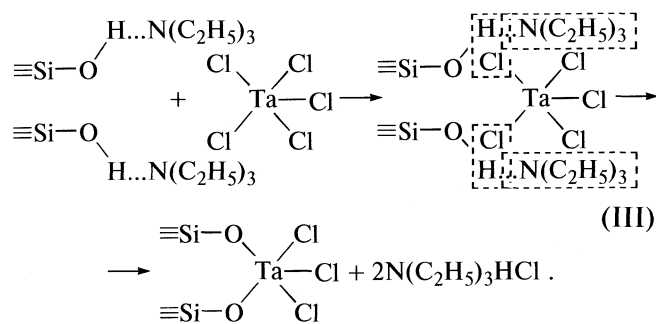
где d_0 – коэффициент пропорциональности, характеризующий строение синтезированного слоя и показывающий усредненную толщину пленки за один цикл обработки одним и другим компонентами.

Сопоставление величины d_0 , получившей название “параметр роста слоя”, с межслоевым расстоянием металл–кислород в структуре оксида позволяет оценивать степень заполнения поверхности и служит критерием для определения механизма формирования слоев. Наибольший интерес представляет слоевой механизм, который можно реализовать в неравновесных условиях реакций (I), (II) при предельном гидроксильровании поверхности и достаточной активности ОН-групп. Однако гидроксильные группы монокристаллического кремния с толщиной оксида <3 нм в поверхностных реакциях проявляют слабые протондонорные свойства [7].

Аналогичная ситуация с поверхностью алюминиевой матрицы. Несмотря на то, что гидроксильные группы поверхностного слоя оксида алюминия обладают достаточно высокой протондонорной способностью [8], электроннонасыщенный остов металлической матрицы подавляет индуктивный эффект, который повышает протонизацию гидроксильных групп. Поэтому для активации поверхностных реакций было предложено использовать триэтиламин (ТЭА) [9]. Этот реагент, обладая сильными протонакцепторными свойствами, одновременно может выполнять ряд функций: стабилизировать гидроксильный покров дополнительными водородными связями, активировать реакцию за счет образования промежуточного комплекса и связывать выделяющийся хлористый водород, что обеспечивает полноту протекания реакций. При синтезе триэтиламин, не склонный к реакциям нуклеофильного замещения, можно подавать совместно с парами воды ($H_2O + N(C_2H_5)_3$) и образующийся на поверхности комплекс типа $\equiv Si-OH \cdots N(C_2H_5)_3$ способствует протонизации гидроксильных групп.

Поскольку топология гидроксильного покрова на кремнии, содержащем тонкий оксидный слой, при $T_{II} > 450$ К может обеспечить химическую связь галогенида не более чем с двумя гидроксильными группами [7], хемосорбцию галогенида,

например $TaCl_5$, с участием ТЭА можно представить в следующем виде:



Эта схема отражает только стехиометрию поверхностной реакции, а не координацию металла в образующемся оксиде.

Толщина синтезируемых нанослоев определялась из эллипсометрических измерений поляризационных параметров Δ и Ψ и рассчитывалась в приближение однослойной модели Друде–Тронстона [10]. Параметры Δ и Ψ измерялись на эллипсометре, собранном по схеме PQSA [11] с фиксированным компенсатором. В качестве источника линейно поляризованного света использовался лазер ЛГ-75 с длиной волны излучения 632.8 нм. Для повышения точности измерений в некоторых случаях (начальные стадии роста) осуществлялась магнитная модуляция светового луча и погрешность в определении параметров Δ и Ψ не превышала ± 0.01 .

Состав ультратонких слоев контролировался по данным РФЭС, с использованием спектрометров НР-5950А (излучение AlK_{α} с $E_{K_{\alpha}} = 1486$ эВ) и СЭР-1 (излучения MgK_{α} с $E_{K_{\alpha}} = 1253$ эВ). Отсчет энергии осуществлялся по углеродному стандарту $C1s_{1/2}$ с $E_{ст} = 285.0$ эВ. Максимальная глубина проникновения зонда в поверхностный слой при указанных энергиях не превышала 8 нм [12]. Идентификация энергетических линий исследуемых элементов (E_s) проводилась по данным работ [13, 14], а состав слоев определялся с использованием соотношения [12]:

$$I_1/I_2 = n_1 \sigma_1 \sqrt{E_{K_2}} / n_2 \sigma_2 \sqrt{E_{K_1}}, \quad (2)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности рассматриваемых линий данных атомов; σ_1 и σ_2 – относительные сечения ионизации рассматриваемых уровней; n_1 , n_2 – концентрации данных атомов; E_{K_1} и E_{K_2} – кинетические энергии выбитых электронов ($E_K = E_{K_{\alpha}} - E_s - F_s$, где F_s – работа выхода электронов материала спектрометра). Спектры проходили компьютерную обработку по специальной программе с аппроксимацией кривых по гауссовой

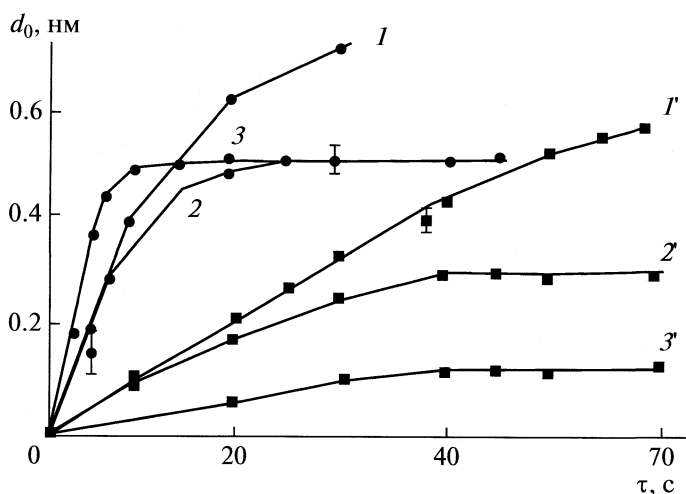


Рис. 1. Кинетика заполнения поверхности компонентами при формировании слоев Al_2O_3 (1–3) и Ta_2O_5 (1'–3') при температурах подложки: $T_{\text{п}} = 403$ К (1, 1'), 523 (2, 2'), 603 К (3, 3'); $p = 1.3$ Па.

форме. Состав слоев идентифицировался также по эллипсометрическому контролю показателя преломления, который определяли по методу Холмса [11].

Для определения условий предельного заполнения поверхности синтезируемыми группировками по реакциям (I) и (II) при данной температуре синтеза и давлении паров проводилось эллипсометрическое изучение кинетических характеристик хе-

мосорбции галогенида металла и воды. Критерием оценки служила зависимость параметра роста (толщина образовавшегося оксида, приведенная к одному циклу обработки) от времени контакта реагента с подложкой. Анализ этой зависимости при различных температурах подложки и давлениях галогенида показал (рис. 1), что кинетика заполнения поверхности для изучаемых диапазонов давлений паров реагентов существенно зависела только от температуры подложки.

Для обоих оксидов хемосорбция галогенидов имела однотипный характер (рис. 1). При $T_{\text{п}} < 423$ К в диапазоне давления паров галогенидов $p = 0.5$ – 10 Па наблюдалось непрерывное возрастание параметра d_0 , что указывало на полимолекулярную адсорбцию галогенида. Более высокие температуры подложки приводили к насыщению поверхности оксидными группировками (рис. 1), что указывало на самоограничивающийся характер процесса. Из этих данных было выбрано время контакта паров галогенида и воды при давлениях $p \approx 1.3$ Па и ~ 10 Па соответственно, которое составляло 30 с для AlCl_3 и 60 с для TaCl_5 и использовалось во всех последующих экспериментах.

Изучение динамики роста слоев Al_2O_3 и Ta_2O_5 (рис. 2) показало, что зависимости $d = f(N)$ при $T_{\text{п}} = \text{const}$ подчинялись уравнению (1) во всем исследованном диапазоне N . Это указывало на незатухающий характер поверхностных реакций и одинаковое количество образующегося продукта в каждом реакционном цикле. Для оксида алюминия (рис. 2, 1) значения d_0 лучше соответствовали расчетным, если считать, что поверхностные реакции проходят с участием димера Al_2Cl_6 , преобладающего в составе паров галогенида, с ориентацией, приводящей к образованию двух алюмоокислородных слоев:

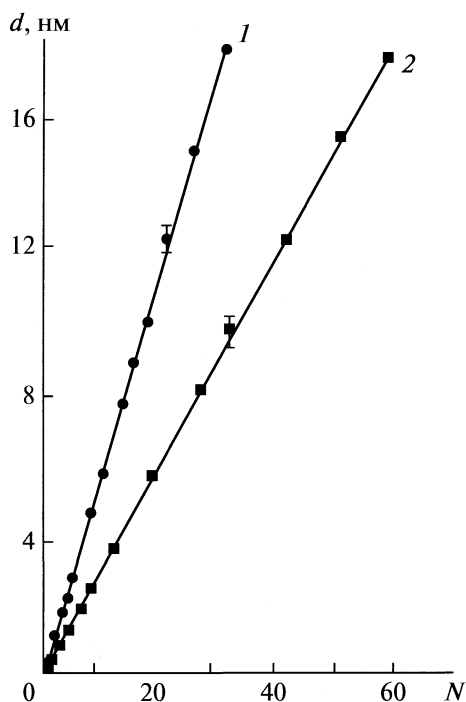
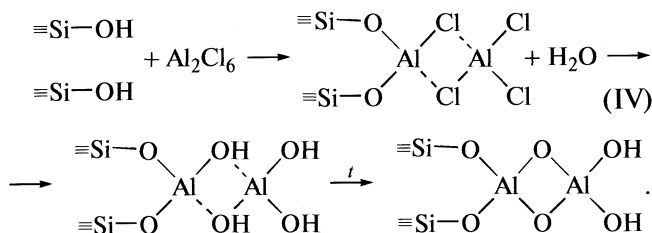


Рис. 2. Динамика роста пленок Al_2O_3 (1) и Ta_2O_5 (2) на кремниевой матрице при $T_{\text{п}} = 523$ К с использованием ТЭА.



На схеме (IV) не показано образование промежуточного комплекса с триэтиламином, который аналогичен реакции (III), а также не отражена реальная координация алюминия в формирующемся оксидном слое.

Анализ серии зависимостей $d = f(N)$, полученных при различных температурах подложки для слоев Al_2O_3 и Ta_2O_5 , позволил установить влияние этого фактора на параметр роста слоев (рис. 3). По зависимости $d_0 = f(T_n)$ можно судить о механизме их формирования и определить условия слоевого роста. Высокие значения d_0 в области низких температур и уменьшение этого параметра с ростом T_n указывали на полимолекулярную сорбцию реагентов при $T_n < 450$ К и их взаимодействие в адсорбированном слое с образованием гидратированного оксида. При $T > 450$ К значения d_0 были близки к удвоенному межслоевому расстоянию металл–кислород для данного оксида, что позволило характеризовать эти условия как условия слоевого роста. Для сравнения на рис. 3 ($1'$, $2'$) приведены зависимости $d_0 = f(T_n)$ для слоев Ta_2O_5 и Al_2O_3 , синтезированных без использования ТЭА. В этом случае при $T_n > 453$ К хемосорбция галогенидов имела выраженный активационный характер и реализовать слоевой рост было возможно только при $T_n > 550$ К.

Использование в синтезе ТЭА позволило ликвидировать активационный барьер, что привело к расширению температурного диапазона слоевого роста почти на 100 К в низкотемпературную область (рис. 3). При более высоких температурах синтеза снижение d_0 вызвано частичным дегидроксилированием поверхности и формированием двумерных островковых структур.

Исследования состава синтезированных продуктов проводились методами ИК- и РФЭ-спектроскопии для пленок толщиной более 10 нм. По данным РФЭС было установлено, что в области энергий 75–120 эВ отсутствовали линии, характерные для галогенидов ($2s$ -, $2p$ -уровней), а также вблизи энергий 401–402 эВ, характерных для $1s$ -уровней азота группы NR_4^+ [12]. Следовательно, в процессе синтеза ТЭА полностью десорбируется. Для слоев Ta_2O_5 и Al_2O_3 с $d > 5$ нм также не обнаружены пики с энергиями 100–150 эВ, характерных для $2s$ -, $2p$ -уровней кремния, что указывало на сплошность слоев при этих толщинах.

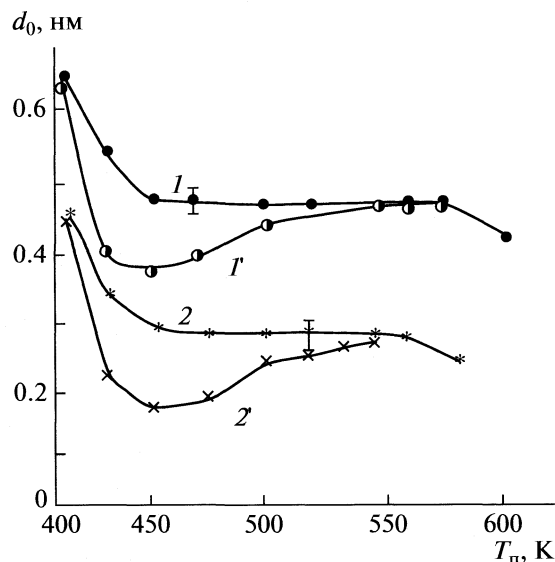


Рис. 3. Влияние температуры синтеза на параметр роста слоев Al_2O_3 (1 , $1'$) и Ta_2O_5 (2 , $2'$) на кремнии с активатором обмена (триэтиламин) (1 , 2) и без активатора ($1'$, $2'$).

По площадям пиков кислорода ($E_{\text{св}} = 530\text{--}534$ эВ) и соответствующих металлов ($E_{\text{св}} = 74.6$ эВ – Al_{2p} , $E_{\text{св}} = 118.8$ эВ – Al_{2s} и $E_{\text{св}} = 26.8$ эВ – Ta_{4f}) было определено соотношение кислорода и металла в оксидном слое при различных температурах синтеза. Результаты представлены в табл. 1. Там же представлены результаты (отмечены звездочкой), полученные после термообработки слоев в вакууме (10^{-2} Па) при $T = 773$ К в течение 1 ч, которые показали, что при $T_n > 523$ К оксидные наноструктуры практически не гидратированы и отвечали составу Ta_2O_5 и Al_2O_3 соответственно. Повышенное содержание кислорода при низких температурах синтеза, по всей вероятности, вызвано гидратацией оксидов, а при повышенных (в основном для Al_2O_3) – небольшим вкладом кислорода оксидного слоя матрицы.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования методом многократного нарушенного

Таблица 1. Соотношение кислорода и металла в слоях оксидов алюминия и тантала при различных температурах синтеза

T_n , К	[O]/[Al]	[O]/[Ta]
423	4.0	4.6
473	2.3	3.0
523	1.8	2.6
553	1.5	2.5
573	1.6	2.5
773*	1.5	2.5

Таблица 2. Расчетные данные ΔG_T° (кДж/моль) и $K_{f,T}$ для реакции (5)

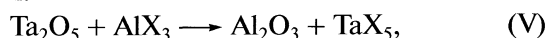
T_n , К	ΔG°		$K_{f,T}$	
	AlBr ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlCl ₃
400	10.01	18.2	-1.35	-2.38
420	4.55	16.41	-0.39	-2.04
450	0.70	13.73	-0.81	-1.60
470	-3.26	11.94	0.36	-1.32
500	-4.60	9.25	0.48	-0.95
550	-6.32	4.77	0.60	-0.45
600	-10.51	-0.3	0.92	2.61

полного внутреннего отражения (МНПВО) слоев оксидов алюминия и тантала, синтезированных на кремниевых элементах при $T_n = 553$ К, подтвердили результаты, полученные по данным РФЭС. Так, хорошо различались полосы поглощения, характерные для связи Si—O—Al в алюмосиликатах с $\nu = 1130$ см⁻¹ и с $\nu = 744$ и 835 см⁻¹ для связи Al—O с координацией алюминия шесть и четыре [15].

Электроннографические исследования структуры синтезированных оксидных пленок толщиной более 10 нм показали, что слои Ta₂O₅ во всем диапазоне температур аморфны. Пленки Al₂O₃, полученные при $T_n < 450$ К, также были аморфны, а при больших температурах синтеза в них наблюдалась α -Al₂O₃.

Близость упругости паров галогенидов тантала и алюминия, а также температурных условий слоевого механизма роста их оксидных систем (рис. 3) значительно упрощали синтез многослойных наноструктур на их основе, при котором требовался прогрев всей системы подачи паров галогенидов в реактор до температуры их источника.

Поскольку при синтезе алюмооксидных слоев обработкой поверхности слоя оксида тантала парами галогенида алюминия возможна реакция замещения:



проведена оценка тепловых эффектов и расчет константы равновесия ($K_{f,T}$) по методу Темкина—Шварцмана с использованием уравнения для изобарного потенциала $\Delta G_T = 2.3RT \lg K_{f,T}$ и $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$.

Расчеты, проведенные для AlCl₃ и AlBr₃, показали (табл. 2), что реакция замещения может быть исключена при $T_n < 470$ К для AlBr₃ и при $T_n < 600$ К для AlCl₃. Учитывая это, синтез многослойных композиций проводился с использованием хлоридов тантала и алюминия при $T_n = 473$ К, что со-

ответствовало условиям слоевого роста каждого компонента (рис. 3).

Эллипсометрическое исследование динамики роста многослойных наноструктур [16] показало, что в пределах слоя каждого оксида сохранялась линейность зависимости $d = f(N)$ с параметром d_0 , характерным для данного оксида (≈ 0.3 нм для Ta₂O₅ и 0.45 нм для Al₂O₃) (рис. 2). Это указывало на сохранение слоевого механизма их формирования.

Изучение состава и профиля распределения элементов по толщине синтезированных структур проводилось методами РФЭС и оже-спектроскопии для двухслойных систем Si—Al₂O₃—Ta₂O₅ и Si—Ta₂O₅—Al₂O₃, с толщиной каждого слоя до 20 нм. В РФЭС-спектрах не обнаружено энергетических максимумов, характерных для хлора и кремния, что свидетельствовало о полноте протекания поверхностных реакций и сплошности получаемых слоев при данной толщине.

В РФЭС-спектрах синтезированных многослойных наноструктур хорошо идентифицировались линии с $E_{св} = 118.9$ эВ и 74.8 эВ, соответствующие $2s$ - и $2p$ -уровням Al, а также 26.8 эВ, характерные для $4f$ -уровней Ta.

Анализ оже-спектров с послойным травлением ионами аргона (скорость травления составляла ~ 0.5 нм/мин) показал (рис. 4), что для наноструктурных композиций с $d > 10$ нм распределение Ta и Al соответствовало чередованию их оксидных слоев при синтезе. Следует отметить, что при получении многослойных наноструктур с использованием бромидов алюминия при $T_n = 573$ К, явно выраженного зонального распределения Ta и Al не наблюдалось и больше соответствовало смеси оксидов. Это подтверждало правильность оценки условий синтеза по изменению изобарного потенциала системы. Появление сигнала от кремниевой матрицы фиксировалось только после 40-минутного травления, что при данной скорости травления хорошо согласовывалось с общей толщиной оксидной наноструктуры.

Для измерений электрофизических параметров использовались наноструктуры толщиной около 60 нм, синтезированные на пленках алюминия. Их синтез проводился с использованием ТЭА и формирование проходило по аналогичным закономерностям. На структурах с кремниевой матрицей проводилось изучение влияния высокотемпературной ($T = 873$ К) термообработки. В качестве электрода использовались пленки никеля, полученные вакуумным испарением.

Зональное распределение металла в оксидной наноструктуре (рис. 4) должно приводить к отличию ее свойств от свойств смеси оксидов. Наиболее характерным параметром является диэлектрическая проницаемость (ϵ). Ее определение проводилось по измерению емкости системы на

образцах с общей толщиной около 60 нм. При этом в исследуемых образцах варьировалась как толщина каждого слоя d_i (Al_2O_3) и d_j (Ta_2O_5), так и их чередование. Сравнение экспериментальных данных диэлектрической проницаемости многослойных композиций с расчетными значениями по модели Ландау–Лифшица для статистической смеси диэлектриков [17], во всех случаях показало существенное отличие (табл. 3). Только после двухчасовой термообработки образцов ($T = 873 \text{ K}$) значения ϵ приближались к расчетным для смеси диэлектриков, причем наилучшее совпадение наблюдалось для образцов с малой толщиной слоя ($d_i, d_j \approx 5 \text{ нм}$) хотя бы одного из компонентов системы (табл. 3, № 1, 3, 7). Это указывало на зональное распределение оксидов в диэлектрике и заметный вклад диффузионных процессов ($T = 873 \text{ K}$) только при $d < 5 \text{ нм}$.

Проводимость ($\sigma, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) многослойных наноструктур изменялась в пределах от 10^{-12} для Ta_2O_5 до 10^{-14} для Al_2O_3 [16]. При $d_i, d_j > 5 \text{ нм}$ она хорошо описывалась соотношением для эквивалентной схемы, если представить многослойную структуру как цепочку последовательно соединенных резисторов с проводимостями σ_i и σ_j :

$$1/\sigma = \sum (1/\sigma_i) + \sum (1/\sigma_j). \quad (3)$$

При снижении толщины хотя бы одного компонента структуры до значений $< 5 \text{ нм}$ соотношение (3) не выполнялось, что вызвано, по всей вероятности, проявлением туннельного механизма переноса заряда и состояниями на границах раздела многослойной композиции.

Установленные закономерности формирования наноструктур оксидов Ta_2O_5 и Al_2O_3 и их многослойных композиций в целом отражают общую тенденцию влияния температурного фактора на механизм роста слоев, полученных методом МН. В частности показано, что формирование слоев Al_2O_3 и Ta_2O_5 попеременной хемосорбцией паров галогенида металла и воды может осуществляться

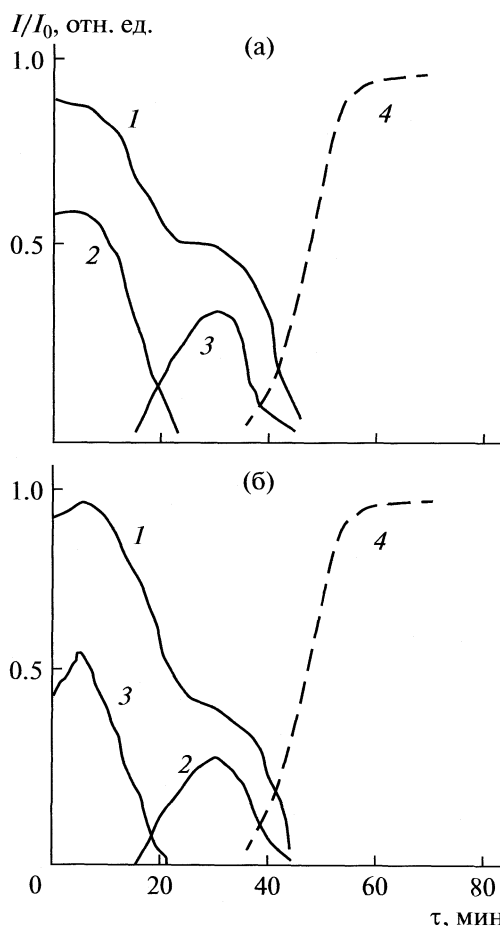


Рис. 4. Изменение интенсивностей оже-пиков кислорода (1), алюминия (2), тантала (3) и кремния (4) при послойном стравливании наноструктуры $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (б).

по трем механизмам: реакцией между компонентами в полимолекулярном адсорбированном слое с образованием гидратированных оксидов; последовательном наращивании мономолекулярных слоев (слоевой механизм роста); образовани-

Таблица 3. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) многослойных наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ различной композиции

№	$d_i, \text{ нм}$	$d_j, \text{ нм}$	Чередование слоев оксидов	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
1	5	5	атататататат	13.6	14.8	14.8
2	25	25	ат	13.7	14.8	14.1
3	10	5	тататат	12.2	13.0	12.8
4	20	10	тата	12.2	13.0	12.7
5	10	20	атат	15.8	16.9	16.2
6	10	50	ат	18.1	19.35	18.5
7	5	20	атата	17.7	18.7	18.7

Обозначения: d_i – толщина слоя Al_2O_3 , d_j – толщина слоя Ta_2O_5 ; а, т – чередование слоев оксидов, а – слой оксида алюминия, т – слой оксида тантала, ϵ_1, ϵ_2 и ϵ_3 – экспериментальные, расчетные и экспериментальные (после термообработки) данные.

ем и последующим развитием двумерных островковых структур. Использование в процессе синтеза активатора обмена ТЭА интенсифицирует хемосорбцию галогенида, стабилизирует процесс формирования оксидного слоя и расширяет температурный интервал слоевого роста. Результаты оценки основных диэлектрических характеристик синтезированных наноструктур показали, что их параметры позволяют использовать метод молекулярного наслаивания для создания диэлектрических структур, в том числе и многослойных, в субмикронной элементной базе микро- и нанозлектронных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алесковский В.Б.* // Вестн. АН СССР. 1975. Т. 6. С. 48.
2. *Егоров А.Л., Ежовский Ю.К., Кольцов С.И.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 683.
3. *Аникеев Г.В., Ежовский Ю.К., Кольцов С.И.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1988. Т. 24. № 4. С. 619.
4. *Granneman E.* // Solid State Technol. 2000. № 5. P. 92.
5. *Gelatos J., Chen L., Chung H., Thakur R.* // Solid State Technol. 2003. V. 2. P. 44.
6. *Puurunen R.L.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 12. P. 121301.
7. *Ежовский Ю.К., Вайнштейн П. М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2222.
8. *Ежовский Ю.К., Ключков А.И.* // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 908.
9. *Ежовский Ю.К.* // Там же. 1987. Т. 61. № 6. С. 1598.
10. *Громов В.К., Кольцов С.И.* // Эллипсометрия — метод исследования поверхности / Под ред. А.В. Ржанова. Сб.—Новосибирск: Наука, 1983. С. 73.
11. *Громов В.К.* Введение в эллипсометрию. Л.: Изд. ЛГУ, 1986. 192 с.
12. *Нефедов В.И., Черепин В.Т.* Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
13. *Нефедов В. И.* Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
14. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive. Edom Prairie, Minnesota 55344. 1978. 456 p.
15. *Цыганенко А. А., Мардилович П. П., Лысенко Г. М., Трохимец А. И.* // Успехи фотоники. Вып. 9. Сб — Л.: Изд. ЛГУ, 1987. С. 28.
16. *Ежовский Ю.К., Клусевич А.И.* // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 11. С. 2099.
17. *Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 68 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183.03:53

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

© 2010 г. В. А. Лапина*, Г. С. Ахремкова**, Т. М. Губаревич*, Ю. Шрайбер***

E-mail: vlapina@ifanbel.bas-net.by

*Национальная академия наук Беларуси, Институт физики, Минск

**Институт тепло- и массообмена, Минск

***Институт неразрушающего контроля, Дрезден, Германия

Поступила в редакцию 15.01.2009 г.

Изучена адсорбция паров бензола и воды на поверхности порошков детонационного наноалмаза, различающихся размерами частиц, степенью их прочной агрегации и химическим состоянием поверхности. Проанализированы особенности процессов адсорбции полярных и неполярных молекул на химически модифицированных поверхностях наноалмазов.

Наноалмазы (НА) детонационного синтеза обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, которые обуславливают высокий интерес к ним, как к промышленно важным материалам. Большая удельная поверхность и высокая стабильность алмазного ядра наночастицы по отношению к высоким температурам, радиационному и химическому воздействию [1–3] в сочетании с разнообразными возможностями химического модифицирования алмазной поверхности открывают перед данным материалом пути использования его в различных адсорбционных технологиях: от экстракции радионуклидов [4, 5] до хроматографического разделения протеинов [6, 7]. Комплекс поверхностных свойств НА в значительной степени определяет также активность наноалмазных частиц при синтезе различных композиционных материалов и покрытий [8–10].

В связи с этим информация об адсорбционных и физико-химических свойствах поверхности модифицированных наноалмазных порошков является актуальной и способствует расширению области их практического применения.

Определение удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота с обработкой результатов по методу БЭТ [11, 12] позволяет достаточно достоверно характеризовать “планиметрию” и “стереометрию” порошков. Однако данная методика мало чувствительна к химическому состоянию углеродной поверхности, в то время как именно “сильные” взаимодействия поверхности наночастиц с матричными средами представляют наибольший практический интерес. В этом отношении адсорбционный анализ с использованием паров полярных и неполярных растворителей является более чувствительным, хотя и более сложным в интерпретации, методом

исследования функционализированной углеродной поверхности.

В настоящей работе методом адсорбционного анализа исследованы адсорбционно-структурные свойства поверхности детонационных наноалмазных порошков, различающихся условиями синтеза, химической очистки и модифицирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использованы порошки наноалмазов детонационного синтеза производства фирм “Синта” (Беларусь), “Алит” (Украина) и “PlasmaChem” (Германия), упоминаемые в дальнейшем как образцы с индексами НА-С, НА-А и НА-К соответственно. Исходные порошки наноалмазов дополнительно подвергнуты химическому модифицированию согласно известным методикам [13] с получением карбоксилированных (НА-С-к, НА-К-к) и аминированных (НА-К-ам) производных. Образцы PDD 0.5\1 и PDD 0\0.25 – поликристаллические порошки наноалмазов, полученные из НА-А методом горячего прессования в условиях термодинамической стабильности алмаза [14].

Свойства поверхности наноалмазных порошков определяли из экспериментальных изотерм адсорбции, отличающихся по полярности соединений, бензола и воды. Измерения проводили на гравиметрической вакуумной установке в статических условиях при 298 К в диапазоне относительных давлений p/p_s от 10^{-4} до 0.995. Порошки наноалмазов предварительно обезгаживали в вакууме в течение 12 ч при 423 К.

Из полученных экспериментальных данных рассчитывали адсорбционно-структурные характеристики и параметры, характеризующие энер-

гетическое состояние и гидрофильность поверхности исследованных образцов.

Предельный адсорбционный объем пор V_p находили по методу Гурвича [11]. Параметр C , емкость монослоя a_m , удельную поверхность $S_{уд}$, чистую теплоту адсорбции $Q_1 - \lambda$, соответствующую разности теплоты адсорбции в первом слое Q_1 и теплоты конденсации пара адсорбтива λ , определяли по методу БЭТ [12]. При расчете удельной поверхности использовали величину посадочной площадки молекулы бензола $\omega_m(C_6H_6) = 0.4 \text{ нм}^2$ и воды $\omega_m(H_2O) = 0.125 \text{ нм}^2$ [12]. Энергетическое состояние поверхности наноалмазных порошков оценивали по величине межфазной поверхностной энергии A на границе алмаз–бензол $A_{А-Б}$ и алмаз–вода $A_{А-В}$ [15]. Оценку степени гидрофильности поверхности порошков проводили по величине энергии Гиббса (ΔG_s) насыщения парами воды единицы массы образца [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные изотермы адсорбции паров воды и бензола (рисунок) могут быть условно разделены на две группы. К первой группе относятся изотермы наноалмазов 1–6. Это промышленные порошки наноалмазов НА-А, НА-К и НА-С, синтезированные “мокрым” (НА-А) и “сухим” (НА-К и НА-С) методом и прошедшие обработку сильными жидкофазными окислителями с целью очистки от технологических примесей [7], а также продукты химического модифицирования данных материалов: НА-С-к, НА-К-к и А-К-ам. Ко второй группе относятся изотермы поликристаллических наноалмазов 7 и 8, которые получены горячим прессованием исходного материала НА-А, с последующей окислительной очисткой и разделением на фракции 0.5–1.0 и 0–0.25 мкм соответственно [13].

Классификация IUPAC [17] позволяет идентифицировать изотермы первой группы образцов как изотермы типа II, хотя они и обладают некоторыми особенностями изотерм типа IV. Для этих изотерм характерно протекание адсорбции в области низких относительных давлений с крутым подъемом ветви изотермы и дальнейшим продолжением подъема изотермы в области средних и высоких относительных давлений. Изотермы адсорбции наноалмазов второй группы имеют черты изотерм типов II и I. В данном случае поглощение адсорбтива не возрастает непрерывно, как при адсорбции, описываемой изотермой типа II, а приближается к некоторой предельной величине, что характерно для микропористых адсорбентов. Это соответствует известным физико-химическим характеристикам порошков такого типа, отличающихся тем, что в процессе их изготовле-

ния происходит формирование микропористой структуры [13].

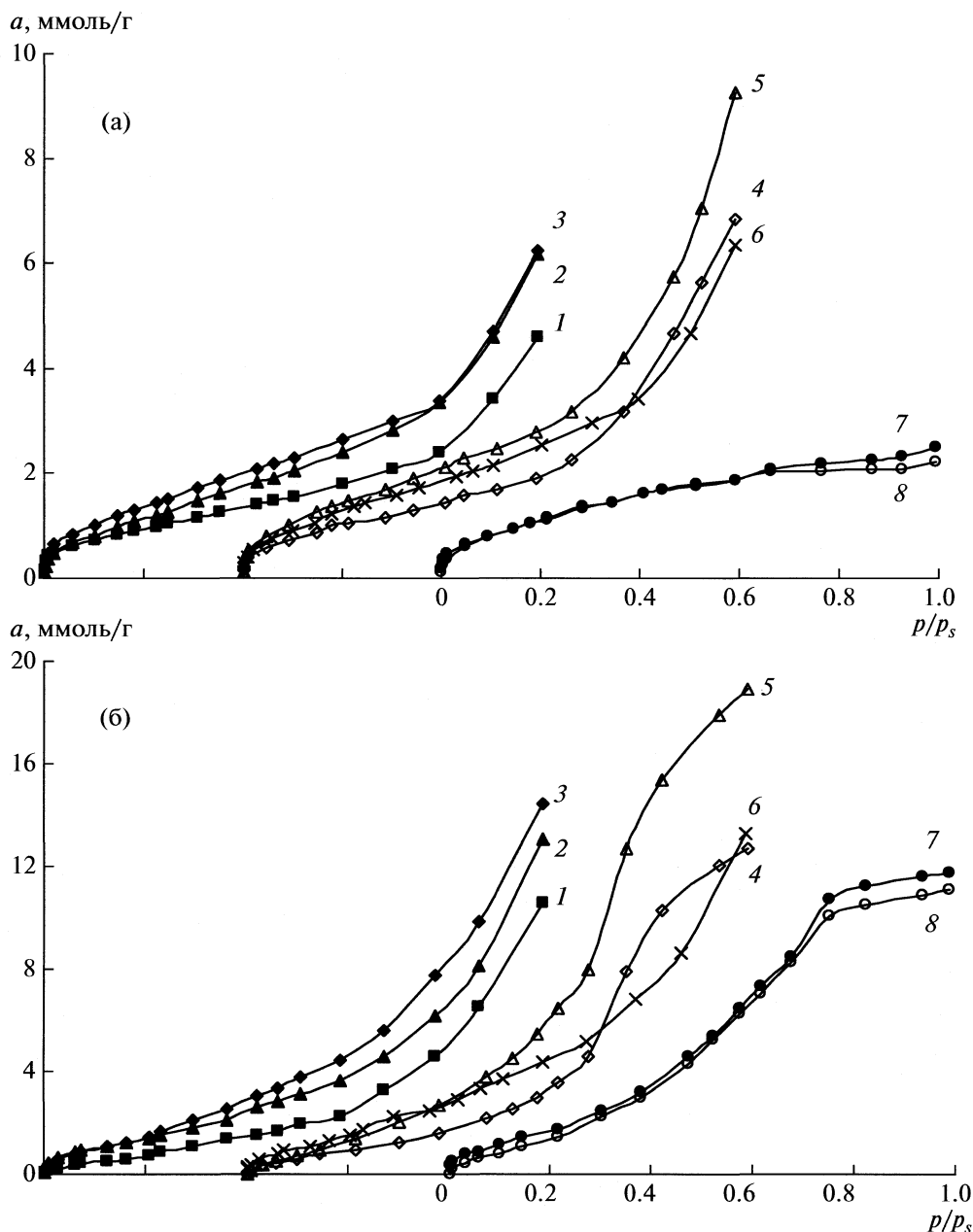
Сравнение хода изотерм адсорбции бензола (рисунок а) и воды (рисунок б) исходными 1–3 и модифицированными 4–6 наноалмазами иллюстрирует их некоторое сходство, заключающееся в незначительном, порядка 0.6–0.8 ммоль/г, подъеме изотерм в области низких относительных давлений. В то же время, в области высоких относительных давлений различия в ходе изотерм отчетливо видны. Следует отметить значительный подъем изотерм адсорбции бензола и воды для карбоксилированного наноалмаза 5. В меньшей степени это характерно для карбоксилированного наноалмаза 4. Различия в ходе изотерм адсорбции, как по парам бензола, так и по парам воды аминированного 6 и исходного 2 наноалмаза не наблюдается.

Это свидетельствует о том, что в результате проведенной химической обработки (аминирования НА-К и карбоксилирования НА-С) приповерхностные углеродные слои наночастиц не претерпели существенной трансформации, а различия между образцами ограничиваются только составом функциональных групп. По всей вероятности при карбоксилировании НА-К произошло изменение не только химического состава функциональных групп, но и морфологии поверхности частиц, что оказало влияние на межчастичную агрегацию порошков и, как следствие, привело к повышению адсорбционной способности в области высоких относительных давлений.

Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью уравнения БЭТ, обычно применяемого для описания только физической адсорбции, не осложненной специфическим взаимодействием адсорбент – адсорбат. В данном случае мы использовали это уравнение для формального описания адсорбции на наноалмазных порошках и сравнительного анализа их поверхностных состояний в связи со способами получения и модифицирования (табл. 1).

Анализ данных наноалмазных порошков различных фирм-производителей показывает, что они располагаются в порядке возрастания удельной поверхности, предельного адсорбционного объема пор и межфазной поверхностной энергии, как по воде, так и по бензолу следующим образом: НА-А, НА-К, НА-С. В такой же последовательности возрастает и степень гидрофильности наноалмазов. На основании этих результатов можно констатировать, что исходные материалы различаются по энергетическому и химическому состоянию поверхности, которые зависят от условий синтеза, способов извлечения и изготовления порошков.

Химическая модификация поверхности оказывает неоднозначное влияние на адсорбционные свойства наноалмазных порошков. По дан-



Изотермы адсорбции паров бензола (а) и воды (б) при 298 К на порошках наноалмазов при 298 К. Нумерация кривых 1–8 соответствует нумерации образцов (табл. 2).

ным метода БЭТ, модифицирование поверхности НА-К приводит к возрастанию емкости монослоя по парам бензола и воды наноалмазов 5, 6. Причем, в большей степени это проявляется для НА 5, имеющего на поверхности функциональные группы преимущественно кислотного характера. В то же время, модифицирование поверхности НА-С приводит к снижению емкости монослоя НА 4. Подобная зависимость наблюдается при рассмотрении влияния химического модифицирования поверхности исходных порошков на их гидрофильные свойства. Так для НА 5, 6 харак-

терно некоторое повышение величины ΔG_s , тогда как для НА 4 – снижение по сравнению с исходными наноалмазами. Можно полагать, что в ходе химической модификации произошли изменения текстурных характеристик данного образца, которые привели к уменьшению доли активных адсорбционных центров, либо их доступности для адсорбируемых молекул. Возможно, это связано с термостабильностью поверхностных функциональных групп, которые могли быть удалены в ходе обезгаживания образцов в вакууме при 423 К.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные и физико-химические характеристики наноалмазных порошков

№	Образец	C	a_m , ммоль/г	$S_{уд}$, м ² /г	$V_p \times 10^3$, см ³ /г	$Q_1 - \lambda$, кДж/моль	A , Дж/г	$-\Delta G_s$, Дж/моль
Бензол								
1	НА-А	44	0.82	196	0.41	9.4	7.5	—
2	НА-К	32	0.97	233	0.55	8.6	10.1	—
3	НА-С	24	1.29	311	0.56	7.9	11.1	—
4	НА-С-к	38	0.88	211	0.62	9.0	8.1	—
5	НА-К-к	25	1.35	325	0.83	7.9	11.9	—
6	НА-К-ам	38	1.10	264	0.57	9.0	10.5	—
7	PDD 0.5\1	37	0.96	231	0.23	8.9	8.0	—
8	PDD 0\0.25	35	0.95	230	0.20	8.8	8.0	—
Вода								
1	НА-А	39	0.58	43	0.19	9.1	9.6	15
2	НА-К	57	1.17	88	0.24	10.0	16.0	16
3	НА-С	26	1.27	95	0.26	8.1	18.4	20
4	НА-С-к	22	0.89	67	0.23	7.7	10.8	15
5	НА-К-к	11	1.32	100	0.34	5.9	17.3	19
6	НА-К-ам	40	1.25	94	0.24	9.3	19.7	19
7	PDD 0.5\1	17	1.66	125	0.21	7.1	20.9	25
8	PDD 0\0.25	13	1.35	102	0.20	6.4	19.1	25

Следует также отметить зависимость величины предельного адсорбционного объема пор наноалмазов 1–6 от вида адсорбтива, у которых V_p по бензолу выше, чем по воде. Величины предельного адсорбционного объема пор поликристаллических порошков наноалмазов (образцы 7, 8) практически не зависят от вида адсорбтива, что является подтверждением присутствия в структуре микропор, адсорбция паров воды в которых существенно отличается от адсорбции в более крупных порах.

Адсорбционный потенциал в системе “твердое тело–газ” представляет собой потенциальную энергию молекулы адсорбата в силовом поле адсорбента, который в модели БЭТ характеризуется параметром C , непосредственно связанным с чистой теплотой адсорбции. Влияние изменения химии поверхности наноалмазных порошков на ее энергетическое состояние отчетливо выявляется при адсорбции полярных молекул воды. В случае адсорбции бензола на исходном и модифицированном образце параметр C уравнения БЭТ изменяется в среднем не более, чем в 1.5 раза, в то время как при адсорбции воды он различается в 5 раз. Это свидетельствует не только о качественном и количественном различии активных центров, образовавшихся в результате проведенной химической модификации, но и об ослаблении взаимодействия адсорбат–адсорбент сильным взаимодействием адсорбат–адсорбат. Поляриза-

ция поверхности порошков оказывает влияние и на величину межфазной поверхностной энергии A , которая для модифицированных наноалмазов значительно выше, особенно в случае адсорбции полярных молекул воды.

Согласно [18], все образцы испытуемых порошков классифицируются как гидрофильные, с выраженной полярностью поверхностных функциональных групп. Гидрофильные участки поверхности сформированы кислородсодержащими функциональными группами (COOH, C=O, C–OH и др.) для исходных и карбоксилированных наноалмазов, а также азотсодержащими аминогруппами – для аминированного НА. Одновременно установлено наличие определенных количеств неполярных C–H- и C=C-структур на поверхности даже сильно окисленных (карбоксилированных) наноалмазов, что свидетельствует о двойственной природе функций.

Удельная поверхность наноалмазных порошков (табл.1), рассчитанная из емкости монослоя, по парам бензола в 2–4.5 выше, чем по парам воды. Низкие значения удельной поверхности наноалмазов по адсорбции воды указывают на то, что она мозаична в отношении гидрофильности/гидрофобности [19]. Полученные результаты подтверждают такую модель поверхности НА и позволяют сделать некоторые ее количественные оценки (табл. 2).

При адсорбции на углеродной поверхности в процессе образования монослоя пары воды адсорбируются преимущественно на полярных кислородсодержащих поверхностных активных центрах [20]. Несложный расчет показывает, что для нанодiamondов 1–6 на 1 нм² приходится от 1.6 до 2.5 адсорбционных центров. Величина экспериментальной посадочной площадки молекулы воды изменяется в диапазоне 0.39–0.64 нм², что значительно выше расчетной. Необходимо отметить, что в случае адсорбции паров бензола плотность адсорбционных центров и диапазон изменения посадочной площадки молекулы практически равны значениям данных характеристик для паров воды и составляют 1.7–2.6 на 1 нм² и 0.4–0.6 нм² соответственно. Исходя из этого, можно предположить, что при образовании монослоя не только молекулы воды, но и молекулы бензола адсорбируются преимущественно на активных центрах. Вероятно, адсорбция неполярных молекул бензола на поверхности нанодiamondов, имеющей сильно выраженную полярную природу, является суммарным процессом дисперсионного и специфического взаимодействия. Причем, в большей степени реализуется специфический эффект.

Поликристаллические порошки нанодiamondов 7 и 8 демонстрируют более высокую по сравнению с нанодiamondами 1–6 плотность упаковки молекул адсорбата в монослое. Очевидно, наличие в них большего числа микропор увеличивает адсорбцию паров воды и бензола за счет увеличения адсорбционного потенциала, который сильно зависит не только от природы адсорбата и адсорбента, но и от размера пор. При этом только у поликристаллических порошков 7, 8 субмикронной размерности расчетная площадка молекулы воды практически совпадает с экспериментально обнаруженной, а площадь, занимаемая молекулой бензола, соответствует площадке для вертикально ориентированной относительно поверхности адсорбента молекулы, которая согласно [21] составляет 0.25 нм².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, энергетическое состояние и химический состав функциональных групп поверхности нанодiamondа оказывают существенное влияние как на первичную агрегацию частиц, так и на свойства нанодiamondных порошков в целом.

