

ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 9

Сентябрь 2010



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 9 2010 Сентябрь

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатын, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*),
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин,
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 9, 2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Концентрация вакансий в подрешетке металла твердых растворов теллуридов кадмия и ртути в зависимости от состава
В. С. Варавин, Г. Ю. Сидоров, Ю. Г. Сидоров 1605
- Особенности термодинамики гидратации одновалентных ионов методом RISM
В. А. Коломбет, В. П. Сергиевский 1613
- Морфология и термодинамические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе полиметакриловой кислоты
С. В. Валуева, Л. Н. Боровикова, М. Э. Вылегжанина, Т. Е. Суханова 1619
- Энтальпии взаимодействия воды с микрокристаллической целлюлозой разной степени дисперсности
М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева, А. Н. Прусов, А. Г. Захаров 1624
- Термическое и термохимическое исследование природного гемиморфита
М. Р. Бисенгалиева, Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, М. Ф. Вигасина 1627
- Синтез метастабильных фаз при пластической деформации сплавов
И. К. Разумов 1632
- Термодинамические свойства S-молочной кислоты
В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, К. Шик, Е. Н. Степурко, Г. Н. Роганов, М. К. Георгиева 1638
- Термодинамические свойства твердых растворов марганца и железа в кремнии
Н. А. Арутюнян, А. И. Зайцев, Н. Г. Шапошников, С. Ф. Дунаев 1646

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетика и механизм окисления 1-фенилэтанола системой пероксид водорода–биядерный комплекс марганца(IV)–щавелевая кислота
Ю. Н. Козлов, Л. С. Шульпина, Т. В. Стрелкова, Г. Б. Шульпин 1650
- Кинетические особенности межмолекулярного переноса протонов NH-групп окта(м-трифторметилфенил)тетра-азапиррофина в системе азотсодержащее основание – бензол
О. А. Петров, О. Г. Хелевина, Е. Л. Кузмина 1654
- Кинетика каталитического окисления модельных соединений лигнина пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена
К. Г. Боголицын, М. А. Айзенштадт, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин, С. А. Покрышкин 1660

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Кинетика образования и диссоциации комплексов кобальта(II) с мезо-фенильными производными октаметилпорфирина в органических растворителях
Е. М. Кувшинова, А. С. Семейкин, С. А. Сырбу, О. А. Голубчиков 1666
- Концентрационные зависимости теплоемкости растворов иодидов щелочных металлов в смешанном растворителе N-метилпирролидон–вода при 298.15 К
А. Н. Новиков 1670
- Экстракция азотной кислоты растворами трибутилфосфата в n-додекане
А. В. Очкин, М. А. Афонина, А. О. Меркушкин, С. Ю. Нехаевский 1676

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Самосогласованный расчет электронных структур глубоких уровней Sn- и S-вакансий в SnS методом функций Грина

З. А. Джахангирли

1687

Деформационная поляризация нормальных спиртов

Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев, И. О. Манютин, А. Б. Зиновьева

1691

Спектры ЭПР анион-радикала триметил-1,4-бензохинона. Расчеты методом функционала плотности и их сравнение с экспериментом

А. Е. Фролов, И. В. Свириева, Э. К. Рууге, Б. В. Трубицин, А. Н. Тихонов

1694

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Особенности окисления фуллеритов C₆₀ и C₇₀, исследованные методом ИК-спектроскопии

В. И. Ладьянов, В. В. Аксенова, Р. М. Никонова

1699

Проводимость нанокристаллических композитных пленок SnO₂–In₂O₃

Т. В. Бельшева, Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Е. Ю. Спиридонова, Л. И. Трахтенберг

1706

Synthesis of Well-Aligned Carbon Nanotubes on the NH₃ Pretreatment Ni Catalyst Films

Gang Li

1712

Образование наночастиц оксигидроксидов алюминия из электровзрывных нанопорошков

Н. В. Сваровская, О. В. Бакина, Е. А. Глазкова, М. И. Лернер, С. Г. Псахье

1718

Диэлектрическая проницаемость нанокompозитов на основе наночастиц магнетита и полимерной матрицы (коллаген, полистирол)

Р. А. Али-заде

1722

Кинетика окисления электровзрывных нанопорошков алюминия при нагревании в воздухе

А. В. Коршунов, А. П. Ильин, Н. И. Радишевская, Т. П. Морозова

1728

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Механосорбция углекислого газа метасиликатами магния, кальция и стронция

А. М. Калинин, Е. В. Калинин

1737

Адсорбция бензилового спирта и 1-фенилэтанола на графитированной термической саже

В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев

1744

Закономерности сорбции некоторых ароматических гетероциклов из растворов на нанопористом сверхсшитом полистироле

Б. Р. Сайфутдинов, В. А. Даванков, М. М. Ильин, С. В. Курбатова

1750

Влияние природы и состава растворителя на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля

А. В. Барбов, М. В. Шепелев, Д. В. Филиппов, М. В. Улитин

1757

Динамика адсорбции паров воды на композитном сорбенте в присутствии несорбирующихся компонентов