Адсорбционная активность исследованных образцов определяется не только химией поверхности, но также внутри- и межчастичной пористой структурой агрегатов нанодiamondных порошков. В процессе получения поликристаллических порошков нанодiamondов происходит формирование микропористой структуры, открытой для адсорбции паров бензола и воды.

Таблица 2. Удельная поверхность по азоту ($S_{уд}$ (N₂)), плотность адсорбционных центров (n) и экспериментальная посадочная площадка ($\omega_{мэ}$) адсорбтива

Образец	$S_{уд}$ (N ₂), м ² /г	n , нм ⁻²		$\omega_{мэ}$, нм ²	
		H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆
1	220	1.56	2.23	0.64	0.45
2	350	2.01	1.66	0.50	0.60
3	300	2.53	2.59	0.39	0.39
4	300	1.79	1.76	0.56	0.59
5	380	2.16	2.20	0.46	0.46
6	300	2.28	2.00	0.44	0.50
7	170	5.87	3.85	0.17	0.26
8	150	5.41	3.81	0.18	0.26

Примечание. Величина $\omega_m = 0.125$ (H₂O) и 0.4 нм² (C₆H₆).

Механизм процесса адсорбции на нанодiamondных порошках отличается для адсорбтивов различной природы, о чем можно судить по значениям удельной поверхности, рассчитанной по методу БЭТ для азота, бензола и воды. Удельная поверхность нанодiamondных порошков, определенная по парам бензола, характеризуется в 2–4.5 большими значениями, чем по парам воды и близка удельной поверхности по азоту.

Анализ величин $S_{уд}$ и ΔG_s нанодiamondных порошков показал, что модифицирование поверхности образца НА-К ведет к повышению, а НА-С к снижению удельной поверхности и степени гидрофильности.

Следовательно, целенаправленно модифицируя поверхность нанодiamondов, можно придавать им определенные селективные свойства, что будет способствовать расширению областей практического применения алмазосодержащих материалов, а адсорбционная активность в отношении того или иного адсорбтива может являться критерием оценки при их выборе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МНТЦ №1549р.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogatyreva G.P., Marinich M.A., Gvyazdovskaya V.L. // Diam. Relat. Mater. 2000. № 9. P. 2002.
2. Gruen D.M., Shenderova O.A., Vul Y. // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2005. V. 192. P. 345.
3. Baidakova M., A. Vul A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 6300.
4. Чухаева С.И., Чебурина Л.А. // Сверхтвердые материалы. 2002. № 2. С. 43.
5. Mailard-Shaller E., Kuettel O.M., Diederich L. et al. // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. P. 805.

6. *Huang L.C., Chan H.C.* // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 4. P. 5879.
7. *Gubarevich T.M., Chernukho L.E.* // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2005. V. 192. P. 355.
8. *Kossovsky N., Gelman A.* // *Bioconjugate Chem.* 1995. V. 6. № 5. P. 507.
9. *Губаревич Т.М., Комаров В.Ф., Барабошкин К.С.* // *Коллоидн. журн.* 1992. Т. 54. № 6. С. 9.
10. *Губаревич Т.М., Ларионова И.С., Барабошкин К.С.* // *Журн. прикл. химии.* 1993. Т. 66. № 1. С. 113.
11. *Грег С., Синг К.* *Адсорбция, удельная поверхность, пористость.* М.: Мир, 1984. 306 с.
12. *Rouquierol F., Rouquierol J., Sing K.* *Adsorption by Powders and Porous Solids.* N.Y.: Acad. Press., 1999. 467 p.
13. *Новиков Н.С., Богатырева Г.П., Волошин М.В. и др.* // *Сверхтвердые материалы.* 2002. № 6. С. 4.
14. *Kirilin K.V., Padalko V.V.* WO 02/078871 A2 IPK⁷ BOIJ 3/00. Prior. 21.07.2000.
15. *Джейкок М., Парфум Дж.* *Химия поверхности раздела фаз.* М.: Мир, 1984. 270 с.
16. *Mellegren O., Gochin R.J., Shergold H.J.* *Thermochemical Measurement in Flotation Research Absorption.* II Congr. London, 1973. London Inst. Mining and Met. 1973. № 21. P. 123.
17. IUPAC. // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.
18. *Gubarevich T.M., Gorbacheva A.N., Karoza A.G., Lapina V.A.* // 3rd International Symposium "Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications". St. Pb. 01.07–04.07. 2008 г. P. 99.
19. *Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Cansado I.P.P.* // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 465.
20. *Дубинин М. М.* *Адсорбция и пористость.* М.: Воен. акад. хим. защиты, 1972. 127 с.
21. *Isirikyan A.A., Kiselev A.V.* // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 601.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5:539.143.43

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ
В АКТИВНЫХ УГЛЯХ ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

© 2010 г. Г. Ш. Гогелашвили*, Р. Ш. Вартапетян**, Д. В. Ладычук*,
Е. В. Хозина**, Ю. Б. Грунин*

*Марийский государственный технический университет, Йошкар-Ола

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

E-mail: vartapet@mail.phyche.ac.ru, nmr@marstu.net

Поступила в редакцию 17.12.2008 г.

Методом ЯМР по данным спин-решеточной релаксации определена энергия активации $E_{\text{акт}}$ движения молекул воды, адсорбированных в активных углях. Обнаружено, что величина $E_{\text{акт}}$ зависит от степени заполнения пор активных углей, что обусловлено изменением состояния молекул воды в процессе адсорбции. Установлено, что графики $E_{\text{акт}} = f(p/p_s)$, где p/p_s – относительное давление паров воды для микропористых активных углей (ФАС-1, -2, Н-15, СКТ-6А) совпадают по виду с соответствующими графиками изменения теплот адсорбции воды. В частности, сделан вывод, что плато на зависимостях $E_{\text{акт}} = f(p/p_s)$, так же, как и в случае теплот адсорбции, отражает объемное заполнение микропор активных углей водой. Показано, что рост значения $E_{\text{акт}}$ для воды при полном заполнении микропор с увеличением объема кластера адсорбированной воды, приходящегося на один первичный адсорбционный центр, (W_0/a_m) описывается линейной функцией. Установлено, что отклонение значения $E_{\text{акт}}$ для воды в ФАС-3 от прямой зависимости обусловлено вкладом паровой фазы в мезопорах ($x_0 = 0.7–1.2$ нм), составляющих значительную часть пористой системы данного активного угля.

Исследования ядерной магнитной релаксации адсорбированных молекул в макро- и мезопористых материалах, таких как песчаники, керны, модельные стекла [1–3], а также в микропористых цеолитах [4] и углеродных адсорбентах [5–8], обнаружили связь между временами ядерной магнитной релаксации и динамическими свойствами адсорбированных молекул, а также параметрами пористой структуры. Так при изучении [7, 8] состояния воды в микропористых активных углях (АУ), различающихся по параметрам пористой структуры и плотности первичных центров адсорбции (ПАЦ), обнаружено влияние числа и природы ПАЦ на значения времен спин-спиновой релаксации адсорбированной воды в АУ [7]. Также показано, что изменение времен продольной и поперечной ядерной магнитной релаксации молекул воды в относительно широкопористом АУ с ростом заполнения отражает особенности адсорбции воды на ПАЦ, включая объемное заполнение микропор и образование сплошного адсорбционного слоя на поверхности мезопор в результате слияния кластеров, расположенных на одной стенке поры [8]. Отметим, что эксперименты ЯМР в указанных адсорбционных системах проводились при одной температуре [6–8].

В настоящем исследовании методом ЯМР в его импульсной модификации проведены изме-

рения времени спин-решеточной релаксации, T_1 , воды, адсорбированной в различных образцах АУ, в широком интервале температур, что позволило оценить энергии активации движения адсорбированных молекул. Полученные температурные зависимости T_1 воды при различных степенях заполнения пор исследованных АУ позволили оценить изменение энергии активации движения адсорбированных молекул в процессе адсорбции. Предпринята попытка связать энергию активации движения молекул адсорбированной в порах АУ воды с особенностями механизма адсорбции и природой адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены четыре лабораторных образца АУ марки ФАС-1, -2, -3 и Н-15, полученных на основе фурфурола, с различной степенью активации, а также промышленный АУ марки СКТ-6А. В таблице приведены данные о микропористой структуре АУ (данные взяты из работ [7, 8]), рассчитанные по изотермам адсорбции (ИА) паров азота при температуре 77 К по уравнениям Дубинина–Радушкевича (ДР) [9] и Дубинина–Стекли (ДС) [10], и по ИА паров воды [11]. Образец ФАС-3 относится к супермикропористым АУ по классификации Дубинина. Для определения парамет-

Параметры пористой структуры активных углей, рассчитанные по изотермам адсорбции паров азота при 77 К и воды при 293 К

АУ	$S_{\text{ме}} + S_{\text{г}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ме}}, \text{м}^2/\text{г}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$x_0, \text{нм}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$x_0, \text{нм}$	$\delta, \text{нм}$	$S_{\text{ме}}, \text{м}^2/\text{г}$	$a_m, \text{ммоль}/\text{г}$	$x_0, \text{нм}$
	ДР				ДС			ИА		
ФАС-1	1363	30	0.32	0.24	0.32	0.24	0.06	28	0.24	0.25
ФАС-2	1029	120	0.60	0.66	0.62	0.67	0.30	150	0.15	0.65
ФАС-3	2300 (2100)	—	—	— (0.8)	—	—	—	360	0.13	0.90
ФАС-Н-15	1154	80	0.58	0.54	0.61	0.60	0.28	95	0.28	0.56
СКТ-6А	1142	50	0.59	0.54	0.60	0.56	0.13	55	0.60	0.56

Обозначения: $S_{\text{ме}}$ — поверхность мезопор, W_0 — объем микропор, x_0 — полуширина микропор для щелевидной модели, δ — дисперсия распределения пор по размерам, a_m — число первичных адсорбционных центров для адсорбции молекул воды. Величина удельной поверхности, выделенная курсивом, определена по уравнению БЭТ [12]. Значения в скобках определены сравнительным методом [13].

ров пористой структуры ФАС-3 использовали уравнение Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) [12], а также сравнительный метод оценки параметров микропор [13, 14].

Измерение времен спин-решеточной релаксации осуществляли при двадцатикратном накоплении сигналов и многократном повторении серии по так называемому “нуль-методу” (импульсная последовательность $180^\circ - \tau - 90^\circ$) [15] на ЯМР-релаксметре с рабочей частотой 37 МГц (длительность 90° -импульса — 0.6 мкс). Измерения времен T_1 адсорбированной в порах АУ воды проводились в температурном интервале от 300 до 350 К. Погрешность измерения времени T_1 составила не более 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что скорость ЯМР-релаксации связана с интенсивностью молекулярного движения, характеристикой которого является время корреляции τ_c [15–17]. В частности, анализ данных измерения времен спин-решеточной релаксации на ядрах ^1H , ^2H , ^{17}O для объемной воды (ссылки [167–171] в [16]) показал, что для дипольного механизма релаксации справедливо:

$$1/T_1 \cong \text{const } \tau_c. \quad (1)$$

Следовательно, анализ температурных зависимостей времен ядерной магнитной релаксации, в частности T_1 , позволяет судить об изменении интенсивности молекулярного движения и определять энергию активации молекулярного движения, контролирующего этот механизм релаксации [15, 16].

Подвижность молекул воды в микропорах АУ достаточно велика, так что в отдельной микропоре выполняются условия быстрого обмена между состояниями воды в поре [18]. В условиях быстрого обмена между молекулами воды в микропорах АУ релаксация адсорбированных молекул воды в отдельной поре определяется единственным

временем T_1 . Это значение является усредненным для молекул воды, адсорбированных непосредственно на ПАЦ, и молекул в последующих адсорбционных слоях. Роль ПАЦ для воды в АУ играют различные функциональные группы, способные к образованию водородных связей, в частности и кислородсодержащие группы, к числу которых относятся карбоксильные, карбонильные и т.д. Для образцов АУ на полимерной основе роль ПАЦ играют также и молекулы воды, хемосорбированные на карбоксильных группах [11].

Исходя из соотношения (1), а также активационной модели движения, которой соответствует уравнение Аррениуса:

$$\tau_c = \tau_0 \exp[E_{\text{акт}}/RT], \quad (2)$$

можно определить энергию активации движения молекулы воды в порах АУ, $E_{\text{акт}}$ с помощью экспериментальных зависимостей $\ln T_{1\text{ср}} = f(10^3/T)$ [15–17, 19], представленных на рис. 1, которые являются линейными в исследованном температурном интервале для изученных АУ. Погрешность в определении значений $E_{\text{акт}}$ не превышала 7%.

На рис. 2 приведены зависимости энергии активации молекулярного движения адсорбированной воды ($E_{\text{акт}}$) от относительного давления паров воды p/p_s для изученных АУ. Как видно из рис. 2, при малых величинах $p/p_s = 0.3$ величина $E_{\text{акт}}$ принимает значение от 15 кДж/моль для образца ФАС-2 с достаточно широкими микропорами ($x_0 = 0.66$ нм) и малым числом ПАЦ ($a_m = 0.15$ ммоль/г) до 6.5 кДж/моль для СКТ-6А с размером микропор $x_0 = 0.54$ нм, но максимальным числом ПАЦ среди остальных образцов ($a_m = 0.6$ ммоль/г). При этом первое значение оказывается близким к величинам $E_{\text{акт}}$ (15.5–14.3 кДж/моль), характерным для объемной воды в температурном интервале 313–363 К [15–17]. Далее, как следует из рис. 2, с ростом относительного давления паров воды, и следовательно, увеличением степени заполнения пор АУ величины $E_{\text{акт}}$ уменьшаются.

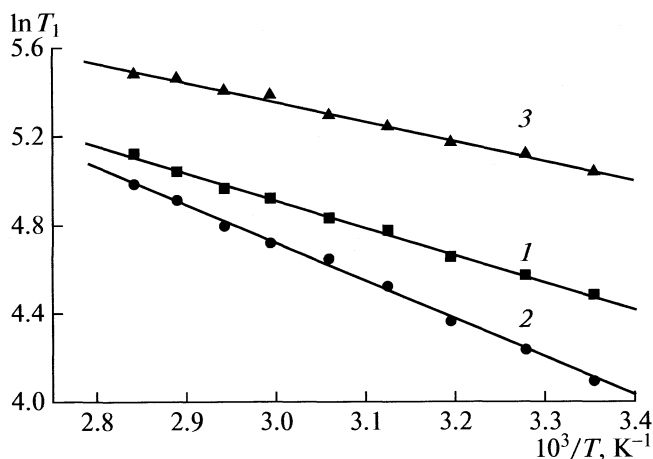


Рис. 1. Зависимости $\ln T_1 = f(10^3/T)$ (координаты уравнения Аррениуса) для определения энергии активации молекулярного движения адсорбированной воды в изученных образцах АУ: ФАС-2 (1), ФАС-1 (2), ФАС-3 (3). Данные представлены для средних степеней заполнения (соответствующих $p/p_s = 0.6-0.7$).

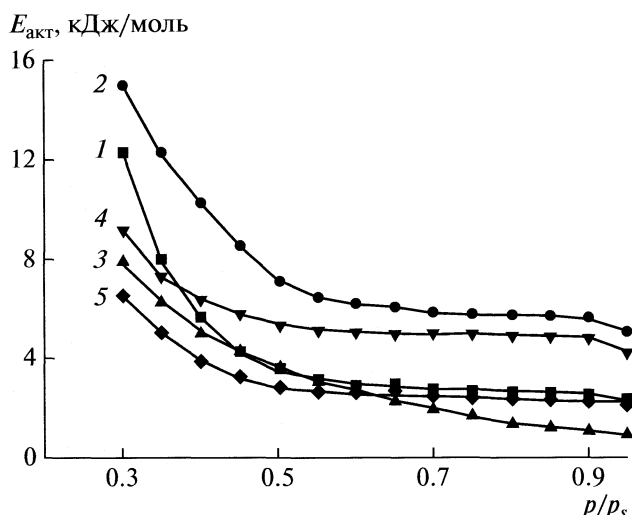


Рис. 2. Зависимости энергии активации молекулярного движения адсорбированной воды ($E_{\text{акт}}$) от относительного давления паров воды p/p_s для изученных АУ: ФАС-1 (1), ФАС-2 (2), ФАС-3 (3), ФАС-Н-15 (4), СКТ-6А (5).

Отметим, что для микропористых АУ (ФАС-1, -2, Н-15, СКТ-6А) при средних относительных давлениях паров воды $p/p_s > 0.52$ на зависимости $E_{\text{акт}} = f(p/p_s)$ наблюдается пологий участок. Для образцов вода – ФАС-1, СКТ-6А значения $E_{\text{акт}}$ на участке плато близки и равны ~ 3 кДж/моль. Как следует из таблицы, ФАС-1 характеризуется наименьшими микропорами, а СКТ-6, как отмечено выше, максимальным числом ПАЦ, при этом изотермы паров воды на этих АУ практически совпадают [7].

Таким образом, взаимодействия адсорбируемых молекул воды с ПАЦ и степень однородности адсорбента определяют зависимость энергии активации движения адсорбируемых молекул воды от величины адсорбции, так же как и зависимости важной энергетической характеристики адсорбции – теплоты адсорбции. Именно этим можно объяснить сходство приведенных на рис. 2 графиков $E_{\text{акт}} = f(p/p_s)$ для исследованных в данной работе АУ и соответствующих зависимостей теплот адсорбции воды $q = f(p/p_s)$, наблюдаемых Исирияном в неоднородных микропористых АУ [20].

Так как энергия активации движения адсорбированных молекул воды зависит от величины адсорбции, то целесообразно проводить сравнение адсорбционных систем АУ–вода при максимальном заполнении пор. Определим величину энергии активации $E_{\text{акт}}$ при максимальном заполнении микропор, соответствующую последнему изгибу на графике $E_{\text{акт}} = f(a/a_m)$ (рис. 3), соответствующему по величине адсорбции области $p/p_s = 0.75-0.95$ (рис. 2). Как отмечалось выше, энергия активации движения адсорбирован-

ной воды в АУ зависит от особенностей пористой системы и степени взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом – числа ПАЦ. Поэтому введем параметр W_0/a_m (W_0 – объем микропор, a_m – число ПАЦ), определяющий адсорбционный объем вокруг одного ПАЦ (или объем микропор, приходящийся на ПАЦ). Этот объем заполняется молекулами воды, непосредственно адсорбированными на одном ПАЦ (т.е., собственно кластером), а также молекулами воды в объеме поры, участвующими в быстром обмене с молекулами кластера. Зависимость $E_{\text{акт}} = f(W_0/a_m)$, пред-

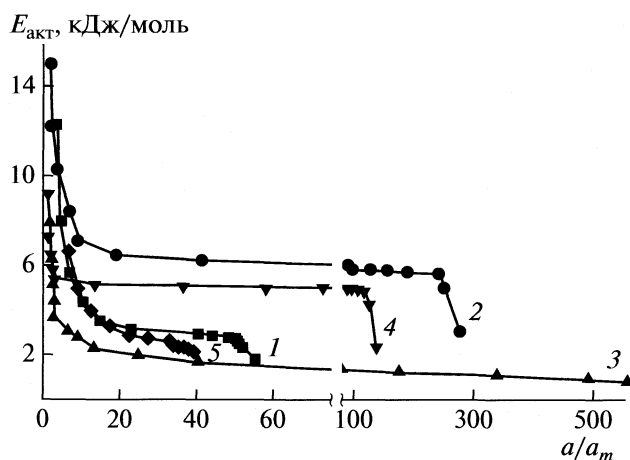


Рис. 3. Зависимости энергии активации молекулярного движения адсорбированной воды ($E_{\text{акт}}$) от количества молекул адсорбированной воды на один ПАЦ (a/a_m) для изученных АУ: ФАС-1 (1), ФАС-2 (2), ФАС-3 (3), ФАС-Н-15 (4), СКТ-6А (5).

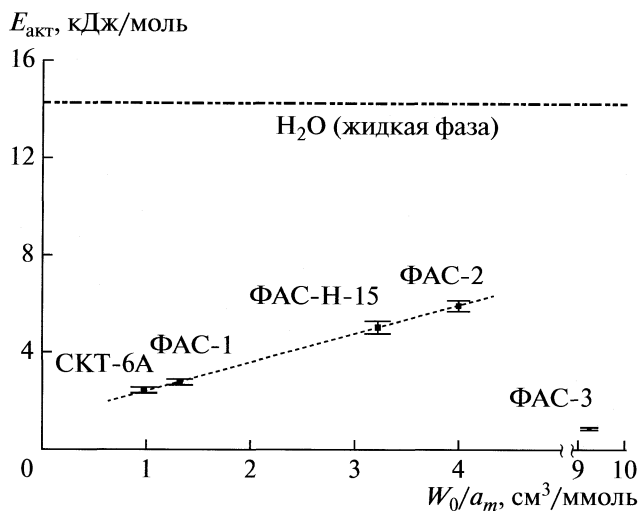


Рис. 4. Зависимости энергии активации молекулярного движения адсорбированной воды ($E_{\text{акт}}$) при полном заполнении микропор от отношения объема микропор к количеству ПАЦ (W_0/a_m) для изученных АУ. Верхняя пунктирная линия — величина $E_{\text{акт}} = 14.3$ кДж/моль для дегазованной дистиллированной воды в жидкой фазе.

ставленная на рис. 4, является линейной для микропористых АУ (СКТ-6А, ФАС-1, ФАС-Н-15 и ФАС-2) и может быть аппроксимирована соотношением:

$$E_{\text{акт}} = 0.89(W_0/a_m) + 1.30. \quad (3)$$

Для образцов ФАС-Н-15 и СКТ-6А, характеризующихся одинаковыми параметрами структуры (x_0 и W_0), значения $E_{\text{акт}}$ отличаются друг от друга. Это различие обусловлено разницей в числе ПАЦ (см. таблицу). Таким образом, величина $E_{\text{акт}}$ действительно определяется не только характеристиками порового пространства, но и взаимодействием воды с АУ, т.е. числом ПАЦ. Очевидно, что отмеченное ранее сходство ИА воды в образцах ФАС-1 и СКТ-6А, а также близость энергий активации при полном заполнении обусловлены сравнительно близкими значениями параметра W_0/a_m для этих АУ: 1.33 и 0.98 см³/ммоль соответственно. Увеличение адсорбционного объема, приходящегося на один ПАЦ, приводит к возрастанию величины $E_{\text{акт}}$, что, по-видимому, обусловлено возрастанием числа молекул воды в кластере вокруг одного ПАЦ, и, следовательно, усилением влияния окружения, а также уменьшением доступного пространства для движения.

Данные для образца ФАС-3 (рис. 4) существенно отклоняются от эмпирической прямой, описываемой уравнением (3). Отметим также отсутствие плато на зависимости энергии активации воды в ФАС-3 от p/p_s (кривая 3 на рис. 2), характерного для остальных АУ с преобладающей долей микропор — ФАС-1, -2, Н-15, СКТ-6А (кри-

вые 1, 2, 4, 5, рис. 2). При этом число ПАЦ в ФАС-3 близко к значению для микропористого ФАС-2 (таблица). При этом, как следует из адсорбционных данных [8], ФАС-3 характеризуется большей долей мезопор по сравнению с другими образцами АУ, что и является причиной наблюдаемого отклонения.

Можно предположить, что в мезопорах образца ФАС-3 не происходит объемного заполнения порового пространства молекулами воды. Действительно, геометрический объем пор в образце ФАС-3, определенный из данных таблицы, составляет 2.07 см³/г. При $p/p_s = 1$ величина адсорбции составляет 72.75 ммоль/г [7], что соответствует $V_{\text{H}_2\text{O}} = 1.07$ см³. Следовательно, заполненность пор составляет 51.7%.

Тот факт, что значение $E_{\text{акт}}$ воды в ФАС-3 оказывается меньшим, обусловлен, вероятно, вкладом от молекул воды в паровой фазе, существующей в свободном объеме мезопор. Известно, что в газах и парах межмолекулярное взаимодействие пренебрежимо мало, и спин-вращательный механизм релаксации является доминирующим и обуславливает меньшую величину измеряемой энергии активации воды в мезопорах ФАС-3 по сравнению с микропористыми ФАС-1, -2, Н-15, СКТ-6А. Отметим также, что вклад от паровой фазы в измеряемое значение коэффициентов самодиффузии адсорбированной воды является определяющим при малых заполнениях пор АУ, в частности ФАС-3 [21].

Таким образом, измерения времен спин-решеточной релаксации воды в различных образцах АУ в зависимости от температуры позволили определить значения энергии активации движения адсорбированной воды. Оказалось, что значения $E_{\text{акт}}$ воды зависят от степени заполнения пор АУ, что обусловлено изменением состояния молекул воды в процессе адсорбции. Обнаружено, что зависимости $E_{\text{акт}}$ для воды в образцах ФАС-1, -2, Н-15 и СКТ-6А совпадают по характеру с графиками изменения теплоты адсорбции в процессе адсорбции, полученными для микропористых АУ с неоднородной структурой [13]. Плато на зависимостях $E_{\text{акт}} = f(a/a_m)$ (рис. 3), так же как и теплот адсорбции $q = f(a/a_m)$ [13], отражает объемное заполнение микропор.

Рост энергии активации движения молекул воды при максимальном заполнении микропор с увеличением объема кластера на один ПАЦ описывается линейной функцией. Отклонение значения $E_{\text{акт}}$ для воды в ФАС-3 от прямой (3) обусловлено значительной долей мезопор, в которых не происходит полного объемного заполнения. При этом малое значение $E_{\text{акт}}$ для воды в ФАС-3 обусловлено влиянием паровой фазы в мезопорах на измеряемые времена спин-решеточной релак-

сации. Следовательно, изменения энергии активации движения, определяющего спин-решеточную релаксацию воды в образцах АУ, отражают изменение состояния молекул воды при адсорбции и особенности пористой структуры адсорбентов и согласуются с данными адсорбционных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kleinberg R.L., Kenyon W.E., Mitra P.P. // J. Magn Reson. Ser. A. 1994. V. 108. P. 206.
2. Godefroy S., Korb J.-P., Fleury M., Bryant R.G. // Phys. Rev. E. 2002. V. 64. P. 21605.
3. Orazio F.D., Tarson J.C., Halperin W. et al. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 742.
4. Пименов Г.Г., Опанасюк О.А., Скурда В.Д., Karger J. // Коллоидн. журн., 2003. Т. 65. С. 68.
5. Филиппов А.В., Вартапетян Р.Ш. // Там же. 1997. Т. 59. С. 248.
6. Хозина Е.В., Вартапетян Р.Ш., Идиятуллин Д.Ш. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 11. С. 1881.
7. Гогелашвили Г.Ш., Вартапетян Р.Ш., Ладычук Д.В. и др. // Коллоидн. журн., 2003. Т. 65. № 5. С. 595–602.
8. Гогелашвили Г.Ш., Вартапетян Р.Ш., Ладычук Д.В. и др. // Там же. 2004. Т. 66. № 3. С. 310–316.
9. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331.
10. Dubinin M.M., Steckli H. // J. Coll. Int. Sci. 1980. V. 75. P. 34.
11. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. Вып. 11. С. 1055.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984.
13. Mikhail R. Sh., Brunauer S., Bodor E.E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 45.
14. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Петухова Г.А., Поляков Н.С. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. С. 2048.
15. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986.
16. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. С-Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2004.
17. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988.
18. Brownstein K.R., Tarr C.E. // J. Magn. Reson. 1977. V. 26. P. 17.
19. Nakashima Y. // J. Nuclear Science and Technology. 2004. V. 41. P. 10
20. Исирикян А.А. // Тр. IX Межд. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. Москва – Клязьма, 24–28.04. 2001. С. 155.
21. Хозина Е.В., Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. С. 252.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 537.525.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ПЛАЗМЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© 2010 г. А. П. Коробко, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, С. Н. Дрозд
ГНЦ РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», Москва
E-mail: korobko@cc.nifhi.ac.ru
Поступила в редакцию 26.12.2008 г.

Исследовано влияние низкотемпературной низкочастотной воздушной плазмы тлеющего разряда на поверхностные и физико-механические свойства древесной целлюлозы I, сформированной в виде бумажного листа, обработанного органическим поверхностно-активным веществом на основе ди-замещенной алкилароматической кислоты (полная эффективная поверхностная энергия исходного образца составляет 31 мДж/м²). Установлено, что при обработке в воздушной плазме гидрофобность поверхности уменьшается. Сделан вывод, что полная эффективная поверхностная энергия существенно возрастает, в основном, за счет многократного увеличения ее полярного компонента. Показано, что обработка сопровождается уменьшением содержания водорода и гидроксильных групп, при этом происходят деструкция макромолекул и образование функциональных карбонильных групп альдегидного и кетонного типа. В ближней ИК-области обнаружены полосы, относящиеся, наиболее вероятно, к эпоксидным группам. Установлено, что химическому модифицированию подвергаются макромолекулы в очень тонком поверхностном слое, который при этом, вероятно, аморфизуется. Показано, что высокая степень кристалличности образца в объеме не изменяется; механические свойства образцов ухудшаются только при интенсивных воздействиях плазмы.

Основным компонентом бумаги является целлюлоза, представляющая собой природный стереорегулярный полимер. Благодаря своим химическим и физическим свойствам целлюлоза обеспечивает прочностные и другие уникальные свойства содержащих ее материалов.

Плазмохимическому модифицированию поверхностных свойств целлюлозосодержащих материалов (древесины, бумаги, натуральных хлопка и льна, различных хлопчатобумажных тканей) посвящено весьма большое количество работ [1]. Основной целью большинства исследований было, главным образом, достижение того или иного технического результата: делигнифицирования древесины, увеличения смачиваемости, уменьшения усадки тканей, увеличения адгезии бумаги к печатным краскам и т. д.

В значительно меньшей степени изучено влияние активной среды плазмы на свойства самой целлюлозы [2, 3]. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал показывает, что макроцепи целлюлозы, как и многих других полимеров, подвергаются в активной среде плазмы химическому модифицированию, механизмы которого существенно зависят от условий обработки.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния низкотемпературной низкочастотной воздушной плазмы тлеющего разряда на поверх-

ностные и физико-механические свойства гидрофобизованной бумаги, сформированной из отбеленной древесной целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основным объектом исследования служила сульфитная древесная целлюлоза в виде белого бумажного листа с поверхностной плотностью 20 г/м² и толщиной ~40 мкм, обработанного поверхностно-активным веществом (ПАВ) на основе ди-замещенной алкилароматической кислоты (гидрофобизованный образец).

Исследовали также гидрофобизованный образец после экстракции смесью этанол–хлороформ (1:1) и дополнительной очистки кипячением в воде (экстрагированный образец).

ИК-спектры и рентгенограммы гидрофобизованного и экстрагированного образцов совпадают, что свидетельствует о малом содержании ПАВ на поверхности образца. Действительно, количественная экстракция показала, что толщина слоя составляет ~100 нм в расчете на геометрическую поверхность бумажного листа или не более 10 нм с учетом реальной поверхности.

Процесс плазмохимического модифицирования гидрофобизованных и экстрагированных образцов осуществляли в реакторе вакуумной плазмохимической установки в проточном режиме в условиях тлеющего разряда переменного тока частотой 50 Гц [4]. Конструкция реактора объемом

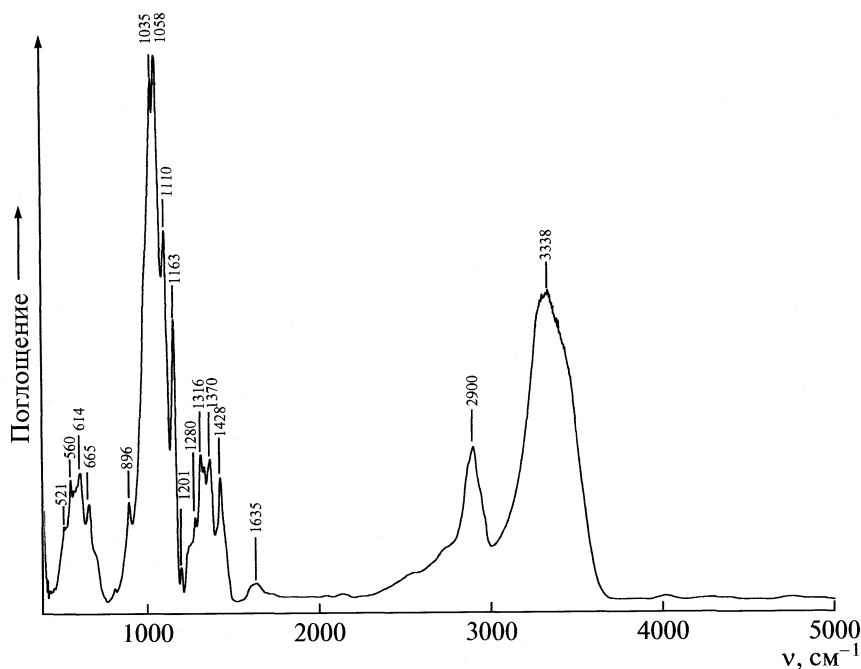


Рис. 1. ИК-спектр исходного образца в области от 400 до 5000 см^{-1} .

60 л позволяет равномерно обрабатывать до 6–7 листовых образцов размером 210 × 300 мм. Установка снабжена откачной системой, а также системой напуска и регулирования давления и скорости потока плазмообразующих газов и паров (инертных и органических).

В качестве плазмообразующего газа в работе использовали очищенный воздух при давлении 13.3 Па и скорости потока $\sim 10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Переменными параметрами служили сила разрядного тока и время обработки. Образцы в виде полосок шириной 2.5–3.0 см и длиной 15–20 см находились в области катодного падения вблизи одного из электродов.

Равновесные углы смачивания (θ_e) сидячей капли измеряли гониометрическим методом с помощью горизонтального микроскопа МГ-1, (точность измерения составляла $\pm 1 \text{ К}$). Рабочими жидкостями служили вода, глицерин и эпоксициановая смола на основе дифенилолпропана А и эпихлоргидрина (далее обозначаемая как эпоксисмола). Каплю жидкости объемом 1–3 мкл сажали на образец с помощью шприца-дозатора (вода, глицерин) или тонкой иглы (эпоксисмола). Измерения краевых углов для воды и глицерина проводили по истечении 15–20 с после нанесения капли, для эпоксисмолы – через 60–70 с. Структурные данные получены на рентгеновской установке ДРОН-2 с фоторегистрацией дифракции

рентгеновских лучей. Образец состоял из 16–18 слоев бумаги.

Химические превращения регистрировали методом ИК-спектроскопии не только в средней (400–4000 см^{-1}), но и в ближней (4000–5000 см^{-1}) области спектра. ИК-спектры на пропускание записывали в фурье-ИК-спектрометре фирмы Брукер (модель IFS 113v).

Механические свойства образцов бумаги изучали в универсальной испытательной машине фирмы “Инстрон” (модель 6022) в режиме одноосного растяжения при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ и относительной влажности не выше 50%. Образцы представляли собой полоски с размерами рабочего участка 50 × 20 × 0.045 мм. Скорость перемещения захватов составляла 25 мм/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристика исходных гидрофобизованного и экстрагированного образцов

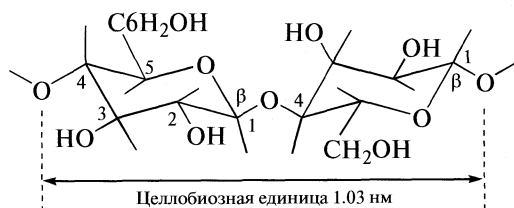
На рис. 1 приведен ИК-спектр исходного (до обработки в плазме) гидрофобизованного образца, записанный в области 400–5000 см^{-1} . На рис. 1 видно, что спектр идентичен спектрам древесной целлюлозы I различных производителей [5]. Спектр содержит хорошо разрешенные узкие полосы, что свидетельствует о хорошей упорядо-

Таблица 1. Контактные жидкости и их поверхностные натяжения

Жидкость	γ_L , мДж/м ²	γ_L^D , мДж/м ²	a , (мДж/м ²) ^{1/2}	b/a
Эпоксисмола	43.2	40.2	6.34	0.27
Глицерин	63.4	33.3 ± 3.6	5.77	0.95
Вода	72.8	22.2 ± 0.6	4.71	1.51

Примечание. Величина $a = (\gamma_L^D)^{1/2}$, $b/a = (\gamma_L^P/\gamma_L^D)^{1/2}$.

ценности его макромолекул, мономерным звеном которых является целлюбиозная единица:



Отнесение основных полос сделано на основании [6]. В области 800–1400 см⁻¹ полосы 1035, 1163 и 1370 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями гидроксильных групп; полосы 896 и 1058 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям 1,4-β-D-глюкозидного мостика ν_a(C–O–C); полоса 1110 см⁻¹ – к скелетным колебаниям атомов углерода и водорода 1,5-глюкопиранозного цикла ν_{ai}(C5OH5); полосы 1316 и 1428 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям связей C–H. Сложная уширенная полоса с максимумом при 2900 см⁻¹ характеризует валентные колебания связей C–H. Широкая интенсивная полоса с центром при 3338 см⁻¹ относится к связанным внутри- и межмолекулярными водородными связями гидроксильным группам. Полоса 1635 см⁻¹ принадлежит колебаниям адсорбированной воды. Полосы в области 400–700 см⁻¹ не имеют однозначной интерпретации.

Наиболее интенсивные полосы ПАВ (1696 и 2925 см⁻¹) в спектре гидрофобизованного образца не проявляются, что также свидетельствует о его низком содержании.

Рентгеновское исследование подтверждает высокую степень кристалличности обоих образцов, рентгенограммы которых идентичны рентгенограмме целлюлозы I.

Влияние окислительной плазмы на эффективную поверхностную энергию бумажного листа

Одним из важнейших параметров, характеризующих поверхностные свойства твердых тел, является поверхностная энергия. Ее можно определить, пользуясь уравнением Кэлбла [7], пригодным для обработки данных по смачиванию:

$$\frac{W_{LS}}{2a} = \frac{\gamma_L(1 + \cos\theta_e)}{2a} = (\gamma_S^D)^{1/2} + \left(\frac{b}{a}\right)(\gamma_S^P)^{1/2},$$

где γ_L – поверхностное натяжение контактной жидкости, γ_S – поверхностная энергия твердого тела,

$$a = (\gamma_L^D)^{1/2}, \quad b = (\gamma_L^P)^{1/2},$$

индексы D и P относятся к дисперсионному и полярному компонентам поверхностной энергии.

Зависимость $\frac{W_{LS}}{2a} = f\left(\frac{b}{a}\right)$ представляет собой прямую линию, по наклону которой определяют $(\gamma_S^P)^{1/2}$, а по ее пересечению с осью ординат – $(\gamma_S^D)^{1/2}$. Полная поверхностная энергия является суммой ее компонентов $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$.

В табл. 1 приведены в порядке возрастания параметра b/a использованные в работе контактные жидкости и их поверхностные натяжения при 20°C [8].

На рис. 2–4 показаны кривые зависимости равновесного краевого угла смачивания контактными жидкостями исследованных гидрофобизованных и экстрагированных образцов от величины тока разряда. Время обработки во всех опытах составляло 5 мин. Гидрофобизованные образцы исследовали также после их выдержки в течение 5 суток при комнатных условиях.

Гидрофобизованные образцы. На рис. 2 видно, что смачивание исходного гидрофобизованного образца наиболее полярными жидкостями – водой и глицерином – невысокое. При обработке воздушной плазмой в течение 5 мин равновесные краевые углы для воды и глицерина резко уменьшаются уже при токах разряда 5–10 мА. Для эпоксисмолы изменения выражены менее ярко. В интервале от 100 до 250 мА равновесные краевые углы смачивания практически не изменяются для всех трех рабочих жидкостей.

Можно предположить, что несмачиваемость исходного гидрофобизованного образца является следствием не только химической природы поверхностного модификатора, но и морфологии его поверхности. Весьма вероятно, что поверхностные макрофибриллы подобно щетке покрыты микро- и нанофибриллами ПАВ по аналогии с тончайшими ворсинками, например, на листьях лотоса, препятствующими их смачиванию капля-

ми воды. При обработке в плазме происходят процессы как химического модифицирования, так и травления поверхности. В первую очередь разрушается “волосистой” покров. Поверхность становится не только полярной, но и более “гладкой”, что также способствует улучшению смачивания. В специально проведенном эксперименте по обработке листов бумаги в аналогичных условиях визуальнo отмечено отложение на фильтре, стоящем на выходе газового потока из реактора, агломератов высокодисперсных частиц, представляющих собой аэрозольный компонент продуктов травления поверхности.

В связи с вышесказанным фактически определяли эффективную поверхностную энергию исследуемого образца бумаги.

После отдыха в течение 5 суток при комнатных условиях наблюдается увеличение равновесных углов смачивания для всех трех жидкостей. При этом их значения остаются существенно ниже значений для исходного гидрофобизованного образца, т.е. значительная полярность обработанной поверхности сохраняется.

В табл. 2 приведены данные для расчета компонентов и полной поверхностной энергии свежеработанных гидрофобизованных образцов. Время обработки во всех случаях составляло 5 мин. В табл. 3 приведены аналогичные данные для образцов после хранения их при комнатных условиях в течение 5 суток.

По данным табл. 2 и 3 рассчитаны дисперсионный и полярный компоненты, а также полная эффективная поверхностная энергия гидрофобизованных образцов. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Полная поверхностная энергия исходного образца практически полностью совпадает с дисперсионным компонентом (табл. 4). С увеличением разрядного тока полная поверхностная энергия возрастает, при этом дисперсионный компонент уменьшается примерно на одну треть, а полярный компонент многократно возрастает. После отдыха полная поверхностная энергия несколько понижается в основном за счет уменьшения полярного компонента. Такое поведение связано с реорганизацией модифицированного поверхностного слоя вследствие диффузии полярных групп в объем и неполярных – наружу [9].

Экстрагированные образцы. Как видно на рис. 2б и в, поверхность экстрагированного образца до обработки в плазме весьма гидрофильна: наблюдаются небольшие краевые углы смачивания глицерином и эпоксисмолой. Полная поверхностная энергия составляет ~56 мДж/м². При обработке в разряде полная поверхностная энергия возрастает примерно до 62 мДж/м².

Смачивание поверхности экстрагированного образца водой измерить не удастся вследствие

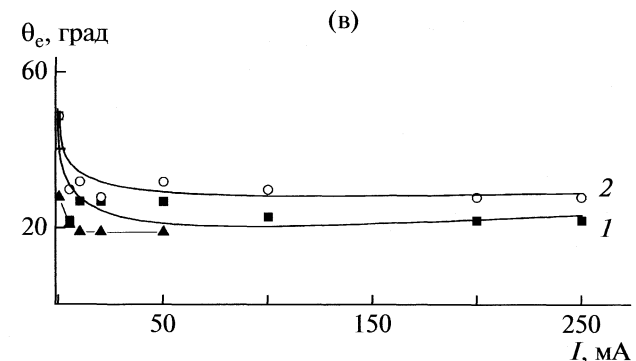
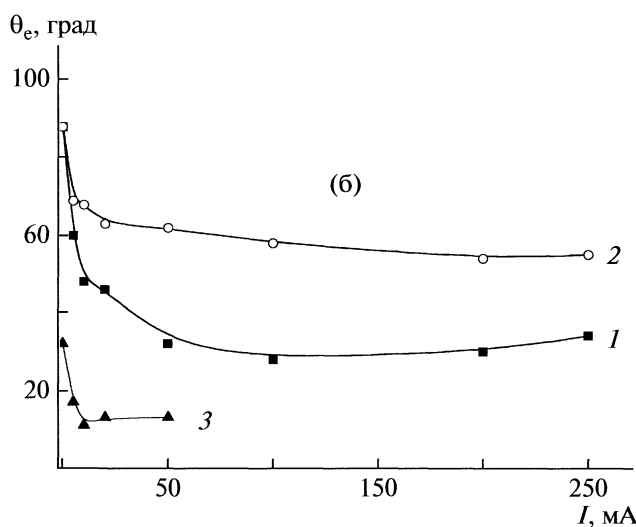
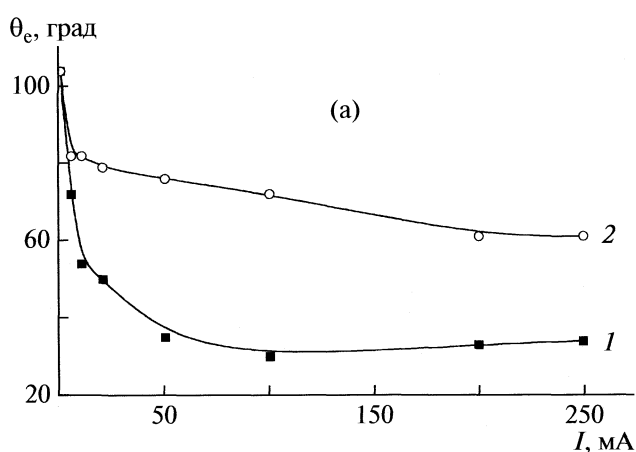


Рис. 2. Зависимости равновесного краевого угла смачивания водой (а), глицерином (б) и эпоксисмолой (в) гидрофобизованных образцов (1 – свежеработанных, 2 – после 5 суток отдыха) и экстрагированных образцов (3) от тока разряда.

быстрого капиллярного впитывания капли воды в субстрат.