Б. Н. Окунев, Н. М. Воскресенский, А. П. Громов, Л. И. Хейфец

1764

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Исследование монолитных капиллярных колонок на основе этиленгликольдиметакрилата в газовой хроматографии

А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

1770

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрофизические свойства материалов на основе $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

Д. А. Медведев, Т. А. Журавлева, А. А. Мурашкина, В. С. Сергеева, Б. Д. Антонов

1777

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Эффект колюминесценции в макромолекулярных комплексах Eu(III) и Tb(III)

Н. В. Петроченкова, А. Г. Мирочник, П. А. Жихарева, В. Е. Карасев

1782

Магнитокалорический эффект и теплоемкость высокоспиновых комплексов марганца в дисперсном состоянии

*В. В. Королев, И. М. Арефьев, Т. Н. Ломова,
М. Е. Клюева, А. Г. Захаров, Д. В. Королев*

1785

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Калориметрическая установка для измерения тепловых эффектов реакций в растворах

*Е. В. Григорова, Л. П. Бондарева, А. В. Каданцев,
Ю. А. Бывальцев, В. В. Хрипушин, Т. С. Корниенко*

1791

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Универсальность оценки минимального размера равновесной фазы

Ю. К. Товбин

1795

К сведению читателей и авторов

1799

Сдано в набор 17.03.2010 г.	Подписано к печати 29.06.2010 г.	Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 25.0	Усл. кр.-отт. 5.0 тыс.	Уч.-изд. л. 24.9	Бум. л. 12.5
	Тираж 196 экз.	Зак. 563		

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099 Москва, Шубинский пер., 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.22

КОНЦЕНТРАЦИЯ ВАКАНСИЙ В ПОДРЕШЕТКЕ МЕТАЛЛА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТЕЛЛУРИДОВ КАДМИЯ И РТУТИ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА

© 2010 г. В. С. Варавин, Г. Ю. Сидоров, Ю. Г. Сидоров

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников, Новосибирск
E-mail: varavin@isp.nsc.ru

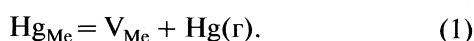
Поступила в редакцию 10.08.2009 г.

Приведен расчет концентрации вакансий в подрешетке металла в тройном соединении $Cd_xHg_{1-x}Te$ в зависимости от температуры и состава в диапазоне x от 0.2 до 1.0. В приведенном расчете концентрация вакансий определена по реакции присоединения к кристаллической решетке двух узлов, один из которых занят атомом теллура, а узел в подрешетке металла остается незанятым. При данном подходе концентрация вакансий в подрешетке металла описана через активность теллура, что позволило использовать его для твердых растворов и ряда случаев, когда давление металла затруднительно корректно описать. Определена энтальпия процесса образования вакансий в $HgTe$ с использованием экспериментальных данных по концентрациям вакансий в образцах $Cd_xHg_{1-x}Te$. Показано, что естественный оксид, возникающий на поверхности исследуемых пленок при воздействии воздуха, способен приводить к изменению их электрофизических параметров при термообработках.

Концентрация вакансий в подрешетке металла в твердых растворах кадмий–ртуть–теллур (КРТ) $Cd_xHg_{1-x}Te$ может достигать значений 10^{18} см^{-3} , причем вакансии являются электрически активными центрами – это двухзарядные акцепторы, которые оказывают большое влияние на характеристики приборов, изготавливаемых из КРТ. Управлять величиной концентрации вакансий можно с помощью термообработок. Существует ряд работ, посвященных измерению и расчетам концентрации вакансий. Однако обычно в этих работах рассматривают вакансии в КРТ определенного состава в зависимости от давления паров ртути. В результате возможность описания концентрации вакансий во всем диапазоне составов КРТ от $x = 0$ до $x = 1$, а также влияния условий проведения технологических операций при изготовлении приборов отсутствует.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ
ВАКАНСИЙ В ПОДРЕШЕТКЕ МЕТАЛЛА
ОТ СОСТАВА КРТ

Обычно рассматриваемый механизм введения вакансий в подрешетку металла твердых растворов теллуридов кадмия–ртути заключается в удалении атома ртути из подрешетки металла (Hg_{Me}) в окружающую среду, например в газовую фазу ($Hg(g)$), с образованием незаполненного узла в подрешетке металла (V_{Me}):



Этот механизм основывается на том факте, что энергия связи атомов ртути с атомами теллура в решетке КРТ существенно меньше, чем атома кадмия, и ртуть довольно устойчива в свободном состоянии. Энергия связи атомов кадмия с теллуром больше, чем у ртути, однако атомы кадмия химически более активны, чем атомы ртути, и можно представить извлечение атомов кадмия из решетки КРТ с образованием химических соединений, например за счет окисления.