Химические превращения макромолекул целлюлозы

Химические превращения макромолекул целлюлозы, происходящие под действием активной

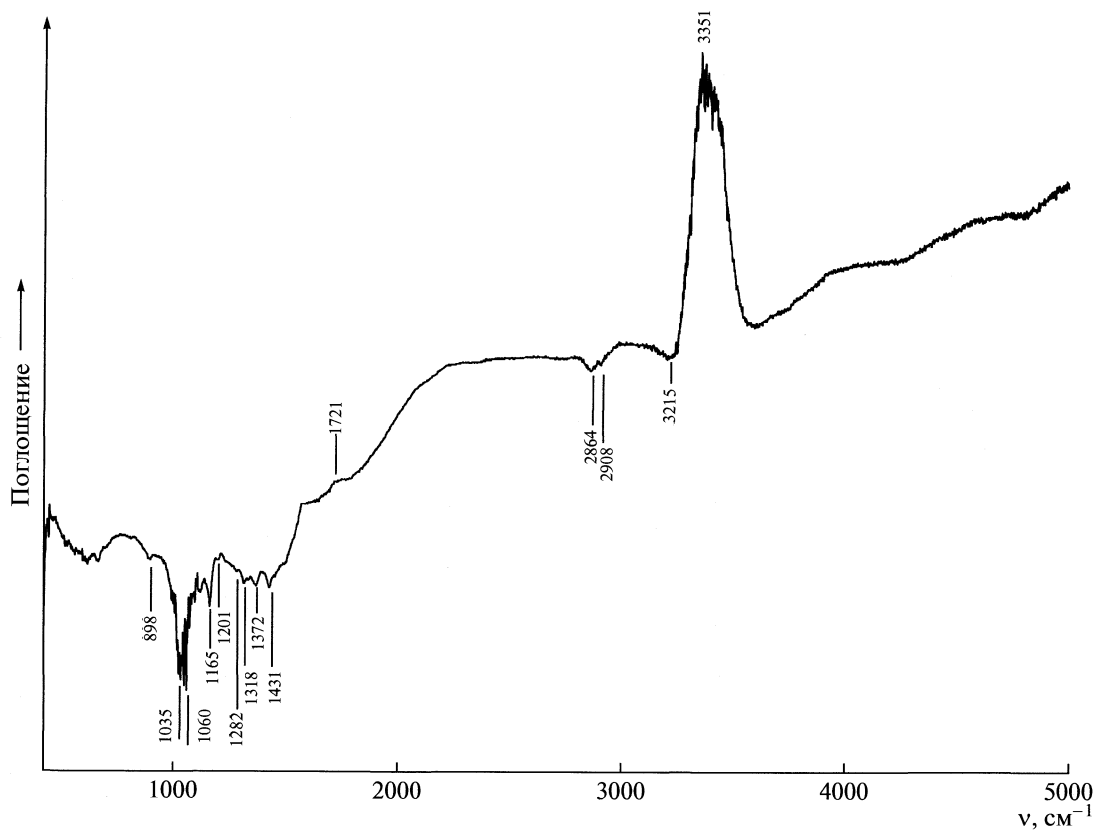


Рис. 3. Разностный ИК-спектр обработанного (50 мА, 5 мин) и исходного экстрагированных образцов.

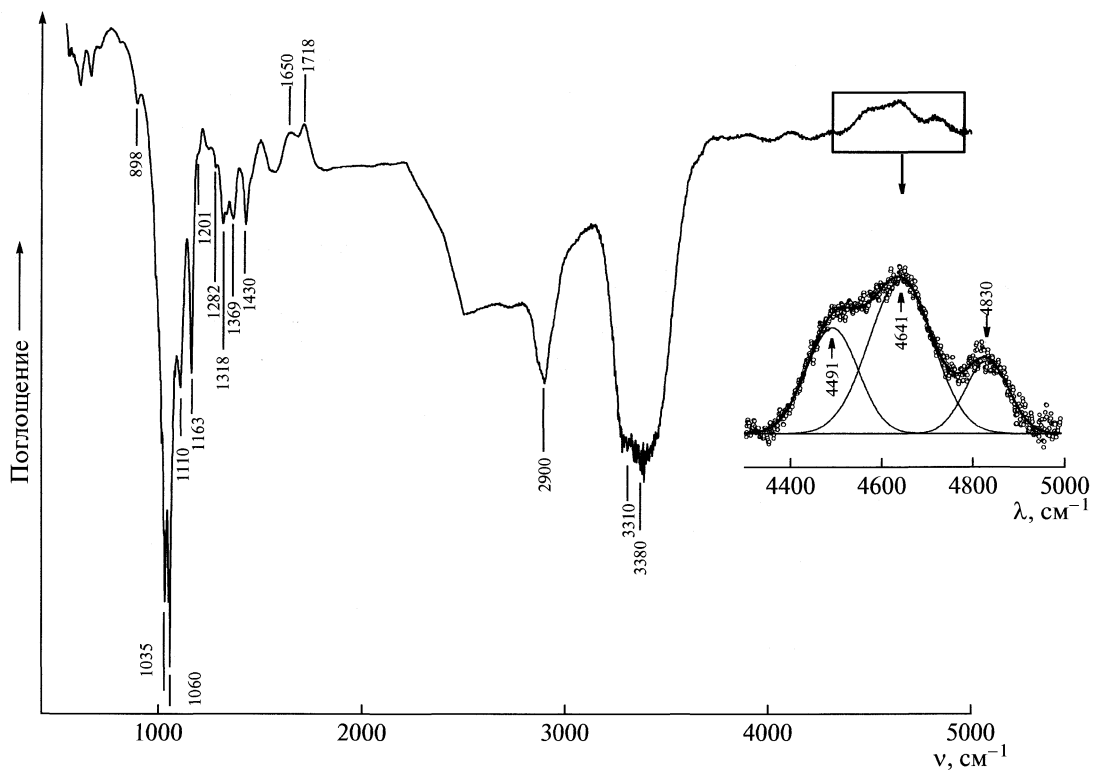


Рис. 4. Разностный ИК-спектр обработанного (200 мА, 20 мин) и исходного экстрагированных образцов.

Таблица 2. Данные для расчета компонент и полной эффективной поверхностной энергии свежеобработанных гидрофобизованных образцов

I , мА	θ_e , град	W_{LS} , мДж/м ²	$W_{LS}/2a$, (мДж/м ²) ^{1/2}	θ_e , град	W_{LS} , мДж/м ²	$W_{LS}/2a$, (мДж/м ²) ^{1/2}	θ_e , град	W_{LS} , мДж/м ²	$W_{LS}/2a$, (мДж/м ²) ^{1/2}
	Эпоксисмола			Глицерин			Вода		
0	49	71.54	5.64	88	65.61	5.69	104	55.19	5.86
10	27	81.69	6.44	48	105.82	9.17	54	115.59	12.27
50	27	81.69	6.44	32	117.17	10.15	35	132.43	14.06
100	23	82.96	6.54	28	119.38	10.34	30	135.85	14.42
250	22	83.25	6.56	34	115.96	10.05	34	133.15	14.13

Таблица 3. Данные для расчета компонент и полной эффективной поверхностной энергии модифицированных гидрофобизованных образцов после 5 суток отдыха

I , мА	θ_e , град	W_{LS} , мДж/м ²	$W_{LS}/2a$, (мДж/м ²) ^{1/2}	θ_e , град	W_{LS} , мДж/м ²	$W_{LS}/2a$, (мДж/м ²) ^{1/2}	θ_e , град	W_{LS} , мДж/м ²	$W_{LS}/2a$, (мДж/м ²) ^{1/2}
	Эпоксисмола			Глицерин			Вода		
10	32	79.84	6.30	68	87.15	7.55	82	82.93	8.80
50	32	79.84	6.30	62	93.16	8.07	76	90.41	9.60
100	30	80.84	6.36	58	97.00	8.41	72	95.30	10.12
250	28	80.61	6.41	55	99.76	8.65	61	108.09	11.47

среды воздушной плазмы, изучали методом ИК-спектроскопии. Для исследования использовали экстрагированные образцы.

На рис. 3 приведен в области 400–5000 см⁻¹ разностный ИК-спектр обработанного в сравнительно “мягких” условиях (50 мА, 5 мин) и исходного образцов. Видно, что уже при относительно слабом воздействии происходят заметные изменения в ИК-спектре (рис. 3). Уменьшается интенсивность всех полос, связанных с колебаниями связей С–Н. Интенсивность полосы глюкозидного мостика также становится меньше. Не отмечено изменений интенсивности полосы 1110 см⁻¹ (скелетные колебания глюкопиранозного цикла). Неожиданным оказалось увеличение в обработанных образцах интенсивности полос гидроксильных групп, связанных внутримолекулярными водородными связями, с центром при 3351 см⁻¹. Поскольку в исходном образце подавляющее большинство гидроксильных групп связаны водородными связями, то это указывает на возможность образования в результате окислительных реакций, протекающих при “мягких” условиях, дополнительного числа гидроксильных групп в 1,5-глюкопиранозном цикле.

В спектре также появляется новая, очень слабая, полоса при 1721 см⁻¹. Отнесение этой полосы не вполне однозначно. Наиболее вероятно, она связана с колебаниями карбонильных групп альдегидного или кетонного типа [10]. В ближней

области ИК-спектра (4000–5000 см⁻¹) существенных изменений не наблюдается.

При увеличении тока разряда и времени обработки спектральные изменения проявляются более отчетливо. На рис. 4 приведен в диапазоне 400–5000 см⁻¹ разностный ИК-спектр обработанного в сравнительно “жестких” условиях (200 мА, 20 мин) и исходного образцов. Наряду с хорошо выраженным уменьшением количества связей С–Н происходит снижение интенсивности полосы 1110 см⁻¹, означающее разрушение 1,5-глюкопиранозного кольца (рис. 4). Можно также уверенно судить и об уменьшении в этих условиях интенсивности валентных колебаний, связанных водородными связями гидроксильных групп (полосы 3310 и 3380 см⁻¹). Наряду с полосой 1718 см⁻¹

Таблица 4. Компоненты и полная поверхностная энергия (мДж/м²) гидрофобизованных образцов (свежеобработанных и после 5 суток отдыха)

I , мА	γ_s^D	γ_s^P	γ_s	γ_s^D	γ_s^P	γ_s
	Свежеобработанные			После 5 суток отдыха		
0	31.05	0.03	31.08	—	—	—
10	25.37	21.87	47.24	32.73	4.04	36.77
50	21.59	37.47	59.06	31.02	7.07	38.09
100	21.85	40.04	61.89	30.67	9.19	39.86
250	22.30	36.86	59.16	26.57	16.43	43.00

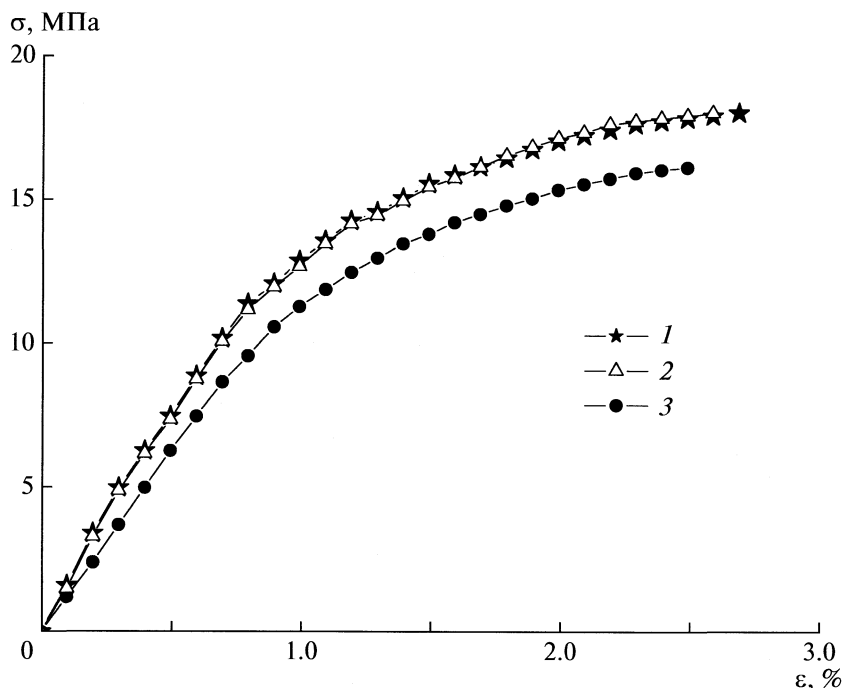


Рис. 5. Кривые растяжения исходного (1) и обработанных по режиму 50 мА, 5 мин (2) и по режиму 250 мА, 30 мин (3) экстрагированных образцов.

(альдегиды, кетоны) появляется полоса 1650 см^{-1} , которая может принадлежать воде либо быть отнесена к колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{C}$ или более сложных молекулярных группировок типа $\text{C}(\text{OH})=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{H}$ [10]. В ближней области ИК-спектра появляются слабые полосы 4491 , 4641 и 4830 см^{-1} , разложение которых показано на вставке. Эти полосы по аналогии с [11] можно предположительно рассматривать как комбинационные полосы колебаний эпоксидных групп, образующихся при обработке образцов в плазме, с основными колебаниями, проявляющимися в средней области спектра.

Можно полагать, что полоса 4491 см^{-1} представляет собой комбинационную полосу валентных колебаний CH в эпоксидном цикле ($\approx 3050\text{ см}^{-1}$) с основными деформационными колебаниями CH в 1,5-глюкопиранозном цикле (1430 см^{-1}), полоса 4641 см^{-1} — комбинационную полосу валентных колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ в эпоксидном цикле ($\approx 1260\text{ см}^{-1}$) с основными валентными колебаниями связанных гидроксильных групп (3380 см^{-1}). Полосу 4830 см^{-1} можно предположительно отнести к комбинационной полосе деформационных колебаний CH_2 в эпоксидном цикле ($\approx 1460\text{ см}^{-1}$) с основными валентными колебаниями связанных гидроксильных групп (3380 см^{-1}).

Исходя из полученных спектральных данных, можно сделать некоторые предположения о возможных химических превращениях макромоле-

кул целлюлозы I под влиянием активной среды воздушной плазмы. При небольших токах разряда (до 10 мА) происходит отрыв двух атомов водорода от боковой гидроксиметильной группы $-\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, в результате чего образуются боковые альдегидные группы $-\text{C}_6(\text{O})\text{H}$, связанные с углеродом C_5 1,5-глюкопиранозного кольца.

При умеренных токах (10–50 мА) наряду с образованием боковых альдегидных групп происходят изменения и в окружении 1,4-β-D-глюкозидного мостика: в результате окислительных реакций, по-видимому, образуются гидроксильные группы, связанные с каким-либо атомом углерода C_1 , C_3 или C_4 1,5-глюкопиранозного цикла. Кроме того, в результате отрыва двух атомов водорода при C_1 и C_4 возможно образование замещенных оксирановых колец.

При больших токах (100–250 мА) происходит разрыв глюкозидного мостика с образованием карбонильных групп кетонного типа $>\text{C}_1=\text{O}$ либо $>\text{C}_4=\text{O}$, разрушение глюкопиранозного цикла с образованием ненасыщенных $\text{C}=\text{C}$ -связей, а также образование эпоксидных групп.

Влияние плазмохимической обработки на механические свойства и кристаллическую структуру образцов

На рис. 5 приведены кривые растяжения экстрагированных исходного и обработанных в “мяг-

ких” (50 мА, 5 мин) и “жестких” (250 мА, 30 мин) условиях разряда образцов.

Относительно слабое воздействие практически не оказывает влияния на механические параметры образца: прочность и модуль Юнга остаются неизменными, деформация при разрушении также заметно не изменяется (рис. 5). При увеличении интенсивности плазменного воздействия (250 мА, 30 мин) наблюдается некоторое ухудшение всех механических характеристик.

Как известно [1], целлюлоза I имеет фибриллярную (волоконистую) структуру, механическая прочность которой обеспечивается за счет сильного межмолекулярного взаимодействия (преимущественно благодаря водородным связям). Результаты изучения механических свойств свидетельствуют о том, что при “мягких” условиях воздействия активные частицы плазмы взаимодействуют лишь с внешней поверхностью микрофибрилл или более крупных структурных элементов (волокон), не проникая в межфибрилярное пространство и не нарушая межфибрилярных связей. При более “жестком” воздействии, по видимому, происходит разрушение части межфибрилярных водородных связей, сопровождаемое деструкцией макромолекул. Это приводит к снижению уровня механических параметров.

В то же время рентгенографическое исследование образца, обработанного в “жестких” условиях, показывает, что степень его кристалличности практически не изменилась. Это означает, что модифицирование целлюлозы I в воздушной плазме тлеющего разряда в описанных условиях затрагивает лишь очень тонкие поверхностные слои структурных элементов образца, доступных активным частицам плазмы.

Таким образом, древесная целлюлоза I, сформированная в виде бумажного листа, обработанного органическим поверхностно-активным веществом на основе дизамещенной алкилароматической кислоты, имеет гидрофобную поверхность. Полная эффективная поверхностная энергия составляет 31 мДж/м², при этом ее полярный компонент близок к нулю. При обработке в воздушной плазме гидрофобность его поверхности уменьшается. Полная эффективная поверхностная энергия существенно возрастает, в основном, за счет многократного увеличения ее полярного компонента. После отдыха значительная доля полярности поверхности сохраняется.

Поверхность экстрагированного образца до обработки в плазме гидрофильна (небольшие краевые углы смачивания глицерином и эпоксиолой). С ростом тока разряда его поверхностная энергия становится еще больше.

При обработке в воздушной плазме тлеющего разряда происходит образование новых функциональных групп и деструкция макромолекул. Наряду с уменьшением содержания водорода и гидроксильных групп образуются карбонильные группы альдегидного и кетонного типа, а также эпоксидные группы.

Химическому модифицированию подвергаются макромолекулы в очень тонком поверхностном слое структурных элементов образца, доступных активным частицам плазмы. Тонкий поверхностный слой, вероятно, подвергается аморфизации, при этом высокая степень кристалличности образца в объеме не изменяется.

Механические свойства образцов ухудшаются только при интенсивных воздействиях плазмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004.
2. *Lee K.S., Pavlath A.E.* // *J. Polym. Sci.* 1974. V. 12. P. 2087.
3. *Рыбкин В.В., Титов В.А.* Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер. Б. Т. 8–1. М.: Янус-К, 2005. С. 130.
4. *Коробко А.П., Крашенинников С.В., Кузьмин В.В. и др.* Решение о выдаче патента по заявке № 2007120175 от 31.05.2007.
5. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-КР и фурье-ИК-спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001.
6. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
7. *Kaelble D.H.* *Physical Chemistry of Adhesion.* N.Y.: Wiley Int., 1971. P. 141.
8. *Левакова И.В., Коробко А.П., Крашенинников С.В., Потапов В.К.* // *Химия высоких энергий.* 1996. Т. 30. № 6. С. 470.
9. *Polymer Surface Dynamics / Ed. by Andrade J.D.* N.Y.: Plenum Press, 1988. 188 p.
10. *Кросс А.* Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Инлит, 1961.
11. *Poisson N., Lachenal G., Sautereau H.* // *Vibrational Spectroscopy.* 1996. V. 12. P. 237.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.124.537.533.2

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭКЗОЭМИССИЯ С ОКСИДА МАГНИЯ

© 2010 г. И. В. Крылова

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

E-mail: krylova @kge.msu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2009 г.

С целью оптимизации процессов получения MgO с наибольшей интенсивностью и наибольшим временем затухания экзоэмиссии исследовано влияние на ее параметры условий дегидратации и последующей адсорбции активных газов (H_2 , O_2 , паров H_2O). Природа центров адсорбции и экзоэмиссии обсуждена на основании полученных результатов с привлечением последних литературных данных, относящихся к процессам дегидратации, образования дефектов на поверхности MgO (центров окраски) и их взаимодействия с водородом и кислородом. В связи с внедрением экзоэмиссионно-активного MgO в производство плазменных дисплеев рассмотрены литературные данные, указывающие на экспонирование наиболее активных граней монокристаллов оксида, содержащих центры экзоэмиссии (ОН-группы).

Оксид магния широко используется в качестве составной части катализаторов, носителя активной фазы и как самостоятельная каталитическая система [1]. Являясь наиболее важным катализатором из оксидов щелочно-земельных элементов, он привлекает большое внимание физикохимиков, его поверхностные свойства активно исследуются [2]. Много работ посвящено роли ОН-групп в явлениях адсорбции и катализа. MgO приобретает хемосорбционные свойства в результате активации – высокотемпературной обработки, приводящей к удалению основной части поверхностных гидроксильных групп. Низкокоординированные центры поверхности, образующиеся в процессе дегидратации, участвуют в гетеролитическом расщеплении связей Н–Н, N–Н, С–Н. При исследовании активных центров MgO в большинстве последних публикаций рассматривается не только химия, но и морфология поверхности с учетом экспонирования граней монокристаллов различной ориентации. В [2] исследовано влияние процессов дегидроксилирования на образование и активность низкокоординированных центров $Mg_{3c}^{2+}O_{4c}^{2-}$ и $Mg_{4c}^{2+}O_{3c}^{2-}$ в угловых позициях на грани (100) кристалла MgO.

С другой стороны, в экспериментальных [1] и теоретических [3] исследованиях рассматривается образование поверхностных структурных дефектов – катионных и анионных вакансий – F_s^- и V_s^- -центров в MgO и их роль в катализе, разработке сенсоров, в качестве электродов электрохимических устройств и др. [3]. Подчеркивается важность, но и трудность их исследования. Основные методы – ИК-, ЭПР-спектроскопии, термопрограммированной десорбции (ТПД) дают много

информации, но отнесение ее к данному типу дефектов вследствие сложной топологии поверхности представляет большие трудности [3].

V_s^- -центры представляют катионные вакансии с расположенными вблизи ионами кислорода с локализованными на них дырками O^- . Полагают [1], что ион-радикал O^- движется по кристаллу как дырка и на поверхности MgO, образуя окислительный центр (O^-), в частности он активен при протекании радикальных цепных процессов.

В соответствии с физико-химической концепцией центры экзоэмиссии (ЭЭ) [4] – дефекты структуры с локализованными на них частицами адсорбатов – представляют в виде ионов, ион-радикалов (OH^- , O_2^- , O^- и др.). Найдено соответствие между интенсивностью ЭЭ и каталитической активностью в реакциях окисления на оксидах и др. Показано, что ЭЭ – эффективный метод исследования поверхностных дефектов [4]. В последнее время ЭЭ с поверхности MgO нашла практическое применение. Особое внимание уделяется улучшению различных параметров люминесценции и эмиссии зарядов с MgO в связи с развитием технологии изготовления плазменных дисплеев [5]. MgO имеет не только высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии, но и высокую интенсивность ЭЭ и длительное время затухания, в том числе “послеразрядной” эмиссии [6]. Использование экзоэмиссии в плазменных дисплеях впервые было описано в [7].

При нанесении слоя MgO в токе кислорода [5] водород всегда присутствует в виде примеси, образуя OH^- - и F^+ -центры [8], которые входят в состав центров как люминесценции, так и ЭЭ. По-

ложительное влияние малых количеств водорода на интенсивность и длительность свечения MgO установлено в [9]. Длительность свечения при этом возрастает на семь порядков величины (до нескольких минут).

В связи с изложенным задача настоящей работы – подробное исследование центров ЭЭ с MgO при использовании процессов дегидратации и последующей адсорбции активных газов и паров воды. Цель исследования – сформулировать рекомендации для оптимизации технологии получения оксида магния с максимальной интенсивностью и временем затухания ЭЭ.

Экзоэмиссия – низкотемпературная (4–700 К) эмиссия электронов и ионов происходит с металлов, полупроводников и диэлектриков в результате механических, радиационных воздействий (“возбуждения”) или физико-химических превращений на поверхности (адсорбции, десорбции, окисления, коррозии, катализа). После окончания возбуждения происходит послеэмиссия (ПЭ), затухающая во времени, а при последующем нагревании в линейном режиме – термостимулированная эмиссия (ТСЭ). В ряде случаев возникает “спонтанная” ЭЭ, обусловленная технологией изготовления или способом хранения образцов. Ввиду малых токов ЭЭ (10^{-17} – 10^{-19} А) регистрацию ее производят в импульсном режиме газопоточным счетчиком Гейгера или в вакууме вторично-электронным умножителем (ВЭУ) [10]. Глубина выхода зарядов с поверхности составляет ~ 10 нм.¹

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MgO промышленного производства “особой чистоты” с удельной поверхностью ~ 35 м²/г использовался как в исходном состоянии, так и после дегидратации в различных условиях. Прокаливанием в течение 8 ч на воздухе при 700°C и 24 ч при 1000°C в высоком вакууме достигали наибольшей степени дегидратации (образец 1), после частичной регидратации при хранении его на воздухе получали образец 2, образец 3 был приготовлен прокаливанием в атмосфере воздуха при 500°C.

ЭЭ отрицательных зарядов исследовали в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па как без возбуждения, так и после действия потока электронов от электронной пушки ($E = 500$ – 1000 эВ), ток ~ 10 мкА (электронная бомбардировка, ЭБ). Регистрировали как интенсивность ПЭ, так и время ее затухания. При последующем нагревании со скоростью ~ 10 К/мин регистрировали ТСЭ. Адсорбцию газов (хемосорбцию H₂, O₂, CO₂, паров H₂O при 400°C или фотосорбцию при 20°C) проводили в установке

¹ В выполнении экспериментальной части работы принимала участие Ю.П. Ситоните.

Таблица 1. Интенсивность послеэмиссии (I) и время затухания ($\tau_{1/2}$) образцов MgO 1–3

Образец	I , имп/с	$\tau_{1/2}$, с
1	1500	410
2	2500	350
3	6200	170 690

для измерений ЭЭ на вакуумированный образец при $p = 4$ Торр. После откачки газов образец возбуждали ЭБ и регистрировали ЭЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Послеэмиссия. В табл. 1 приведены результаты измерений интенсивности и времени затухания ПЭ для MgO, подвергнутого дегидратации в разных условиях после действия ЭБ. В результате дегидратации в ходе термовакуумной обработки при 1000°C (образец 1) интенсивность ПЭ существенно (в ~ 4 раза) ниже, чем при прокаливании на воздухе (образец 3). Затухание ПЭ для образца 1 описывается одной экспонентой с $\tau_{1/2} = 410$ с, для образца 3 – суммой двух экспонент с $\tau_{1/2} = 170$ и 690 с, что свидетельствует о присутствии на поверхности MgO центров ПЭ одного и двух типов (ОН⁻ и О⁻) соответственно.

Образование дефектов на поверхности MgO в результате дегидратации. Химическая активность поверхностей оксидов часто определяется распределением и типом дефектов, присутствующих на экспонированных гранях кристаллов. В оксидах щелочно-земельных металлов наиболее представлена грань (001), которая при отсутствии на ней дефектов практически инертна [3]. В связи с этим представляет интерес привлечение некоторых из многочисленных литературных данных, о дефектах в монокристаллах. Установлено [2], что MgO обнаруживает максимальную хемосорбционную и каталитическую активность после высокотемпературной ($\geq 1000^\circ\text{C}$) обработки в вакууме или в атмосфере инертных газов. Это происходит в результате образования при дегидратации низкокоординированных (НК) центров поверхности: на грани (100) кристалла – ионы Mg²⁺ и O²⁻ или O⁻ в угловых позициях. При $T \leq 400^\circ\text{C}$ удаляется физически адсорбированная вода, парные ОН-группы с плоской грани (100) и из центров вблизи НК-ионов. В ходе дегидратации Mg(OH)₂ наблюдали высокотемпературную десорбцию H₂ и O₂ [2], что свидетельствует об образовании катионных вакансий (V_k-центров).

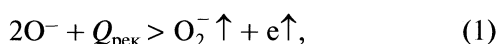
Поскольку дырочные V_k-центры на поверхности представляют образования $^-\text{O}\square\text{O}^-$, где \square –

Таблица 2. Относительные изменения интенсивности послеэмиссии (I_2/I_1) и времени затухания (τ_2/τ_1) MgO в результате адсорбции газов при 400°C (ФС – фотосорбция)

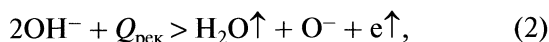
MgO(1)			MgO(2)			MgO(3)		
Газ	I_2/I_1	τ_2/τ_1	Газ	I_2/I_1	τ_2/τ_1	Газ	I_2/I_1	τ_2/τ_1
H ₂	0.17	0.7	O ₂	0.55	1	O ₂	1	1.5*
H ₂ (20°C, ФС)	0.46	0.65	CO ₂	0.52	1			1.0**
O ₂ (20°C, ФС)	0.27	0.4	H ₂ O	7.8	1	H ₂	1.5	1.0*
H ₂	1.06	1.5						1.3**
O ₂	0.8	1.0						

* Значения относятся к первой экспоненте, ** – ко второй.

катионная вакансия [1–3], ПЭ в случае образца 1 может происходить по механизму, например



где $Q_{\text{рек}}$ – теплота рекомбинации. В случае образца 3, содержащего на поверхности OH⁻-группы как парные (водородно-связанные), так и изолированные, ПЭ может происходить по механизму (1), а также за счет рекомбинации гидроксильных групп



что обуславливает наличие двух экспонент затухания с различными $\tau_{1/2}$.

Действие электронных потоков на MgO при возбуждении ЭЭ. При ЭБ происходят процессы как электронно-стимулированной десорбции (ЭСД), так и образования дефектов. Мы провели исследование газовой выделенности при действии электронных потоков с масс-спектрометрическим анализом. При комнатной температуре в процессе ЭБ обнаружены H₂ ($M = 2$) и CO ($M = 28$) в соотношении 18:14, в интервале 20–150°C обнаружены H₂, H₂O ($M = 18$), CO и CO₂ ($M = 44$) в соотношении 1:18:5:16 и при 150–300°C – H₂:H₂O:CO:CO₂ = 1:3:3:24. Следовательно, ПЭ сопровождается выделением H₂ и O₂, так как показано, что в установках, имеющих углеродсодержащие материалы, кислород без дополнительной очистки может быть обнаружен лишь в виде CO и CO₂ [11].

В [12] исследовали образование дефектов в эпитаксиальной пленке MgO/Ag(100) в результате ЭБ за счет ЭСД атомов кислорода. Дефекты исчезали после выдержки в O₂ и представляли поверхностные F_s-центры – анионные вакансии в различной координации. Одновременно образуются и M-центры – две анионные и одна катионная вакансия с локализованными слабосвязанными ионами O⁻. Показано [12], что общая энергия образования кислородных вакансий понижается, если удаленный атом реадсорбируется на другом центре поверхности. Результаты расчетов с использованием кластерной модели подтверждены

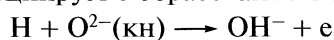
экспериментально [13]. Образуются нейтральные F⁰-центры с двумя захваченными электронами и пероксиды O₂²⁻ на низкокоординированных центрах MgO. Эти центры разделены. Таким образом, в результате ЭБ наряду с катионными и анионными вакансиями образуются заряженные частицы кислорода O⁻ и O₂²⁻, входящие в состав центров ЭЭ, вызванной ЭБ.

Влияние адсорбции газов на параметры ПЭ. В табл. 2 приведены результаты регистрации интенсивности и времени затухания ПЭ для образцов 1–3 после адсорбции H₂, O₂, CO₂ и паров воды. Интенсивность ПЭ приведена в единицах, представляющих отношение I_2 (после адсорбции) к I_1 (после предварительной термовакуумной обработки). В каждом случае после адсорбции образец возбуждался ЭБ. Для образца 1, дегидратированного в жестких условиях, хемо- и фотосорбция как водорода, так и кислорода, приводила лишь к снижению интенсивности и времени затухания ПЭ, вызванной ЭБ в условиях вакуума, однако при повторной последовательной адсорбции этих газов параметры ПЭ практически не менялись. В случае образца 2, частично регидратированного, адсорбция O₂ и CO₂ также приводила к снижению интенсивности ПЭ, хотя и в меньшей степени, при этом значение $\tau_{1/2}$ не менялось. Резкое увеличение интенсивности ПЭ наблюдалось после хемосорбции паров воды, приводящей к гидроксильрованию поверхности с образованием OH⁻-групп. Рост интенсивности ПЭ происходит и в случае образца 3, когда хемосорбция водорода осуществляется после адсорбции O₂, что приводит к образованию OH-групп (табл. 2).

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что увеличение числа центров ПЭ на MgO происходит в основном за счет образования поверхностных OH⁻-групп. В [14] с использованием методов ИК-спектроскопии и квантовой химии (на основе кластерной модели) рассмотрена диссоциативная адсорбция H₂ на дефектных центрах поверхности. При обратимом

гетеролитическом распаде H_2 образуются гидридные группы $Mg_{3c}H$, при необратимом — гидроксильные группы $O_{3c}H$. Расчеты показывают, что диссоциативная адсорбция H_2 может происходить только в присутствии трех координированных катионов и/или анионов. В результате образуется ионная связь $(Mg)H^- \dots H^+(O)$ с большим экзотермическим эффектом. Образование такого прочного адсорбционного комплекса, понижая концентрацию низкокоординированного кислорода, образующегося при ЭБ, снижает интенсивность ПЭ, что подтверждается экспериментом (табл. 2).

Подобные представления о гетеролитическом и гомолитическом распаде при адсорбции водорода на MgO развиты в [15]. При фотосорбции водород диссоциирует с образованием OH^- -групп:



и подвижного радикала H^\cdot , мигрирующего по поверхности; здесь $O^{2-}(кн)$ — координационно ненасыщенный анион. Одновременно образуются F_s^+ -центры. Все эти частицы (кроме H^\cdot) наблюдаются спектроскопическими методами (ИК, ЭПР, диффузного отражения). При адсорбции молекулярного кислорода центры окраски (F_s^+) обесцвечиваются с образованием комплекса $O_2^- \cdot Mg^{2+}$. Подвижный радикал H^\cdot взаимодействует с O_2^- этого комплекса по реакции



с образованием комплекса, не распадающегося при комнатной температуре. Отсюда следует, что фотосорбция H_2 повышает интенсивность ПЭ, тогда как адсорбция O_2 после адсорбции H_2 понижает ее (табл. 2). Эти данные согласуются с приведенными выше представлениями.

С учетом литературных данных и результатов табл. 1 и 2 можно считать, что водород и кислород, взаимодействующие при адсорбции на дегидратированном образце 1 с F- и M-центрами, возникающими при ЭБ, образуют прочные адсорбционные комплексы, не распадающиеся при комнатной температуре с испусканием зарядов. Однако адсорбция паров воды (при $400^\circ C$) резко увеличивает интенсивность ПЭ. В случае образца 3, дегидратированного в более мягких условиях, адсорбция водорода и кислорода не подавляет ПЭ.

Термостимулированная эмиссия. При нагревании исходного образца MgO происходит спонтанная ТСЭ, обнаруживающая большое число всплесков эмиссии (рис. 1, кривая 1). Кривая 2 получена при приложении поперечного магнитного поля между образцом и детектором, отклоняющего электроны, и представляет эмиссию отрицательных ионов. По результатам конденсационного анализа при $T < 200^\circ C$ выделяется

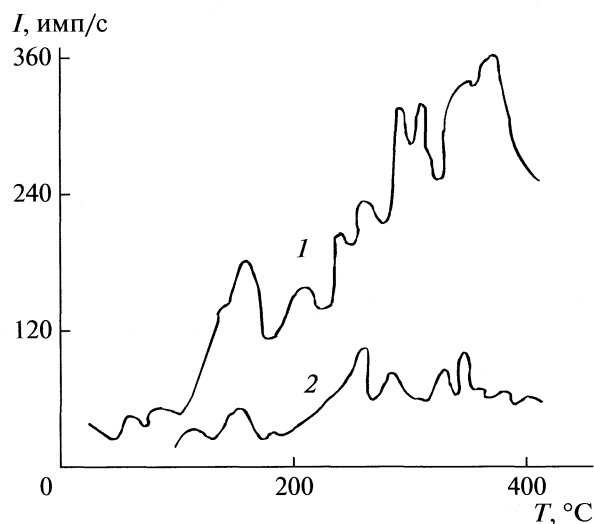


Рис. 1. Спонтанная ТСЭ отрицательных зарядов с исходного образца MgO (1) и ТСЭ ионов при приложении отклоняющего электроны магнитного поля (2).

адсорбированная вода (53%) и CO_2 (42%), при $200-300^\circ C$ — H_2O (связанные OH^- -группы) и CO_2 в равных количествах, при $T > 300^\circ C$ десорбируется в основном CO_2 (70%) и вода (30%). Следовательно, спонтанная ТСЭ обусловлена эмиссией H_2O^- , OH^- и CO_2^- . Ранее [16] было установлено, что в результате гидратации при кипячении порошка MgO с водой интенсивный максимум при $160^\circ C$ обусловлен ТСЭ ионов. По данным [2] при исследовании ТСД с монокристалла MgO (100), выдержанного в парах воды, обнаружены максимумы при 100, 290 и $410^\circ C$. Первый максимум авторы [2] относят к десорбции физически адсорбированной воды, второй — к десорбции парных OH^- -групп, третий — к десорбции более прочно связанной воды с низкокоординированных центров $Mg_{3c}^{2+}O_{4c}^{2-}$ и $Mg_{4c}^{2+}O_{3c}^{2-}$ в углах грани (100) кристалла и изолированных OH^- -групп. Эти данные находятся в противоречии с результатами квантово-химических расчетов [17], согласно которым, грань MgO (100) наименее реакционноспособна в отношении диссоциативной адсорбции воды по сравнению с более дефектными гранями (110) и (211), а также полностью инертна в отношении адсорбции O_2 и других адсорбатов. По нашим данным, вода десорбируется в виде отрицательных ионов.

Влияние адсорбции газов на ТСЭ. После соответствующей обработки, адсорбции газов, ЭБ и регистрации ПЭ образец нагревали в линейном режиме и регистрировали ТСЭ. На рис. 2 представлены кривые ТСЭ с образца 1 после ТВО, адсорбции кислорода и водорода при $400^\circ C$. Видно, что адсорбция газов увеличивает интенсивность

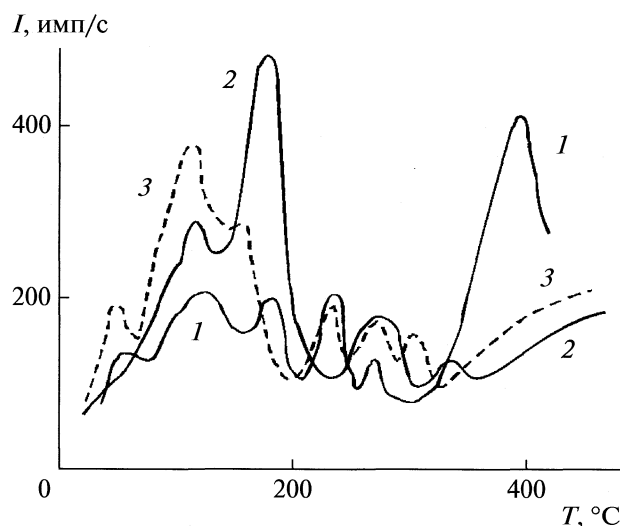


Рис. 2. ТСЭ с MgO после термовакуумной обработки и электронной бомбардировки (1), последующей хемосорбции кислорода (2) и водорода (3) при 400°C.

ТСЭ в основном в интервале 100–200°C. Рост ТСЭ при $T > 300^\circ\text{C}$ на кривой 1 обусловлен удалением остаточных OH^- -групп и после адсорбции O_2 и H_2 не проявляется. На рис. 3 отражено влияние адсорбции паров H_2O (400°C), которая увеличивает интенсивность пиков ТСЭ при 100–200°C и при 380°C.

С учетом этих результатов и данных, полученных для ПЭ, рассмотрим влияние адсорбции газов на интенсивность пиков ТСЭ в интервале 100–200°C. Адсорбция H_2 , в отличие от ПЭ, увеличивала интенсивность ТСЭ. В еще большей степени (в ~10 раз) ТСЭ увеличивается в результате фотосорбции H_2 , а последующая ТВО вызывает ее снижение. Из рис. 2 следует, что адсорбция O_2 повышает в основном интенсивность пика ТСЭ при ~180°C, а адсорбция H_2 – соседнего пика при ~110°C. Таким образом, центры ТСЭ, образованные с участием водорода или кислорода, взаимосвязаны и образуют электронные ловушки на поверхности с небольшим различием в энергии активации освобождения зарядов.

Подобную закономерность наблюдали на BeO [18]: адсорбция H_2 (при 360°C) повышала интенсивность пика ТСЭ при 290°C, а адсорбция O_2 – соседний пик при 330°C. В [2] установлено, что хемосорбция H_2 на MgO происходит после удаления OH^- -групп до $\theta = 0.25$ и достигает максимума при полном их отсутствии. При ТПД H_2 с образца, дегидратированного при 650–1250°C, обнаружено несколько пиков, отнесенных к десорбции с низкокоординированных центров поверхности. При 20 и 65°C – это ионные парные центры $\text{Mg}_{4c}^{2+}\text{O}_{3c}^{2-}$, при 184, 224 и 337°C – центры $\text{Mg}_{3c}^{2+}\text{O}_{4c}^{2-}$. При рас-

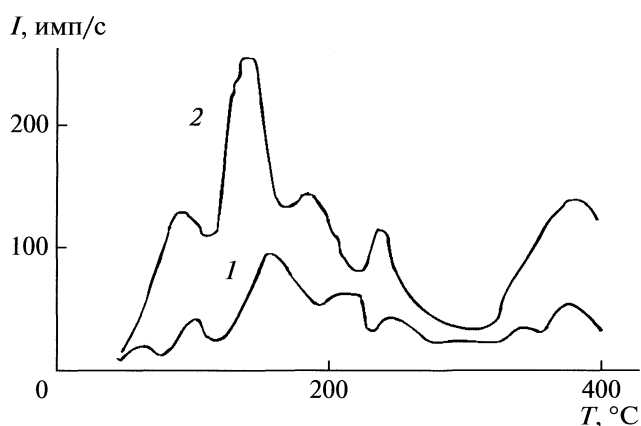
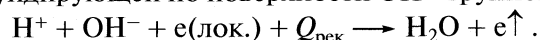


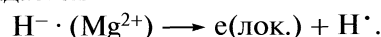
Рис. 3. ТСЭ с MgO после термовакуумной обработки и электронной бомбардировки (1) и последующей адсорбции паров воды (2).

смотрении центров адсорбции учитывается не только химия, но и морфология поверхности. Часть низкокоординированных центров активна для адсорбции как H_2O , так и H_2 , поэтому водород, связанный обратимо или необратимо, десорбируется в виде воды.

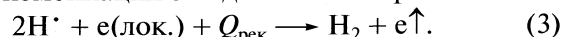
В [19] показано, что такие дефекты как ступени, углы и др. могут адсорбировать водород и стабилизировать пары $\text{H}^+ \cdot e(\text{лок.})$, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к O_2 и N_2 . При гетеролитическом распаде водорода возникают соседние образования $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}^-$ и $\text{O}^{2-} \cdot \text{H}^+$. При нагревании в ходе измерений ТСЭ пара $\text{H}^+ \cdot e(\text{лок.})$ может взаимодействовать с диффундирующей по поверхности OH^- -группой:



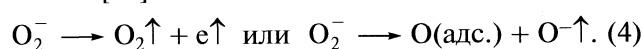
В соответствии с [15] при гетеролитическом распаде адсорбированного H_2 в ходе нагревания ТСЭ может происходить за счет энергии рекомбинации OH^- -групп по уравнению (2). По данным ТСЭ эти процессы происходят при 100–200°C. При фотосорбции (действии УФ) гидрид ион распадается



Электрон локализуется в поверхностной кислородной вакансии F_s^{2+} [15]. В этом случае интенсивность пика ТСЭ повышается в ~10 раз за счет большой подвижности радикалов H^+ и их возможной рекомбинации с выделением энергии:



Кислород при адсорбции взаимодействует с кислородной вакансией (F_s^+ -центром) с образованием O_2^- (пов). Этот ион-радикал распадается при ~140°C [20]:



В [21] с использованием компьютерных расчетов (на основе теории функционала плотности и др.) показано, что на коротких расстояниях от поверхности происходит двойной электронный перенос от поверхности к O_2 с образованием пероксидных частиц O_2^{2-} , которые распадаются при $T > 150^\circ C$ [22]. Рост интенсивности пика ТСЭ при адсорбции кислорода (рис. 2) объясняется распадом пероксидных и супероксидных частиц, сопровождающимся эмиссией отрицательных зарядов, но устойчивых при комнатной температуре. Адсорбция паров воды увеличивает интенсивность ТСЭ в широком температурном интервале (рис. 3) за счет десорбции в виде отрицательных ионов (H_2O^- , OH^-) и электронов в соответствии с уравнением (2).

Активные грани кристаллов в MgO. В обзоре [5] отмечается большое практическое значение экзоэмиссии оксида MgO, используемого в последнее время при изготовлении плазменных дисплеев. Интенсивная замедленная послеэмиссия с поверхности разрядного электрода приводит к быстрому зажиганию разряда в соседней ячейке. В массовом производстве плазменных дисплеев слои MgO изготовляют напылением в электронном пучке. Одновременное использование монокристаллов MgO при изготовлении защитного слоя привело к послеэмиссии высокой интенсивности. Однако причины высокой интенсивности одной из экспонированных граней кристаллов авторам не ясны. В связи с этим представляет интерес рассмотрение процессов образования эмиссионно-активных центров на гранях кристаллов MgO. Это позволит оптимизировать промышленно важные процессы, в том числе изготовления плазменных панелей, экономическая целесообразность которых отмечается [5]. Ранее [23] показано, что MgO после воздействия γ -излучения обнаруживает весьма интенсивную медленно затухающую ПЭ, и “возбужденное” состояние его сохраняется в течение 2.5 месяцев. Интенсивность ПЭ резко снижается при удалении с поверхности OH-групп при электронной бомбардировке (ЭСД) и ТВО. В данной работе установлено, что адсорбция паров воды с образованием OH-групп вызывает наиболее интенсивную ПЭ, вызванную ЭБ. Литературные данные, касающиеся адсорбции с диссоциацией воды на разных гранях монокристалла MgO, неоднозначны (см. выше).

В [24] методами ИК-спектроскопии и микрогравиметрии показано, что OH-группы в большей степени локализируются на углах и ребрах кристалла, чем на грани MgO (100), в соответствии с данными [17]. В [25] установлено, что высокая степень гидроксирования MgO наблюдается только на свежих сколах кристаллов. Циклические эксперименты в режиме адсорбция–десорб-

ция или выдержка образцов на воздухе снижают способность MgO к диссоциативной адсорбции воды. В [26] рассматривается кислотно-основный характер поверхности MgO, который является функцией ориентации экспонированных граней. Грань (110) менее основна, чем (100), поэтому на грани (110) легче локализируются OH-группы. На грани (100) вода (в интервале от -10 до $40^\circ C$), по данным ИК-спектроскопии, адсорбируется обратимо. Слои растут в виде трехмерных островков [27].

На основании анализа полученных результатов и имеющихся литературных данных можно сделать заключение о природе центров ЭЭ и способах получения MgO с максимальной интенсивной и длительно затухающей ПЭ. Центры ЭЭ образованы парными OH-группами, расположенными на дефектах структуры решетки (углах, ребрах и др.), удаление которых (при $T > 500^\circ C$) снижает ее интенсивность. При использовании в технологии изготовления плазменных дисплеев порошкообразного MgO с добавками монокристаллов [5] следует обращать внимание на экспонирование наиболее активных свежесформированных граней (110), на которых адсорбция воды происходит с диссоциацией – образованием эмиссионно-активных OH-групп.

Для приготовления адсорбционно- и каталитически активных систем на основе MgO необходимо дегидроксилирование поверхности в жестких условиях ($T > 850^\circ C$, вакуум) [1]. Возникающие на поверхности активные центры представляют низкокоординированные ионы $Mg^{2+}(нк)$ и $O^{2-}(нк)$ парные или изолированные, изученные, например, при диссоциативной адсорбции NH_3 [28] и CH_4 [29] на MgO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева Н.А., Плясова Л.М., Одегова Г.В. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 446.
2. Dunski H., Jozwiak W.K., Sugier H. // J. Catal. 1994. V. 46. № 1. P. 166.
3. Baranek P., Pinarello G., Pisani C., Dovesi R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. № 17. P. 3893.
4. Крылова И.В. // Хим. физика. 2004. Т. 2. № 7. С. 9.
5. Толнер Х. // Электронные компоненты. 2007. № 10. С. 41.
6. Shatokhin V.L., Popov V.A., Milovanova R.A. // Proc. 13th Intern. Symp. "Exoemiss. and Related Relax. Phenomena." Jurmala, 2000. P. 232.
7. Rocke J., Zahuin R.J. // Contrib. Plasma Phys. 1988. V. 28. P. 249.
8. Кузнецов В.Н., Климовский А.О., Лусаченко А.А. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 3. № 3. С. 659.
9. Rosenblatt G.N., Rowe M.W., Williams G.P. et al. // Phys. Rev. B. 1989. 1. V. 39 № 14. P.10309.
10. Крылова И.В. // Химическая электроника. М.: Изд-во МГУ. 1993. 160 с.

11. Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А. и др. Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. С. 78.
12. Di Valentin C., Ferullo R., Binda R., Pacchioni G. // Surf. Sci. 2006. V. 60. № 5. P. 1147.
13. Kramer J., Ernst W., Tegenkamp C., Pfnur H. // Ibid. Sci. 2002. V. 517. № 1–3. P. 87.
14. Cavalleri M., Pelmenschikov A., Merosi G. et al. // Stud. Surf. Sci. and Catal. 2001. V. 140. P. 131.
15. Sterrer M., Knozinger E. // Ibid. 2001. V. 140. P. 237.
16. Крылова И.В., Свитов В.И. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 2. С. 549.
17. Goniakowski J., Noguera C. // Surf. Sci. 1995. V. 330. № 3. P. 337.
18. Krylova I.V., Svitov V.I. // Proc. 5th Intern. Symp. "Exoemiss. and Dosimetry." Zvikov, 1976. P. 74.
19. Ricoi D., Pacchioni G., Sushko P.V. et al. // Surf. Sci. 2003. V. 542. № 3. P. 293.
20. Кузнецов В.Н., Крутицкая Т.К. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37 № 3. С. 472.
21. Ferrari A.M. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 38. № 1–3. P. 70.
22. Li C., Domen K., Maruya Ken-ishi., Onishi T. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 7683.
23. Крылова И.В., Рахматуллина И.А., Устинова Т.С. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 40. № 10. С. 2540.
24. Coluccia S., Lavaghino S., Marshese L. // Mater. Chem. and Phys. 1998. V. 18. № 5–6. P. 445.
25. Abriou D., Jupille J. // Surf. Sci. 1999. V. 430. № 1–3. P. L527.
26. Russo S., Nougera C. // Ibid. 1992. V. 262. № 1–2. P. 245.
27. Foster M., D'Agostino M., Passno D. // Ibid. 2005. V. 590. № 1. P. 31.
28. Echterhoff R., Knozinger E. // Ibid. 1990. V. 230. № 1–3. P. 237.
29. Ito T., Tashiro T., Kawasaki M. et al. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 4476.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.71+541.183

МЕХАНИЗМ ГИДРОСТИМУЛИРОВАННОГО
ВЫТЕСНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ ПЛЕНОК ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2010 г. Ю. А. Михеев*, Л. Н. Гусева*, Ю. А. Ершов**

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

E-mail: mik@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 16.01.2009 г.

Изучено влияние температуры на скорость десорбции в воду нафталина, дифенила, бензофенона, пара-терфенила, α -нафтола, стильбена, антрацена и дибутилфталата, введенных в пленки триацетата целлюлозы. Показано, что в воде скорость выделения этих соединений из пленок резко увеличивается по сравнению с десорбцией на воздух. Установлена взаимосвязь между энергиями активации и предэкспонентами, характеризующими скорость десорбции, в виде компенсационного эффекта. Природа компенсационного эффекта объяснена осмотическими явлениями, связанными с гидрофобной гидратацией полимера. Сделан вывод, что подвижные полимерные цепи некристаллического полимера структурируются вокруг молекул воды и Ag-соединений по типу губки путем образования бахромчатых капсул-нанопор. Установлено, что одновременное присутствие в полимере молекул разных соединений вызывает осмотическую конкуренцию за место в губке; абсорбируемая цепной губкой вода усиливает объемные пульсации нанокapsул. Показано, что диффузия осуществляется в результате тепловых флуктуаций, вызывающих реорганизацию капсул-нанопор и их перемещение вместе с Ag-молекулами в матрице по типу перистальтики.

Некристаллические полимеры (НКП) часто рассматривают как высокомолекулярные жидкости, не достигающие термодинамического равновесия при стекловании вследствие хаотического переплетения цепей, высокой вязкости и низкой скорости релаксационного уплотнения материала [1–3]. Однако параметры НКП, определяемые в условиях структурно-механического и термодинамического равновесия, — термический коэффициент расширения, изотермическая сжимаемость и внутреннее давление (p_i) (вне температурной области стеклования) свидетельствуют [3, 4] о существовании равновесной структуры. Эта структура выделяет НКП из числа неравновесных или равновесных жидкостей.

Например, некристаллические полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) и поливинилацетат скачкообразно снижают p_i (на $\approx 50\%$) в точке стеклования T_g по сравнению с высокоэластическим состоянием или состоянием своих жидких гомологов [4]. Это противоречит утверждению [2, с. 101], что НКП — твердые тела с геометрической структурой жидкости: в таком случае переход в стекло должен сопровождаться монотонным увеличением p_i [4]. Снижение p_i при стекловании полимеров объясняется запасанием потенциальной энергии на цепных сегментах, фиксирующихся в растянутом состоянии вследствие увеличения жесткости структуры НКП [4].

Структурная стабилизация избыточной внутренней энергии у полимерных стекол регистрируется также и по тепловыделению при их растворении в жидких гидрированных мономерях. Согласно жидкофазным теориям такой процесс должен идти без тепловыделения, только за счет увеличения энтропии системы [2]. Но, например, при растворении стеклообразного ПС в его жидких мономерных гомологах — толуоле и этилбензоле, установлено выделение теплоты в отсутствие энергетического взаимодействия жидкость—полимер [5]. В [2] этот факт объясняли тем, что рыхло упакованное кинетически неравновесное полимерное стекло достигает равновесия при растворении. Между тем, подробное исследование изотермического растворения ПС в интервале 31–108°C [5] показало, что тепловыделение при растворении не зависит от внешнего давления, при котором формировали образцы ПС. Кроме того, количество выделяющейся в изотермических условиях теплоты линейно уменьшается в интервале T от 31 до 85°C. При этом $T_g = 85^\circ\text{C}$ является реальной равновесной температурой стеклования ПС, находящегося в толуоле и этилбензоле [5].

По мнению авторов [5], различные свободно-объемные, дырочные и кинетические теории, основанные на жидкостной модели НКП, не согла-

суются с экспериментальной зависимостью тепловыделения при растворении от температуры.

Большое число химико-физических “аномалий”, выходящих за рамки жидкостной модели НКП, установлено в [6–18]. Сформулирована и апробирована супрамолекулярная (каркасно-мицеллярная) модель НКП. Эта модель учитывает характер сборки структурных элементов НКП и их термомеханическую лабильность, проявляющуюся в разнообразных релаксационных процессах.

Каркасно-мицеллярная модель НКП

Характер структурирования НКП обусловлен тем, что длинные полимерные цепи обладают гибкостью в сочетании с жесткими мономерными звеньями. При формировании НКП небольшая доля таких мономерных звеньев в стеклообразных, высокоэластических и расплавленных полимерах упаковывается в виде устойчивых паракристаллических доменов (*pc*-домены) [19]. Согласно [6–18], *pc*-домены соединяются друг с другом в виде трехмерного *pc*-каркаса, армирующего матрицу НКП. Они имеют поперечные размеры 2–3 нм, т.е. порядка нескольких молекулярных диаметров (0.5 нм) [19], а их продольные размеры сравнимы с длиной термодинамического сегмента Куна [20].

pc-Домены, составляя армирующий каркас НКП, одновременно образуют сфероидальные и относительно тонкие оболочки *pc*-каркасных ячеек, так что основная часть цепных отрезков, не вошедшая в *pc*-домены, заполняет ячейки *pc*-каркаса [6–18]. *pc*-Ячейки на электронно-микроскопических снимках образцов различных некристаллических полимеров имеют вид сферических зерен размером порядка десятков нм [21] (у триацетата целлюлозы (ТАЦ) размер зерен 10–30 нм [22]).

Внутри *pc*-ячеек отрезки цепей стягиваются силами когезии не плотно. При T выше температуры стеклования T_g полимера *pc*-домены противодействуют термическому расширению цепного материала ячеек и стабилизируются силами сжатия. В области $T < T_g$ цепи внутри ячеек сжимаются за счет охлаждения, нагружая затвердевший *pc*-каркас. Таким образом, стеклование полимера является структурным переходом (осложненным эффектом губки), при котором изменяется направление сил, действующих между *pc*-каркасом и цепями в каркасных ячейках. Данная особенность проявляется в разнообразии релаксационных процессов в области T_g . (Отметим, что, в отличие от НКП, стеклование неполимерной жидкости моделируется как переход в твердое тело, осложненный замораживанием множественных дислокационных дефектов [23].)

Внутри затвердевших *pc*-ячеек между цепными отрезками, сохраняющими некоторую степень растяжения, остаются пустоты – субнанопоры. Радиусы субнанопор в ТАЦ, ПММА, ПС, поликарбонате и полиэтилене равны соответственно 0.328 [24], 0.27 [25], 0.28 [26], 0.275–0.3 [27, 28], 0.29–0.335 нм [29, 30].

Субнанопоры недоступны для большинства органических молекул, что, казалось бы, исключает возможность их абсорбции. Однако абсорбция в той или иной степени осуществляется. Этому способствует наличие в ячейках *pc*-каркаса запыления пустот. Отрезки цепей в пустотах обладают определенной подвижностью, необходимой для реорганизации субнанопор в более крупные нанопоры, соразмерные с сорбируемыми молекулами. На основе таких свойств содержимое *pc*-каркасной ячейки можно рассматривать как зерно молекулярно-цепной губки (МЦГ).

Важное свойство МЦГ – конкуренция за место в губке между различными примесями. Такая конкуренция наблюдается, например, между нафталином и пластификатором дибutilфталатом (ДБФ) в ТАЦ. Эти вещества характеризуются одинаковыми параметрами растворимости $\delta \approx 20$ (Дж/см³)^{0.5} в некристаллических состояниях. Однако наличие ДБФ резко ускоряет улетучивание нафталина из стеклообразных пленок [9, 10]. В то же время пленки, содержащие отдельно нафталин и ДБФ, стабильны при $T_{\text{комн}}$ в течение многих месяцев. Такая конкуренция противоречит статистико-термодинамической теории растворов, так как равенство параметров растворимости, исключая роль энтальпийного фактора и обеспечивая атермичность смешения, должно вести к образованию гомогенной системы за счет увеличения комбинаториальной энтропии [2]. В такой системе, согласно теории, нет движущих сил, направленных на выделение одного из компонентов.

Высокой устойчивостью обладают стеклообразные пленки ТАЦ, содержащие отдельно антрацен ($\approx 2\%$) и пластификаторы (до 30–50%). Однако при одновременном введении в пленки ТАЦ антрацена и пластификатора в тех же количествах внутри пленок образуются кластеры и микрокристаллы антрацена [11]. Наблюдаемая сегрегация антрацена не согласуется с теорией растворов, так как одинаковые параметры δ компонентов должны были бы обеспечить атермичность смешения и образование трехкомпонентного раствора.

Отмеченные выше эффекты отражают конкуренцию низкомолекулярных соединений (НМС) за место в МЦГ. Если летучие олеофильные соединения обладают высоким относительным давлением пара над полимерной пленкой, они создают высокое осмотическое давление в губке и вытесняют из нее молекулы Ag-соединений, не

обеспечивающих необходимого осмотического давления.

Нагретая вода тоже ускоряет вытеснение гидрофобных соединений ДБФ и нафталина из стеклообразных и гелеобразных пленок ТАЦ и ПММА [10, 12]. Вытеснение ДБФ из гелеобразных пленок ТАЦ сопровождается уменьшением их толщины и объема в 2–3 раза. В результате полимер переходит в стеклообразное состояние. Вода не растворяет ТАЦ и не может превратить его в гомогенную жидкость. Отсюда следует, что строение стеклообразных пленок соответствует ксерогелю, отличающемуся от жидкостей пространственным каркасом, как и гели с пластификатором.

Отметим, что наблюдаемое ускоренное вытеснение ДБФ водой из ТАЦ также противоречит статистической термодинамике жидких растворов. Действительно, при взаимодействии воды со смесью жиров нельзя ожидать избирательного вытеснения одного из жирных компонентов водой. В целях детализации механизма в работе изучены закономерности вытеснения водой Ag-соединений с разным строением молекул из пленок ТАЦ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТАЦ ($M_n = 330000$) очищали, пересажая метанолом из раствора в метилхлориде (МХ) и экстрагируя примеси этанолом в аппарате Сокслета. Пленки ТАЦ с добавками Ag-соединений (0.5–1.5 мас. %) готовили из растворов компонентов в метилхлориде, испаряя растворитель в стеклянных чашках Петри. Высушенные пленки отслаивали от стекла дистиллированной водой и вырезали из них полоски длиной 30, шириной 9.5 мм и толщиной в пределах 10–45 мкм. Использовали химически чистые Ag-соединения: нафталин, α -нафтол, дифенил, антрацен, стильбен, бензофенон, *пара*-терфенил и ДБФ.

Полоски помещали в спектроскопическую кювету (объем 4 мл), прижимая к стенке кюветы металлической рамкой. Кювету с пленкой заполняли дистиллированной водой и закрывали пробкой. Затем на приборе "Specord UV-VIS" регистрировали изменение оптического спектра кюветы с пленкой во время нагревания в термостате в интервале температуры 40–99°C.

Кинетику десорбции Ag-соединений регистрировали по оптической плотности (A) в максимумах УФ-полос после замены горячей воды с выделившимся Ag-соединением на чистую воду того же объема. Аналогичным образом регистрировали десорбцию нафталина в гептан и воздух.

Коэффициенты десорбции (D) вычисляли по графикам кривых зависимости $(1 - A/A_0)$ от $t^{0.5}$, согласно соотношению [31] для стационарного процесса

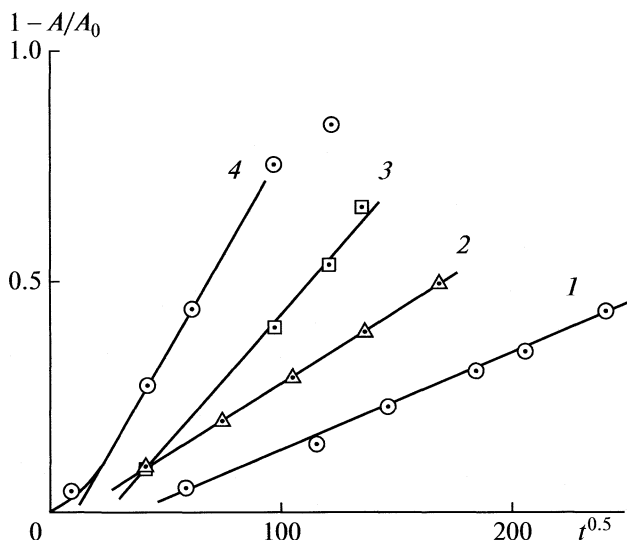


Рис. 1. Кривые десорбции стильбена из пленок ТАЦ, помещенных в нагретую воду, при температуре 70 (1), 81 (2), 90 (3) и 99°C (4). Соответствующие значения коэффициента $D \times 10^{11}$ см²/с: 0.1, 0.3, 1.1 и 2.7; $E = 30$ ккал/моль.

$$(1 - A/A_0) = (4/D)(Dt/\pi)^{0.5},$$

где A_0 и A – начальное и текущее значения оптической плотности, l – толщина пленки, t – время измерения (рис. 1).

Во всех случаях наблюдается “период индукции” с крайне низкой скоростью десорбции вплоть до значения $1 - A/A_0 = 0.02–0.03$. Его продолжительность значительно превосходит время насыщения пленок водой $t = l^2/6D$ [3], где l – толщина пленки, $D = 2.7 \times 10^{-6}$ см²/с – коэффициент диффузии воды в ТАЦ [32] (при $l = 50$ мкм $t < 2$ с). Затем наступает стационарная диффузия с прямолинейным участком вплоть до $(1 - A/A_0) = 0.5$, по тангенсу угла $\text{tg } \alpha$ наклона которого рассчитывали коэффициент десорбции $D = (\text{tg } \alpha)^2 \pi l^2 / 16$.

Наличие “периода индукции” связано с тем, что при формировании пленок путем испарения растворителя образуются поверхностные слои (корки) с более плотной упаковкой полимерных цепей по сравнению с упаковкой в серединных слоях. При образовании корок часть Ag-молекул вытесняется с растворителем в глубину пленок. Возникающая при этом неравномерность плотности материала и распределения Ag-молекул фиксируется при стекловании. Поэтому при последующем нагревании требуется время для релаксации системы и перехода десорбции в стационарную фазу. Замена растворителя МХ на хлороформ практически не отражается на результатах опытов.

Изучали также десорбцию антрацена и нафталина в системах “ТАЦ + 1.14% антрацена + 6.7%

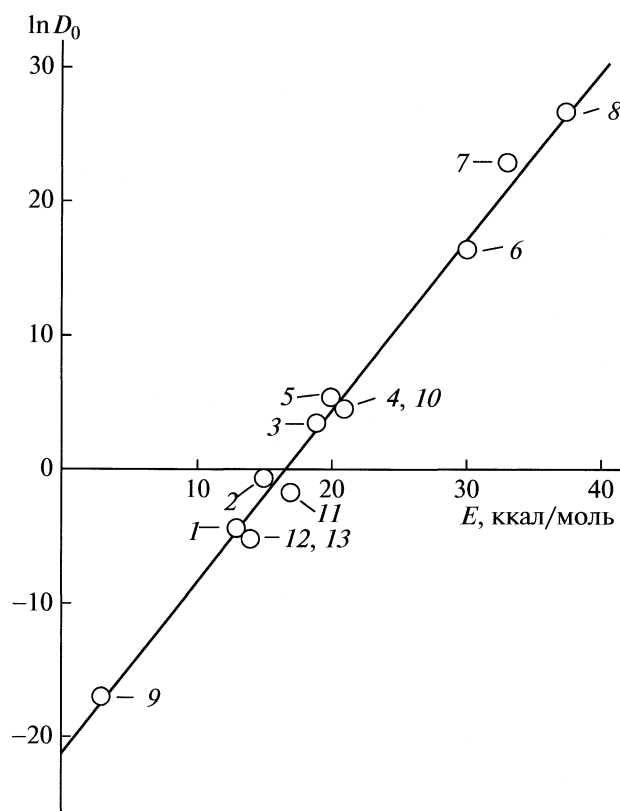


Рис. 2. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от энергии активации десорбции ароматических соединений из пленок триацетата целлюлозы: 1 – нафталин, 2 – *para*-терфенил, 3 – бензофенон, 4 – ДБФ, 5 – α -нафтол, 6 – дифенил, 7 – стилибен, 8 – антрацен, 9 – ТАЦ + 5% нафталина + 5% ДБФ, 10 – ТАЦ + 1.14% антрацена + 6.7% ДБФ; точки: 11 – десорбция нафталина в гептан, 12 и 13 – десорбция нафталина в воздух и жидкий ДБФ из пленок (9).

ДБФ” и “ТАЦ + 5% нафталина + 5% ДБФ”. Убыль нафталина в этом случае регистрировали по УФ-полосе при 311–313 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические закономерности гидростимулированного вытеснения

На воздухе при комнатной температуре $T_{\text{комн}}$ стеклообразные пленки ТАЦ, содержащие до 5–6% Ag-соединений, теряют примеси очень медленно. Даже наиболее летучий нафталин не десорбируется в течение многих месяцев. При нагревании скорость выделения нафталина растет, причем в воде значительно быстрее, чем на воздухе. Например, у пленок с 0.9% нафталина при $T = 99^\circ\text{C}$ константа десорбции в воздух $D = 1.17 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, тогда как в воду – $3 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, т.е. в 256 раз больше. Десорбция менее летучего ДБФ

из пленок с 1.4% при 95°C в воздух не определяется в течение 50 ч, а в воду $D = 3.0 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

ДБФ, введенный из МХ раствора в пленки ТАЦ в концентрации 5% одновременно с нафталином (5%), увеличивает константу десорбции нафталина (99°C) в воздух до $D \approx 7 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ (энергия активации $E \approx 14.3 \text{ ккал/моль}$). С такой же константой идет десорбция нафталина в нагретый жидкий ДБФ (99°C), который не только не растворяет, но и не вызывает заметного повреждения пространственного каркаса НКП, несмотря на присутствие ДБФ и нафталина в каркасных ячейках. Из тех же пленок, находящихся в воде, десорбция идет значительно быстрее: при 99°C $D = 1.68 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ($E \approx 3 \text{ ккал/моль}$).

Для всех вытесняемых водой Ag-соединений графики зависимости $(1 - A/A_0)$ от $t^{0.5}$ качественно одинаковы. На рис. 1 дан пример с вытеснением стилибена при температуре 70, 81, 90 и 99°C из пленок толщиной 13 мкм.

Во всех случаях температурная зависимость коэффициента десорбции Ag-соединений в воду описывается уравнением Аррениуса $D = D_0 \exp(-E/RT)$. Величины D_0 и E изменяются при переходе от одного Ag-соединения к другому, обнаруживая свойственную компенсационному эффекту (КЭФ) прямолинейную зависимость $\ln D_0 = a + bE$, где a , b – константы (рис. 2). КЭФ хорошо известен в химической, биохимической и физической кинетике [33].

На рис. 2 точки 1–10 относятся к опытам с водой. Исходные концентрации Ag-соединений в пленках ТАЦ лежат в пределах 0.4–1.4%. Точка, характеризующая десорбцию нафталина на воздухе, не указана на рисунке, так как при крайне низкой скорости процесса имеет высокие показатели: $E = 69.5 \text{ ккал/моль}$ и $\ln D_0 = 89$, но находится на той же линии.

В литературе относительно происхождения КЭФ не существует ясности. Выказано мнение, что КЭФ в большинстве случаев не имеет физического смысла [33]. Между тем, наличие КЭФ’а в диффузии газов и водяного пара через высокоэластические и стеклообразные полимерные пленки позволило установить корреляционную зависимость между энергией активации E и размерами диффундирующих молекул [3].

Прямолинейная зависимость $\ln D_0$ от E (рис. 2) объединяет Ag-соединения, отличающиеся по форме и размерам молекул. При этом молекулы с неизменной геометрией значительно увеличивают константы десорбции под влиянием пластификатора ДБФ, но значения $\ln D_0$ остаются на одной прямой.

Принадлежность экспериментальных точек единой прямой позволяет сделать вывод, что вытеснение Ag-соединений водой имеет общий ме-

ханизм. Этот механизм отражает, с одной стороны, различия в геометрии молекул Ag-соединений, а с другой стороны – единообразие действия МЦГ при вытеснении Ag-соединений.

Термомеханические свойства зерен МЦГ

Согласно модели [6–8, 13] абсорбируемая пленкой НКП вода осмотически раздвигает домены *pc*-каркаса, создает проходы между каркасными ячейками и облегчает диффузию Ag-соединений в НКП. При этом молекулы воды внедряются между цепями, а из цепных звеньев вокруг молекулы воды формируются капсулы-нанопоры. Давление захваченной молекулы воды на капсулу передается на выходящие из капсулы “хвосты” цепей, которые исполняют роль стабилизирующей упругой бахромы. Устанавливается равновесие дисперсионных сил притяжения и отталкивания между молекулой воды и капсулой.

Данная модель подтверждается аддитивностью объемов компонентов при равновесной абсорбции воды (2%) стеклообразными пленками ПММА [34]. Из аддитивности объемов следует, что молекулы воды не заполняют в полимере пустоты, но раздвигают цепи, сохраняя в полимере свои жидкофазные ван-дер-ваальсовские размеры и энергию когезии. Внутреннее давление в безводном ПММА почти вдвое ниже, чем в жидком мономере [4]. Отсюда следует, что молекулы воды повышают внутреннее давление в МЦГ, обеспечивая в ней характерный для жидкой воды баланс молекулярных сил притяжения и отталкивания.

Давление, отталкивающее молекулу воды от стенки капсулы-нанопоры, можно оценить, используя уравнение изотермы Тэта [35] сжатия жидкой воды. Оценка показывает, что под давлением 500 атм можно изменить расстояние между центрами молекул в воде всего на 0.001 нм. Из опытов [34] следует, что при смещении на 0.001 нм от положения равновесия в капсуле-нанопоре ПММА молекула воды испытывает те же 500 атм.

Таким образом, баланс дисперсионных сил притяжения и отталкивания создает тончайший слой пустоты между молекулой воды и стенками капсулы-нанопоры, превращая молекулу воды в ядро простейшей коллоидной частицы – бахромчатой мицеллы. В системе таких мицелл давление на капсулы со стороны абсорбированных молекул воды передается через посредство упругих отрезков цепей на домены *pc*-каркаса.

Капсулы-нанопоры образуются в МЦГ под влиянием молекул не только воды, но и олеофильных соединений. Так, методом релаксационного ЯМР установлено, что, взаимодействуя с пластификатором, НКП приобретает строение нанопористого адсорбента [36]. О такой же структуре свидетельствует метод парамагнитных зон-

дов: зондовые стабильные радикалы, введенные в некристаллические полимеры, вращаются в со-размерных с ними “дырках” [33, с. 205].

Трансляционная миграция молекул НМС в МЦГ не может осуществляться за счет сферически симметричных термофлуктуационных пульсаций капсул-нанопор вокруг неподвижного центра. Смещение молекулы НМС на расстояние диффузионного скачка возможно только благодаря расширению пространства МЦГ с одной стороны нанокapsулы и сжатия цепных отрезков с другой стороны нанокapsулы. При этом вместо исходной нанокapsулы раскрывается другая нанокapsула, и акт миграции можно представить как перистальтическое движение капсулы-нанопоры вместе с ее содержимым.

Термофлуктуационные пульсации МЦГ в присутствии абсорбированных соединений установлены в спин-меченых ПММА и ПС [37]. В этих полимерах методом ЭПР при абсорбции жидких нерастворителей регистрируется доля парамагнитных меток, обладающих спектром ЭПР с узкими линиями и временем корреляции $(1-8) \times 10^{-10}$ с. Такие спектры наблюдают и при абсорбции растворителей данных полимеров. В системе “ПММА – нерастворитель” доли высокоподвижных меток составили 100% с метанолом и циклогексаном, 40% с 3-метилпентаном и *n*-деканом, и даже с водой – 10%.

Эти данные не соответствуют модели гомогенного раствора. Они объясняются тем, что МЦГ создает из абсорбированных примесных молекул НМС систему коллоидных частиц, которая стремится понизить свою избыточную энергию путем объединения молекул НМС в кластеры и нанокapsулы. Одновременно увеличиваются размеры пульсирующих капсул-нанопор и окружающих их зон спин-меченых цепей.

С учетом сказанного выше показано [7], что осмотическое давление Π в НКП можно рассчитывать применяя теорию твердых адсорбентов [38]:

$$\Pi = V^{-1} RT \int_{p/p_s=0}^{p/p_s} (n/n_\infty) d \ln(p/p_s), \quad (1)$$

где V – мольный объем сорбируемого НМС, p/p_s – относительное давление пара НМС, n/n_∞ – степень равновесного заполнения МЦГ молекулами НМС. Давление Π эквивалентно давлению набухания губчатых каркасных ячеек полимеров, в которых *pc*-каркас сохраняет исходную упругость.

Величину n/n_∞ рассчитывают по уравнению теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [39–45]:

$$n/n_\infty = \exp[-(A/E)^m],$$

где $A = RT \ln(p_s/p)$, E (характеристическая энергия сорбции) и $m \leq 1$ – параметры, не зависящие от температуры. Адекватность уравнения ТОЗМ для

расчета сорбции воды показана на примере более 50 полимеров [43–45].

Расчет для воды в ТАЦ дал значение $P = 877$ атм ($E = 1250$ Дж/моль [9]). Для более гидрофобных полимеров – ПММА, ПЭВП, ПЭНП, природный каучук – получили значения $P = 1217, 1271, 1040, 652$ атм. Высокие P характерны для сорбции воды и гидрофильными полимерами – целлюлозой, кератином, коллагеном с жестким pc -каркасом: 1388, 1232, 992 атм [7]. Следует отметить, что давление набухания древесины в воде может превысить 1000 атм [46].

Модель диффузии

Энергия активации E диффузии молекулы НМС в НКП равна минимальной энергии реорганизации капсулы-нанопоры и перистальтического смещения в МЦГ молекулы НМС, захваченной капсулой, на расстояние λ . Осуществление диффузионного скачка в жидкостях требует появления “дырки” того или иного размера за счет флуктуационной генерации локальных зон с отрицательным давлением, действующим против внутреннего давления. При этом неизбежно возникает направленное к центру “дырки” кавитационное давление p_L конечной величины. Образующийся в “дырке” активированный диффузионный комплекс находится, в соответствии с теорией абсолютных скоростей, в термодинамическом равновесии с системой [47]. При этом коэффициент диффузии равен $D = \lambda^2 k$, где λ – расстояние, на которое переносится молекула НМС при каждом смещении, $k = (k_B T/h) K^*$ – константа скорости диффузии, k_B и h – константы Больцмана и Планка, K^* – константа равновесия для активированного комплекса.

Выражение D для жидких растворов

$$D = (\lambda^2 k_B T/h) \exp(-\Delta G^*/RT) =$$

$$= (e \lambda^2 k_B T/h) \exp(\Delta S^*/RT) \exp(-E/RT),$$

где ΔG^* – энергия Гиббса образования активированного комплекса; E , ΔS^* – энергия и энтропия активации, трансформируется к $D = (e \lambda^2 k_B T/h) \times \exp(-E/RT) = D_0 \exp(-E/RT)$, так как энтропия $\Delta S^* \approx 0$ [47, с. 501]. Это выражение согласуется с данными по диффузии в жидкой фазе, но не удовлетворяет данным рис. 2.

В соответствии с рис. 2 коэффициент диффузии Аг-молекул в НКП следует описывать выражением

$$D = \lambda^2 k_0 \exp(-\Delta G^*/RT) =$$

$$= \lambda^2 k_0 \exp[-(\Delta H^* - T\Delta S^*)/RT],$$

где k_0 – частота образования активированных состояний при $\Delta G^* = 0$, ΔG^* – энергия Гиббса образования активированной капсулы-нанопоры,

ΔH^* – энтальпия активации, эквивалентная $E = p_L \Delta V$, где ΔV – приращение объема нанокapsулы при активации (кавитация), p_L – давление кавитации (избыточное относительно P).

Согласно прямой рис. 2 все изученные Аг-соединения характеризуются единственной величиной $\ln D_0^0 = -21.0$; $D_0^0 = 7.6 \times 10^{-10}$ см²/с при $E = 0$. Отсюда следует, что для всех Аг-соединений значения k_0 и λ одинаковы (принимая $\lambda \approx 5 \times 10^{-8}$ см порядка толщины цепи, как при химической эстафете свободных валентностей [33]). Для жидких растворов при таком же λ и $E = 0$ получается $D_0 = 4.4 \times 10^{-2}$ (ln $D_0 = -3.12$) для 40°C и 5.2×10^{-2} см²/с (ln $D_0 = -2.95$) для 99°C, что несоразмерно больше значения $D_0^0 = 7.6 \times 10^{-10}$ см²/с для диффузии НМС в ТАЦ.

Пленка, погруженная в воду, находится в термодинамическом равновесии относительно воды. При этом имеет место гидрофобная гидратация Аг-молекул и внутренних поверхностей капсул [48–50]. В основном состоянии каждая капсула содержит внутри водяную нанокapsулу с Аг-молекулой и имеет энергию Гиббса G^0 . Термофлуктуационная активация увеличивает объем капсулы и потенциал Гиббса до G^* ($\Delta G^* = G^* - G^0$). При этом в капсулу переходят молекулы воды из окружающего бахромчатого слоя.

Эффективный диаметр (\emptyset) капсулы-нанопоры суммируется из диаметра Аг-молекулы и толщин гидратных слоев, покрывающих Аг-молекулу и внутреннюю поверхность капсулы-нанопоры. Диаметр капсулы с Аnt-молекулой равен 25.2×10^{-8} см (\emptyset_{H_2O} в жидкой воде ≈ 0.38 нм, а $\emptyset_{Ant} = 10 \times 10^{-8}$ см по сферической модели [51]). Эффективный объем такой капсулы составляет $V_0 = 8.34 \times 10^{-21}$ см³. В нем в отсутствие антрацена может разместиться 278 молекул воды.

Для скачка Аnt-молекулы с шагом $\lambda = 5 \times 10^{-8}$ см необходима активация с увеличением радиуса капсулы до 17.6×10^{-8} см ($V^* = 2.28 \times 10^{-20}$ см³). Соответствующая величина $\Delta V^* \approx 1.44 \times 10^{-20}$ см³ достаточна для размещения дополнительно 480 молекул воды и вполне осуществима. Действительно, в отсутствие воды доля свободного объема в НКП составляет ≈ 0.025 [2, 3]. Ячейка pc -каркаса с диаметром 20 нм (и объемом 4.2×10^{-18} см³) содержит свободное пространство с общим объемом 1.05×10^{-19} см³, превышающим значение V^* . В pc -ячейке с абсорбированной водой и повышенной динамикой термофлуктуационных пульсаций приращение ΔV^* должно осуществляться с более высокой вероятностью по сравнению с безводной pc -ячейкой.

В [47] отмечается существование процессов с высокими значениями $T\Delta S^*$, компенсирующими

величину ΔH^* . Данная ситуация соответствует десорбции Ag-соединений из пленок ТАЦ.

Флуктуационное приращение ΔV^* вызывает эквивалентное уменьшение объема бахромчатого слоя. Бахромчатый слой сжимается с одновременным перемещением из него молекул воды в капсулу, а освобождающаяся пустота (объемом ΔV^*) увеличивает свободу конформационных изменений цепей в МЦГ и, следовательно, приращение энтропии. В соответствии с этим $T\Delta S^* = \text{Tr}\Delta V^*$, где коэффициент $\rho = \Delta S^*/\Delta V^*$ – приращение энтропии в расчете на единичный объем пустоты. Его можно принять независимым от природы переходящих из бахромы в капсулу соединений, а также от температуры, вследствие того, что энтропия и объем пустот увеличиваются одинаково при повышении температуры.

Энтропию активации ΔS^* можно выразить также через энергию активации $\Delta S^* = E/T_p$, где константа $T_p = p_L/\rho$ имеет размерность температуры. Повышение температуры усиливает стягивание единичной высокоэластической цепи с закрепленными концами [1, 2], и это, казалось бы, должно ограничить свободу конформационных изменений цепей в зернах МЦГ. Однако термическое расширение тех же зерен увеличивает суммарный объем пустоты и усиливает сегментальную подвижность. Суперпозиция термических эффектов способна привести к их взаимной компенсации, в результате чего давление p_L в активированной нанокapsule может слабо зависеть от температуры (т.е. $p_L/\rho = T_p \approx \text{const}$).

С учетом сказанного выше уравнение (2) трансформируется к виду $D = \lambda^2 k_0 \exp(-E/RT) \times \exp(E/RT_p) = D_0 \exp(-E/RT)$, причем из множителя $D_0 = \lambda^2 k_0 \exp(E/RT_p)$ получается зависимость

$$\ln D_0 = \ln(\lambda^2 k_0) + E/RT_p = \ln D_0^\circ + E/RT_p, \quad (3)$$

адекватная прямой на рис. 2 с тангенсом угла наклона $(1/RT_p) = 1.275 \times 10^{-3}$ моль/кал и константой $T_p = 396$ К.

На рис. 2 точка $\ln D_0^\circ = \ln(\lambda^2 k_0) = -21$ позволяет найти частоту скачков k_0 , равную частоте реорганизации зерен МЦГ при $E = 0$ с одновременным смещением Ag-молекул на расстояние $\lambda = 5 \times 10^{-8}$ см: $k_0 \approx 3 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ (время, затрачиваемое на реализацию скачка $\tau_0 \approx 3.3 \times 10^{-6}$ с).

Уравнение (3) и рис. 2 свидетельствуют, что энергетические и энтропийные характеристики десорбции Ag-молекул определяются динамикой пульсирующих капсул-нанопор. Прямая на рис. 2 характеризует не только вытеснение Ag-соединений в воду, но и десорбцию нафталина в воздух (точка вне пределов рисунка), а также десорбцию нафталина в гептан (точка 11), в воздух и жидкий ДБФ из пленок с 5% ДБФ (12, 13).

Влияние геометрии молекул на десорбцию видно на примере дифенила и *para*-терфенила. Более длинная молекула *para*-терфенила, казалось бы, должна отличаться более высокой энергией активации и более низкой константой десорбции. Между тем, ситуация обратна: у дифенила $E = 30$ ккал/моль и $\ln D_0 = 17.0$ (рис. 2, точка б), а у *para*-терфенила $E = 15$ ккал/моль и $\ln D_0 = -0.05$ (рис. 2, точка 2). Это различие можно связать с тем, что в молекуле дифенила бензольные кольца повернуты друг относительно друга на 45 град [52, 53] по типу пропеллера, что затрудняет перемещение. Молекула *para*-терфенила имеет три бензольных кольца, составленных в виде штопора. Она в момент сжатия нанокapsule с водой получает вращение вокруг длинной оси и ориентируется острием на стенку капсулы, что облегчает перистальтику и миграцию капсулы в МЦГ.

Вызывает интерес смещение на рис. 2 точки 9 относительно 1, 12, 13 в присутствии ДБФ в пленках. Казалось бы, что гидрофобизация пленок приведет к торможению, однако скорость вытеснения нафталина в воде растет настолько, что E снижается от 13–14 ккал/моль до жидкофазного значения 3 ккал/моль, а величина $\ln D_0$ от (-4.3) до (-17) .

Молекулы нафталина более подвижны, чем молекулы ДБФ, и поэтому быстро уходят в воду, когда мигрирующие капсулы испытывают реорганизацию на границе пленки с водой. При этом нанокapsule ДБФ выделяются в воду с малой вероятностью вследствие гидрофобного отталкивания и возвращаются в капсулы, продолжая мигрировать в МЦГ. Более вероятен переход в воду единичных гидрофобно-гидратированных молекул ДБФ.

Аналогичным образом можно объяснить значительное снижение E и $\ln D_0$ при вытеснении антрацена из пленок с ДБФ, соответственно от 37.5 ккал/моль и 26.7 (рис. 2, точка 8) до 21 ккал/моль и 4.6 (рис. 2, точка 10). Если при этом у процесса отсутствует КЭФ, то согласно уравнению (3) имеем $T_p = p_L/\rho = \infty$, что означает пренебрежимо малую роль энтропийного фактора: $\rho \rightarrow 0$, тогда как наличие четкого КЭФ'а с $T_p \neq \infty$ (у прямой на рис. 2 $T_p = 396$ К) является свидетельством значительной роли энтропийного фактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
4. Bagley E.B., Scigliano J.M. // Polym. Eng. and Sci. 1971. V. 11. № 4. P. 320.

5. *Filisko F.E., Raghava R.S., Yeh G.S.Y.* // J. Macromol. Sci.-Phys. 1974. V. B10. № 3. P. 371.
6. *Михеев Ю.А.* Супрамолекулярные гетерофазно-кинетические модели цепных реакций “аморфных” полимеров. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ им. Н.Н. Семенова, 2001.
7. *Mikheev Y.A., Zaikov G.E.* // The Concept of Micellar-Sponge Nanophases in Chemical Physics of Polymers. Utrecht-Boston: VSP, Brill Academic Publishers, 2004.
8. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1822.
9. *Mikheev Y.A., Guseva L.N., Zaikov G.E.* // J. Appl. Polymer Sci. 2000. V. 78. P. 2435.
10. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // Высокомолекулярн. соединения. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 346.
11. *Mikheev Y.A., Guseva L.N.* // Russian Journ. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 3. S460.
12. *Mikheev Y.A., Guseva L.N., Zaikov G.E.* // J. Appl. Polymer Sci. 1998. V. 67. P. 1693.
13. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 724.
14. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 3.
15. *Михеев Ю.А., Заиков Г.Е.* // Там же. 2000. Т. 69. № 3. С. 249.
16. *Михеев Ю.А., Заиков Г.Е.* // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 11. С. 55.
17. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // Высокомолекулярн. соединения. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 758.
18. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // Там же. 1999. Т. 41. № 5. С. 852.
19. *Йех Г.С.* // Там же. 1979. Т. 21. № 11. С. 2433.
20. *Привалко В.П.* Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
21. *Лебедев В.П.* // Успехи химии. 1978. Т. 74. № 1. С. 127.
22. *Зацепин А.Г., Наймарк Н.И., Демина А.И.* // Высокомолекулярн. соединения. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 561.
23. *Бойко В.И., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2224.
24. *Kovarsky A.L.* Molecular Dynamics of Additives in Polymers. Utrecht (The Netherlands): VSP BV, 1997. P. 234.
25. *Mohamed H.F., El-Sayed A.M.A., Alb-Elsadek G.G.* // Polym. Deg. Stab. 2001. V. 71. № 1 P. 93.
26. *Liu J., Deng O., Jean Y.C.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7149.
27. *Shariff G., Sathyanarayana P.M., Thimmegowda M.C. et al.* // Polym. Deg. Stab. 2002. V. 76. № 2. P. 265.
28. *Floudas G., Higgins J.S., Meier G. et al.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1676.
29. *Abdel-Hady E.E.* // Polym. Deg. Stab. 2003. V. 80. № 3. P. 363.
30. *Lin D., Wang S.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. № 16. P. 3331.
31. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд.-во АН СССР, 1962.
32. *Нитцольд Д., Заборенко К.Б., Курбанов Х.Т., Козлов П.В.* // Высокомолекулярн. соединения. Б. 1970. Т. 12. № 3. С. 183.
33. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. С. 139.
34. *Vueche F.* // J. Polym. Sci. Lett. 1954. V. 14. № 76. P. 416.
35. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 619.
36. *Дериновский В.С., Маклаков А.И., Зоммер М.М., Косточко А.В.* // Высокомолекулярн. соединения. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1306.
37. *Veksli Z., Miller W.G., Thomas E.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp.. 1976. V. 54. P. 299.
38. *Беринг Б.П., Майерс А.Л., Серпинский В.В.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 1. С. 119.
39. *Беринг Б.П., Серпинский В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 11. С. 2427.
40. *Дубинин М.М., Астахов В.А.* // Там же. 1971. № 1. С. 5. С. 12.
41. *Беринг Б.П., Гордеева В.А., Дубинин М.М. и др.* // Там же. 1971. № 1. С. 22.
42. *Гребенников С.Ф., Гребенникова О.Д., Серпинский В.В.* // Там же. 1980. № 2. С. 453.
43. *Клюев Л.Е., Гребенников С.Ф.* // Текстильная химия. 1996. № 2. С. 15.
44. *Гребенников С.Ф., Серпинский В.В.* Сорбция и хроматография. (Сборник статей). М.: Наука, 1975. С. 5.
45. *Чудинов Б.С.* Вода в древесине. Новосибирск: Наука, 1984. С. 253.
46. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. Кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления. М.: изд.-во. иностр. лит. 1948.
47. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 460.
48. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 967.
49. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 12. С. 2119.
50. *Лашков Г.И., Вениаминов А.В., Ратнер О.Б.* // Высокомолекулярн. соединения. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 435.
51. *Бобров А.В., Стерин Х.Е.* // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 15. № 1. С. 130.
52. *Бранд Дж., Эглинтон Г.* Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. С. 216.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИЗОМЕРОВ БУТАНОЛА
В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТРИДЕЦИЛАТЕ ХОЛЕСТЕРИНА
ПО ДАННЫМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
И ТЕНЗИМЕТРИИ**

© 2010 г. С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: nyb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.11.2008 г.