Расчет концентрации вакансий в подрешетке металла в твердом растворе КРТ по реакции удаления атома ртути даст близкие к правильным результаты в ограниченной области составов. При малом содержании теллурида ртути в КРТ концентрация вакансий будет определяться содержанием теллурида кадмия, а не давлением паров ртути. Ограниченность подхода, учитывающего только равновесие с парами ртути, становится очевидна при следующем рассмотрении. Можно написать уравнение образования вакансий за счет удаления атома кадмия



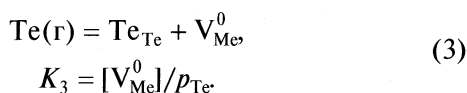
Вакансии, образованные удалением атомов кадмия и ртути, неразличимы, но расчет концентрации вакансий по реакциям (1) и (2) даст разные значения. При корректном описании концентрации вакансий следует учитывать оба компонента твердого раствора – и ртуть, и кадмий.

Образующиеся вакансии в подрешетке металла твердого раствора соединений с различными катионами, как это имеет место в случае КРТ, не

зависят от типа удаленного атома металла. Поэтому образование вакансий в подрешетке металла в твердых растворах бинарных соединений с общим халькогеном целесообразно рассматривать как процесс присоединения к кристаллу атома аниона с образованием двух узлов кристаллической решетки, как это сделано в работе [1]. Один из присоединенных узлов в подрешетке аниона занимает теллур Te_{Te} , а узел в подрешетке металла остается вакантным.

Как отмечалось еще в работе [1], целесообразно рассчитывать концентрацию неионизированных вакансий, поскольку она зависит однозначно от условий, таких как состав окружающей среды, температура и состав твердого раствора. Зная концентрацию неионизированных вакансий, можно определить общую концентрацию вакансий, если известны концентрации других ионизированных компонентов твердой фазы. Традиционный подход к изучению точечных дефектов в КРТ, основанный на расчете только ионизированных дефектов, неудачен, поскольку их концентрации зависят от концентрации неионизированных дефектов и положения уровня Ферми, которое в свою очередь зависит от концентрации всех ионизированных дефектов. В дальнейшем будут рассчитываться энтальпии и энтропии реакций образования нейтральных дефектов, поскольку в этом случае можно разделить процесс образования вакансии и ее ионизацию.

Для случая, когда анионом является теллур, реакцию образования неионизированной вакансии V_{Me}^0 в теллуриде кадмия можно описать реакцией с константой равновесия K_3 :

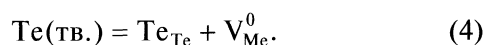


Процесс образования вакансии в занятом кадмием узле в CdTe по реакции (3) можно представить следующим. Атом теллура встраивается на поверхность кристалла в положение “у полукристалла”, замыкая при этом две связи $\text{Cd}-\text{Te}$ ($E_{\text{Cd}-\text{Te}}^0$ — энергия связи атомов Te и Cd). Из объема кристалла удаляется атом кадмия и переходит на поверхность в положение “у полукристалла”, при этом затрачивается энергия на разрыв четырех связей $\text{Cd}-\text{Te}$ при образовании вакансии, образуются две новые связи $\text{Cd}-\text{Te}$ с поверхностным атомом теллура, и выделяется некоторая энергия, связанная с релаксацией кристаллической решетки вокруг вакансии — $\Delta H_{\text{релCdTe}}^0$. Такая модель предусматривает сохранение поверхностной конфигурации, а, следовательно, и поверхностной энергии кристалла. Число связей кадмия с теллуrom для реакции (3) остается неизменным, и изменение энтальпии ΔH_{CdTe}^0 обуславливается в

существенной мере релаксацией в кристаллической решетке при образовании вакансии. Аналогичное рассмотрение можно провести для HgTe .

Преимущество уравнения (3) по сравнению с уравнением (1) заключается в отказе от использования давления паров ртути. Во многих технологических операциях просто невозможно корректно описать давление паров ртути и более того, согласно реакции (3), активность теллура, определяющая концентрацию вакансий в подрешетке металла совместно с составом твердого раствора, может зависеть от других факторов помимо давления паров ртути.

Для практических применений удобнее использовать реакцию образования вакансии с участием твердого теллура:



Константу равновесия этой реакции можно считать из экспериментальных данных по концентрации вакансий для известных условий, используя выражение

$$K = [V_{\text{Me}}^0]/a_{\text{Te}(\text{тв.})}$$

Активность теллура можно изменять в широких пределах. При контакте КРТ с чистым теллуrom активность теллура равна единице. Такие условия реализуются, например, при нагреве КРТ без введения в паровую фазу ртути. При этом КРТ будет диссоциировать с образованием элементарного теллура на поверхности образца и паров ртути. По мере диссоциации активность теллура будет расти, пока не достигнет единицы. Давление паров ртути также будет расти до величины, определяемой константой диссоциации и соответствующей достижению равновесия. На ртутной стороне области гомогенности КРТ равновесная активность теллура также может быть определена из константы диссоциации K_{diss} и давления паров ртути, равного давлению паров ртути над чистой ртутью при данной температуре. Для диссоциации HgTe

$$K_{\text{dissHgTe}} = a_{\text{Hg}} a_{\text{Te}(\text{тв.})} / a_{\text{HgTe}}$$

минимальная активность теллура, например, при 200°C составит 5.2×10^{-4} . Здесь уместно отметить, что при изменении активности теллура от 1 до 5.2×10^{-4} стехиометрия или соотношение металл/халькоген в кристаллическом теллуриде ртути или КРТ будет изменяться только за счет образования или аннигиляции точечных дефектов, таких как вакансии в подрешетках металла и халькогена, междоузельные атомы и антиструктурные дефекты. Вследствие этого отношение металл/халькоген в кристаллической решетке

КРТ отклоняется от единицы на небольшую величину, по крайней мере, <1%.