Методом обращенной газовой хроматографии определены коэффициенты активности изомеров бутанола при предельном разбавлении в смектической, холестерической и изотропной фазах тридецилата холестерина. Установлены параметры эксперимента, при которых хроматографический процесс можно рассматривать как равновесный и протекающий в объеме жидкого кристалла. Получено хорошее согласие коэффициентов активности спиртов в бинарных системах с тридецилатом холестерина, определенных газохроматографическим и тензиметрическим методами. Сделан вывод о правомочности использования метода обращенной газовой хроматографии для изучения смектических и холестерических фаз жидких кристаллов.

Термодинамические параметры растворения низкомолекулярных органических соединений в жидких кристаллах представляют несомненный интерес для теории растворов и мезоморфного состояния веществ, так как позволяют судить об интенсивности межмолекулярных взаимодействий в растворах этого типа.

Изучение термодинамических свойств немезогенов, растворенных в жидкокристаллических растворителях, условно можно разделить на два основных направления. К первому направлению, более систематичному и представленному наибольшим количеством работ, относятся исследования бесконечно разбавленных жидкокристаллических и изотропных растворов, выполненных методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [1]. Ко второму направлению относятся исследования термодинамических свойств бинарных смесей в области конечных концентраций немезоморфного компонента, которые объединяются под общим названием тензиметрических [2]. Анализ литературных данных по тензиметрии индивидуальных жидких кристаллов и бинарных систем с мезоморфными компонентами показывает, что исследования этого направления крайне немногочисленны и ограничены узкими температурными и концентрационными интервалами [3, 4]. Это объясняется значительными экспериментальными трудностями, с которыми сталкиваются исследователи при изучении жидких кристаллов в связи с низким давлением насыщенного

пара мезогенов и крайне медленным установлением равновесия в растворах на их основе.

Учитывая высокие требования, предъявляемые к точности термодинамических параметров, многие авторы указывают на необходимость использования различных методов для получения достоверных результатов [5]. Однако, несмотря на широкое применение метода ОГХ для определения термодинамических функций немезогенов при растворении в жидких кристаллах с различным типом полиморфизма – смектическим, холестерическим, колончатым [6–8], подтверждение газохроматографических данных статическими методами выполнено только для наименее вязких и плотных каламитных нематических мезогенов [9]. Отсутствие сопоставимых данных независимых методов для мезогенов с иным, чем нематический, типом мезоморфизма ставит под сомнение результаты их исследований методом ОГХ.

Цель работы – газохроматографическое определение термодинамических параметров растворения низкомолекулярных органических веществ в смектической и холестерической фазах тридецилата холестерина и проведение сравнительного анализа результатов, полученных с использованием тонкой пленки жидкого кристалла при бесконечном разбавлении и выполненных ранее статическим тензиметрическим методом [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся тридецилат холестерина торговой марки Х-20, произведенный фирмой РИАТ (Украина). Жидкий кристалл

имел следующие температуры фазовых переходов, К: С337 S_A 352 Ch 356 I (С – кристаллическая, S_A – смектическая, Ch – холестерическая, I – изотропная фазы), согласующиеся с данными [11]. В качестве немезогенов были использованы изомеры бутанола квалификации “х.ч. для хроматографии”. Выбор немезогенов обусловлен химическим строением молекул спиртов с различным положением гидроксильной группы и удобным для измерений давлением насыщенного пара в температурных интервалах существования жидкокристаллических и изотропной фаз тридецилата холестерина.

Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе “Chrom-5” (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Точность термостатирования составляла 0.1 К. Мезоген наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0.40–0.63 мм, “Chematrol”, Чехия) в количестве 5 мас. % путем упаривания из раствора этанола. Сорбентом под вакуумом заполняли металлическую колонку размером 1 м × 3 мм. Колонку прогревали в термостате при температуре на 20 К выше перехода жидкого кристалла в изотропную фазу. После нагревания колонка охлаждалась до комнатной температуры и далее температура поднималась постепенно и контролировалась с точностью 0.2 К. Газом-носителем служил гелий. Эксперимент выполнялся при расходе газа-носителя 14 мл/мин. В работе использовали микрошприц (“Hamilton”, Швейцария) объемом 1 мкл. “Мертвое время” удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали с использованием программно-аппаратного комплекса “Мультихром”. Измерения проводили в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0.5%.

По данным газохроматографического эксперимента рассчитаны удельные объемы удерживания (V_g^T) сорбатов [12]:

$$V_g^T = (t_R - t_M) F_{p_0, T_c} j_3^2 / W_s, \quad (1)$$

где t_R и t_M – времена удерживания сорбата и несорбирующегося компонента (метана), F_{p_0, T_c} – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки T_c и давлении p_0 на выходе из колонки, j_3^2 – коэффициент – Джеймса–Мартина, W_s – масса неподвижной жидкой фазы в колонке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При определении термодинамических параметров взаимодействия сорбент – сорбат методом газовой хроматографии необходимо учитывать, что удельный объем удерживания сорбатов

может зависеть от величины инжектируемого вещества, твердой подложки, скорости газа-носителя, вклада поверхностной адсорбции и др. Несмотря на простоту и доступность в сочетании с высокой информативностью, метод ОГХ в применении к жидким неподвижным фазам может привести к недостоверным результатам, если не будут выполнены условия, определяющие точность экспериментальных данных и корректность их интерпретации. Поэтому развитие равновесной теории удерживания связано с последовательным учетом вклада удерживания в объеме и на поверхностных фазах реального сорбента в общую величину удерживания, а также экспериментальной проверкой полученных газохроматографических данных независимыми методами [13].

В связи с вышеизложенным, для учета роли адсорбции на поверхности твердого носителя, модифицированного тридецилатом холестерина, определены времена удерживания в колонке с чистым носителем. Они оказались близки к “мертвому” времени колонки, что позволило сделать вывод о том, что адсорбцией на границе раздела газ – твердый носитель можно пренебречь. Вклад адсорбции на границе газ – жидкокристаллическая неподвижная фаза определен из измерений удельных объемов удерживания сорбатов на колонке с содержанием тридецилата холестерина 5, 10 и 15%. Хроматографический эксперимент показал, что при различных пропитках изменение V_g^T незначительно и лежит в пределах ошибки опыта. Это свидетельствует о протекании сорбции в массе жидкого кристалла. На основании выполнения критериев объемной сорбции было сделано заключение, что удельные объемы удерживания могут быть использованы для расчета термодинамических функций растворения в жидком кристалле.

На рис. 1 представлены зависимости логарифмов удельных объемов удерживания изомеров бутанола от обратной температуры на колонке с 5% содержанием тридецилата холестерина. Параметры удерживания сорбатов чувствительны к фазовым переходам жидкокристаллического сорбента. На графике ясно выражены четыре области его фазового состояния: кристаллическая, смектическая, холестерическая и изотропно-жидкая. Температуры плавления, перехода между жидкокристаллическими фазами и просветления выявлены по максимумам изменения параметров удерживания и согласуются с данными термомикроскопии. При повышении температуры от 312 до 330 К наблюдается плавное понижение $\ln V_g^T$ сорбатов, связанное с уменьшением энергии кристаллической решетки тридецилата холестерина. При дальнейшем увеличении температуры имеет место резкое возрастание объемов удерживания

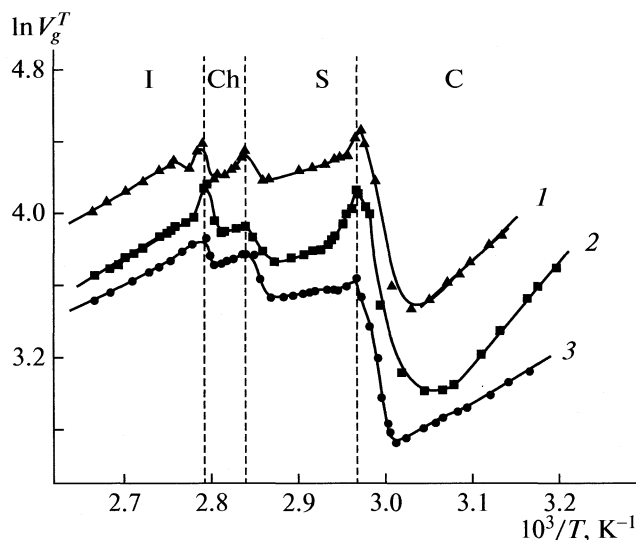


Рис. 1. Зависимости логарифмов удельных удерживаемых объемов сорбатов на наполненной колонке с тридецилатом холестерина от обратной температуры: 1 – бутанол-1, 2 – 2-метилпропанол-1, 3 – бутанол-2.

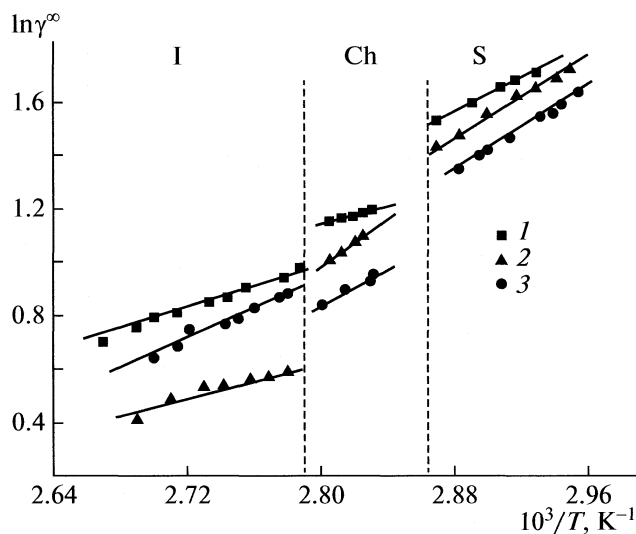


Рис. 2. Зависимости логарифмов предельных коэффициентов активности: 1 – бутанола-1, 2 – 2-метилпропанола-1 и 3 – бутанола-2 в тридецилате холестерина от обратной температуры.

сорбатов, обусловленное фазовым переходом кристалл – смектическая фаза. Следует отметить, что наблюдаемое увеличение величин $\ln V_g^T$ происходит не скачкообразно при температуре фазового перехода, а в довольно широком температурном интервале, составляющим ≈ 7 К. Подобные явления характерны для многих физико-химических свойств мезоморфных соединений, например, для теплоемкости [14] и связаны с перестройкой структуры кристаллической решетки мезогена, которая происходит в некотором интервале температур. Предпереходные явления в жидком кристалле выявлены также в смектической и холестерической фазах.

На основании значений удельных объемов удерживания изомеров бутанола, полученных газохроматографическим методом, рассчитывали коэффициенты активности сорбатов при бесконечном разбавлении [5]:

$$\gamma^\infty = \frac{RT}{V_g^T p^0 M} - \frac{p^0 B_{22}}{RT}, \quad (2)$$

где p^0 – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки T , M – молекулярная масса мезогена, B_{22} – второй вириальный коэффициент немезогена. Расчет давления насыщенного пара сорбатов проводили по уравнению Антуана, значения констант которого приведены в [15]. Вторые вириальные коэффициенты определяли по уравнению Ветере [16].

Для учета неидеальности газовой фазы в рассчитанную по уравнению (2) величину коэффициента активности вводят поправки, учитывающие как летучесть сорбата, так и неидеальность его взаимодействия с газом-носителем [17]. Согласно литературным данным [18], ошибки, связанные с корректировкой коэффициентов активности на взаимодействие паров сорбата и газа-носителя, не превышают 4–5% от измеряемой величины, и в настоящей работе не учитывались.

Температурные зависимости логарифмов предельных коэффициентов активности изомеров бутанола в растворах с тридецилатом холестерина приведены на рис. 2. В изученных системах полярный сорбат – жидкий кристалл наблюдается положительное отклонение от идеальности, усиливающееся при переходе от изотропной фазы к холестерической и смектической. Тенденции изменения $\ln \gamma^\infty$ сорбатов являются общими для каждой из фаз: линейная зависимость от температуры в пределах одной фазы и наличие дискретности при температурах фазовых переходов. Указанная закономерность может быть обусловлена уменьшением свободы вращательного движения и понижением числа возможных конформаций молекул немезогенов при понижении температуры. Установлено, что коэффициенты активности спиртов изменяются от низких значений для бутанола-2 и 2-метилпропанола-1 до сравнительно высокого значения для бутанола-1. Вероятно, геометрически анизотропные молекулы бутано-

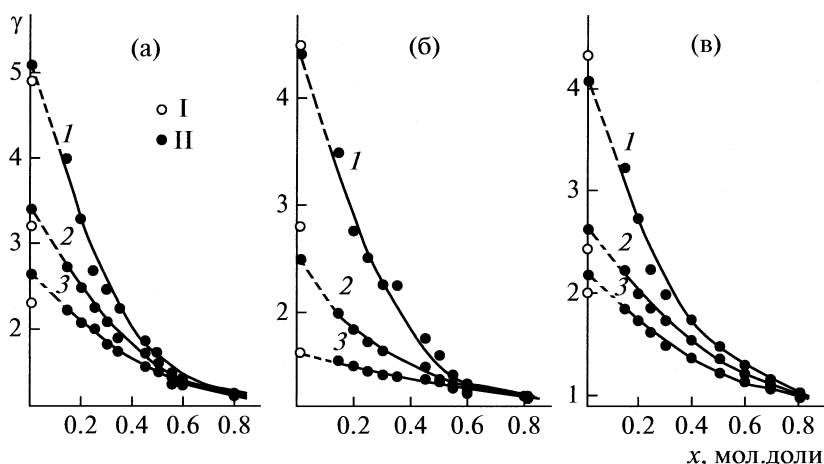


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности бутанола-1 (а), 2-метилпропанола-1 (б), бутанола-2 (в) от концентрации немезогенов в бинарных системах с тридецилатом холестерина при 344 (1); 355 (2) и 368 К (3); I – результаты ОГХ, II – тензиметрические измерения.

ла-1 встраиваются в жидкокристаллические структуры тридецилата холестерина со значительными потерями энтропии, что не благоприятствует их растворимости.

Зависимости коэффициентов активности изомеров бутанола от концентрации бинарных смесей с тридецилатом холестерина, рассчитанные по данным тензиметрического эксперимента [10] и полученные методом ОГХ при бесконечном разбавлении, приведены на рис. 3. Коэффициенты активности спиртов при различных составах систем мезоген – немезоген, полученные тензи-

метрическим методом, аппроксимированы уравнением

$$\gamma = a + bx + cx^2, \quad (3)$$

где x – концентрация изомера бутанола в бинарной смеси с тридецилатом холестерина (мол. доли). Значения коэффициентов уравнения приведены в табл. 1.

Для сравнения результатов статического и динамического методов проведена экстраполяция γ спиртов при конечных концентрациях на бесконечное разбавление. Полученные значения коэффициентов активности изомеров бутанола при температурах существования смектической, холестерической и изотропной фаз жидкого кристалла представлены в табл. 2. Установлено, что в изученных системах ошибка экстраполяции из концентрационного интервала на область бесконечного разбавления составляет не более 9% от значений предельных коэффициентов активности. Подобное отклонение действительных и расчетных коэффициентов активности вполне допустимо для систем, где предельные коэффициенты активности не превышают двух-трех десятков [5]. Анализ данных табл. 2 позволяет сделать заключение, что величины коэффициентов активности, измеренные динамическим методом, хорошо согласуются с результатами их определения по давлению насыщенного пара над растворами.

Приведенные результаты свидетельствуют об отсутствии влияния инертной подложки на свойства граничных слоев жидкого кристалла, проявляющего смектический и холестерический мезоморфизм, а также доказывают правомочность использования метода ОГХ при корректных условиях проведения эксперимента для исследования указанных мезоморфных фаз.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (3) ($R \geq 0.972$)

Сорбаты	a	$-b$	c
$T = 344 \text{ K}$			
Бутанол-1	5.26	11.22	7.92
2-Метилпропанол-1	4.52	9.45	6.85
Бутанол-2	4.16	8.27	5.68
$T = 355 \text{ K}$			
Бутанол-1	3.45	5.46	3.40
2-Метилпропанол-1	2.54	2.80	1.78
Бутанол-2	2.68	3.59	1.92
$T = 368 \text{ K}$			
Бутанол-1	2.69	3.38	1.94
2-Метилпропанол-1	1.63	0.76	0.30
Бутанол-2	2.23	2.76	1.57

Таблица 2. Коэффициенты активности изомеров бутанола в бинарных системах с тридецилатом холестерина, полученные газохроматографическим (γ^∞) и тензиметрическим (γ) методами

Сорбаты	γ^∞			γ		
	344 К	355 К	368 К	344 К	355 К	368 К
Бутанол-1	4.9	3.2	2.3	5.1	3.4	2.6
2-Метилпропанол-1	4.5	2.8	1.6	4.4	2.5	1.6
Бутанол-2	4.3	2.5	2.0	4.1	2.6	2.2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Witkiewicz Z., Osszudowski J., Repelewicz M.* // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1062. P. 155.
2. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия паров различного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 44.
3. *Jackowski A.* // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 721.
4. *Peterson H.T., Martire D.E., Lindner W.J.* Phys. Chem. 1972. V. 76. № 4. P. 596.
5. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия. 1982. 240 с.
6. *Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В.* // Успехи химии. 1981. Т. 1. Вып. 5. С. 943.
7. *Онуцак Л.А., Кудряшов С.Ю., Аконова О.Б., Колесова А.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 2075.
8. *Shillcock I.M., Price G.J.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 16405.
9. *Molga E., Stecki J.* // J. Chem. Thermodyn. 1977. № 9. P. 79.
10. *Крестов А.Г.* Тензиметрия систем тридецилат холестерина – изомеры бутанола при 298–368 К. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1983. 24 с.
11. *Vit V.* Liq. Cryst. Database of Liquid Crystalline Compounds for Personal Computers, Version 4.5, Hamburg: LC Publisher Cmbh, 2004.
12. *Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T.* // J. Chem. Soc. 1955. № 5. P. 1480.
13. *Нестеров А.Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988. 184 с.
14. *Томилин М.Г., Пестов С.М.* Свойства жидкокристаллических материалов. С.-Пб.: Политехника, 2005. 295 с.
15. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия паровообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
16. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Е.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1972. 591 с.
17. *Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Лейбниц Э., Штруппе Х.Г.* М.: Мир, 1988. Ч. II. 508 с.
18. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 621.039.3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИЗОТОПА ^{28}Si
В ХИМОБМЕННОЙ ПРОТИВОТОЧНОЙ КОЛОННЕ**

© 2010 г. А. А. Размадзе, А. М. Толмачев

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

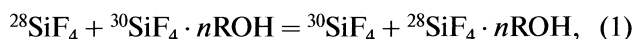
E-mail: arazmadze@yandex.ru, amtolmach@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.12.2008 г.

Прямые и косвенные (расчетные) способами определены основные физико-химические параметры разделения изотопов кремния в системе SiF_4 – комплекс SiF_4 с алифатическими спиртами методом химического обмена с термическим обращением фаз. Эксперименты по определению однократного коэффициента α проведены методом однократного уравнивания, высота, эквивалентная теоретической ступени (ВЭТС) определена после достижения стационарного состояния работы обменных колонн, длиной 1 и 2.5 м соответственно. Косвенно α и ВЭТС рассчитаны по начальному периоду работы колонны. Сделан вывод о применимости расчетного метода для определения основных параметров химобменной системы без достижения стационарного состояния работы разделительной колонны.

В настоящее время наблюдается возрастание интереса к поиску эффективных способов разделения изотопов кремния. Это связано с перспективами применения изотопа ^{28}Si в полупроводниковой промышленности. В частности установлено [1–3], что теплопроводность материалов, изготовленных на основе изотопа ^{28}Si , измеренная различными методами при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, выше на 16–77%, чем в случае использования кремния с природным изотопным составом. В последнее время активно обсуждается проблема использования изотопа ^{28}Si при создании так называемых “квантовых компьютеров” [4]. До настоящего времени исследованы такие методы разделения изотопов кремния, как ректификация [5], лазернохимический метод [6] и центрифугирование [7]. Результаты этих исследований показывают, что наиболее приемлемым способом разделения является метод центрифугирования SiF_4 . Однако, вероятно, в случае крупномасштабного применения изотопов кремния в полупроводниковой промышленности и этот метод может оказаться дорогостоящим. В связи с этим исследована возможность концентрирования изотопов кремния методом химического изотопного обмена в системе газ–жидкость с термическим обращением потоков. В результате этих исследований выбрана система, где в качестве газовой фазы использовался тетрафторид кремния, а в качестве жидкой фазы – соединения SiF_4 с алифатическими спиртами [8–10]. При этом использовались специально приготовленные для проведения процесса разделения спирты с числом углеродных атомов C_1 – C_6 . Процесс разделения в такой

системе протекает по реакции изотопного обмена:



где n – число молекул спирта в комплексе. Аналогичная реакция имеет место и при участии изотопа ^{29}Si . В таких системах наблюдается так называемый “обратный” изотопный эффект, когда тяжелый изотоп концентрируется в верхней части химобменной колонны. Подробное изучение строения и состава комплексов SiF_4 с алифатическими спиртами приведено в работе [11].

Для определения интегральных изотопных эффектов процесса разделения изотопов кремния созданы стеклянная и металлическая лабораторные установки. Стеклянная установка состоит из трех основных узлов: абсорбера с наружным охлаждением длиной 55 см и диаметром 2.7 см, термостатированной массообменной колонны длиной $L = 100$ см и узла обращения фаз. Длина колонны в металлической установке составляет 250 см, диаметр – 2.7 см. В обеих колоннах использовали нерегулярную треугольную насадку из нержавеющей стали. Масс-спектрометрический анализ проводили на приборе МИ-1201. Интегральную степень разделения (S) и значение однократного эффективного коэффициента разделения α определяли по отношениям ионных масс 85 и 87. При этом интегральную степень разделения рассчитывали как

$$S = \frac{[^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}]_{\text{низ колонны}}}{[^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}]_{\text{верх колонны}}}. \quad (2)$$

Прямое определение значений α проводили методом однократного уравнивания в специальной кварцевой ячейке [9]. Значение высоты эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС, h , см) рассчитывали по уравнению Фенске (3) из экспериментов с выходом колонны на стационарный режим:

$$S = \alpha^N, \quad h = L/N, \quad (3)$$

где N – число теоретических ступеней.

Помимо указанных способов прямого определения параметров α и ВЭТС, исследована возможность их определения косвенным методом по кинетической кривой изменения изотопного состава в колонне [12, 13]. Этот метод расчета представляет значительный интерес в связи с тем, что не требует проведения трудоемких и дорогостоящих экспериментов по выходу колонны на стационарный режим. При этом надо отметить, что в случае малых значений коэффициента разделения α прямые измерения дают неточные результаты. За основу взята математическая модель [12, 13] переноса микрокомпонента изотопной смеси в начальный период безотборного режима работы колонны, снабженной узлом обращения фаз, формулируемая в виде:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где n – концентрация микрокомпонента, $x = \varepsilon z/h$; $\tau = \varepsilon^2 G t / \rho h$, $\varepsilon = \alpha - 1$ – коэффициент обогащения, z – продольная координата, τ – время, G – поток смеси изотопов, ρ – емкость единицы объема колонны. Граничное условие в безразмерных величинах в точке обращения потоков имеет вид:

$$n + dn/dx|_{x=0, \tau} = Cdn/d\tau, \quad (5)$$

$$n(x, \tau = 0) = n_0; \quad n(x \rightarrow \infty) = n_0, \quad (6)$$

где $C = \varepsilon E / \rho h$, E – захват смеси в узле обращения потоков, деленный на площадь поперечного сечения колонны. Решение задачи для нижней точки колонны имеет вид:

$$S = \frac{1}{1+C} \left(\frac{\tau}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\tau/4} + \frac{1}{2(1+C)} \left(\tau + 1 + C + \frac{1}{1+C} \right) \operatorname{erfc} \left(-\frac{\sqrt{\tau}}{2} \right) + \frac{2+C}{2(1+C)} \left(\frac{C}{2+C} \right) \exp \left(\frac{1+C}{C^2} \tau \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{2+C}{2C} \sqrt{\tau} \right), \quad (7)$$

для $\tau \rightarrow 0$ получим асимптотическое приближение:

$$S - 1 = \frac{\tau}{C} = \varepsilon G \tau / E. \quad (8)$$

Простое соотношение (8) может быть использовано для оценки величины ε по самому начальному участку кинетической кривой $n(x = 0, \tau)$, на котором выполняется эта асимптотика при из-

Таблица 1. Значения коэффициента разделения, полученные прямыми измерениями ($\alpha_{пр} \pm 0.002$) и косвенным расчетом ($\alpha_{рас}$)

Спирт	T, K	$\alpha_{пр}^{28/30}$	$\alpha_{рас}^{28/30}$
Пропанол-2	297	–	1.007
Пропанол-1	297	1.021	1.020
Бутанол-1	297	1.024	–
Бутанол-1	270	1.034	1.033
Бутанол-1	278	1.031	1.032
Бутанол-1	302	1.021	1.023
Бутанол-2	297	–	1.009
Изобутанол	297	–	1.022
Пентанол-1	278	1.040	1.041
Пентанол-1	297	–	1.033

вестных величинах E и G . Для исследуемых систем протяженность этого участка, отсчитываемая с момента гидродинамической стабилизации режима работы колонны, составляла около 40 мин. Основной сложностью при использовании (8) является определение параметра E , так как прямое экспериментальное измерение захвата SiF_4 в рабочем режиме узла обращения фаз весьма затруднительно. Однако для получения сравнительных оценок в ряду близких по химическим свойствам систем указанную трудность можно обойти, предварительно определив E по формуле (8), основываясь на результатах прямого измерения α для одной из промежуточных систем исследуемого ряда, принимаемой далее в качестве стандартной. При этом делается допущение, что при одинаковых величинах потоков G и неизменных внешних условиях, параметр E мало зависит от природы спирта-комплексообразователя. С ростом молекулярной массы спирта увеличивается величина вязкости, а следовательно и значение ρ комплекса, но понижается удельное содержание смеси изотопов в единице объема колонны и меняется энергия комплексообразования.

Эти факторы компенсируют друг друга и позволяют применить данное допущение, особенно для соседних членов одного гомологического ряда. Подробно свойства комплекса изучены в [10, 11]. В качестве промежуточного соединения нами выбран комплекс SiF_4 и бутанола-1. Сопоставление результатов прямых измерений α и расчетов, основанных на использовании формулы (8), приведено в табл. 1.

Как видно из табл. 1 значения α , вычисленные при помощи выражения (8), хорошо согласуются со значениями, полученными в результате прямых измерений.

Таблица 2. Физико-химические параметры химообменных колонн при 297 К (обозначения и размерности параметров в тексте)

Спирт	L , м	S	G	ρ	$t_{\text{мин}}$	E	$h_{\text{ЭКС}}$, см	$h_{\text{ВЫЧ}}$, см
Пропанол	1	1.21	2.93	0.38	300	32–35	3.58	4.05–3.49
Пропанол + Бутанол*	1	1.27	2.63	0.43	270	26–29	4.20	5.12–3.75
Бутанол-1	1	1.52	2.32	0.44	600	24–26	5.24	5.51–5.04
Бутанол-2	1	1.29	2.70	0.31	510	27–30	3.40	3.21–2.72
Изобутанол	2.5	1.41	2.40	0.50	840	40–44	8.60	8.68–7.72
Бутанол-1	2.5	1.61	2.15	0.44	1080	30–36	7.9	8.79–7.23

* Смесь пропанола-1 и бутанола-1 в соотношении 1 : 1.

Полное решение (7) использовалось для оценки ВЭТС из кинетической кривой работы колонны. Для этого для каждой из систем, при различных условиях проведения процесса разделения, экспериментально определялось значение ρ (ммоль $\text{SiF}_4/\text{см}^3$). Для исследуемых экспериментальных кинетических кривых по ее начальному участку с помощью (8) рассчитано значение E (ммоль $\text{SiF}_4/\text{см}^2$) с использованием полученных значений $\varepsilon = \alpha - 1$ и далее решалась обратная задача нахождения значения параметра h (см) в уравнении (7), отвечающего экспериментальным значениям $S(\tau)$ при известных ε , G (ммоль $\text{SiF}_4/\text{см}^2$ мин), E и ρ . Точное определение значения E затруднительно в связи с погрешностями при определении основных параметров процесса разделения (ε , G , ρ). В связи с этим целесообразно рассматривать интервал, в котором находятся значения E .

В табл. 2 приведены все параметры химообменных колонн, время их выхода на стационарный режим (t , мин) и сравниваются величины ВЭТС, найденные по уравнению Фенске (3) для стационарного режима колонны и рассчитанные по уравнению (7) из кинетической кривой выхода колонны на стационарный режим.

Сопоставление этих данных подтверждает применимость модели (4)–(6) для определения основных параметров химообменной системы по начальному периоду работы разделительной колонны.

Данные, приведенные в табл. 1 и 2, показывают также, что метод химообменного разделения в системе газообразный тетрафторид кремния–соединения SiF_4 с алифатическими спиртами [8] характеризуется достаточно большими величинами

коэффициентов разделения и является перспективным для получения изотопа кремния-28.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruf T., Henn R.W., Asen-Palmer M. et al.* // Solid State Communication. 2000. P. 115.
2. *Cahill D.G., Watanabe F.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 235322.
3. *Taguchi Y., Nagasaka Y.* // 15th Sym. On Thermophysical Properties. USA. June 22–27. 2003.
4. *Morton J.* // Nature. 2008. V. 455. Issue 7216. P. 1085.
5. *Mills T.R.* // Separation Science and Technology. 1990. V. 25(3). P. 335.
6. *Lyman J.L., Newnam B.E.* // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 4227.
7. *Sergeev V.I., Kaliteevsky A.K.* // The Synthesis and Application of Isotopically Labelled Compounds. 1994. Strasbourg. France. J. Willey and Sons, 1995. P. 637.
8. *Egiazarov A., Abzianidze T., Razmadze A.* // The Synthesis and Application of Isotopically Labelled Compounds. 2001. Dresden. Saxony. Germany: J. Willey and Sons, P. 547.
9. *Абзианидзе Т.Г., Егуазаров А.С., Размадзе А.А., Эрикашвили А.О.* // Изв. АН Грузии. Сер. хим. 2001. Т. 27. № 3–4. С. 243.
10. *Razmadze A., Erikashvili A.* // Georgia Chemical J. 2002 V. 2. № 2. P. 163.
11. *Razmadze A., Erikashvili A.* // Ibid. 2002. V. 2., № 2. P. 159.
12. *Сафонов М.С., Потешнов В.А., Судьин Е.В., Горшков В.И.* // Теорет. основы хим. технологии. 1977. Т. 11. № 3. С. 315.
13. *Сафонов М.С., Потешнов В.А.* Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1978. Т. 10. С. 106.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(1-ФЕНИЛ-1-ПРОПИНА)

© 2010 г. В. Ю. Белоцерковская, Е. Ю. Яковлева

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

E-mail: vera@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 11.01.2009 г.

Исследованы хроматографические свойства поли(1-фенил-1-пропина) (ПФП) на примере разделения углеводородов C_1 – C_{10} , спиртов, ароматических и серосодержащих соединений. Изучено влияние процентного содержания фазы на полимерном носителе (Полисорб-1) на процесс удерживания компонентов. Проведено сравнение ПФП с широко используемой в газовой хроматографии неполярной жидкой фазой SE-52.

В газоадсорбционной хроматографии широко используют в качестве адсорбентов органические полимеры, которые характеризуются изменяющейся в широких пределах удельной поверхностью, достаточно высокой термостойкостью и хорошей механической прочностью. Однако многим применяемым в хроматографической практике полимерным органическим адсорбентам присущи определенные ограничения. В частности, нерастворимость в органических растворителях. Это затрудняет получение капиллярных колонок и значительно увеличивает их стоимость. Использование таких полимеров в качестве неподвижных фаз для получения поверхностно-слоистых сорбентов не представляется возможным.

В мембранной технологии широко используются полимерные материалы, синтезированные из 1,2-дизамещенных ацетиленов (политриметилсилилпропин, полифенилпропин, полиметилпентин, политриметилгермилпропин), которые характеризуются хорошими газоразделительными свойствами. Этот класс аморфных стеклообразных полимеров характеризуется высокими значениями температуры стеклования (выше 200°C), уникально высокими значениями проницаемости и хорошими механическими свойствами. Эти полимеры хорошо растворимы в органических растворителях. Ярким представителем данного класса является политриметилсилилпропин (ПТМСП) – стеклообразный пленкообразующий полимер, обладающий наибольшими из всех известных полимеров коэффициентами проницаемости, диффузии и растворимости, что обусловлено необычно высоким неравновесным свободным объемом этого материала (~30%) [1, 2].

Впервые использование ПТМСП в качестве хроматографического материала предложено Березкиным с сотрудниками для разделения легких углеводородных газов [3–5]. В работе [6] показано, что для органических соединений различных классов селективность ПТМСП существенно

превышает селективность таких известных адсорбентов как графитированная сажа, Порapak-Q и неподвижных фаз – Апиэзон-L и SE-30, что позволяет охарактеризовать ПТМСП как новый селективный адсорбент. Высокая селективность ПТМСП проявляется также при разделении структурных изомеров ароматических углеводородов [6], неорганических гидридов (фосфина, арсина, силана, германа, сероводорода) [7].

Использование ПТМСП в качестве неподвижной фазы при модифицировании пористого полимера Хайсепа-Q для разделения сложной реакционной матрицы, содержащей H_2S , CO_2 , SO_2 , CS_2 , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , позволяет значительно сократить время разделения и изменить порядок элюирования компонентов по сравнению с исходным адсорбентом [8]. Однако существенным недостатком ПТМСП является старение на воздухе и в вакууме, при этом газопроницаемость в течение двух-трех месяцев снижается на несколько порядков [9, 10]. Наиболее высокой стабильностью относительно газопроницаемых свойств обладает другой представитель класса 1,2-дизамещенных полиацетиленов – поли-(1-фенил-1-пропин) (ПФП). Газопроницаемость данного полимера на два порядка меньше, чем у ПТМСП, однако важными преимуществами ПФП являются высокая температура плавления ($>250^\circ\text{C}$) и стабильность газопроницаемых свойств в течение длительного времени [11]. Упомянутый об использовании ПФП в газовой хроматографии в литературе найдено не было.

Таким образом, цель настоящей работы – исследование хроматографических характеристик поли-(1-фенил-1-пропина) на примере разделения неорганических газов и органических соединений в условиях газоадсорбционной хроматографии на насадочных колонках.

Таблица 1. Характеристики поли-(1-фенил-1-пропина); А – наши данные, В – данные [11]

Характеристики полимера	А	В
<i>M</i>	4946	4100
<i>t</i> _{пл} , °С	304	272
Элементный анализ, %		
С (93.06)	89.16	92.82
Н (6.94)	6.57	7.11
ИК-спектр, область поглощения, см ⁻¹		
Ph	792, 1940	2000–1700, 750, 690
СН ₃	1492	1450, 1380
С–Ph	1700–1940	
С=C	1540–1650	1650
ЯМР-спектр, химический сдвиг, м.д.		
СН ₃	1.4	
Ph	7	
Ph	125–140	145–125
СН ₃	15–25	15–35
С=C	140–145	

Примечание. Данные в скобках – теоретический расчет.

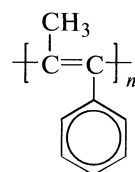
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения и исследования хроматографических свойств (влияние процентного содержания наносимой фазы на времена удерживания и порядок выхода исследуемых соединений, вычисление теплот адсорбции) ПФП проводили с использованием хроматографа “Кристалл-2000” и детектора по теплопроводности (ДТП) (г. Ижевск). Для обработки хроматографических данных использовали программу “NetChrom V 2.0”. Температуру термостатов колонок поддерживали с точностью ±0.5 К. В качестве газа-носителя использовали гелий, скорость потока 30 мл/мин.

ПФП впервые получен Masuda с сотрудниками полимеризацией 1-фенил-1-пропина на каталитической системе WCl₆-PhSn [1], однако полимер имел низкую молекулярную массу (*M*). ПФП с более высокой молекулярной массой (*M*_w = 10⁶) синтезирован с использованием катализаторов NbCl₅(TaCl₅) и NbCl₅(TaCl₅)/Ph₃Bi [12].

Нами синтезирован образец поли-(1-фенил-1-пропина) на катализаторе NbCl₅ с *M* = 5 × 10³ и температурой деструкции 290 °С. Данный образец использовался для исследования хроматографических свойств.

ПФП представляет собой пленкообразующий полимер, структура которого представлена ниже:



В табл. 1 приведены характеристики ПФП, полученные с использованием методов осмометрии, термического и элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. ПФП хорошо растворим в толуоле, тетралине, четыреххлористом углероде, хлороформе и не растворяется в ацетоне, метаноле, диметилсульфоксиде.

Для исследования хроматографических свойств навеску ПФП, необходимую для приготовления сорбента с определенным мас. % полимера на твердом носителе, растворяли в толуоле (марки “ос. ч.”) и наносили на Хромосорб Р NAW (*S*_{уд} = 4–6 м²/г) (Supelco) или Полисорб-1 (*S*_{уд} = 200–250 м²/г), используя стандартную методику [13].

На основе этих модифицированных сорбентов приготовлены следующие виды колонок: II – Полисорб-1 + 0.5 мас. % ПФП (4 м × 2 мм), III – Полисорб-1 + 1.5 мас. % ПФП (4 м × 2 мм), IV – Хромосорб Р NAW + 8.6 мас. % ПФП (4 м × 2 мм). Для сравнения свойств ПФП с используемыми в газовой хроматографии полимерными сорбентами, так же приготовлены колонки: I – Полисорб-1 (3 м × 2 мм), II' – Полисорб-1 + 0.5 мас. % SE-52 (4 м × 2 мм), III' – Полисорб-1 + 1.5 мас. % SE-52 (4 м × 2 мм).

Заполненные колонки индивидуально размещали в термостат и кондиционировали при температуре 180 °С в токе инертного газа в течение 8 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматографические свойства ПФП исследовали на примере разделения углеводородов C₁–C₁₀, ароматических углеводородов, спиртов, хлорсодержащих и серосодержащих соединений. Измерения времен удерживания анализируемых компонентов проводили в изотермическом режиме на насадочных колонках.

Углеводороды C₁–C₁₀ и спирты элюируются на поли-(1-фенил-1-пропине) согласно их молекулярным массам, а ароматические соединения – согласно их температурам кипения. Неполное разделение углеводородов группы C₁–C₅ и изомеров *o*-, *m*- и *p*-ксилолов наблюдается как на исходном, так и на модифицированном Полисорбе-1 (табл. 2).

При обработке Полисорба-1 + 0.5 мас. % ПФП происходит незначительное возрастание времен удерживания компонентов и наблюдается увели-

Таблица 2. Абсолютные времена удерживания компонентов при различных условиях хроматографического разделения

Сорбат	<i>M</i>	<i>t</i> _{кип} , °C	I	II	III	II'	III'
<i>t</i> _{кол} = 30°C							
Метан	16.04	-161.6	0.7	0.62	0.77	0.57	0.68
Этилен	28.05	-103.7	1.78	1.69	2.12	1.55	2.01
Ацетилен	26.4	Возг. - 83.8	2.02	1.92	2.39	1.73	2.35
Этан	30.07	-88.63	2.25	2.20	2.80	2.02	2.69
Пропилен	42.08	-47.8	11.55	10.24	12.95	9.45	14.51
Пропан	44.10	-42.1	12.26	10.24	12.95	9.45	16.27
<i>t</i> _{кол} = 170°C							
Пентан	72.1	36.1	0.75	1.05	1.13	0.96	1.27
Гексан	86.2	68.7	1.04	1.66	1.82	1.55	2.20
Гептан	100.2	98.4	1.65	2.86	3.13	2.67	3.86
Октан	114.2	124.7	2.86	4.96	5.47	4.69	6.90
Нонан	128.3	150.7	5.34	8.94	9.77	8.51	13.94
Декан	142.3	174.0	10.87	17.22	18.24	16.94	28.32
<i>t</i> _{кол} = 120°C							
Вода	18.01	100	0.48	0.67	0.68	0.54	0.97
Метанол	32.04	64.7	0.73	1.05	1.21	1.02	1.44
Этанол	46.07	78.37	1.24	1.84	2.19	1.84	2.83
Изопропанол	60.10	82.2	1.93	2.89	3.44	2.84	3.74
Пропанол	60.10	97.2	2.76	4.44	5.01	4.16	4.70
Изобутанол	74.12	108	4.77	6.82	8.16	6.75	4.35
<i>t</i> _{кол} = 170°C							
Бензол	78.11	80.1	1.62	2.56	2.99	2.43	3.40
Циклогексан	84.16	81	1.39	2.34	2.44	2.00	2.80
Толуол	92.14	110.6	2.93	4.57	5.27	4.38	6.51
Ксилол	106.17		5.42	8.36	9.39	8.09	12.47
<i>m</i> -Ксилол		139.1					
<i>o</i> -Ксилол		144.4					
<i>n</i> -Ксилол		138.35					
Фенол	94.11	182	5.40	17.30	19.00	15.40	25.67
Этилбензол	106.17	136.2	7.84	8.12	9.65	7.32	11.05
Хлорбензол	112.56	132.1	9.62	7.76	8.38	6.84	—
1,2-Дихлорбензол	147.00	180—183	28.32	25.49	26.85	11.10	—
1,3-Дихлорбензол	147.00	174	24.62	20.79	22.05	8.09	—
1,4-Дихлорбензол	147.00	—	5.89	4.79	5.97	6.65	—

Обозначения см. текст.

чение селективности разделения компонентов относительно немодифицированного Полисорба-1 (рис. 1, табл. 3). На рис. 1 указаны значения коэффициентов разделения (α) и разрешения (R_s) и факторы асимметрии пиков (F_{as}) разделяемых

компонентов. Так компоненты на необработанном Полисорбе-1 имеют размытые формы пиков, тогда как на адсорбенте, пропитанном 0.5 мас. % ПФП фактор асимметрии приближается к единице (рис. 1).

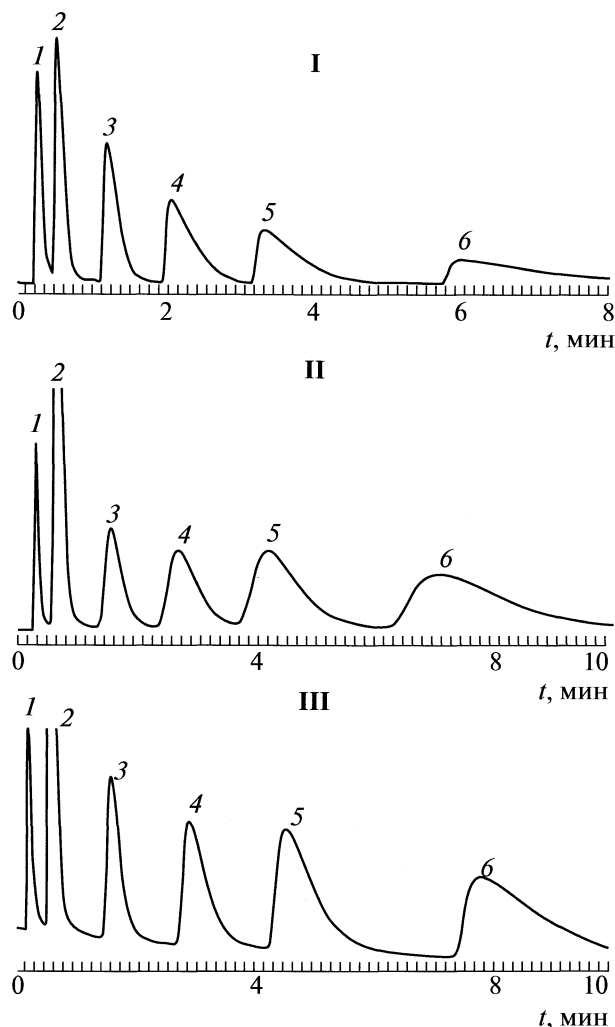


Рис. 1. Разделение спиртов C_1 – C_4 на колонках I–III; $t_{\text{кол}} = 120^\circ\text{C}$, детектор – катарометр; α (вода/метанол) = 0.25 (I), 0.53 (II), 0.54 (III); R_s (вода/метанол) = 1.12 (I), 1.40 (II), 1.56 (III); $F_{\text{ас}}$ (изопропанол) = 0.30 (I), 0.65 (II), 0.53 (III), $F_{\text{ас}}$ (пропанол) = 0.24 (I), 0.53 (II), 0.42 (III); 1 – вода, 2 – метанол, 3 – этанол, 4 – изопропанол, 5 – пропанол, 6 – изобутанол.