Для реакции образования вакансий в твердом растворе вклады теллуридов кадмия и ртути можно считать аддитивными, и если полагать твердые растворы CdTe–HgTe идеальными, изменение энергии Гиббса реакции образования нейтральной вакансии в твердом растворе КРТ составит:

$$\begin{aligned} \Delta G_{V(CdHgTe)}^{\circ} &= -RT \ln K_4 = \\ &= (\Delta H_{CdTe}^{\circ} - T\Delta S_{V(CdTe)}^{\circ})x + \\ &+ (\Delta H_{HgTe}^{\circ} - T\Delta S_{V(HgTe)}^{\circ})(1-x). \end{aligned} \quad (4a)$$

Здесь ΔH_{CdTe}° , $\Delta S_{V(CdTe)}^{\circ}$ и ΔH_{HgTe}° , $\Delta S_{V(HgTe)}^{\circ}$ — изменение энтальпии и энтропии для CdTe и HgTe соответственно при введении неионизированных вакансий в подрешетку металла по реакции (4).

Неидеальность твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xTe$ изучалась экспериментально в работах [2–6]. Показано, что энергия Гиббса образования равновесных твердых растворов имеет положительное отклонение от идеального поведения. Неидеальность твердого раствора с положительными значениями избыточной энергии Гиббса означает некоторое ослабление связей при образовании твердого раствора и соответствующее изменение колебательных частот, приводящее к изменению энтропии. Поэтому можно ожидать, что вклад неидеальности в образование вакансий будет примерно таким же, как избыточная энергия Гиббса образования раствора. Соответственно для неидеального раствора в соотношении (4a) в правой части должен появиться член вида

$$\Delta G^{ex} = x(1-x)(U - WT),$$

учитывающий неидеальность. По порядку величины он, видимо, будет близок к избыточной энергии Гиббса образования раствора. Максимальные абсолютные значения ΔG^{ex} растут с ростом температуры и должны наблюдаться при $x \approx 0.5$. В данной работе для определения энтальпии и энтропии образования вакансий использовались данные по концентрациям вакансий в твердых растворах в интервале составов x от 0.2 до 0.4 и температур от 470 до 700 К. Результаты разных работ по избыточной энергии Гиббса компонентов $Hg_{1-x}Cd_xTe$ существенно отличаются. Согласно данным работы [6], в которой, видимо, представлены наиболее достоверные результаты по избыточной энергии Гиббса твердых растворов $Hg_{1-x}Cd_xTe$, избыточная энергия Гиббса образования твердого раствора КРТ при температуре 700 К и $x = 0.5$ (максимальная величина) составляет 535 кал/моль. Неопределенность полученных в настоящей работе значений энергии Гиббса реакции образования нейтральной вакансии в твердом растворе КРТ превышает 1 ккал/моль. Поэтому в дальнейших

расчетах использовалось выражение (4a) без учета неидеальности твердого раствора КРТ. Согласно данным [6], коэффициент активности HgTe в интервале составов $x = 0.2-0.4$ и температур 470–700 К отличался от единицы на 0.03–0.05. Если учесть, что неопределенность холловских измерений, на основании которых рассчитывается концентрация вакансий, не меньше $\pm 15\%$, и дополнительную ошибку вносят расчеты концентрации нейтральных вакансий, использующие собственную концентрацию носителей в КРТ при повышенных температурах, то ошибкой 3–5% можно пренебречь.

Общая концентрация вакансий $[V]$ помимо концентрации неионизированных вакансий $[V_{Mc}^0]$ зависит также от концентрации носителей заряда в кристалле. Вакансии в подрешетке металла в КРТ являются акцепторными центрами с двумя уровнями. Тогда, согласно [7], общая концентрация вакансий составит:

$$\begin{aligned} [V] &= [V_{Mc}^0] \left(1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_f - E_{a1}}{kT}\right) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{4} \exp\left(\frac{E_f - E_{a1}}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_f - E_{a2}}{kT}\right) \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь E_f — энергия уровня Ферми, отсчитываемая от дна зоны проводимости, E_{a1} и E_{a2} — энергии ионизации первого и второго уровня соответственно. Когда вырождения нет, и справедлива статистика Больцмана

$$p/N_v = \exp(E_f/kT).$$

Тогда уравнение (5) запишется в виде

$$\begin{aligned} [V] &= [V_{Mc}^0] \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N_v}{p} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{kT}\right) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{4} \left(\frac{N_v}{p}\right)^2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{kT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Энергия ионизации первого уровня мала и ею можно пренебречь. Корректных данных по энергиям ионизации второго уровня нет. Поэтому в дальнейших расчетах принималось, что

$$E_{a2} = E_g/2. \quad (7)$$

В узкозонном КРТ такая оценка даст незначительную ошибку. Наибольшая ошибка возникнет при приближении к чистому CdTe и низких температурах. Энергия ионизации второго уровня вакансий в CdTe по данным [1, 8] составляет 0.6–0.66 эВ. Экстраполяция ширины запрещенной зоны для CdTe до 900°C по уравнению из работы [9] дает 1.02 эВ, следовательно, максимальная ошибка для значения E_{a2} при использовании приближения по уравнению (7) не превышает 0.1 эВ.

Таблица 1. Энергии образования ΔE неионизированных вакансий

Дефект	ΔE , эВ	$-\Delta S$, k_B	Источник
V_{Cd}	3.55	5.6	[14]
V_{Hg} (расчет)	2.09	8.9	[13]
V_{Hg}	1.92	7.3	Настоящая работа

Концентрации дырок и общая концентрация вакансий в отсутствие других ионизированных дефектов связаны соотношением [10]:

$$p = [V] \left(1 + \left[1 + (n_i/[V])^2 \right]^{1/2} \right). \quad (8)$$

Уравнения (6) и (8) позволяют определить общую концентрацию вакансий по известной концентрации нейтральных вакансий.

Энергии образования вакансий и изменение энтропии кристалла при введении вакансий в CdTe и HgTe были рассчитаны в работах [11–13] по реакции с образованием газообразных атомов металла (реакция (1)). В этих работах было показано, что введение вакансий в подрешетку металла, как в случае теллурида кадмия, так и в случае теллурида ртути приводит к уменьшению энтропии кристаллической решетки. Проводилось сопоставление рассчитанных концентраций дефек-

тов и результатов экспериментальных измерений. В работе [14] были проведены гальваномагнитные измерения CdTe при температурах 600–800°C, и выявилась необходимость некоторого корректирования данных, полученных расчетом. Следует отметить, что концентрации вакансий [14] хорошо согласуются с более ранней работой [15] для интервала температур 700–900°C. Найденные в работах [13, 14] энергии образования ΔE неионизированных вакансий по реакции (1) приведены в табл. 1. Здесь же приведены найденные в этих работах изменения энтропии ΔS кристаллической решетки, вызванные введением вакансий.

На основе обширных экспериментальных данных получены эмпирические соотношения для расчета общей концентрации вакансий в твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x = 0.2$ [16, 17] и $x = 0.4$ [18]. Измеренные в [16] и [17] концентрации вакансий прекрасно согласуются между собой. Однако приводимые в этих работах выражения для собственной концентрации носителей различаются. Нами были измерены концентрации дырок в отожженных при различных температурах образцах КРТ с $x = 0.22$ и 0.3 в условиях, соответствующих теллуридовой границе области существования КРТ (рис. 1).

Концентрации вакансий, определенные из этих измерений, были использованы для корректировки расчетов энтальпии и энтропии образования вакансий в КРТ. Концентрация нейтральных вакансий рассчитывалась с использованием уравнений (6) и (8). Собственная концентрация носителей n_i и ширина запрещенной зоны E_g в за-

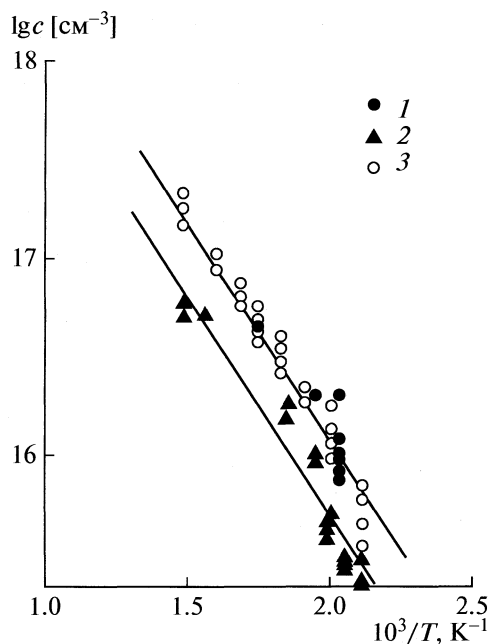


Рис. 1. Зависимость концентрации дырок (c) в пленках КРТ (молекулярно-лучевая эпитаксия) от температуры для составов $x = 0.21$ – 0.23 (1) и 0.29 – 0.31 (2). Для сравнения приведены данные [19] для пленок КРТ (жидкофазная эпитаксия) состава $x = 0.22$ (3).

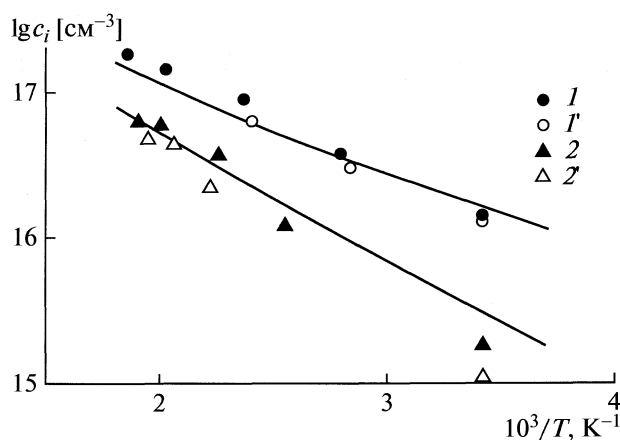


Рис. 2. Температурные зависимости собственной концентрации носителей в пленках КРТ МЛЭ для разных составов: $x_{CdTe} = 0.23$ (1, 1') и 0.30 (2, 2'); 1 и 2' – результаты повторных опытов. Сплошные линии – экстраполяция данных [22].