Характеристики разделения (коэффициент разделения, величина разрешения и фактор асимметрии) рассчитывали по следующим формулам:

$$\alpha = t'_{R_2}/t'_{R_1}$$

$$R_s = 2(t_{R_2} - t_{R_1})/(a_1 + a_2),$$

где t'_{R_1} , t'_{R_2} – приведенные времена удерживания соединений 1 и 2; t_{R_1} , t_{R_2} – неисправленные времена удерживания соединений 1 и 2; a_1 , a_2 – ширина пиков соединений 1 и 2 при основании, измеренная между двумя точками пересечения касательных к их сторонам с нулевой линией.

$$F_{\text{ас}} = A_C/B_C,$$

где A_C и B_C – расстояние от высоты до каждой ветви пика на уровне 0.1h [14].

Небольшое количество фазы, в качестве которой выступает ПФП, достаточно для того, чтобы заполнить мелкие поры исходного пористого сорбента Полисорба-1 и тем самым облегчить диффундирование анализируемых молекул с поверхности обработанного носителя и уменьшить “хвостобразование”. При нанесении на носитель 1.5 мас. % ПФП симметрия пиков снова начинает понижаться (рис. 1).

ПФП проявляет схожие хроматографические свойства с полиметилфенилсиликоновой фазой SE-52. Наблюдается аналогичный порядок выхода компонентов и близкие значения времен удерживания. Однако на колонках с ПФП пики более симметричны (табл. 3), а при нанесении 1.5 мас. % фазы времена удерживания компонентов заметно сокращаются (табл. 2)

Хроматографические свойства ПФП также исследовали на примере разделения сложной смеси, состоящей из воздуха, диоксида углерода и серосодержащих соединений на колонках с пористым адсорбентом и диатомитовым носителем Хромосорб Р NAW, который был предварительно обработан 8.6 мас. % ПФП.

Полное разделение компонентов (воздух, CO_2 , H_2S , COS , SO_2) наблюдали на всех приготовленных колонках. Физическое модифицирование Полисорба-1 позволяет более селективно разделить воздух и CO_2 , H_2S и COS (рис. 2а). Химическая однородность вновь полученной поверхности позво-

Таблица 3. Характеристики разделения

Характеристики разделения	I	II	III	II'	III'
α (изопропанол/пропанол)	0.64	0.62	0.66	0.63	0.66
α (вода/метанол)	0.25	0.53	0.54	0.53	0.54
R_s (вода/метанол)	1.12	1.40	1.56	1.36	1.84
$F_{\text{ас}}$ (изопропанол)	0.30	0.65	0.53	0.60	0.52
$F_{\text{ас}}$ (пропанол)	0.24	0.53	0.42	0.55	0.38

Обозначения см. текст.

ляет существенно повысить фактор асимметрии пиков серосодержащих компонентов.

Как видно из табл. 4, нанесение 0.5 мас. % ПФП приводит к значительному повышению симметрии пиков, в то время как при нанесении 1.5 мас. % ПФП фактор асимметрии уменьшается, но, тем не менее, остается больше, чем на немодифицированном полимерном носителе. При нанесении 0.5 мас.% жидкая фаза (ПФП) заполняет мелкие поры носителя, делая их более однородными по размеру. Вследствие этого, молекулы вещества меньше удерживаются в порах сорбента и выходят практически одновременно. В случае нанесения 1.5 мас. % ПФП закрываются и большие поры и в адсорбцию начинает вносить вклад растворение вещества в пленке полимера.

При анализе серосодержащих соединений SE-52 и ПФП проявляют идентичные свойства. Минимальное время разделения достигается на колонке, заполненной модифицированным диатомитовым носителем, однако пик SO₂ получается размытым при данных условиях разделения (табл. 5, рис. 2б).

Таким образом, показана возможность использования ПФП в качестве неподвижной жидкой фазы в газовой хроматографии для разделения спиртов, углеводородов C₅–C₁₀, ароматических и серосодержащих веществ. Исследовано влияние процентного содержания ПФП на пористом носителе Полисорб-1 на процесс разделения. Модифицирование Полисорба-1 ПФП приводит к

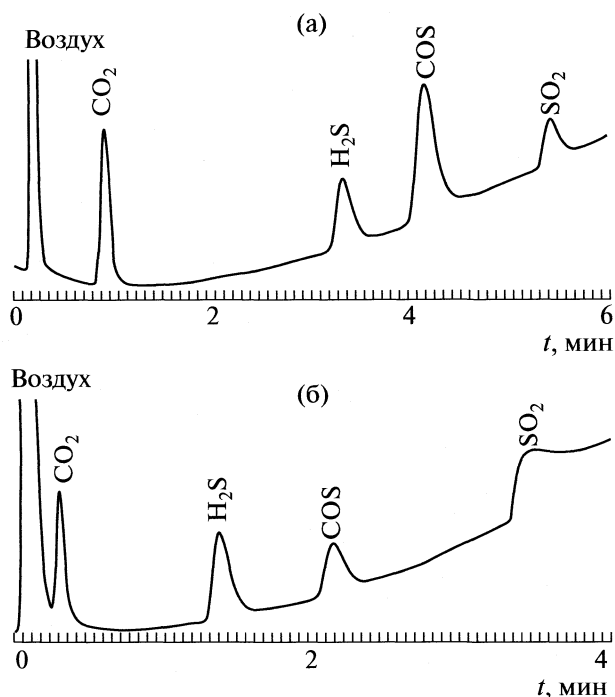


Рис. 2. Разделение серосодержащих соединений на колонке Полисорб-1 + 1.5 мас. % ПФП (а) и Хромосорб Р NAW + 8.6 мас. % ПФП (б). Условия анализа: 1 мин 30°С, нагрев со скоростью 20 К/мин до 150°С, детектор – катарометр.

повышению симметрии пиков и небольшому увеличению времени разделения. Полученный полимер обладает схожими хроматографическими свойствами с неполярной фазой SE-52.

Таблица 4. Значения фактора асимметрии для серосодержащих соединений

Колонка	H ₂ S	COS	SO ₂
I	0.35	0.34	0.41
II	0.92	0.90	0.85
III	0.75	0.85	0.69
II'	0.69	0.83	0.84
III'	0.84	0.83	0.71
IV	0.62	0.68	0.25

Обозначения см. текст.

Таблица 5. Времена удерживания серосодержащих соединений*

Компонент	I	II	III	II'	III'	IV
Воздух	0.60	0.50	0.59	0.47	0.55	0.75
CO ₂	0.92	1.04	1.28	0.97	1.25	0.93
H ₂ S	2.69	3.05	3.51	2.93	3.49	1.78
COS	3.33	3.77	4.27	3.68	4.22	2.38
SO ₂	4.52	4.90	5.44	4.80	5.45	3.41

* Программированный нагрев: 1 мин 30°С, нагрев со скоростью 20 К/мин до 150°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 5. P. 841.
2. *Higashimura T.* Pat. 4755193 Japan . 05.07.1988.
3. *Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С.* // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 3. С. 200.
4. *Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 10. С. 3.
5. *Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е.* Изв. АН Сер. хим. 2001. № 2. С. 225.
6. *Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е. и др.* Там же. 2002. № 5. С. 765.
7. *Крылов В.А., Березкин В.Г., Чернова О.Ю. и др.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 4. С. 421.
8. *Яковлева Е.Ю., Якушина И.А., Скрыпник О.В.* // Катализ в промышленности. 2006. № 6. С. 28.
9. *Morliere N., Vallieres C., Perrin L., Roizard D.* // *J. of Membrane Science*. 2006. V. 270. P. 123.
10. *Starannikova L., Khodzhaeva V., Yampolskii Y.* // *Ibid.* 2004. V. 244. P. 183.
11. *Masuda T., Takahashi T., Higashimura T.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 3. P. 311.
12. *Morisato A., Shen H.C., Sankar S.S. et al.* // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1996. V. 34. P. 2209.
13. *Супина В.* Насадочные колонки в газовой хроматографии. Москва: Мир, 1977. С. 256.
14. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г.* Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Ленинград: Химия, 1988. С. 334.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ ОБЪЕДИНЕНИИ ФРАКЦИЙ В УЗЛАХ
РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО КАСКАДА И ПОТЕРИ СОВЕРШАЕМОЙ РАБОТЫ

© 2010 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: boysoft@orc.ru

Поступила в редакцию 13.01.2009 г.

Проведен расчет суммарного изменения энтропии при объединении фракций в узлах симметричного каскада. Дана термодинамическая интерпретация различия между работой разделения, определяемой с помощью разделительного потенциала, и термодинамически оцениваемой работой изобарно-изотермического процесса смешения.

Противоречие, которое имеет место в общей теории процессов разделения [1–7] и препятствует ее развитию [5], сформулировано [5] как конечность термодинамически оцениваемой работы смешения и бесконечность работы разделения, определяемой с помощью разделительного потенциала. Симметричный разделительный каскад подробно описан в [8]. Полезная работа, оцениваемая с помощью модели равновесного разделения смеси одинаковых количеств идеальных газов [8–10], определяется из соотношений

$$W_{T,K}^* = T\Delta S_{см, \tilde{\alpha}} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0)RT \times \left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \right]$$

и существенно отличается от термодинамически оцениваемой [8, 9] суммарной работы ступеней симметричного каскада

$$W_{T,K} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{RT\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = -\Delta \tilde{U},$$

где $\Delta S_{см, \tilde{\alpha}}$ – разность энтропий смешения компонентов исходной смеси и фракций, выделенных на конечных ступенях каскада, \tilde{A}_0 и \tilde{B}_0 – количества молей компонентов А и В в исходной смеси ($\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0 = q_0$), R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, $\tilde{\alpha}$ – коэффициент разделения каскада [8, 9] и $\Delta \tilde{U}$ – энергия, которую необходимо затратить на разделение компонентов бинарной смеси [9, 10].

Цель настоящей работы состоит в расчете суммарного изменения энтропии при объединении фракций в узлах симметричного каскада и термодинамической интерпретации различия $W_{T,K}$ и $W_{T,K}^*$.

Рассмотрим в качестве примера изображенный на рисунке каскад [8, 9, 11], состоящий из се-

ми ступеней разделения ($N = 7$) и двух равноценных секций – концентрирования и извлечения [2, 6]. Процесс непрерывного разделения компонентов А и В смеси интерпретируется в [11] как бесконечное множество импульсных вводов q_0 молей исходной смеси с концентрацией $x_0 = 0.5$. На выходе ступенчатого каскада имеем соответственно две фракции: одна – обогащенная компонентом В (q_p, x_p) и другая – обедненная компонентом В (q_ω, x_ω), причем $q_p = q_\omega = q_0/2$ и $x_p = 1 - x_\omega$ [8, 9]. С учетом введенных обозначений и данных [2, 7, 8, 9] термодинамически оцениваемая [8] суммарная работа разделения каскада следует из уравнений

$$W_{T,K} = \frac{RT}{4} \left[q_p(2x_p - 1) \ln \frac{x_p}{1 - x_p} + q_\omega(2x_\omega - 1) \ln \frac{x_\omega}{1 - x_\omega} - q_0(2x_0 - 1) \ln \frac{x_0}{1 - x_0} \right] = \\ = q_0 \frac{RT}{4} (2x_p - 1) \ln \frac{x_p}{1 - x_p} = q_0 \frac{RT}{4} \Phi(x_p) = \\ = q_0 \frac{RT\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2},$$

где $\Phi(x_p)$ – разделительный потенциал или функция ценности Дирака–Пайерлса [2]. При $x \rightarrow 1$ или $x \rightarrow 0$, $\Phi(x) \rightarrow \infty$ [2, 7].

В описанной [8, 10] модели ступени равновесного (квазистатического) разделения компонентов бинарной идеальной газовой смеси давление выделенных фракций (p' , p'') и давление поступающей смеси (p) связаны уравнениями

$$p'/2p = \theta, \quad p''/2p = 1 - \theta, \quad p = (p' + p'')/2,$$

где θ – степень деления [2, 9]. Для симметричного каскада, функционирующего в установившемся (стационарном) режиме, однократному равновесному процессу симметричного разделения на

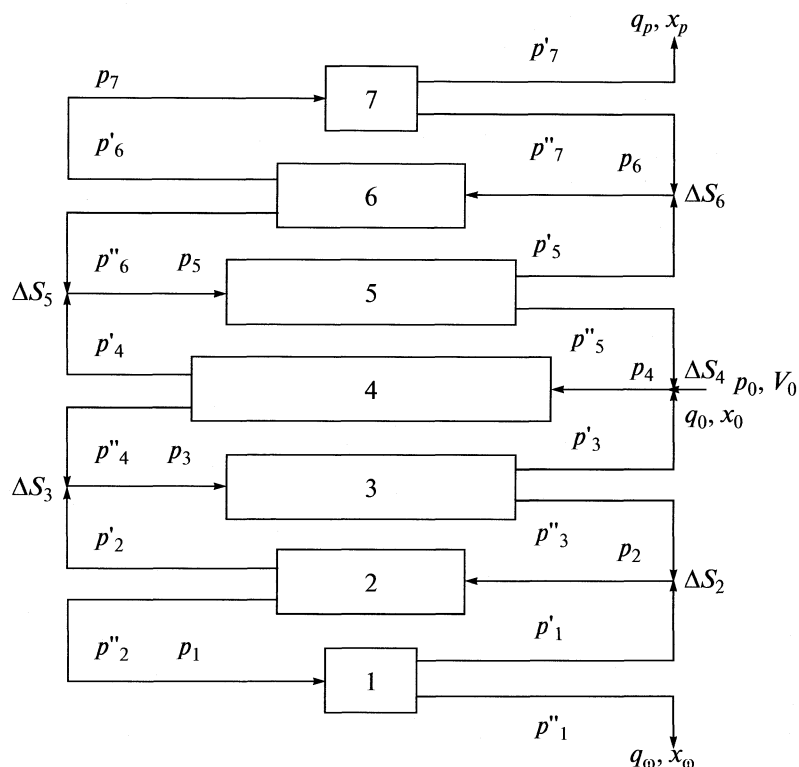


Схема симметричного каскада: $q_p = q_w = q_0/2$, $x_p = 1 - x_w$, $p'_7 = p_0 = p''_1$, $\Delta S_6 = \Delta S_2$, $\Delta S_5 = \Delta S_3$.

каждой ступени каскада соответствуют по данным [12] следующие уравнения (см. рисунок):

$$p'_7 = p_0 = p''_1, \quad p'_6 = p_7 = p''_2 = p_1,$$

$$p''_7 = p_0 \frac{\alpha^{1/2}(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} = p'_1,$$

$$p''_6 = \frac{p_0 \alpha^{1/2} (\alpha^{1/2} + 1)^2}{2(\alpha^2 + 1)} = p'_2,$$

$$p'_7 = \frac{p_0 (\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}{2(\alpha^2 + 1)} = p_1,$$

$$p_6 = \frac{p_0 (\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{4(\alpha^2 + 1)} = p_2,$$

$$p'_5 = \frac{p_0 (\alpha + 1)(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{3(\alpha^2 + 1)} = p''_3,$$

$$p''_5 = \frac{2p_0 (\alpha + \alpha^{1/2} + 1)\alpha^{1/2}}{3(\alpha^2 + 1)} = p'_3,$$

$$p_5 = \frac{p_0 (\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{6(\alpha^2 + 1)} = p_3,$$

$$p'_4 = \frac{p_0 (\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{4(\alpha^2 + 1)} = p''_4 = p_4.$$

Здесь p_0 — давление исходной идеальной газовой смеси и α — коэффициент разделения ступени [2]. Отметим, что приведенные выше выражения для $W_{T,K}$ приближенно справедливы [8, 9] для значений α , близких к единице.

Объем идеального газового раствора на ступенях рассматриваемого каскада определяется [12] из следующих уравнений:

$$V_7 = V_1 = V_0, \quad V_6 = V_2 = 2V_0,$$

$$V_5 = V_3 = 3V_0, \quad V_4 = 4V_0,$$

где V_0 — объем фракции (q_0, x_0) исходной газовой смеси, связанный с p_0 и q_0 соотношением

$$p_0 V_0 = q_0 RT.$$

При заданной V_0 в общем случае имеем

$$V_{\pi} = \frac{N+1}{2} V_0, \quad V_{\kappa} = \left(\frac{N+1}{2}\right)^2 V_0 = \phi V_0,$$

где V_{π} — объем газового раствора на ступени питания, V_{κ} — суммарный объем каскада, ϕ — число элементов (ячеек) объемом V_0 в каскаде [8, 9, 11]. Таким образом, секции симметричного каскада по своей форме более похожи на ступенчатую пирамиду [6, 9], чем на Эйфелеву башню [7].

Концентрации фракций, составляющих питание ступеней симметричного каскада, равны [8, 9]. Сравнивая уравнения для p'_5 и p'_7 , p'_4 и p'_6 , p'_1

и p_3'' , p_2' и p_4'' , а также уравнения для p_5'' и p_3' , видим, что $p_5' \neq p_7''$, $p_4' \neq p_6''$, $p_1' \neq p_3''$, $p_2' \neq p_4''$ и $p_3' = p_5'' \neq p_0$. Следовательно, при равенстве концентраций фракций, составляющих питание ступеней, имеет место различие в давлении объединяемых фракций, что является источником роста энтропии при объединении фракций [13, 14]. С учетом описанного в [8, 10] принципа действия ступеней равновесного разделения (газовая смесь ступени N объемом V_N делится на две фракции, занимающие равные объемы $V_N/2$ при давлении p_N' и p_N''), изменение энтропии в соответствующих узлах рассматриваемого каскада следует из уравнений

$$\begin{aligned} \Delta S_6 &= (A_{1,5} + B_{1,5})R \ln \frac{V_x'}{(3/2)V_7} + \\ &+ (A_{2,7} + B_{2,7})R \ln \frac{V_x''}{(1/2)V_7} = (A_{1,5} + B_{1,5})R \ln \frac{p_5'}{p_6} + \\ &+ (A_{2,7} + B_{2,7})R \ln \frac{p_7''}{p_6} = \Delta S_2, \\ \Delta S_5 &= (A_{1,4} + B_{1,4})R \ln \frac{p_4'}{p_5} + \\ &+ (A_{2,6} + B_{2,6})R \ln \frac{p_6''}{p_5} = \Delta S_3, \\ \Delta S_4 &= 2(A_{2,5} + B_{2,5})R \ln \frac{p_5''}{p_4} + q_0 R \ln \frac{p_0}{p_4}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} p_5' \frac{3}{2} V_7 &= (A_{1,5} + B_{1,5})RT, \\ p_7'' \frac{1}{2} V_7 &= (A_{2,7} + B_{2,7})RT, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_6 V_x' &= (A_{1,5} + B_{1,5})RT, \quad p_6 V_x'' = (A_{2,7} + B_{2,7})RT, \\ V_x' &= p_5' \frac{3}{2} V_7 / p_6, \quad V_x'' = p_7'' \frac{1}{2} V_7 / p_6, \quad V_x' + V_x'' = V_6, \end{aligned}$$

а количества молей компонентов А и В в соответствующих фракциях определяются [8] из уравнений

$$A_{1,5} + B_{1,5} = \frac{q_0(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)}{2(\alpha^2 + 1)},$$

$$A_{2,7} + B_{2,7} = A_{1,7}\alpha^{1/2} + B_{1,7}/\alpha^{1/2} = \frac{q_0\alpha^{1/2}(\alpha + 1)}{2(\alpha^2 + 1)},$$

$$A_{1,4} + B_{1,4} = \frac{q_0(\alpha^{1/2} + 1)^2(\alpha + 1)}{2(\alpha^2 + 1)},$$

$$A_{2,6} + B_{2,6} = A_{1,6}\alpha^{1/2} + B_{1,6}/\alpha^{1/2} = \frac{q_0\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + 1)^2}{2(\alpha^2 + 1)},$$

$$\begin{aligned} A_{2,5} + B_{2,5} &= A_{1,5}\alpha^{1/2} + B_{1,5}/\alpha^{1/2} = \\ &= q_0 \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1}. \end{aligned}$$

Используя приведенные выше соотношения, будем иметь

$$\begin{aligned} 2\Delta S_6 &= Rq_0 \left[\frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{4(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{3(\alpha^{1/2} + 1)^2} + \right. \\ &\left. + \frac{\alpha^{1/2}(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{4\alpha^{1/2}}{(\alpha^{1/2} + 1)^2} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2\Delta S_5 &= Rq_0 \left[\frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{3(\alpha + 1)}{2(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)} + \right. \\ &\left. + \frac{\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + 1)^2}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{3\alpha^{1/2}}{\alpha + \alpha^{1/2} + 1} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_4 &= Rq_0 \left[\frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)2\alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1} \times \right. \\ &\left. \times \ln \frac{8(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)\alpha^{1/2}}{3(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2} + \ln \frac{4(\alpha^2 + 1)}{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2} \right]. \end{aligned}$$

Суммируя, получим

$$\begin{aligned} 2\Delta S_6 + 2\Delta S_5 + \Delta S_4 &= Rq_0 \left[\ln(\alpha^2 + 1) + \right. \\ &+ \frac{4\alpha^{1/2}(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln \alpha^{1/2} + 3 \ln 2 + \\ &+ \frac{8\alpha^{1/2}(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln 2 - 2 \ln(\alpha^{1/2} + 1)^2 - \\ &\left. - \frac{8\alpha^{1/2}(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln(\alpha^{1/2} + 1) \right]. \end{aligned}$$

Уравнение для работы $W_{T,K}^*$, оцениваемой с помощью модели равновесного разделения смеси одинаковых количеств идеальных газов [8–10], можно переписать в следующем виде

$$\begin{aligned} W_{T,K}^* &= RT \{ q_p [x_p \ln x_p + (1 - x_p) \ln(1 - x_p)] + \\ &+ q_\omega [x_\omega \ln x_\omega + (1 - x_\omega) \ln(1 - x_\omega)] - \\ &- q_0 [x_0 \ln x_0 + (1 - x_0) \ln(1 - x_0)] \} = \\ &= q_0 RT \left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \right], \end{aligned}$$

где коэффициент разделения каскада [8, 9]

$$\tilde{\alpha} = \alpha^{(N+1)/2}.$$

При $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0 = 1$ и $\tilde{\alpha} \rightarrow \infty$ имеем $W_{T,K}^* \rightarrow 2RT \ln 2$, т.е. мы приходим к конечному значению $W_{T,K}^*$, которое получают [14–16] при полном равновесном разделении идеального газового раствора и обратимом смешении одинаковых количеств идеальных газов в условиях постоянства давления ($p_7' = p_0 = p_1''$) и температуры. При $N = 7$ имеем $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^2$ и

$$W_{T,K}^* = q_0 RT \left[\frac{\alpha^2}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{2\alpha^2}{\alpha^2 + 1} + \frac{1}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{2}{\alpha^2 + 1} \right] = q_0 RT \left[\ln \frac{2}{\alpha^2 + 1} + \frac{2\alpha^2}{\alpha^2 + 1} \ln \alpha \right].$$

Уравнение для суммарной работы разделения $W_{T,K}$, справедливое для любых значений α , по данным [8, 9] имеет вид:

$$W_{T,K} = q_0 RT \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right] \times \left[\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \right]^{-1} \left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} \right].$$

Учитывая приведенные уравнения и равенство $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^2$, получим

$$\begin{aligned} W_{T,K} - W_{T,K}^* &= q_0 RT \left[\frac{4\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{4(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} - \frac{2\alpha^2}{\alpha^2 + 1} \ln \alpha - \ln \frac{2}{\alpha^2 + 1} \right] = \\ &= q_0 RT \left[\ln(\alpha^2 + 1) + \frac{4\alpha^{1/2}(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln \alpha^{1/2} + 3 \ln 2 + \frac{8\alpha^{1/2}(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln 2 - 2 \ln(\alpha^{1/2} + 1)^2 - \frac{8\alpha^{1/2}(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln(\alpha^{1/2} + 1) \right] = \\ &= q_0 T(2\Delta S_6 + 2\Delta S_5 + \Delta S_4). \end{aligned}$$

Таким образом, разность $W_{T,K} - W_{T,K}^* \neq 0$ при $\alpha > 1$. Приближенное равенство $W_{T,K} \cong W_{T,K}^*$ при-

нимается в [9] для каскада слабого разделения ($\tilde{\alpha} \leq 1, 5$) [8, 9] при $\alpha - 1 \ll 1$. Критерий термодинамической эффективности каскада [7], согласно которому энтропия при объединении фракций на входе каждой ступени не возрастает [2, 6, 7], для симметричного каскада [8] оказывается невыполнимым, поэтому $W_{T,K} > W_{T,K}^*$.

В безотборном режиме разделения [1, 2, 7] обогащение на каждой ступени максимально. Совершаемая при этом работа теряется при соединении потоков вследствие смешивания [1, 7] и максимального возрастания энтропии в узлах каскада [7]. Потери на смешение имеют место и при разделении многокомпонентной смеси [3–5, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 435.
2. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
3. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
4. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Нисельсон Л.А. // Материалы Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 40.
5. Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н. // Там же. 1967. С. 48.
6. Шамля М., Перье Ж. Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. 168 с.
7. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
8. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
9. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
10. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
11. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
12. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2009. Т. 83. № 2. С. 370.
13. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 243.
14. Еремин Е.И. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1974, 340 с.
15. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. С. 278.
16. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.

УДК 541.123.22

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛЬНОГО ОПИСАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

© 2010 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 19.06.2008 г.

На основе уравнения, предложенного ранее, рассмотрен новый альтернативный вариант для описания $\lambda(c)$ сильных кислот в водных растворах, учитывающий специфику миграции иона водорода и позволяющий прогнозировать указанную зависимость в широком интервале концентраций без каких-либо свободно варьируемых параметров. Его эффективность оценена сравнением рассчитанных величин $\lambda(c)$ для HCl, HClO₄, HNO₃ и опытных значений, известных из литературы.

Основу расчетов составило уравнение $\lambda(c)$, предложенное ранее [1]:

$$\lambda_i = \frac{1}{\eta_r} [\lambda_i^\infty - 0.90296(9.8018 + 0.09777\lambda_i^\infty)c^{1/3}] \times \left(1 + \tau_j \frac{d \ln \gamma_{\pm m}}{d \ln m}\right), \quad (1)$$

где λ_i – эквивалентная электропроводность иона (Ом⁻¹ см² г-экв⁻¹), η_r – приведенное значение вязкости, c – молярная концентрация, m – концентрация в моль/кг растворителя, τ – число переноса, γ_{\pm} – коэффициент активности

$$\lambda_{\text{электр}} = \lambda_i + \lambda_j.$$

Рассмотрим эффективность предлагаемого метода описания $\lambda(c)$ отдельно для разбавленных и концентрированных растворов. Значения λ_i^∞ (Ом⁻¹ см² г-экв⁻¹) ионов, использованные в расчетах настоящей работы, приведены ниже: H⁺ – 349.8 [2], Cl⁻ – 76.35 [3], NO₃⁻ – 71.46 [3], ClO₄⁻ – 67.36 [3].

Разбавленные растворы (c ≤ 0.1 М)

Описание анализируемой зависимости в этом случае аналогично прогнозу $\lambda(c)$ для сильных электролитов – солей, рассмотренных в [1].

а) При $c \leq 0.002$ М величина $\eta_r \rightarrow 1$, $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, $d \ln \gamma_{\pm m} / d \ln m \rightarrow 0$. Это позволяет использовать более простую форму уравнения (1), а именно:

$$\lambda_i = \lambda_i^\infty - 0.90296(9.8018 + 0.09777\lambda_i^\infty)c^{1/3}. \quad (2)$$

б) В интервале $0.005 \leq c \leq 0.1$ М остается в силе уравнение (1). Но производная $d \ln \gamma_{\pm} / d \ln m$ оценивается по упрощенному варианту квазикри-

сталлической модели описания концентрационной зависимости коэффициентов активности сильных электролитов:

$$\frac{d \ln \gamma_{\pm m}}{d \ln m} = -0.18807m^{1/3} \cong -0.18807c^{1/3}. \quad (3)$$

В силу указанных причин в сообщении приводится лишь один пример описания $\lambda(c)$ – для HCl.

Результаты расчета и их сравнение с опытными величинами и вычислениями по предельному закону Онзагера приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что до 0.01 М описание по Онзагеру и методу, предлагаемому в настоящей работе, примерно одинаково. С повышением концентрации уравнение Онзагера становится менее эффективным.

Концентрированные растворы

Особенность описания $\lambda(c)$ сильных кислот в концентрированных растворах связана с наличием явно выраженного максимума для чисел переноса (τ) ионов водорода по мере роста их концен-

Таблица 1. Сравнение результатов расчета $\lambda(c)$ (Ом⁻¹ см² г-экв⁻¹) по формулам настоящей работы (I) с опытными величинами [4] и результатами вычислений по предельному закону Онзагера (II) для HCl

c, М	I	II	Опыт
0.001	420.62	421.16	421.99
0.002	419.18	419.09	419.87
0.01	409.32	410.36	411.60
0.02	405.00	403.82	406.70
0.05	397.59	390.84	398.40
0.1	390.34	376.21	390.40

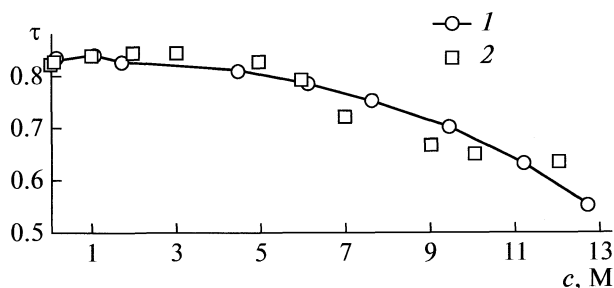
Таблица 2. Величины d_0 и Φ , использованные в расчетах [6]

Электролит	$d_0, \text{Å}$	$\Phi, \text{Å}^3$
HCl	0.47 + 1.81	0.03 + 2.96
HNO ₃	0.47 + 1.89	0.03 + 3.70
HClO ₄	0.47 + 2.36	5.04

трации. Вследствие этого рассматриваемая зависимость не может быть описана ни одним из известных уравнений.

Для объяснения аномальной подвижности иона водорода в водных растворах Гротгус предложил гипотезу об эстафетном механизме миграции иона водорода в водном растворе. С нашей точки зрения, он был прав только наполовину, так как большая подвижность иона водорода связана с его малым радиусом и отсутствием сольватации [5].

В [5] при модельном описании предельных значений эквивалентной электропроводности иона водорода в воде показано, что действительно необходимо использовать гипотезу, согласно которой ион водорода после перемещения “прицепляется” к молекуле воды. Однако эта гипотеза не может объяснить экстремальную зависимость $\tau(c)$. Для интерпретации и количественного описания такой зависимости необходимо принять дополнительную гипотезу, согласно которой при миграции иона водорода нужна “свободная” молекула воды, не занятая другим ионом водорода. Так как с ростом концентрации электролита число свободных молекул воды уменьшается, то изменение электропроводности будет определяться не только электрофоретическим и релаксационным эффектами, межионным взаимодействием, изменением вязкости среды, но и дефицитом свободных молекул воды. В разбавленных растворах этот дефицит не заметен, однако в концентрированных растворах играет существенную роль.



Сравнение концентрационной зависимости чисел переноса ионов водорода (τ), рассчитанных на основе теоретической концепции настоящей работы (1), с опытными величинами из [2, с. 82]) (2).

В связи с указанной гипотезой в формуле (1) должно быть использовано не общепринятое значение λ_i^∞ , а его эффективная величина, $\lambda_i^{\infty*}$, равная $\lambda_i^\infty u$. Следовательно, решение задачи сводится к интерпретации характеристики u .

Эффективное значение $\lambda_{H^+}^{\infty*}$ уменьшается за счет уменьшения “свободных” молекул воды. Это изменение пропорционально множителю $(55.508 - m)/55.508$, где 55.508 — число молей воды на кг растворителя. Кроме того, уменьшается вероятность “встречи” иона водорода с молекулой воды (w), которая пропорциональна соотношению:

$$w = (55.508 - m)/(55.508 + 2m).$$

В результате этих оценок зависимость u от m можно представить в следующей форме:

$$u = \frac{(55.508 - m)^2}{55.508(55.508 + 2m)}.$$

Когда величина m — мала, то $u \rightarrow 1$ и описание процесса соответствует исходной форме уравнения (1) с общепринятым значением $\lambda_{H^+}^\infty$.

Метод вычисления величины $\frac{d \ln \gamma_{\pm m}}{d \ln m}$

Согласно квазикристаллической теории активности для водного раствора 1,1-электролита при 298.15 К:

$$\ln \gamma_{\pm m} = -0.5642m^{1/3} + 0.0095806(d_0^2 - \Phi/d_0)m + 0.001189\Phi m^{4/3},$$

где d_0 — эффективное расстояние наибольшего сближения ионов, Å , а Φ — сумма поляризуемостей ионов, Å^3 .

В работе [5] показано, что ион водорода в воде мигрирует несольватированным с эффективным радиусом, равным 0.47 Å . Это дает возможность оценить значение производной $d \ln \gamma_{\pm m}/d \ln m$ без каких-либо свободно варьируемых параметров, так как искомая величина d_0 равна сумме 0.47 и величины кристаллохимического радиуса аниона Cl^- или термодинамических радиусов для ClO_4^- и NO_3^- . Значения радиусов анионов вместе с величинами поляризуемостей представлены в табл. 2.

При описании $\lambda(c)$ солей в широком интервале концентраций коэффициент 0.90296 использовался только для прогноза $\lambda(c)$ в разбавленных растворах с концентрацией $c \leq 0.1$ М. В расчетах $\lambda(c)$ указанных кислот этот принцип сохраняется в отношении к оценке $\lambda(\text{анионов})$, но для $\lambda(\text{H}^+)$ коэффициент оказывается востребованным в более широком концентрационном диапазоне:

Таблица 3. Сравнение результатов расчета $\lambda(c)$ ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1}$) для HNO_3 , HClO_4 , HCl с опытными величинами из [2, с. 56]

c , М	Расчет	Опыт	c , М	Расчет	Опыт	c , М	Расчет	Опыт
HNO_3			HClO_4			HCl		
1.495	300.4	303.9	1.009	326.3*	330.1	1.058	309.3*	330.8
2.385	282.0	264.7	1.669	294.0*	297.0	1.689	277.9*	299.7
3.161	235.6	234.3	2.474	258.0	257.6	2.868	236.3*	243.5
4.331	194.0	191.7	2.889	241.1	238.4	4.463	183.0*	184.0
5.506	157.0	155.3	3.731	207.2	201.7	6.112	139.6	138.0
7.001	125.0	120.4	4.500	177.7	170.7	7.626	110.8	106.1
7.878	100.7	104.0	4.979	160.3	153.1	9.391	84.3	78.5
9.112	83.64	85.02	5.968	125.8	120.3	11.162	61.73	59.01
10.311	66.95	69.75	7.104	91.09	89.38	12.709	47.33	46.51
11.626	54.51	56.64	7.870	72.05	72.59			
12.955	41.13	46.05	9.099	48.90	52.52			
			10.431	31.87	37.97			
			11.61	21.72	26.01			

Примечание. Все величины для HNO_3 и отмеченные звездочкой для HClO_4 и HCl рассчитаны с коэффициентом 0.90296. Вязкость для HClO_4 при $c = 11, 61$ М оценена приближенно.

до 2 М для HCl и HClO_4 и во всем интервале исследуемых концентраций в случае $\lambda(\text{HNO}_3)$.

В табл. 3 представлены результаты вычислений $\lambda(c)$ для трех упомянутых кислот, где они сравниваются с опытными величинами из [2, с. 56]. Необходимые для вычислений значения вязкости были оценены по эмпирическим формулам из [2, с. 88]. Как видно из табл. 3, согласие между расчетом и экспериментом вполне удовлетворительное. Оно, вероятно, могло быть лучше при использовании опытных величин вязкости, которыми мы не располагали.

На рисунке проиллюстрирована концентрационная зависимость чисел переноса иона водорода в HCl , рассчитанных на основе формул настоящей работы. Для сравнения в виде точек нанесены экспериментальные значения из [2, с. 82]. На основании рисунка можно утверждать, что теоретическая кривая правильно отражает главную зависимость концентрационного изменения чисел переноса ионов водорода: прохождение через максимум, а затем резкий спад до практиче-

ского равенства электропроводности катиона и аниона.

В заключение необходимо подчеркнуть, что представленное в настоящей работе описание $\lambda(c)$ сильных кислот осуществлено без каких-либо свободно варьируемых параметров. Такие расчеты проведены впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2358.
2. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 74.
3. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, с. 136.
4. Справочник химика. Т. III. М.: Химия, 1964. С. 665.
5. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 1. С. 101.
6. Справочник химика. Т. I. Л.: Химия. 1971. С. 381.
7. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР. 1951.
8. Краткий справочник физико-химических величин. С.-Пб.: Специальная литература, 1999. С. 201.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 536.7; 541.8; 537.226

**АКТИВНОСТЬ ВОДЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

© 2010 г. А. К. Лященко, И. М. Каратаева

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

E-mail: aklyas@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2008 г.

Изучена связь концентрационных изменений активности воды (a_w) и статических диэлектрических констант (ϵ) концентрированных растворов солей в широкой области концентраций. Показан линейный характер зависимости a_w от $1/\epsilon$ при 298 К (более 15 примеров). Установлена концентрационная граница первой структурной зоны растворов, где наблюдается эта зависимость. Сделан вывод, что появление отклонений связано с концентрациями, при которых в растворах присутствуют сложные ионно-водные группировки и осуществляется переход от водно-электролитного к электролитно-водному растворителю.

Гидратация ионов представляет собой один из главных параметров, который определяет активности воды (a_w) и коэффициент активности воды — γ_{H_2O} . В настоящее время точные значения a_w для различных растворов собраны в таблицы и (или) легко могут быть рассчитаны из табулированных осмотических коэффициентов [1–3]. С другой стороны, гидратация (в общем случае сольватация) непосредственно связана со статической диэлектрической константой (ϵ). В случае неводных растворов и смешанных растворителей экспериментально обнаружены простые зависимости, связывающие ϵ или $1/\epsilon$ с коэффициентами активности ионов, растворимостью солей, константами диссоциации слабых электролитов или ассоциацией ионов в различных растворителях [3–5]. Однако во всех таких случаях концентрации растворенных веществ невелики и для указанной корреляции использовались значения ϵ чистого неводного или смешанного растворителя. Это допустимо для разбавленных растворов электролитов, но не может быть принято в случае растворов средних и высоких концентраций, когда значение диэлектрической константы не равно ϵ чистого растворителя. Именно такой вариант наблюдается в водных растворах солей широкой области концентраций.

В течение довольно долгого времени реальные значения ϵ концентрированных растворов солей отсутствовали. Это связано с высокой электропроводностью сильных электролитов, которая делает невозможным прямые измерения ϵ на низких частотах. В настоящее время в нескольких (двух или трех) лабораториях в нашей стране и за рубежом проводятся систематические СВЧ-диэлектрические исследования водных и неводных растворов электролитов в широкой области кон-

центраций. Экспериментальные значения ϵ' и ϵ'' и рассчитанные величины ϵ вошли в справочную литературу [6–8], обзорные статьи и книги [9, 10]. Таким образом, уже накоплен материал для анализа связи статических диэлектрических констант и термодинамических свойств концентрированных растворов электролитов. В то же время пока реальные значения ϵ растворов солей практически не используются в расчетах активности воды, коэффициентов активности ионов, осмотических коэффициентов и других термодинамических характеристик. Это было начато в [11].

В работах [12–18] проведено систематическое исследование диэлектрической проницаемости (ϵ') и потерь (ϵ'') растворов фторидов, хлоридов, нитратов и сульфатов щелочных металлов и ряда других солей в области температур 288–308 К и в интервале частот 7–120 или 7–25 ГГц, который охватывает область максимальной дисперсии воды и растворов. Комплексная диэлектрическая проницаемость равна [9]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (1)$$

где ϵ' — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ϵ'' — полные потери на определенной частоте, $i^2 = -1$.

$$\epsilon'' = \epsilon_d'' + \epsilon_i'', \quad (2)$$

где ϵ_d'' и ϵ_i'' — дипольные и ионные потери. Учет ионной составляющей потерь на каждой частоте производили по формуле $\epsilon_i'' = k/\epsilon_0\omega$, где k — удельная электропроводность раствора, ω — круговая частота, на которой выполнены измерения, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

В случае одного макроскопического релаксационного процесса для описания частотной зависимости диэлектрических параметров можно ис-

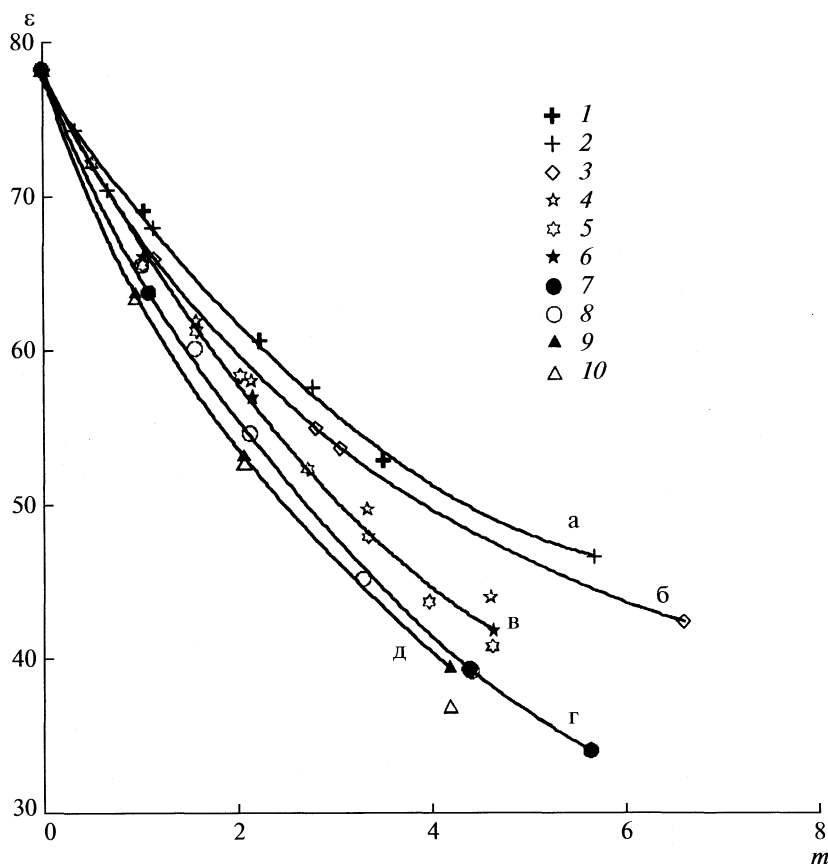


Рис. 1. Зависимости статической диэлектрической проницаемости растворов от концентрации при 298 К; а – CsCl: 1 – [12], 2 – [19]; б – RbCl: 3 – [19]; в – KCl: 4 – [13], 5 – [7], 6 – [12]; г – NaCl: 7 – [12], 8 – [7]; д – LiCl: 9 – по данным для частотного интервала 8.6–119 ГГц [12], 10 – для частотного интервала 8–25 ГГц [18]; m – моляльность.

пользовать релаксационную модель Дебая или Коула–Коула [7–10]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{1 - i\tau\omega^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

где τ – наиболее вероятное время диэлектрической релаксации, α – параметр распределения времен релаксации ($0 < \alpha < 1$). При $\alpha = 0$ уравнение (3) переходит в уравнение Дебая; ε_{∞} – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии, ε – ее низкочастотный предел. Он представляет диэлектрическую константу, если нет других релаксационных процессов, определяющих более низкочастотные области дисперсии. В чистой воде они отсутствуют. При их наличии в ряде растворов электролитов изменения ε , связанные с гидратацией, также могут быть найдены при вычитании вкладов, определяемых ионными и разделенными ионными парами и другими процессами.