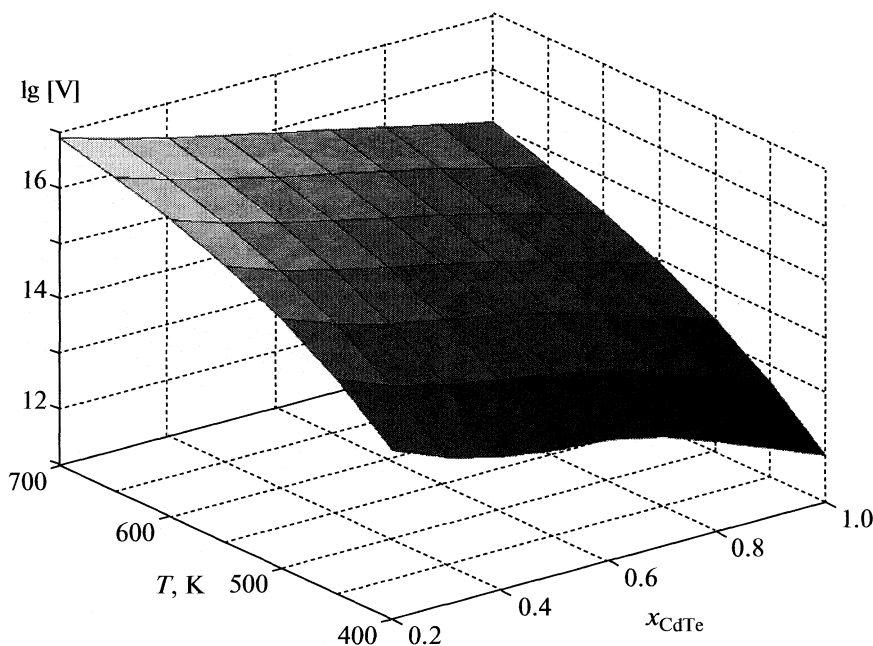


Рис. 3. Зависимость общей концентрации вакансий в подрешетке металла в твердых растворах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ от температуры и состава для $a_{\text{Te}} = 1$.

висимости от температуры и состава рассчитывалась экстраполяцией уравнений [9]:

$$E_g = -0.302 + 1.93x + 0.000535T(1 - 2x) - 0.81x^2 + 0.832x^3,$$

$$n_i = (5.585 - 3.82x + 1.753 \times 10^{-3}T - 1.364 \times 10^{-3}xT) \times 10^{14} E_g^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right).$$

Правомерность экстраполяции собственной концентрации носителей в область повышенных температур проверялась холловскими измерениями концентрации носителей при температурах до 300°C в образцах КРТ с $x = 0.23$ и 0.3 и концентрацией электронов проводимости при 77К на уровне $(2-3) \times 10^{14} \text{см}^{-3}$ (рис. 2).

Изменение энергии Гиббса образования нейтральных вакансий в HgTe рассчитывалась из полученных данных для твердых растворов по соотношению

$$\Delta G_{(4)\text{HgTe}}^\circ = (\Delta G_{(4)\text{p-p}}^\circ - \Delta G_{(4)\text{CdTe}}^\circ x) / (1 - x).$$

Из температурной зависимости $\Delta G_{(4)\text{HgTe}}^\circ$ для интервала температур 470–700 К рассчитывались энтальпия и энтропия реакции образования нейтральных вакансий в HgTe . Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Энтальпии образования вакансий в HgTe и CdTe различны. Как указывалось в работе [8], различие энтальпий образования вакансий, существенный вклад в которые дает релаксация кри-

сталлической решетки вокруг вакансии, приведет к перераспределению компонентов раствора между ненарушенной частью кристалла и областью вблизи вакансии. Поскольку энтальпия образования вакансий в HgTe меньше, чем в CdTe , область вокруг вакансий в твердом растворе будет обогащена ртутью по сравнению с ненарушенным кристаллом.

На рис. 3 показан результат расчета общей концентрации вакансий в подрешетке металла в твердых растворах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в зависимости от температуры и состава для $a_{\text{Te}} = 1$. Расчет проведен с использованием данных [14] для вакансий в CdTe и данных настоящей работы для вакансий в HgTe , приведенных в табл. 1. Изменение энергии Гиббса образования вакансий в твердых растворах рассчитывалось по соотношению (4а). Учет неидеальности твердого раствора дает максимальное отклонение рассчитанной концентрации вакансий при 700 К и $x = 0.5$ (с использованием данных [6]) в 18%, что несколько не искажает общую картину зависимости концентрации вакансий от состава и температуры и близко к неопределенности исходных экспериментальных данных.

Необходимые для расчетов значения константы диссоциации теллурида кадмия были взяты из работы [20]. Термодинамические данные для диссоциации теллурида ртути и коэффициента активности теллурида кадмия в КРТ взяты из работ [21] и [22] соответственно.

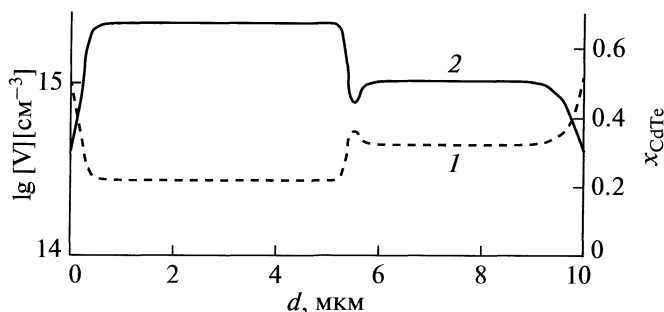


Рис. 4. Распределение состава (1) и общей концентрации вакансий (2) по толщине (d) эпитаксиальной структуры КРТ со слоями разного состава для $a_{\text{Te}} = 1$.

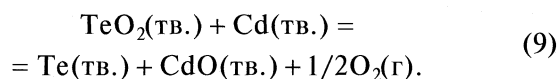
Полученные результаты позволяют ответить на ряд вопросов, возникающих в технологии приборов на основе КРТ. В настоящее время происходит усложнение эпитаксиальных структур, используемых для изготовления приборов — вводятся слои разного состава, а также слои переменного состава, так называемые варизонные слои. Возникает вопрос о распределении возникающих при термообработках вакансий по толщине таких структур. На рис. 4 представлен пример распределения состава по толщине эпитаксиальной структуры КРТ со слоями разного состава. Для этой структуры было рассчитано распределение общей концентрации вакансий по толщине (на рис. 4 представлено пунктирной линией). Расчет проведен с использованием полученных выше результатов для реакции образования вакансий, при отжиге в условиях $a_{\text{Te}} = 1$ и температуре 220°C (типичные условия для перевода КРТ в вакансионный p -тип проводимости). В рассмотренном случае изменение состава не приводит к изменению типа проводимости — по всей толщине структуры сохраняется p -тип проводимости, если концентрация доноров не превышает величины 10^{15} см^{-3} .

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ КРТ НА ОБРАЗОВАНИЕ ВАКАНСИЙ В ПОДРЕШЕТКЕ МЕТАЛЛА

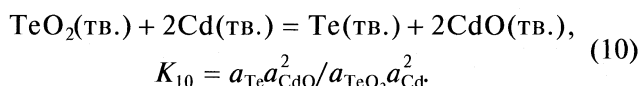
Эксперименты показывают, что КРТ при хранении на воздухе окисляется с образованием неупорядоченного слоя оксидов кадмия и теллура. Нами было проведено исследование дифракции быстрых электронов на отражение от поверхности пленки КРТ ориентации (013), выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии. На дифракционных картинах присутствует диффузный фон, указывающий на значительную толщину слоя оксида, составляющую $>100\text{ \AA}$. После обработки в растворе плавиковой кислоты слой оксида удаляется, диффузный фон пропадает, и появ-

ляются рефлексы, соответствующие монокристаллическому КРТ.

Целесообразно рассмотреть реакции окисления КРТ. Двухвалентный кадмий при окислении образует CdO , а теллур — TeO_2 . Ртуть на воздухе при обычных условиях не окисляется. Между продуктами окисления КРТ можно написать реакцию



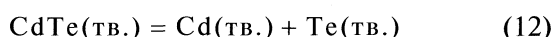
Согласно реакции (9), понижение активности кислорода приводит к сдвигу реакции вправо, т.е. с понижением активности кислорода происходит переход кислорода от теллура к кадмию. Рассчитаем равновесие реакции обмена кислородом между теллуром и кадмием в предельном случае отсутствия кислорода в окружающей среде:



Отсюда находим соотношение активностей теллура и кадмия

$$a_{\text{Te}} / a_{\text{Cd}}^2 = K_{10} a_{\text{TeO}_2} / a_{\text{CdO}}^2 \quad (11)$$

Реакция (10) сопровождается выделением тепла в количестве 22 ккал на каждый моль образующегося оксида кадмия, т.е. она может протекать самопроизвольно и в условиях дефицита кислорода из присутствующих на поверхности соединений с теллуром кислород в отсутствие кинетических ограничений может переходить в соединения с кадмием. Это означает, что кислород из соединений с теллуром может связывать атомы кадмия в поверхностных слоях решетки КРТ и таким образом нарушать стехиометрию поверхности КРТ. В присутствии КРТ активности кадмия и теллура связаны между собой константой диссоциации теллурида кадмия:



$$K_{\text{dissCdTe}} = a_{\text{Cd}} a_{\text{Te}} / a_{\text{CdTe}} \quad (13)$$