Проведенный анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что уравнение (3) может быть использовано для описания процессов релаксации воды в рассматриваемых растворах. Об этом свидетельствует малое распре-

ление времен релаксации ($\alpha = 0.01–0.06$) и постоянное τ в расчетах для разного числа частот. Статическая диэлектрическая константа ε определяется по диаграммам Коула–Коула круговой экстраполяцией на нулевую частоту. При этом во всех случаях были использованы единообразные методики эксперимента и расчета, что позволяет провести корректное сравнение ε изученных систем. Значения ε_{∞} для воды и растворов (7–25 ГГц), как и в других работах [13–17], принимали равным 5. Возможность такого приближения показывают экспериментальные данные в интервале частот 7–120 ГГц, где наблюдаются лишь небольшие отличия от $\varepsilon = 5$ на сверхвысоких частотах [12, 18].

Пример, где показаны зависимости ε от концентрации для растворов хлоридов щелочных металлов по литературным и нашим имеющимся или вновь рассчитанным данным [7, 12, 13, 18, 19], представлен на рис. 1. В концентрированных растворах значения $\varepsilon = 20–30$, т.е. они сильно отличаются от $\varepsilon = 78.4$ (298 К) для чистой воды. Такие же большие изменения ε присутствуют и в других растворах, включая насыщенные и перенасыщенные растворы двойных и тройных систем.

Таблица 1. Диэлектрические характеристики и активность воды в растворах солей

Соль	m_1	m_2	a_w	ϵ	f , ГГц	ϵ_∞	Литература
LiCl	0.95	14.5	0.215	23.8	8.60–119	5.6–3	[12]
	0.95	14.5	0.215	23.4	8–25	5	[18]
	0.56	18.91	0.141	21.4	0.045–20	4.7–7.6	[7]
NaCl	0.51	5.62	0.7779	33.8	7–25	5	[16]
	1.02	4.39	0.8342	39.22	8.33–11.99	10.07–2.23	[7]
	1.09	5.62	0.7779	34.13	7–110	4.79–5.35	[12]
KCl	0.51	4.61	0.8491	40.8	13–25	5	[13]
	1.57	4.59	0.8505	43.98	8.3–11.99	6.12–6.8	[7]
	1.04	4.62	0.8491	41.82	7–119	5.5–4.86	[12]
RbCl	0.6	6.58	0.785	42.4	0.045–20	4.5–6.5	[19]
CsCl	1.05	3.48	0.894	52.9	7–119	5.23–4.84	[12]
	0.33	5.66	0.826	46.6	0.045–20	4.4–4.0	[19]
MgCl ₂	0.3	4.7	0.480	30.5	7–119	4.5–3.6	[12]
	0.3	4.7	0.480	27.3	7–25	5	[18]
Li ₂ SO ₄	0.22	2.77	0.867	43.2	7–25	5	[15]
Na ₂ SO ₄	0.205	1.29	0.957	58.7	7–25	5	[15]
	0.10	1.00	0.966	65.14	1.1–89.0	4.59	[7]
K ₂ SO ₄	0.11	0.46	0.983	73.3	7–25	5	[15]
Cs ₂ SO ₄	0.24	4.27	0.835	41.9	7–25	5	[15]
LiNO ₃	0.51	7.39	0.67	29.97	8.3–11.99	8.73–3.02	[7]
	0.6	8.3	0.63	36.9	7–25	5	[14]
NaNO ₃	0.52	9.99	0.76	36.1	7–25	5	[14]
	0.51	4.61	0.892	44.82	8.33–11.99	9.7–4.03	[7]
KNO ₃	0.51	2.19	0.950	62.08	8.33–11.99	6.8–2.65	[7]
	0.27	2.03	0.953	70.5	7–25	5	[14]
CsNO ₃	0.28	0.75	0.978	73.9–72.5	7–25	5	[14]
Cu(NO ₃) ₂	0.19	4.87	0.604	26.5	7–25	5	[21]
Y(NO ₃) ₃	0.5	4.69	0.511	21.7	7–25	5	[21]
LiBr	0.51	5.71	0.673	30.41	8.26–38.5	5.69–8.4	[7]
KBr	0.53	3.39	0.889	47.64	8.26–38.5	5.68–7.44	[7]
KF	0.5	5.0	0.805	42.0	13–25	5	[17]
	1.01	9.19	0.60	30.64	8.26–38.5	6.24–5.52	[7]
KI	0.51	5.04	0.826	41.59	2.5–38.5	6.23–6.16	[7]
CsF	0.5	6.0	0.741	45.5	13–25	5	[17]

Примечание. Величины a_w и ϵ указаны для m_2 , а значения f и ϵ_∞ – для m_1 и m_2 .

Как видно из рис. 1, наблюдаются характерные отличия ϵ в ряду разных растворов, отражающие изменения гидратации с размером или радиусом ионов. Такие же типичные зависимости присутствуют для растворов нитратов и сульфатов щелочных металлов [14, 15]. В то же время в растворах формиатов бария и меди зависимость ϵ от радиуса катиона становится обратной [20]. Это связано с влиянием комплексообразования в растворах формиата меди. Его наличие показано методами электронной спектроскопии. Тем самым, диэлектрическая константа интегрирует изменения состояния воды, связанные как с процессами гидратации, так и комплексообразования ионов.

В табл. 1 суммированы исходные данные для систем, в которых в настоящей работе проанализированы зависимости a_w от $1/\epsilon$. В табл. 1 указаны

соли и концентрационные интервалы, в которых были проведены измерения ϵ при 298 К (выраженные в моляльностях m). В одних растворах измерения охватывают почти всю область концентраций существования жидких растворов, в других – этот интервал значительно меньше. Представлены также частотные области (f), из которых в указанных работах проведена экстраполяция на нулевую частоту и получены значения ϵ . Этот параметр важен, так как в зависимости от числа и интервала частот вблизи или вдали от максимума дисперсии, значений ϵ_∞ , а также используемой релаксационной модели, значения ϵ могут отличаться у разных авторов. Добавочные изменения появляются при наличии ионных пар. Если их практически нет (как в растворах LiCl, NaCl и ряде других) или их вклад удастся отделить (как в растворах

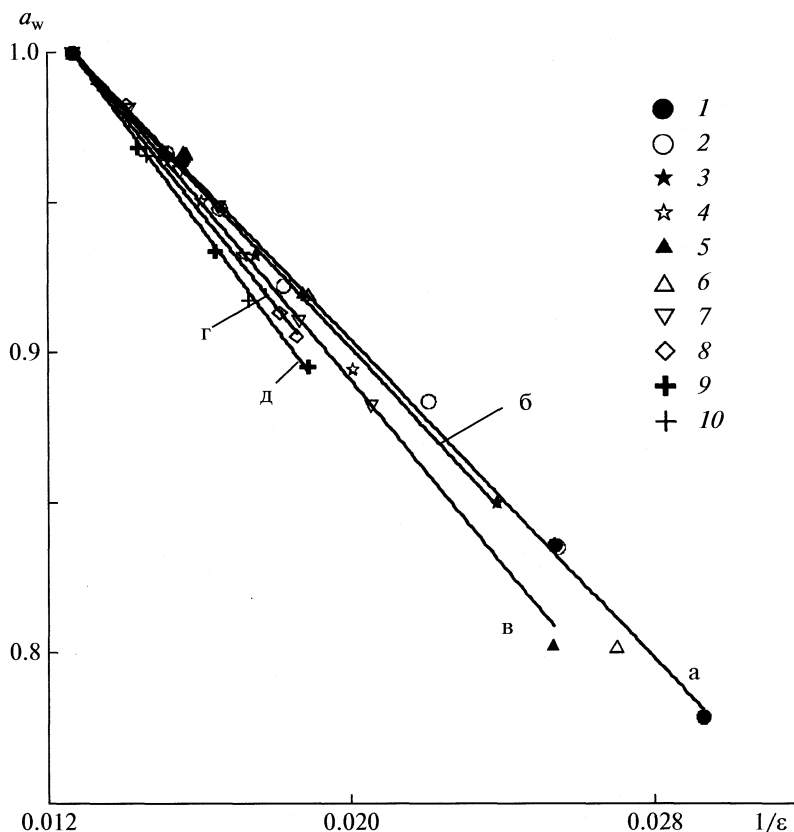


Рис. 2. Зависимости активности воды (a_w) от статической диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) растворов хлоридов щелочных металлов при 298 К; а – NaCl: 1 – [12], 2 – [7]; б – KCl: 3 – [12], 4 – [7]; в – LiCl: 5 – по данным для частотного интервала 8.6–119 ГГц [12], 6 – для частотного интервала 8–25 ГГц [18]; 7 – для частотного интервала 0.045–20 ГГц [7]; г – RbCl: 8 [19]; д – CsCl: 9 – [12] 10 – [19].

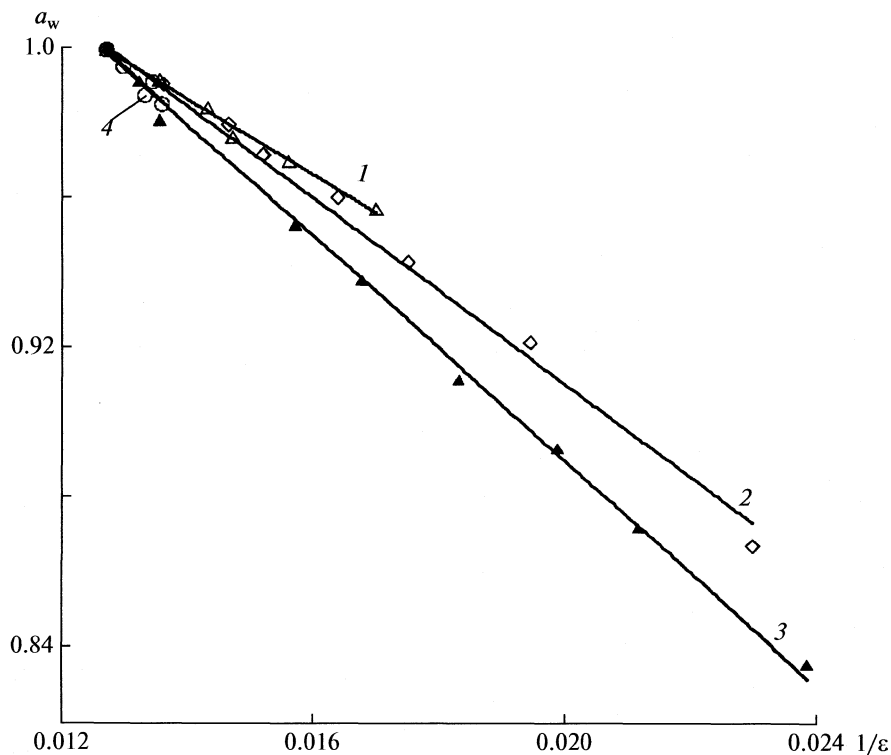


Рис. 3. Зависимости активности воды (a_w) от статической диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) растворов сульфатов щелочных металлов при 298 К: 1 – Na_2SO_4 , 2 – Li_2SO_4 , 3 – Cs_2SO_4 , 4 – K_2SO_4 .

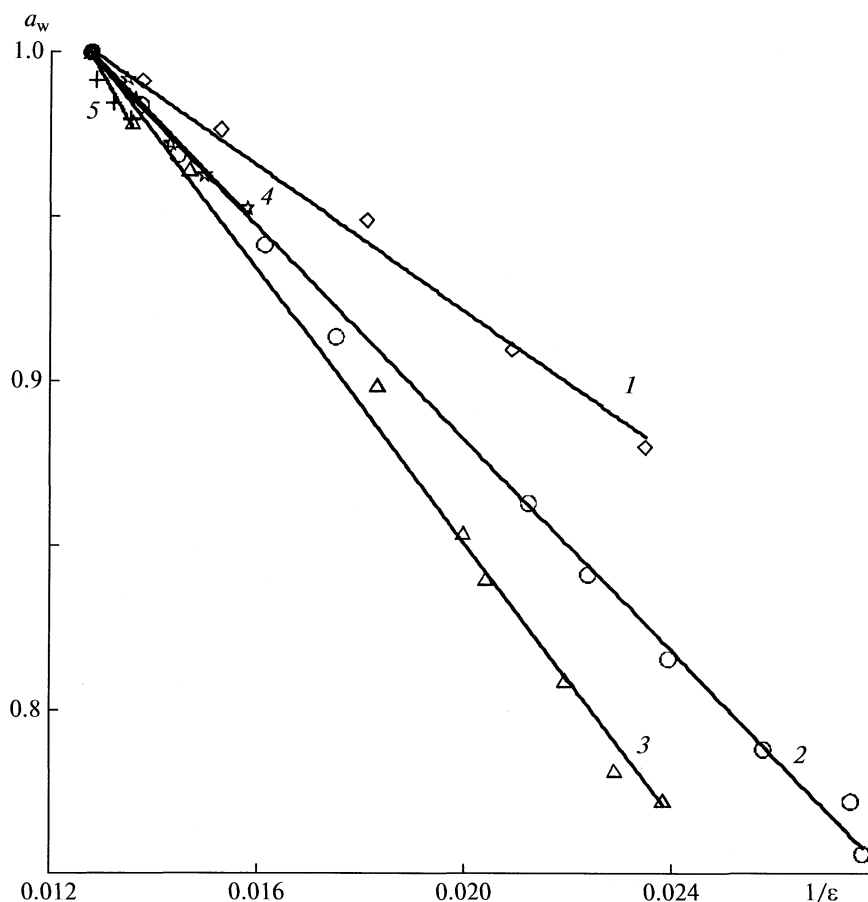


Рис. 4. Зависимости активности воды (a_w) от статической диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) растворов нитратов при 298 К: 1 – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 2 – NaNO_3 , 3 – LiNO_3 , 4 – KNO_3 , 5 – CsNO_3 .

KF, CsF [17]), то изменения низкочастотного предела дисперсии (или ϵ) прямо связаны с состоянием молекул воды в концентрированных растворах электролитов. Тем самым, выбор “диэлектрического” окна, в котором проведены измерения, является принципиальным для определения статической диэлектрической константы.

На рис. 2 приведены зависимости a_w от $1/\epsilon$ для хлоридов щелочных металлов, где значение ϵ представляет статическую диэлектрическую проницаемость в растворе данной концентрации. Эти зависимости являются прямолинейными. Такие же линейные зависимости представлены на рис. 3 для растворов сульфатов щелочных металлов при 298 К. Все они проходят через точку, отвечающую чистой воде. При этом отклонения от прямолинейности не превышают ошибки экспериментальных определений ϵ в работе [15]. Аналогичные результаты получены для растворов нитратов щелочных металлов и меди (рис. 4). Значения ϵ взяты или рассчитаны из [14, 15, 21], значения a_w – из литературных данных [1, 2, 22] или определены по данным осмотических коэффициентов [1]. Линейные зависимости a_w от $1/\epsilon$

присутствуют для большого числа электролитов. Как видно из примеров в табл. 2, они наблюдаются в широкой области концентраций. Коэффициент корреляции во всех случаях больше 0.99. Разброс точек несколько выше в случае растворов невысоких концентраций (до 0.5 m), где точность определения значений ϵ при использовании обычных методик значительно меньше. В некоторых из растворов зависимости охватывают всю концентрационную область, где имеются измерения ϵ (табл. 1, 2). В других случаях эта область меньше, чем изученный концентрационный интервал измерений ϵ (например, LiCl , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, MgCl_2). Из этих данных видно, что для электролитов разного типа валентности линейная зависимость наблюдается в разных концентрационных интервалах.

При $a_w = 1$ для чистой воды $1/\epsilon = \text{const}$. Поэтому концентрационные зависимости a_w от ϵ в первом приближении могут быть аппроксимированы следующим уравнением:

$$a_w = 1 + b(1/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\epsilon), \quad (4)$$

Таблица 2. Активность воды и диэлектрические константы растворов в первой концентрационной области (c_{\max} — максимальная концентрация)

Соль	b (4)	c_{\max}, m	a_w	ϵ	$1/\epsilon$	Литература
LiCl	15.3	4.17	0.801	39.43	0.0254	[12]
	13.8	4.17	0.801	37	0.0270	[18]
NaCl	12.9	4.39	0.834	39.22	0.0255	[7]
	13.3	5.62	0.778	34.1	0.0276	[12]
	13.2	5.62	0.778	33.8	0.0296	[18]
KCl	12.9	4.61	0.849	40.8	0.0245	[13]
	14.8	4.59	0.851	43.98	0.0227	[7]
	13.6	4.62	0.849	41.82	0.0239	[12]
RbCl	16.1	3.04	0.905	53.7	0.0186	[19]
CsCl	17.4	3.48	0.894	52.88	0.0189	[12]
	19.6	5.66	0.826	46.6	0.0214	[19]
MgCl ₂	15.2	1.50	0.855	44.6	0.0224	[12]
	14.4	1.50	0.855	43.5	0.0230	[18]
Li ₂ SO ₄	12.5	2.77	0.867	43.2	0.0231	[15]
Na ₂ SO ₄	10.3	1.29	0.957	58.7	0.0170	[15]
Cs ₂ SO ₄	15.1	4.27	0.835	41.9	0.0239	[15]
LiNO ₃	20.7	5.25	0.774	42	0.0238	[14]
	15.6	7.39	0.669	29.97	0.0334	[7]
NaNO ₃	16.1	9.99	0.756	36.1	0.0277	[14]
	12.8	4.61	0.877	44.82	0.0223	[7]
KNO ₃	16.4	2.03	0.953	70.0	0.0143	[14, 7]
	15.1	2.19	0.948	62.08	0.0161	[7]
Cu(NO ₃) ₂	10.9	1.95	0.880	42.6	0.0235	[21]
LiBr	15.6	3.21	0.850	42.56	0.0235	[7]
KBr	13.6	3.39	0.889	47.64	0.0210	[7]
KI	15.7	5.04	0.826	41.59	0.0240	[7]

где $b = \text{const} > 0$. Величина b определяет особенности растворов разного состава. Соответственно, для каждого из них a_w может быть определена только по нескольким экспериментальным значениям ϵ , полученным с достаточной точностью из измерений ϵ' и ϵ'' в интервале частот. Рассчитанные значения b приведены в табл. 2.

Значение b определяет наклон прямой a_w от $1/\epsilon$. Оно несколько отличается при использовании значений ϵ разных авторов и оценок для различных концентрационных интервалов (табл. 2). Однако можно полагать, что эти различия являются следствием систематических отклонений, появляющихся в рамках конкретных расчетов ϵ из экспериментальных данных, так как во всех случаях связь a_w и $1/\epsilon$ соответствует линейной зависимости. Как видно из табл. 1, разные ϵ соответствуют различным частотным интервалам измерений ϵ' и ϵ'' и отличиям ϵ_∞ , что приводит к отличиям τ и, соответственно, изменению экстраполяции, определяющей низкочастотный предел изменений ϵ' . В некоторых случаях возможно разбиение исходной зависимости на два концентрационных участка с разным b (например, LiNO₃). Однако такое разделение пока вряд ли оправдано из-за су-

ществующей точности определения ϵ по экспериментальным данным в случае неполных спектров диэлектрической проницаемости. Это, в первую очередь, относится к разбавленным и высококонцентрированным растворам, где ошибки ϵ больше и их трудно определить.

Величина b в уравнении (4) задается через ϵ . В рассматриваемой области концентраций b можно выразить через ϵ при некоторой концентрации раствора. Как известно [23], в разбавленных растворах солей $\gamma_{H_2O} > 1$ (что соответствует положительному отклонению от идеальности), а в концентрированных растворах $\gamma_{H_2O} < 1$. Концентрационные зависимости γ_{H_2O} проходят через максимум. При определенной для каждой соли концентрации раствора $\gamma_{H_2O} = 1$. Это точка Вант-Гоффа, по определению Семенченко [24]. Соответственно, в формуле (4) величина b задается через критическую концентрацию (N) и ϵ_k в растворе данной концентрации N . При $\epsilon > \epsilon_k$ химический потенциал воды в растворе имеет положительное отклонение, а при $\epsilon < \epsilon_k$ — отрицательное отклонение от идеальности. Таким образом, отличия хи-

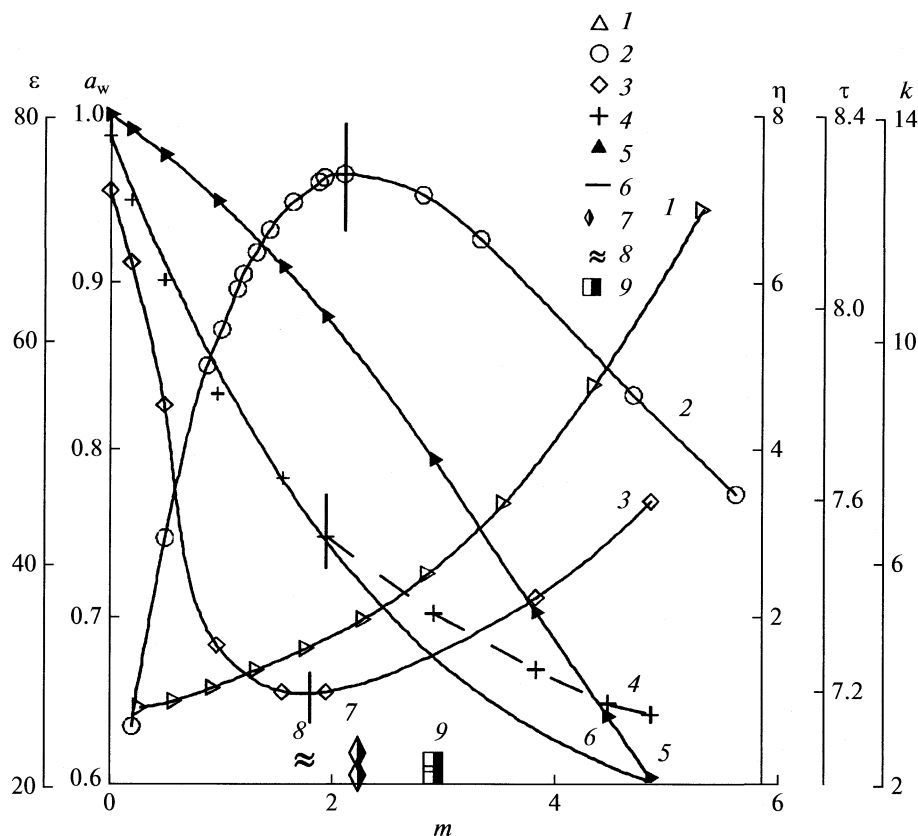


Рис. 5. Концентрационные зависимости свойств растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 1 – вязкость (η), 2 – удельная электропроводность (k), 3 – время релаксации (τ), 4 – диэлектрическая проницаемость (ϵ), 5 – активность воды (a_w), 6 – значения диэлектрической проницаемости, рассчитанные по формуле (4), 7 – геометрический предел существования исходной структуры воды, 8 – концентрации, при которых, по рентгеновским данным, выделены комплексы вида $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-n} \cdot (\text{NO}_3)_m$, 9 – концентрации, при которых, по рентгеновским данным, обнаружены группировки типа $\text{K}^+ - \text{A}^- - \text{K}^+$.

мического потенциала концентрированных растворов электролитов определяются их статической диэлектрической проницаемостью. Тем самым, солевой эффект непосредственно связан с поляризационными закономерностями.

Как показано в [4, 5], линейность изменения термодинамических характеристик неводных растворов электролитов от $1/\epsilon$ определяется постоянством параметров сольватации. Эта закономерность подробно рассмотрена в теории электролитической диссоциации кислот и оснований для неводных и смешанных растворителей. В нашем случае рассматривается сходный вариант, отличающийся тем, что $1/\epsilon$ меняется не при переходе от одного растворителя к другому, а при существенном изменении концентрации раствора. Тем самым, ограничения, накладываемые на условие прямолинейной зависимости, свидетельствуют о постоянстве в широком интервале концентраций термодинамических параметров гидратации, связанных с взаимодействиями вода–вода (эндотермический вклад) и ион–вода (экзотермический вклад). С другой стороны, в случае водно-электролитного растворителя, где ярко выражена структура воды, должно рассматри-

ваться взаимовлияние гидратных оболочек ионов, а также структуры объемной воды и первой координационной сферы ионов. Если взаимовлияния сводятся к поляризационным процессам в рамках единой сетки Н-связей, то в системе отсутствует разрушенный переходный слой, свойства которого меняются с концентрацией. Соответственно, должна быть мала роль других структурных изменений воды, которые не интегрированы в ϵ .

Такая точка зрения объясняет полученные закономерности и соответствует ранее развитой модели структуры водных растворов электролитов в широкой области концентраций [25, 26]. В ее основе лежит концепция комплементарной организации между конфигурациями первой координационной сферы ионов или гидратных и ионных комплексов и тетраэдрической объемной воды (при отсутствии разрушенного переходного слоя). Таким образом, рассмотренные зависимости a_w от $1/\epsilon$ получают обоснование на основе структурных представлений для широкой концентрационной области.

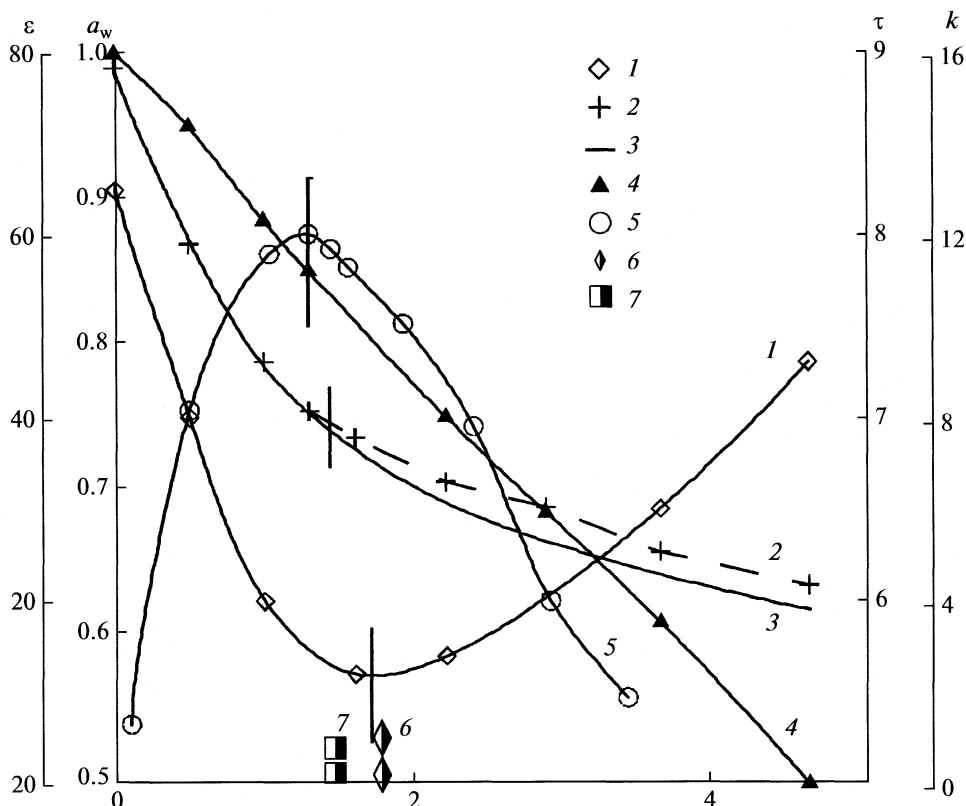


Рис. 6. Концентрационные зависимости свойств растворов $Y(NO_3)_3$: 1 – время релаксации (τ), 2 – диэлектрическая проницаемость (ϵ), 3 – значения диэлектрической проницаемости, рассчитанные по формуле (4), 4 – активность воды (a_w), 5 – удельная электропроводность (k), 6 – геометрический предел существования исходной структуры воды, 7 – концентрации, при которых, по рентгеновским данным, обнаружены группировки типа $K^+ - A^- - K^+$.

В табл. 2 указаны концентрации, до которых наблюдается линейная зависимость a_w от $1/\epsilon$. В некоторых растворах предельные концентрации достигают очень высоких значений и охватывают всю область, где имеются данные ϵ . В ряде случаев эта область меньше, чем изученный концентрационный интервал (табл. 1).

Структурный подход, развитый в работах [25, 26], в достаточно общем виде определяет границу первой зоны через концентрации, где исчезает объемная структурированная вода и осуществляется переход от исходной системы связей, задаваемой сеткой Н-связей воды, к новой системе связей, задаваемой ионами. Экспериментальные данные также свидетельствуют о существовании “особой” точки (или узкой зоны) на концентрационной шкале. В предельном варианте [25–33] концентрационная граница устанавливается с использованием структурно-геометрических представлений и координационных чисел ионов и гидратных комплексов, а также по изменению концентрационных зависимостей структурно-чувствительных свойств растворов (удельная электропроводность [27], вязкость [27], диэлектрические характеристики [12, 18, 21, 26], температурные зависимости скорости звука [27], рас-

творимости [31], парциальные теплоты растворения, криокристаллизация [32], рентгеновские данные [33, 34] и др.

Для большинства рассмотренных растворов предельные концентрации не превышают указанной границы. Соответственно, исходные зависимости a_w от $1/\epsilon$ сохраняются. Переход через указанную границу проявляется в случае $MgCl_2$, $LiCl$, $Cu(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3$. При этом изменения структурно-чувствительных свойств растворов сопровождаются отклонением от линейной зависимости a_w от $1/\epsilon$. Это видно для растворов $LiCl$. По нашим данным [12, 18] линейная зависимость проявляется примерно до 5 моль/10³ г H_2O , при использовании данных ϵ из [7] – до 8 моль/10³ г H_2O (при несколько отличных значениях b). Минимальный концентрационный предел наблюдается для растворов $MgCl_2$ (1.4–1.5 m). Это следует как по нашим [12, 18], так и по литературным [7] значениям ϵ . Рентгеновские и другие данные [27, 28] показывают, что именно при этих концентрациях в растворах $MgCl_2$ появляются сложные ионные и ионно-водные группировки и исчезает исходная структура воды в растворе. То же самое следует и для растворов $LiCl$ [12, 26, 27]. Примеры

изменений разных свойств для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ приведены на рис. 5 и 6 [21, 29, 30, 33, 34] в сопоставлении с экспериментальными и рассчитанными значениями диэлектрических констант. Естественно, что при изменении исходных сольватационных соотношений линейность a_w от $1/\epsilon$ исчезает.

Таким образом, обнаруженная закономерность присутствует в той концентрационной области, в которой преобладают простые гидратационные процессы, реализующиеся при наличии исходной структуры воды в растворах солей. Полученные зависимости определяют связь между диэлектрической константой, межмолекулярными взаимодействиями вода–вода и ион–вода и термодинамическими характеристиками растворов в целом (в частности, отклонением химического потенциала воды от идеальности). Они могут быть использованы для анализа концентрационных зависимостей осмотических коэффициентов, коэффициентов активности воды и ионов и других свойств концентрированных растворов электролитов.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 550 с.
2. Микулин Г.И. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 375 с.
3. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 578 с.
5. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
6. Barthel J., Buchner R., Munsterer M. Electrolyte Data Collection. Part 2 a: Dielectric Properties of Nonaqueous Electrolyte Solutions. Chemistry Data Series. V. XII. Frankfurt am Main: Dechema, 1996. 387 p.
7. Barthel J., Buchner R., Munsterer M. Electrolyte Data Collection. Part 2: Dielectric Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions. Chemistry Data Series. V. XII. Part 2. Frankfurt am Main: Dechema, 1995. 365 p.
8. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 399 с.
9. Hasted J.B. Aqueous Dielectrics. London: Chapman and Hall, 1973. 302 p.
10. Barthel J., Krienke H., Kunz W. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects. N.Y.: Springer, 1998. 401 p.
11. Лященко А.К., Каратаева И.М. // Докл. АН. 2007. Т. 414. № 3. С. 357.
12. Lyashchenko A.K., Zasetky A.Yu. // J. Mol. Liquids. 1998. V.77. P. 61.
13. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 9. С. 1558.
14. Филимонова З.А., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Там же. 2002. Т. 47. № 12. С. 2055.
15. Lileev A.S., Filimonova Z.A., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. P. 299.
16. Засецкий А.Ю., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1035.
17. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1830.
18. Засецкий А.Ю., Лященко А.К. Деп. ВИНТИ от 06.07.99. М. 1999, № 2181-В 29. 62 с.
19. Wei V., Chiang P., Sridhar S. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4569.
20. Lileev A.S., Balakaeva I.V., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liquids. 2000. V. 87. P. 11.
21. Лилеев А.С., Лященко А.К., Харькин В.С. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 10. С. 2287.
22. Rard J.A., Speeding F.H. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V.27. № 4. P. 454.
23. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
24. Семенченко В.К. Физическая теория растворов. Л.-М.: Изд. тех.-теор. лит., 1941. С. 71.
25. Lyashchenko A.K. // Adv. Chem. Phys. 1994. V. 87. P. 379.
26. Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liquids. 2001. V. 91. P. 21.
27. Лященко А.К., Иванов А.А. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69.
28. Лященко А.К., Иванов А.А. // Координац. химия. Т. 8. Вып. 3. С. 291.
29. Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. Вып. 12. С. 3198.
30. Лященко А.К., Лилеев А.С. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 1. С. 144.
31. Lyashchenko A.K., Churagulov B.R. // Proceeding 10th Intern. Conf. The Properties of Steam. M.: Mir. Publisher. 1984. V. 2. P. 258.
32. Лященко А.К., Можяев А.П., Наумов С.В., Головчанский А.В. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 2. С. 48.
33. Кузнецов В.В., Лященко А.К., Тростин В.Н. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 1. С. 159.
34. Петрунькин О.П., Тростин В.Н., Лященко А.К. // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 10–11. С. 1181.

УДК 544.313.2:547.466.22–145.8

ЭНЕРГИИ ГИББСА ПЕРЕНОСА ГЛИЦИНА И ГЛИЦИНАТ-ИОНА ИЗ ВОДЫ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ СМЕСИ

© 2010 г. Ж. Ф. Гессе, В. А. Исаева, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: oxt705@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.10.2008 г.

Методом распределения вещества между несмешивающимися фазами определены энергии Гиббса переноса глицина при 298 К из воды в ее смеси с диметилсульфоксидом. Проанализированы энтальпийный и энтропийный вклады в ΔG° пересольватации глицинат-иона в водно-диметилсульфоксидных растворах. Установлено, что основную роль в дестабилизации глицинат-иона играет энергетическая составляющая. Обнаружена корреляция между значениями энтальпий переноса глицинат-иона и константами автопротолиза растворителей вода–диметилсульфоксид. Предположено, что для водно-диметилсульфоксидных и водно-спиртовых смесей изменение энергии Гиббса пересольватации глицинат-иона в основном определяется изменением кислотно-основных свойств растворителей.

Исследованию процессов комплексообразования с участием биологически активных веществ в воде, индивидуальных и смешанных средах посвящено достаточно много работ [1–4]. Полный анализ изменения устойчивости координационных соединений при переходе от одного растворителя к другому невозможен без детального рассмотрения термодинамических характеристик сольватации реагентов и продуктов реакции. Величины ΔG° пересольватации участников процесса позволяют судить о степени ослабления или усиления сольватации частиц в растворе с увеличением концентрации одного из соразтворителей, а также об основных факторах, определяющих изменение сольватного состояния реагентов.

В настоящей работе определены энергии Гиббса переноса глицина и глицинат-иона из воды в ее смеси с ДМСО, что представляет интерес как для изучения особенностей сольватации частиц карбоксилатного типа в водно-органических растворителях, так и для анализа вклада пересольватации лиганда в $\Delta_r G_r^\circ$ образования глицинатных комплексов в этих средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энергии Гиббса переноса глицина при 298 К из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители определяли по методу распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами: фазой полярного растворителя (вода, ее смеси с ДМСО) и фазой неполярного растворителя [5]. Применимость метода распределения вещества,

где в роли полярного растворителя выступают водно-органические растворы, подтверждена в работе [6].

В результате опытов по установлению смешиваемости водно-диметилсульфоксидных смесей с рядом неполярных растворителей был выбран гексан, который не смешивался во всем интервале концентраций ДМСО. В настоящей работе контроль смешиваемости систем вода–гексан, водно-диметилсульфоксидные растворители–гексан, а также водных и водно-диметилсульфоксидных растворов глицина с гексаном проводили по величине показателя преломления растворов до и после смешения.

В термостатируемую колбу помещали равные аликвоты (20 мл) раствора глицина в воде или водно-диметилсульфоксидном растворителе и гексана. В течение 8 ч проводили перемешивание средней интенсивности с помощью магнитной мешалки. После отстаивания гетерогенной системы в течение 15 ч отбирали пробы верхнего (гексана) и нижнего (водные или водно-диметилсульфоксидные растворы) слоев.

Концентрацию глицина в воде и водно-диметилсульфоксидных растворителях устанавливали рефрактометрически по предварительно построенным калибровочным графикам. Погрешность в определении концентрации составила $\pm 5 \times 10^{-4}$ моль/л. Используя исходную аналитическую концентрацию глицина и его содержание в воде (водно-диметилсульфоксидном растворителе) после опыта, рассчитывали равновесную концентрацию глицина в слое гексана.

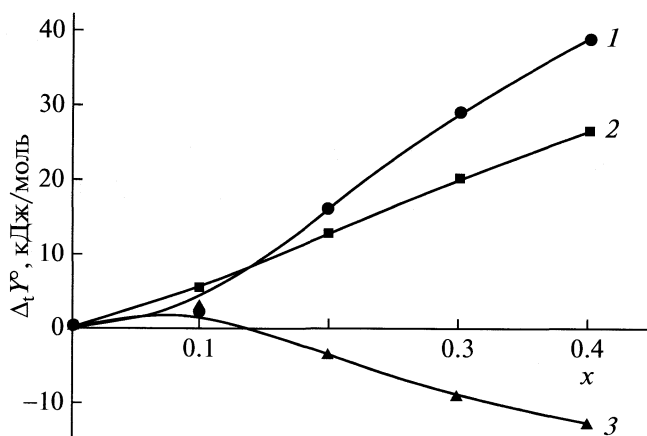


Рис. 1. Термодинамические параметры сольватации глицинат-иона в водных смесях диметилсульфоксида при 298 К: 1 – $\Delta_t H^\circ$, 2 – $\Delta_t G^\circ$, 3 – $-T\Delta_t S^\circ$, x – мол. доли ДМСО.

Расчет энергий Гиббса переноса глицина из воды (w) в водно-диметилсульфоксидные растворители (mix) проводили по уравнению:

$$\Delta_t G^\circ = RT \ln \left(\frac{[\text{HGly}]^w}{[\text{HGly}]^{\text{mix}}} \right) = RT \ln (K_2/K_1). \quad (1)$$

Константы распределения глицина между несмешивающимися фазами вода–гексан (hex), водно-диметилсульфоксидные растворители–гексан рассчитывали следующим образом:

$$K_1 = [\text{HGly}]^{\text{hex}}/[\text{HGly}]^w, \quad (2)$$

$$K_2 = [\text{HGly}]^{\text{hex}}/[\text{HGly}]^{\text{mix}}, \quad (3)$$

где $[\text{HGly}]^i$ – равновесная концентрация глицина в воде, водно-диметилсульфоксидном растворителе или гексане. Полученные значения изменения энергии Гиббса переноса принимали за стандартные, что связано с использованием низких концентраций глицина в растворах (менее 0.02 моль/л). Погрешность в определении величин $\Delta_t G^\circ$ рассчитывали при обработке результатов не менее пяти параллельных опытов с помощью критерия Стьюдента при доверительной вероятности 95% без учета систематической ошибки измерений.

В работе использовали глицин (“ч.”), очищенный согласно методике [7]; гексан (“х.ч.”) без предварительной очистки. Для приготовления смешанных растворителей использовали ДМСО (“ч.”), перегнанный под вакуумом, и водный диэтилат.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных [8] и результатов наших исследований, величины коэффициентов распределения глицина в различных системах между водой и органическим компонентом различаются, но не превышают 0.8–0.9. Видимо, это обу-

словлено образованием более прочных сольваток-комплексов глицин – вода [9, 10], чем глицин – безводный органический компонент. Величины энергий Гиббса переноса (кДж/моль) глицина и глицинат-иона из воды в смеси вода–ДМСО при 298 К, рассчитанные по коэффициентам распределения, приведены ниже (x – мол. доли ДМСО):

x	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40
$\Delta_t G^\circ(\text{HGly}) \pm 2.00$	0.00	3.87	6.02	7.14	7.43
$\Delta_t G^\circ(\text{Gly}^-) \pm 3.60$	0.00	5.46	12.89	20.61	26.77

Данные по сольватации протона [11] и значения констант кислотной диссоциации глицина в водно-диметилсульфоксидных растворителях [12] позволяют рассчитать ΔG° пересольватации глицинат-иона (Gly^-):

$$\Delta_t G^\circ(\text{Gly}^-) = \Delta_t G_r^\circ - \Delta_t G^\circ(\text{H}^+) + \Delta_t G^\circ(\text{HGly}), \quad (4)$$

$$\Delta_t G_r^\circ = -RT \ln K_{d(\text{mix})} + RT \ln K_{d(w)}, \quad (5)$$

где $K_{d(\text{mix})}$, $K_{d(w)}$ – константы кислотной диссоциации глицина в водно-диметилсульфоксидных растворителях и воде соответственно. Как видно из приведенных выше данных, увеличение концентрации ДМСО в растворе приводит к значительному росту энергии Гиббса переноса глицинат-иона. Большое положительное значение ΔG° переноса из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси характерно и для других лигандов карбоксилатного типа [13]. Поскольку для большинства аминов и их производных изменение энергии Гиббса сольватации незначительно и составляет ~ 5 кДж/моль при $x(\text{ДМСО}) = 0.40$ [14], можно предположить, что группа $-\text{COO}^-$ дает доминирующий вклад в величину ΔG° сольватации глицинат-иона.

Полученные значения энергий Гиббса переноса и литературные данные по энтальпиям сольватации глицинат-иона [15] позволяют рассчитать энтропийную составляющую процесса пересольватации ($-T\Delta_t S^\circ$) в водно-диметилсульфоксидных смесях. Как показывает рис. 1, значительный рост энергии Гиббса пересольватации глицинат-иона определяется, главным образом, энергетической составляющей процесса, которая при обогащении раствора диметилсульфоксидом частично компенсируется энтропийным вкладом.

Столь существенное изменение энтальпии сольватации глицинат-иона при переходе от воды к растворам вода–ДМСО можно объяснить изменением физико-химических свойств смешанного растворителя. Так, из рис. 2 следует, что энтальпии переноса глицинат-иона достаточно хорошо коррелируют со значениями констант автопрото-

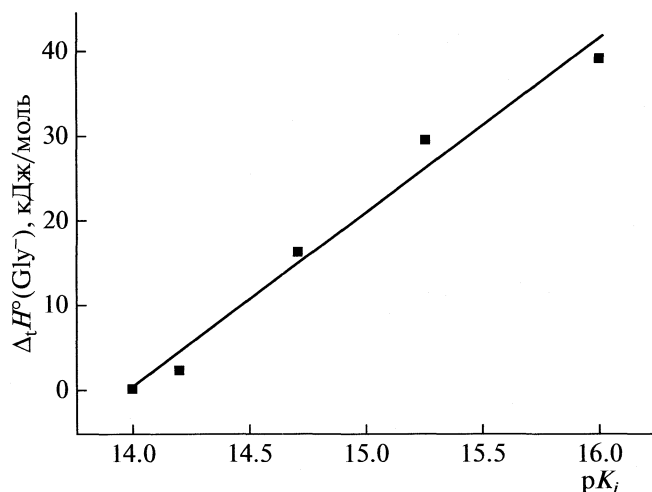


Рис. 2. Зависимость стандартных энтальпий переноса глицинат-иона от констант автопротолиза водно-диметилсульфоксидных растворителей при 298К.

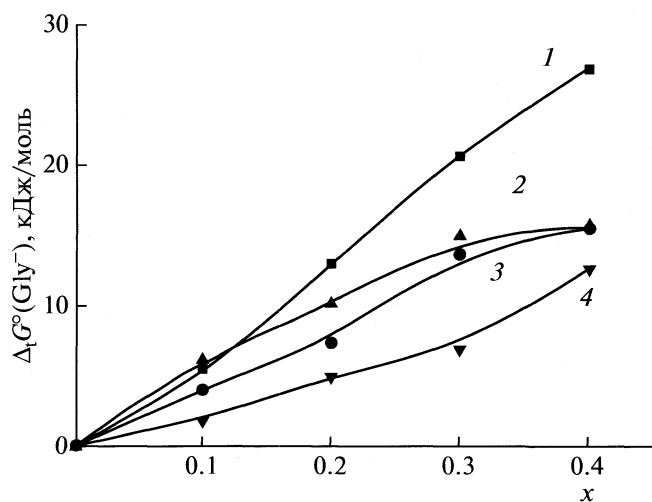


Рис. 3. Стандартные энергии Гиббса переноса глицинат-иона при 298К из воды в смеси вода–ДМСО (1), вода–изопропанол (2), вода–этанол (3), вода–метанол (4), x – мол. доли органического компонента.

лиза (pK_i) водно-диметилсульфоксидных растворителей [16]:

$$\Delta_t H^\circ = 20.618 pK_i + 288.248$$

$$(R^2 = 0.979).$$

Подтверждением того, что кислотно-основные свойства растворителей оказывают весьма значимое влияние на изменение термодинамических функций переноса, является также сравнение полученных данных по энергиям Гиббса переноса глицинат-иона из воды в водные растворы ДМСО с аналогичными зависимостями для вод-

ных растворов метанола, этанола, изопропанола [17]. Как следует из рис. 3, в областях небольших концентраций спиртов, где молекулы растворенного вещества находятся преимущественно в гидратированном состоянии, механизм сольватации водно-спиртовыми растворителями сходен. При уменьшении содержания воды энергии Гиббса переноса глицинат-иона в водно-спиртовые смеси близки и существенно отличаются от значений ΔG° переноса в смеси вода-диметилсульфоксид. В области изученных концентраций изменение констант автопротолиза индивидуальных растворителей [18] в ряду: метанол < этанол < изопропанол < диметилсульфоксид соответствует изменению энергий Гиббса переноса глицинат-иона из воды в смешанные растворители в порядке вода–метанол < вода–этанол < вода–изопропанол < вода–диметилсульфоксид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терехова И.В., Куликов О.В., Кумеев Р.С. и др. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 3. С. 445.
2. Koseoglu F., Kilic E., Dogan A. // Anal. Biochem. 2000. V. 277. P. 243.
3. Gao H., Hu X., Lin R. // Thermochim. Acta. 2000. V. 346. P. 1.
4. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
5. Ларина О.В., Диди Ю., Бондарев Н.В. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1059.
6. Зевакин М.А., Граждан К.В., Душина С.В. и др. // Там же. 2006. Т. 80. № 8. С. 1445.
7. Синтезы органических препаратов/Под. ред. Б.А. Казанского М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1. 604 с.
8. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. 336 с.
9. Chaudhari A., Lee S.-L. // Chem. Phys. 2005. V. 310. P. 281.
10. Förner W., Otto P., Bernhardt J. et al. // Theor. Chim. Acta. 1981. V. 60. P. 269.
11. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
12. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
13. Wells C.F. // Faraday Trans. 1979. V. 75. № 1. P. 53.
14. Mucci A., Domain R., Benoit R.L. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. № 9. P. 953.
15. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1521.
16. Ferroni G., Galea J. // Ann. Chem. 1975. V. 10. № 1. P. 41.
17. Dey B.P., Lahiri S.C. // Indian J. Chem. 1986. V. 25A. № 2. P. 136.
18. Филалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.

УДК 541.11+541.8

ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ АЦЕТАТ-АНИОНОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ АЦЕТОНИТРИЛ–ВОДА, ДИМЕТИЛФОРМАМИД–ВОДА

© 2010 г. Т. В. Никитина, С. Н. Соловьёв

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: snsol@muctr.edu.ru

Поступила в редакцию 18.02.2009 г.

На основе результатов собственных измерений энтальпий растворения ацетата калия в смесях ацетонитрил–вода, диметилформамид–вода различного состава и литературных данных по энтальпиям растворения других электролитов в этих же смешанных растворителях определены энтальпии переноса электролитов и разности в энтальпиях переноса анионов из воды в смешанный растворитель. Эти величины обсуждены в плане установления закономерностей в сольватации различных анионов в изучаемых смешанных растворителях.

Растворы электролитов являются одними из наиболее широко используемых жидких систем в химической технологии. Активное вовлечение в сферу производственной деятельности неводных и смешанных растворителей, а также электролитных растворов на их основе требуют знания физико-химических свойств таких систем, в частности, термодинамических характеристик.

Ранее [1] нами измерены энтальпии растворения ацетата калия в смесях ацетонитрил (АН)–вода (семь составов) при 298.15 К и низких концентрациях электролита ($\sim 10^{-2}$ моль/кг). В настоящем сообщении приводятся результаты измерения энтальпий растворения той же соли в смесях диметилформамид (ДМФА)–вода (пять составов) при 298.15 К. Измерения выполнены на калориметре с изотермической оболочкой, основные характеристики которого и краткие сведения о методике термодинамических измерений, приготовления образцов KCH_3COO (кр.) приведены в работе [1].

ДМФА марки “х.ч.” высушивался молекулярными ситами марки 4А, а затем перегонялся при пониженном давлении над такими же ситами. Остаточное содержание воды в образцах перегнанного ДМФА определялось методом Фишера и учитывалось при приготовлении смешанного растворителя.

Результаты измерения энтальпий растворения KCH_3COO (кр.) в смесях АН–вода, ДМФА–вода приведены в табл. 1. Каждое значение получено как среднее в серии из четырех–шести измерений, погрешность выражена как среднеквадратичное отклонение от среднего результата. Стандартные энтальпии растворения ацетата калия ($\Delta H_{\text{раств}}^\circ$, табл. 1) рассчитаны по уравнению:

$$\Delta H_{\text{раств}}^\circ = \Delta H_{\text{раств}, m} + \Delta H_{\text{ДХ}},$$

где $\Delta H_{\text{раств}, m}$ – энтальпии растворения KCH_3COO при моляльности раствора m ; $\Delta H_{\text{ДХ}}$ – энтальпии разбавления раствора KCH_3COO от концентрации m до бесконечного разбавления, рассчитанные на основе второго приближения теории Дебая–Хюккеля [2]. При вычислениях использованы значения физико-химических характеристик

Таблица 1. Энтальпии растворения KCH_3COO (кр.) в смешанных растворителях при 298.15 К

x	m , моль/кг	$\Delta H_{\text{раств}, m}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{раств}}^\circ$, кДж/моль
АН–вода			
1.2	0.013	-14.4 ± 0.2	-14.6 ± 0.2
3.4	0.011	-14.1 ± 0.1	-14.3 ± 0.1
7.3	0.010	-13.8 ± 0.2	-14.1 ± 0.2
17.8	0.011	-14.2 ± 0.2	-14.5 ± 0.2
24.5	0.019	-16.3 ± 0.1	-16.7 ± 0.1
57.1	0.016	-23.5 ± 0.3	-23.6 ± 0.3
66	0.015	-23.8 ± 0.3	-23.9 ± 0.3
ДМФА–вода			
10.4	0.024	-8.8 ± 0.2	-9.0 ± 0.2
20	0.024	-1.7 ± 0.2	-2.0 ± 0.2
25	0.023	1.5 ± 0.3	1.1 ± 0.3
50	0.021	6.5 ± 0.3	6.2 ± 0.3
80	0.016	3.8 ± 0.9	3.4 ± 0.9

Обозначения: x – состав растворителя, мол. % неводного компонента; m – моляльность раствора.

Таблица 2. Разности в энтальпиях переноса пар анионов из воды в смеси АН–вода, ДМФА–вода при 298.15 К

x	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$, кДж/моль			
	$2\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{SO}_4^{2-}$	$\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{Br}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{I}^-$
АН–вода				
1.2	1.8 ± 0.2	1.3 ± 0.4	1.6 ± 0.4	1.3 ± 0.2
3.4	3.0 ± 0.2	2.6 ± 0.4	3.4 ± 0.4	2.9 ± 0.2
7.3	4.7 ± 0.2	4.8 ± 0.4	6.4 ± 0.4	6.4 ± 0.2
17.8	8.3 ± 0.2	7.5 ± 0.4	10.0 ± 0.4	12.4 ± 0.2
24.5	7.9 ± 0.3	7.3 ± 0.4	10.2 ± 0.4	13.1 ± 0.3
57.1		8.4 ± 0.5	10.9 ± 0.5	16.0 ± 0.5
66.0		10.1 ± 0.5	12.1 ± 0.5	18.5 ± 0.5
ДМФА–вода				
10.4	4.6 ± 0.5	6.3 ± 0.2	7.6 ± 0.2	12.5 ± 0.21
20	17.5 ± 0.5	13.3 ± 0.2	16.5 ± 0.2	24.3 ± 0.3
25	21.5 ± 0.5	16.3 ± 0.3	22.0 ± 0.3	30.3 ± 0.3
50	23.8 ± 1.0	25.8 ± 0.3	36.0 ± 0.3	50.4 ± 0.3
80			46.7 ± 0.9	63.6 ± 0.9

смесей АН–вода и ДМФА–вода, взятые из работ [3–5].

Полученные величины позволили определить стандартные энтальпии переноса KCH_3COO из воды в смешанные растворители (стандартная энтальпия растворения KCH_3COO (кр.) в воде принята равной -15.31 ± 0.11 кДж/моль [6]) и разности в энтальпиях переноса (разности в энтальпиях сольватации) пар ионов (табл. 2). Необходимые для вычисления разностей в энтальпиях переноса значения энтальпий растворения галогенидов и сульфата калия в смесях АН–вода взяты из работ [7–9], а для тех же электролитов в смесях ДМФА–вода – из работ [10, 11]. В табл. 2:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{пер}}^{\circ} (\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{X}^-) &= \\ &= \Delta H_{\text{пер}}^{\circ} (\text{KCH}_3\text{COO}) - \Delta H_{\text{пер}}^{\circ} (\text{KX}), \\ \Delta H_{\text{пер}}^{\circ} (\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{SO}_4^{2-}) &= \\ &= 2\Delta H_{\text{пер}}^{\circ} (\text{KCH}_3\text{COO}) - \Delta H_{\text{пер}}^{\circ} (\text{K}_2\text{SO}_4). \end{aligned}$$

Как видно из табл. 2, все разности в энтальпиях переноса (сольватации) между ацетатным и рассматриваемыми анионами положительны. Данный факт позволяет утверждать, что взаимодействие между ацетатным ионом и смешанным растворителем АН–вода или ДМФА–вода более слабое, чем у галогенидных (Cl^-) и у сульфатного ионов и ослабевает с ростом концентрации неводного компонента. Наблюдаемые эффекты обусловлены, на наш взгляд, сравнительно более низкой сольватацией ацетатного иона ацетонитрилом и диметилформамидом, нежели водой по сравнению с рассматриваемыми ионами, что в

свою очередь, возможно обусловлено слабой поляризуемостью ацетатного иона. С другой стороны, можно утверждать, что CH_3COO^- лучше сольватируется водой в смешанном растворителе, чем анионы Cl^- и SO_4^{2-} .

Следует отметить, что разности в энтальпиях переноса (сольватации) пар ионов $\text{Cl}^- - \text{CH}_3\text{COO}^-$ равномерно и достаточно быстро растут при увеличении содержания неводного компонента в обоих смешанных растворителях во всех рассматриваемых диапазонах составов. Наименьший рост указанной разности в случае смесей АН–вода отмечается для хлоридного и сульфатного анионов. Во втором случае для двух последних составов смешанного растворителя эта разность в пределах погрешности неизменна. Другими словами, по энтальпийным характеристикам сольватации в смесях АН–вода наиболее близки ацетатному иону хлоридный и сульфатный анионы, то есть анионы, обладающие наименьшей поляризуемостью.

Для смесей ДМФА–вода наблюдается сходная картина – наименьшая разница в величинах разностей в энтальпиях переноса отмечается также для хлоридного и сульфатного анионов. При этом обращает на себя внимание тот факт, что разности в энтальпиях переноса пар ионов значительно больше по величине в случае смесей ДМФА–вода.

Это обстоятельство свидетельствует о том, что ДМФА в меньшей степени сольватирует ацетатный анион по сравнению с АН. Для более детального исследования вопроса об особенностях сольватации анионов в обсуждаемых смешанных растворителях, в частности, анионов карбоновых

кислот, целесообразно термодинамическое изучение растворов формиата и пропионата калия в этих растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитина Т. В., Соловьёв С. Н.* Термохимия растворов ацетата калия в смеси ацетонитрил–вода различного состава при 298.15 К. М., 2006. 9с. – Деп. в ВИНТИ 28.06.06, № 870-В2006.
2. *Соловьёв С. Н., Привалова Н. М., Воробьёв А. Ф.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2719.
3. *Хименко М. Т., Гриценко Н. Н.* Структурный фактор Кирквуда для чистых жидкостей и смесей. Харьков, 1983. 62 с. – Деп. в УкрНИИНТИ 20.09.83, № 1026Ук-Д83.
4. *Хименко М. Т., Гриценко Н. Н., Цыбизова А. Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 2. С. 442.
5. *Reynaud M. R.* // C. r. Acad. Sci. 1968. С266. № 8. Р. 489.
6. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1982. Вып. 10.
7. *Cox B.G., Natarajan R., Waghorne B.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. № 1. P. 86.
8. *Алексеев В.М.* Термохимия растворов галогенидов щелочных металлов в ацетонитриле, диметилформамиде и смесях ацетонитрила и диметилформамида с водой: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1982. 166 с.
9. *Сенаторова С.В.* Термодинамика растворения и ионной ассоциации в системе K_2SO_4 – ацетонитрил – вода: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 102 с.
10. *Монаенкова А.С., Куанышбаев Т.Д., Воробьев А.Ф.* // Тр. Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. 1989. Вып. 158. С. 47.
11. *Thakur L., Prasad R.* // Indian J. of Chem. V. 19 A. 1980. P. 520.

УДК 541.11+541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННОЙ АССОЦИИИ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРАХ ИОДИДА БАРИЯ, ХЛОРИДОВ ЦИНКА И ЛАНТАНА

© 2010 г. Т. В. Никитина, С. Н. Соловьёв

Российский химико-технологический университет им Д. И. Менделеева, Москва

E-mail: snsol@muctr.edu.ru

Поступила в редакцию 18.02.2009 г.

По результатам термодинамических измерений энтальпий разбавления растворов BaI_2 , $ZnCl_2$ и $LaCl_3$ в диметилформамиде и на основе ранее предложенной методики найдены при 298.15 К энтальпии и константы ионной ассоциации в указанных жидких системах.

Ранее нами были измерены энтальпии разбавления растворов BaI_2 , $ZnCl_2$ и $LaCl_3$ в диметилформамиде (ДМФА) при 298.15 К в широкой области концентраций растворов [1]. В данной работе эти величины обработаны в рамках представлений об одностадийном механизме ионной ассоциации с образованием ионной пары одного вида. При этом используется модель и представления [1], в которых в понятие “ассоциация” вкладывается смысл способа учета отклонений свойств реального раствора электролита от свойств гипотетического раствора, описываемого при любых концентрациях теорией Дебая–Хюккеля во втором приближении. Плодотворность такого подхода показана [2–8] на примере более ста систем при различных температурах. Для нахождения термодинамических характеристик ассоциации электролитов привлекались величины энтальпий разбавления, теплоемкости и плотности. Важно отметить, что определенные величины энтальпий и констант ассоциации, найденные на основе названных физико-химических данных, совпадают со значениями, полученными на основе других методов [9].

Исходные данные для обработки представлены в табл. 1. Кроме результатов собственных измерений в табл. 1 включены величины энтальпий разбавления растворов BaI_2 в ДМФА трех концентраций, определенные в работе [10]. Необходимые для теоретического расчета энтальпий разбавления значения физико-химических характеристик растворов электролитов в ДМФА взяты из работ [12, 13], значение расстояния наибольшего сближения ионов принимали равным 5 Å.

Наблюдается практически монотонное изменение разности экспериментальных и рассчитанных значений энтальпий разбавления от концентрации в случае $LaCl_3$ и немонотонное изменение указанной разности для BaI_2 и $ZnCl_2$. Предприня-

та попытка обработки найденных величин разностей энтальпий разбавления, во-первых, предполагая в растворе электролита равновесие между ионами и ионной парой и, во-вторых, привлекая значения термодинамических характеристик ионной ассоциации 1–1-электролитов с целью включения в рассмотрение ионных тройников. При этом имели в виду, что разумное описание полученных величин в рамках одностадийного процесса ассоциации возможно лишь в случае более медленного изменения разности $\Delta H_{разб} - \Delta H_{д-х}$ (при сохранении знака) по сравнению с изменением концентрации.

Величины разностей энтальпий разбавления растворов $LaCl_3$ в ДМФА удовлетворительно обрабатываются в рамках модели одностадийной ионной ассоциации во всем исследованном интервале концентраций электролита, при этом энтальпия ассоциации составляет 29 ± 7 кДж/моль, а константа ассоциации $-(13 \pm 8) \times 10^3$. Что же касается растворов BaI_2 и $ZnCl_2$, то, вероятно, при концентрациях >0.8 м для BaI_2 и 0.5 м для $ZnCl_2$ в растворах существуют ассоциаты, характеризующиеся положительной величиной энтальпии диссоциации, хотя в целом и в том, и в другом растворе доминируют ассоциаты, имеющие отрицательные энтальпии диссоциации. Интересно отметить, что значения $(\Delta H_{разб} - \Delta H_{д-х})$, соответствующие наибольшему из исследованных концентраций, уверенно обрабатываются со значениями разностей $(\Delta H_{разб} - \Delta H_{д-х})$, относящимися к низким концентрациям. В результате из единой обработки “выпадают” значения для 1.27 м и 1.05 м растворов BaI_2 и 0.713 м раствора $ZnCl_2$. Создается впечатление, что появившийся новый ассоциат в дальнейшем исчезает. Во всяком случае, вклад в термодинамику ионной ассоциации в исследованных системах за счет этих ассоциатов невелик и, по нашей оценке, находится в пределах по-

Таблица 1. Энтальпии (кДж/моль) разбавления растворов исследованных электролитов в ДМФА при 298.15 К

$m_{\text{нач}}$	$m_{\text{кон}}$	$-\Delta H_{\text{разб}}$	$-\Delta H_{\text{Д-Х}}$	$-(\Delta H_{\text{разб}} - \Delta H_{\text{Д-Х}})$
BaI₂				
2.14	0.0023	25.4 ± 0.1	5.4 ± 0.5	20.0 ± 0.5
2.04	0.0040	24.9 ± 0.7	5.1 ± 0.5	19.8 ± 0.7
1.27	0.0040	13.9 ± 0.2	4.7 ± 0.5	9.1 ± 0.5
1.05	0.0013	11.0 ± 0.1	5.1 ± 0.5	5.9 ± 0.5
0.800	0.0040	19.1 ± 0.3	4.4 ± 0.4	14.7 ± 0.5
0.628	0.00094	17.2 ± 0.1	4.8 ± 0.5	12.4 ± 0.5
0.4736	0.0011	11.9 ± 0.1	4.5 ± 0.5	7.4 ± 0.5
0.2592	0.00096	6.13 ± 0.06	4.0 ± 0.4	2.2 ± 0.4
0.1310	0.00094	4.02 ± 0.02	3.3 ± 0.3	0.7 ± 0.3
ZnCl₂				
1.62	0.0014	12.5 ± 0.1	5.4 ± 0.5	7.1 ± 0.5
0.713	0.00083	6.51 ± 0.04	4.9 ± 0.5	1.6 ± 0.5
0.446	0.0022	8.15 ± 0.05	4.9 ± 0.5	3.2 ± 0.5
0.388	0.00091	7.12 ± 0.05	4.0 ± 0.4	3.1 ± 0.4
0.256	0.00056	5.98 ± 0.03	3.8 ± 0.4	2.2 ± 0.4
0.178	0.00094	3.89 ± 0.02	3.6 ± 0.4	0.3 ± 0.4
LaCl₃				
1.045	0.0037	27.6 ± 0.2	9.4 ± 0.9	18.2 ± 0.9
1.01	0.0015	25.7 ± 0.1	10.4 ± 1.0	15.3 ± 1.0
0.442	0.0018	21.0 ± 0.2	9.0 ± 0.9	12.0 ± 0.9
0.265	0.00040	22.8 ± 0.2	9.4 ± 0.9	13.4 ± 0.9
0.127	0.00031	14.0 ± 0.2	8.2 ± 0.8	5.8 ± 0.8
0.0499	0.00033	6.94 ± 0.02	6.4 ± 0.6	0.5 ± 0.6

Обозначения: $\Delta H_{\text{разб}}$ – экспериментальная энтальпия разбавления раствора электролита в ДМФА от концентрации $m_{\text{нач}}$ до концентрации $m_{\text{кон}}$ (моляльность); $\Delta H_{\text{Д-Х}}$ – рассчитанная по уравнению [11], основанному на втором приближении Дебая–Хюккеля, энтальпия разбавления раствора того же электролита между теми же концентрациями.

грешности определения энтальпии и константы ионной ассоциации (табл. 2) в рамках модели равновесия в растворе электролита между ионами и ионной парой одного вида.

Таким образом, данные этой работы и результаты изучения ионной ассоциации различных электролитов в водных [2, 3, 5, 6, 8], неводных [2, 4, 5, 6, 8] и смешанных [2, 4, 8] растворителях на основе термодинамических данных позволяют уверенно утверждать следующее. Концентрационная зависимость энтальпий разбавления (плотно-

сти, теплоемкости, α , возможно, и других физико-химических свойств) вплоть до концентрации порядка единицы моляльности и выше удовлетворительно описывается в рамках простых представлений о равновесии в растворе между ионами и ионной парой одного вида. Этот вывод чрезвычайно важен в связи с проблемами описания концентрационной зависимости свойств растворов электролитов и определения стандартных значений этих свойств. Наиболее эффективным методом определения константы ионной ассоциации является измерение энтальпий разбавления растворов.

Таблица 2. Энтальпии и константы ионной ассоциации BaI₂, ZnCl₂ и LaCl₃ в ДМФА при 298.15 К

Электролит	$K_{\text{асс}}$	$\Delta H_{\text{асс}}$, кДж/моль
BaI ₂	510 ± 80	63 ± 10
ZnCl ₂	300 ± 130	23 ± 9
LaCl ₃	(13 ± 8) × 10 ³	29 ± 7

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитина Т.В., Соловьёв С.Н. Энтальпии разбавления растворов хлоридов цинка, лантана и иодида бария в диметилформамиде при 298.15 К. М., 2006. 9 с. – Деп. в ВИНТИ 31.10.06, № 1288-В2006.

2. *Соловьев С.Н., Хекало Т.В.* // Термодинамические свойства растворов. М.: Изд. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1989. Вып. 158. С. 129.
3. *Соловьев С.Н., Минасян К.А.* Термодинамика ассоциации ионов в водных растворах 1–1 электролитов. М., 1990. – Деп. в ВИНТИ, № 1149.
4. *Хекало Т.В., Соловьев С.Н.* Закономерности в термодинамических характеристиках ассоциации ионов в неводных и смешанных растворах 1–1 электролитов. М., 1990. 55 с. – Деп. в ВИНТИ от 27.02.90, № 1138.
5. *Соловьев С.Н., Лобова А.Н.* Термодинамические характеристики ионной ассоциации в водных, изопропанольных и диметилформамидных растворах некоторых галогенидов щелочных металлов при 304 и 313 К. М., 1998. – Деп. в ВИНТИ, № 447-В98.
6. *Соловьев С.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1626.
7. *Соловьев С.Н.* Ассоциация и концентрационная зависимость плотности растворов электролитов. М., 1998. – Деп. в ВИНТИ, № 995-В98.
8. *Минасян К.А., Соловьев С.Н.* // Наука производству. 2004. Т. 75. № 7. С. 9.
9. *Соловьев С.Н.* Термодинамические характеристики ионной ассоциации и закономерности в сольватации электролитов в водных, неводных и смешанных растворах по калориметрическим данным. Дис. ... докт. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996. 264 с.
10. *Соловьев С.Н., Федяйнова И.Н.* // Сб.: Термодинамика сольватации веществ в различных растворителях. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1991. С. 85–89.
11. *Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2719.
12. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
13. *Ларионов Н.И., Дмитриева Н.А., Горячко Г.В.* // Применение ультразвука к исслед. в-ва. М., 1958. Вып. 7. С. 75.

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ДИСПЕРСНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2010 г. Н. А. Галимова, Н. Н. Лобанов, З. В. Псху, Е. А. Платонов, М. С. Третьякова, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: vicyag@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2009 г.

Изучено влияние обработки катализатора 0.64 мас. % Pt/SiO₂ плазмой тлеющего разряда в O₂ и высокочастотной плазмой в H₂ (ВЧ-H₂) на реакцию дегидрирования циклогексана. Методом рентгенофазового анализа определено влияние плазмохимических обработок на средний диаметр частиц платины. Установлено, что кислородная плазма увеличивает площадь поверхности металла на ~15% и снижает активность за счет роста энергии активации и уменьшения числа активных центров на единицу поверхности металла. ВЧ-H₂-плазма многократно увеличивает константу скорости реакции вследствие резкого роста числа активных центров на единицу поверхности металла без изменения размера частиц Pt.

Обработка поверхности твердых тел различными видами плазмы формирует на их поверхности структурные дефекты [1] и оказывает существенное влияние на активность и селективность оксидных и металлических катализаторов [2]. Ранее было показано, что предварительная обработка поверхности промышленного платинового катализатора АП-64 плазмой тлеющего разряда в Ar и в O₂, а также высокочастотной плазмой в H₂ (ВЧ-H₂) изменяет его активность в реакции дегидрирования циклогексана [3]. В [4] было найдено, что плазма ВЧ-H₂ и аргоновая плазма более резко влияют на активность нанесенного на силикагель катализатора состава 0.64 мас. % Pt/SiO₂ в той же реакции, а в состав катализатора входят нейтральные (Pt_m⁰) и положительно заряженные частицы (Pt_n^{+δ}), различающиеся по активности.

Представлялось интересным изучить влияние плазмохимических обработок на размеры частиц металла в катализаторе 0.64 мас. % Pt/SiO₂ и оценить роль этого параметра в реакции дегидрирования C₆H₁₂. С этой целью определяли средние размеры частиц Pt в образцах катализатора, подвергавшихся обработкам ВЧ-H₂-плазмой и плазмой тлеющего разряда в кислороде. Результаты изучения реакции дегидрирования C₆H₁₂ сопоставляли с размерами частиц платины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил платиновый катализатор, нанесенный на силикагель (s_{уд} = 80 м²/г)

состава 0.64 мас. % Pt/SiO₂, полученный путем пропитки водным раствором платинохлорводородной кислоты с последующим высушиванием при 323 К и восстановлением в токе H₂. Методика приготовления катализатора описана в [4]. Средние размеры частиц платины определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) образцов катализатора до и после плазмохимических обработок. С этой целью использовали автоматический дифрактометр ДРОН-7 (CuK_{α1}-излучение, λ = 1.54056 Å, графитовый монохроматор), анализируемый интервал 2θ: 5 – 150° с шагом 0.02° и экспозицией 2 с на точку. Дифракционные спектры анализировали с использованием базы данных JCPDS. Параметры тонкой кристаллической структуры образцов определяли методом РФА.

Дегидрирование C₆H₁₂ проводили в проточной установке с использованием хроматографического анализа продуктов реакции, методика описана в [5]. Кинетику реакции в статических условиях изучали по скорости образования H₂, методика изложена в [6]. Оба метода применяли к исходному образцу и после обработки кислородной плазмой, а после обработки ВЧ-H₂-плазмой изучали кинетику реакции в статических условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение средних размеров частиц платины. Обнаруженные первые дифракционные максимумы Pt(111) 2θ = 39.76° и Pt(200) 2θ = 46.23° детально исследованы в интервале 2θ: 36–49° с ша-

гом 0.02° и экспозицией 15 с на точку. Профили дифракционных отражений Pt(111) и Pt(200) аппроксимировали функцией Псевдо–Войта [7] с учетом и без учета расщепления на $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -составляющие, а также с учетом и без учета асимметрии профилей. Средние размеры частиц оценивали из полуширины дифракционных отражений по формуле Селякова – Шеррера [8–10], коэффициент фактора формы частиц принимали равным 1. Относительная погрешность определения диаметра частиц составляла $\sim 5\%$.

В табл. 1 представлены значения диаметров исходного образца после обработки ВЧ- H_2 -плазмой, после ВЧ- H_2 -плазмы и катализа, после обработки образца плазмой тлеющего разряда в O_2 . Расчет с учетом расщепления и асимметрии профилей не приводил к значимым отличиям величин диаметров во всех случаях, кроме второго, что указывало на их независимость от дифракционных направлений, а во втором случае наблюдалась значительная асимметрия профилей дифракционных отражений и размеров в различных дифракционных направлениях. По-видимому, ВЧ- H_2 -плазма изменяла форму частиц и приводила к более неоднородному распределению частиц Pt по размерам.

Из данных табл. 1 следует, что обработка катализатора ВЧ- H_2 -плазмой сопровождается перестройкой структуры, которая проявляется в изменении формы частицы платины, а после последующих каталитических опытов строение частицы восстанавливается. Средний диаметр частицы 97 Å. После обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в O_2 средний диаметр частицы уменьшается на $\sim 15\%$.

Таким образом, высокочастотная плазма в водороде практически не влияет на средний размер платиновой частицы, но изменяет ее форму и расширяет распределение по размерам, а кислородная плазма не влияет на форму частицы, но вызывает частичное диспергирование и уменьшение ее среднего диаметра. В приближении сферической формы частицы Pt можно оценить общую поверхность металла s по формуле

$$s = 6m/\rho_{Pt}D, \quad (1)$$

где m – масса металла в катализаторе, г; ρ_{Pt} – плотность платины (21.45 г/см^3 [11]). В условиях наших опытов

$$s, \text{ см}^2 = 5.59 \times 10^{-2}/D, \quad (2)$$

если $[D] = \text{см}$.

Поскольку из (1) видно, что площадь поверхности обратно пропорциональна D , то после обработки образца кислородной плазмой его площадь увеличивалась на $\sim 15\%$, а после обработки плазмой ВЧ- H_2 не изменялась.

Дегидрирование C_6H_{12} в проточных условиях. Опыты проводили в интервале 450–600 К. Как и в

Таблица 1. Зависимость среднего диаметра (D , Å) частиц Pt от плазмохимических обработок

Pt	1	2	3	4
(111)	100	102	97	85
(200)	96	82	97	84

Обозначения: 1 – исходное состояние, 2 – после ВЧ- H_2 , 3 – после ВЧ- H_2 и катализа, 4 – после плазмы тлеющего разряда в O_2 .

Таблица 2. Зависимость выхода C_6H_6 от температуры

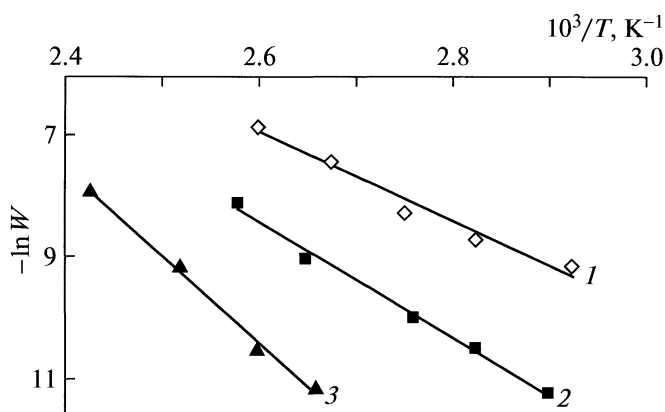
$T, \text{ К}$	N_1	N_2	$N'_1 \times 10^5$	$N'_2 \times 10^5$	N'_2 / N'_1
	моль/г ч		моль/(см ² ч)		
510	1.6	1.6	2.8	2.4	0.86
550	2.1	2.0	3.6	3.0	0.83
600	2.8	2.5	4.9	3.8	0.78

Обозначения: N_1 и N_2 – выход в расчете на 1 г платины (до и после обработки в плазме O_2), N'_1 и N'_2 – соответственно выход в расчете на 1 см² поверхности платины, найденный по формуле (2).

работах [3, 4] для исходного образца катализатора и обработанного плазмой тлеющего разряда в кислороде наблюдался температурный гистерезис “против часовой стрелки”, который указывал на образование активного углерода. Аналогичные зависимости наблюдались ранее для других каталитических систем и были объяснены формированием новых каталитических центров с участием активного углерода [12, 13]. После обработки катализатора кислородной плазмой выход бензола при подъеме температуры немного уменьшался. Глубина превращения C_6H_{12} в интервале от 510 до 600 К составляла 81–95%, селективность по бензолу $\sim 96\%$. В табл. 2 приведены значения выхода C_6H_6 для трех температур на участке подъема температуры.

Из табл. 2 видно, что лишь при 550 и 600 К наблюдается снижение выхода бензола на 5–10%, однако в пересчете на 1 см² в связи с увеличением поверхности металла после обработки в плазме O_2 выход уменьшается на 10–20%.

Кинетика реакции в статических условиях. В интервале начальных давлений циклогексана p_0 от 2.5×10^{-2} до 7.5×10^{-2} мм рт. ст. по зависимости давления H_2 от времени определяли зависимость начальной скорости реакции W_1 от начального давления C_6H_{12} . Данная зависимость $W_1 = f(p_0)$ спрямлялась в логарифмических координатах как до, так и после плазмохимических обработок(ко-



Зависимости скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса ($p_{C_6H_{12}} = 5.35 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.); 1 – исходное состояние катализатора, 2 – после обработки в плазме тлеющего разряда в O_2 , 3 – после обработки в плазме ВЧ- H_2 .

эффицент корреляции $R^2 = 0.97$) и выражалась формулой

$$W_1 = kp_0^m \quad (3)$$

Порядок реакции по циклогексану до и после обработки в кислородной плазме $m = 1.7$, а после обработки в ВЧ- H_2 -плазме $m = 1.6$. На рисунке показаны температурные зависимости скорости реакции (при постоянном давлении $p_0 = 5.35 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.) в координатах уравнения Аррениуса, а в табл. 3 – экспериментальная энергия активации, логарифм предэкспоненты и значения констант скорости (при 510 К) до и после плазмохимических обработок.

В последней строке табл. 3 приведены значения константы скорости при 510 К, отнесенные к

Таблица 3. Влияние плазмохимических обработок катализатора на кинетические характеристики реакции дегидрирования циклогексана (обозначения образцов см. табл. 1)

Параметр	1	2	4
E , кДж/моль	70.0	138.2	75.4
$\ln k_0$	20.0	39.3	20.1
k , мин $^{-1}$ (510 К)	32.5	812.4	13.3
k' , мин $^{-1}$ см $^{-2}$ (510 К)	5.64×10^{-4}	1.41×10^{-2}	2.02×10^{-4}

1 см 2 поверхности металла. Уменьшение константы скорости после обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в O_2 , как видно из данных табл. 3, вызвано увеличением энергии активации и снижением числа активных центров на единицу поверхности металла. Следовательно, в данном случае уменьшение активности в основном связано с перестройкой структуры центров и уменьшением их количества. Резкое увеличение константы скорости после обработки катализатора плазмой ВЧ- H_2 обусловлено значительным ростом числа активных центров ($\ln k_0$), несмотря на удвоение энергии активации, свидетельствующее об очень низкой активности каждого отдельного центра. Столь значительный рост числа центров не связан с изменением размера частиц платины, а возможно, объясняется перестройкой структуры частиц в связи с изменением их формы (как это видно из результатов РФА) и увеличением доли малоактивных положительно заряженных центров [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартыненко Ю.В. // Итоги науки и техники. Сер. Физика плазмы. ВИНТИ, 1982. Т. 3. № 5. С. 775.
2. Ягодковская Т.В., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71 № 5. С. 775.
3. Ягодковский В.Д., Пеху З.В., Исаева Н.Ю. и др. // Там же. 2009. Т. 83. № 5. С. 1–5.
4. Галимова Н.А., Наумкин А.В., Волков И.О. и др. // Там же. В печати.
5. Пеху З.В., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 437.
6. Ягодковский В.Д., Пеху З.В., Ягодковская Т.В. и др. // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 308.
7. Thompson P., Cox D.E. and Hastings J.B. // J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. P. 79.
8. Scherrer P. // Nachr. Ges. Wissen. Göttingen. Math. – Phys. Kl. 1918. B. 2. S. 98.
9. Seliakow N. // Z. Physik. 1924. B. 31. S. 439 и опечатки в Z. Physik. 1925. B. 33. S. 648.
10. Камерон Г.Х., Патерсон А.Л. // Успехи физ. наук. 1936. Т. 22. № 4. С. 442.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. // Краткий химический справочник. М.: Химия, 1977. С. 90.
12. Clark A., Finch J.N. // J. Catalysis. 1970. V. 19. P. 292.
13. Ющенко В.В., Топчиева К.В., Иманов Ф.М., Зульфугаров З.Г. // Нефтехимия. 1978. Т. 28. № 6. С. 908.

РЕЦЕНЗИИ

**РЕЦЕНЗИЯ НА МОНОГРАФИЮ Т.А. КРАВЧЕНКО,
Л.Н. ПОЛЯНСКОГО, А.И. КАЛИНИЧЕВА, Д.В. КОНЕВА
“НАНОКОМПЗИТЫ МЕТАЛЛ–ИОНООБМЕННИК”.
(М.: Наука, 2009. 391 с.)**

Монография написана известными и авторитетными в нашей стране и в мире специалистами в областях ионного обмена, сорбции, окислительно-восстановительной сорбции и макрокинетики таких процессов профессором Воронежского государственного университета Т.А. Кравченко с сотрудниками и профессором Института физической химии и электрохимии РАН А.И. Калининцевым. В ней рассматриваются современные энергонасыщенные материалы – нанокompозиты металл–ионообменник, перспективные для решения задач интенсификации химических, электрохимических и сорбционных процессов. В монографии последовательно изложены вопросы классификации, синтеза и физико-химические характеристики нанокompозитов металл–ионообменник. Детально рассмотрены теоретические вопросы термодинамики, кинетики и динамики всех процессов, протекающих при синтезе и использовании нанокompозитов, а также вопросы применения нанокompозитов металл–ионообменник в качестве редокс-сорбентов.

Представлены преимущества ионообменных матриц на основе сшитых полиэлектролитов при синтезе наноразмерных частиц металла, заключающиеся в стабилизации и повышении химической активности частиц за счет развития реакционной поверхности в нанопорах матрицы, а также за счет возможности многократного использования.

В книге подробно рассмотрено явление стабилизации наночастиц в нанокompозите. Ионообменники не только сорбируют ионы металла, но и выполняют роль нанореакторов для окислительно-восстановительных реакций осаждения нульвалентного металла и его взаимодействия с другими сорбированными веществами с окислительно-восстановительными свойствами. Нанореакторы обеспечивают большую площадь реакционной поверхности и ее дефектность, а, следовательно, значительную активность наносистем.

В монографии систематизирована и обобщена имеющаяся информация по известным классам нанокompозитов металл–ионообменник. Показана их роль как редокс-сорбентов, отражены преимущества среди других редокситов. Монография отличается высоким уровнем теоретического анализа физикохимии нанокompозитов металл–ионообменник. В то же время она является

удобным руководством для практического использования. Рассмотрение материала проведено подробно и обстоятельно с точки зрения теории, эксперимента, методов анализа и применения.

В монографии изложены основы термодинамики, макрокинетики и динамики процессов редокс-сорбции. От термодинамического анализа наносистем металл–ионообменник сделан последовательный переход к макрокинетическим моделям различного уровня сложности и, наконец, к динамическим моделям, позволяющим априори оценить эффективность химико-технологических процессов и аппаратов. Проиллюстрирована в достаточной полной мере адекватность теории и эксперимента. Отмечена существенная роль механизма окислительно-восстановительной реакции в процессе редокс-сорбции. Показано, что помимо обычных в сорбционных процессах лимитирующих стадий внешней и внутренней диффузии, в кинетике и динамике процессов редокс-сорбции большое значение имеют многостадийность и зависимость от размеров частиц металла. Оценено ускорение редокс-сорбции на нанокompозитах металл–ионообменник за счет уменьшения размера частиц металла. Развитый подход авторы использовали для количественного описания процессов удаления растворенного кислорода из воды и селективного концентрирования тяжелых металлов из многокомпонентных сред. Показана перспективность такого подхода.

Впервые в наиболее полной мере представлены физико-химические основы окислительно-восстановительной сорбции: термодинамика, макрокинетика и динамика, вскрыт электрохимический механизм редокс-реакций. Дано теоретическое обоснование редокс-сорбционных способов и описаны установки для экономически и экологически целесообразного удаления молекулярного кислорода из жидкостей и газов и извлечения тяжелых металлов из сложных по составу растворов.

Представленная монография полно описывает характер различных процессов, происходящих в нанокompозитах металл–ионообменник, интересна и полезна специалистам в области нанохимии и физической химии.

Е.П. Агеев, В.А. Иванов

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” **принимает в печать:**

– крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

– оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

– краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов публикуются в русской и английской версиях журнала на английском языке. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Авторам следует оформить Договор о передаче авторского права

Просим Вас одновременно с рукописью направлять в редакцию договор о передаче авторского права на использование материалов. Заполненные и подписанные авторские договоры (один экземпляр для русской версии, два экземпляра – для английской) должны быть переданы в редакцию лично или направлены по почте. Текст договора для русской версии см. сайт Издательства “Наука” – www.nauka.ru, для английской версии см. сайт – www.maik.ru.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи (на отдельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полутонным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. **На полях каждого рисунка** должны быть поставлены фамилия первого автора и номер рисунка.

Занумерованные **формулы** обязательно печатаются с красной строки, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки.

Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

В связи с изданием журнала на английском языке авторы должны дублировать на языке оригинала фамилии авторов и названия монографий в списке литературы, а также фамилии иностранных ученых, упоминаемых в тексте статьи (на отдельной странице).

В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Ссылки должны быть пронумерованы строго по порядку упоминания в тексте.

Схема построения статьи

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (И.О. Фамилия)

Институт (*Если авторы работают в различных учреждениях, просьба поставить одинаковый значок около фамилии автора и соответствующего института*)

E-mail

Поступила в редакцию

Аннотация статьи (не более 150 слов)

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)

Таблицы (на отдельной странице)

Список литературы (на отдельной странице)

Рисунки (на отдельных страницах)

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

Книги

Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пеикус Д.П. Заглавие (обязательно полное). М.: Химия, 1975. 348 с. Физическая химия / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170–175.

Диссертации

Петров К.М. Назв. диссертации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1963. 49 с. Иванов Л.С. Назв. диссертации: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

Статьи

Реутов Н.К., Кан Т.В. // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т.61. № 3. С. 834. Если авторов более четырех, то указываются три и др. (et al.).

Авторское свидетельство

Симонов Ю.М., Суворов К.В. Название: А.с. 163514 СССР // Б.И. 1986. № 16. С. 44.

Депонирование

Иванов А.И. Адсорбция водорода на платиновых металлах. М., 1984. 24 с. — Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

В случае направления автору статьи для изменений в соответствии с рецензией сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если она дорабатывается не более трех месяцев.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам по электронной или обычной почте высылается **корректур**. Корректур должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет авторам высылается электронная версия **оттисков** статьи при наличии электронного адреса.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00

2. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

3. Гонорар можно получать по доверенности.

Правила по подготовке электронной версии материалов

При представлении статьи в редакцию необходимо приложить идентичную электронную версию (дискету). Если в результате рецензирования статья потребует значительной правки, авторы вместе с исправленным вариантом статьи должны представить соответствующий вариант электронной версии.

Для качественной и оперативной связи автору необходимо сообщить редакции свой e-mail.

В состав электронной версии статьи должны войти файл, содержащий текст статьи, и файл(ы), содержащий(е) иллюстрации. Если текст статьи вместе с иллюстрациями выполнен в виде одного файла, то необходимо дополнительно представить файлы с иллюстрациями.

К комплекту файлов должна быть приложена опись (в виде файла), в которой обязательно должны быть указаны формат диска, операционная система, название текстового редактора, имена файлов, название журнала, название статьи, фамилия и инициалы авторов.

Файлы могут передаваться как на 3.5" дискетах, ZIP, CD, так и по электронной почте. Дискеты могут быть отформатированы как в формате IBM PC, так и в Apple Macintosh. Во избежание технических неполадок запись на диске рекомендуется тестировать и проверять на вирусы.

При подготовке текста следует придерживаться следующих требований:

представлять основной текст статьи в формате Microsoft Word for Windows;

при наборе использовать стандартные Windows TrueType шрифты (например, Times New Roman, Courier New, Arial и т.п.);

использовать стандартный размер шрифта – 14;

строки текста в пределах абзаца не должны разделяться символом возврата каретки (обычно клавиша Enter);

допускается представление статей в формате TeX и LaTeX с указанием подмножества и версии издательской системы.

Графический материал. В электронном виде принимаются как сканированные, так и рисованные на компьютере черно-белые иллюстрации. При подготовке рисунков необходимо придерживаться следующих правил:

для растровых рисунков использовать формат TIFF с разрешением 600 dpi, 256 оттенков серого;

векторные рисунки должны предоставляться в формате программы, в которой они сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator, FreeHand, или в формате EPS;

для фотографий использовать формат TIFF не менее 300 dpi; если программа не является распространяемой, то необходимо дополнительно сохранить файлы рисунков в формате WMF, EPS, PS, DOC;

графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и порядок их расположения. Каждый файл должен содержать один рисунок.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И СОТРУДНИКОВ БИБЛИОТЕК НАУЧНЫХ УЧРЕЖДЕНИЙ!

Подписка на **электронные версии** текущих и архивных выпусков “Журнала физической химии” доступна на сайте “**Научная Электронная Библиотека eLIBRARY.RU**” по адресу: <http://elibrary.ru>. Библиография и аннотации статей представлены на этом сайте в открытом доступе.

Сотрудники отдела продаж в максимально короткий срок обработают Ваш заказ и ответят на все вопросы, связанные с электронной подпиской на полнотекстовую версию журнала. Обращаться по тел. **8 (495) 935 0101** или по электронной почте: sales@elibrary.ru.

Сдано в набор 17.08.2009 г.

Подписано к печати 26.11.2009 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 6.0 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.5

Тираж 238 экз.

Зак. 995

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