Два уравнения (11) и (13), связывающие активности теллура и кадмия, позволяют определить их. Были проведены расчеты для КРТ с $x = 0.2$. При расчете активности оксидов кадмия и теллура принимались равными единице, поскольку на поверхности КРТ, хранившегося на воздухе, всегда присутствует фаза оксидов. Рассчитанная активность теллура в принятых условиях близка к 0.1 и на много порядков больше, чем активность кадмия, откуда следует, что поверхность КРТ обогащается теллуром и обедняется кадмием. Нестехиометричная поверхность КРТ, содержащая избыток теллура, может служить источником вакансий в подрешетке металла. Индикатором нарушения стехиометрии поверхности КРТ мо-

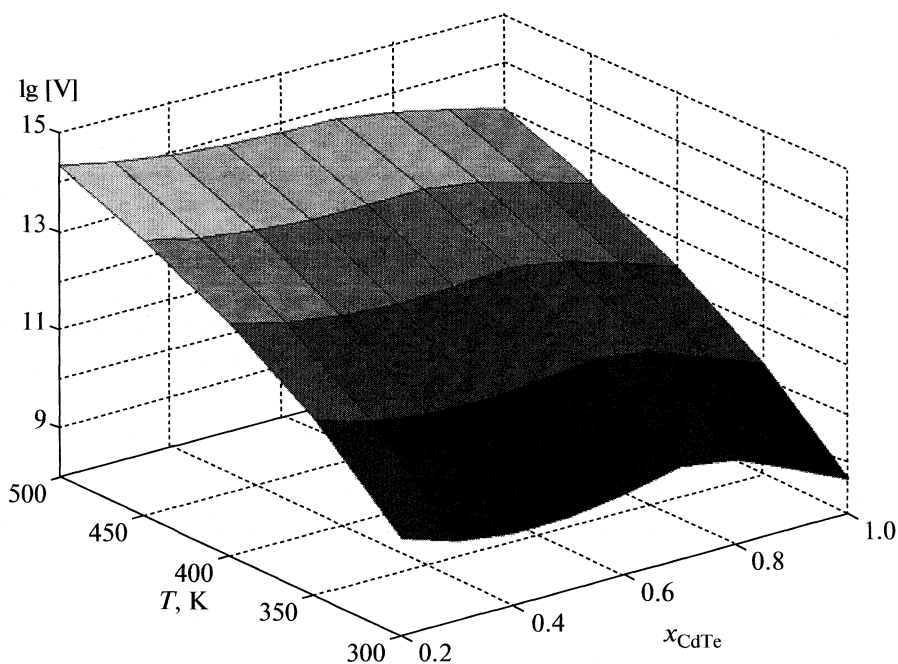


Рис. 5. Равновесная концентрация вакансий в подрешетке металла в твердых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$ в зависимости от температуры и состава при учете слоя оксидов.

жет служить образование вакансий в подрешетке металла в поверхностном слое КРТ и их диффузия в объем с соответствующим изменением электрофизических параметров пленок КРТ. Результаты расчета равновесной концентрации вакансий при наличии слоя оксидов на поверхности в зависимости от температуры и состава приведены на рис. 5.

В узкозонном ($x < 0.3$) КРТ n -типа проводимости введенные вакансии не изменяют тип проводимости. В широкозонном КРТ, где мала собственная концентрация носителей заряда, а также мала растворимость электрически активных примесей, введенные вакансии могут оказать ощутимый эффект.

Для проверки влияния слоя оксидов на введение вакансий использовались образцы пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ с $x = 0.22$, выращенных методом молекулярно лучевой эпитаксии и экспонировавшихся на воздухе в течение 20–30 суток. Толщина пленок КРТ составляла 8–10 мкм. Образцы подвергались прогреву в инертной атмосфере при 115°C в течение 90 ч. Этих условий достаточно, чтобы диффузия вакансий прошла на всю глубину пленок КРТ. После прогрева проводились измерения типа проводимости, концентрации и подвижности носителей заряда методом Холла при 77 К.

Результаты измерения концентрации и подвижности носителей заряда после прогрева в об-

разцах, не подвергавшихся каким-либо обработкам после роста помимо экспозиции на воздухе, представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, в образцах наблюдается некоторое снижение концентрации электронов. Следует отметить, что изменение параметров превышает ошибку измерений ($\pm 15\%$). Снижение концентрации электронов связано с компенсацией, которую вызвали введенные вакансии. Это указывает на изменение стехиометрии в поверхностном слое КРТ при образовании естественного оксида.

Авторы выражают благодарность Л.Д. Покровскому за проведение электронно-графических наблюдений.

Таблица 2. Результаты влияния термообработки на параметры КРТ с естественным оксидом

Образец	$N_0 \times 10^{-14}$	$u_0 \times 10^{-4}$	$N_1 \times 10^{-14}$	$u_1 \times 10^{-4}$
1	6.6	6.37	4.1	6.90
2	7.5	8.84	6.1	9.28
3	6.1	7.68	4.2	8.42

Обозначения: N_0 и N_1 – исходная концентрация электронов и после прогрева при 115°C в течение 90 ч, cm^{-3} ; u_0 и u_1 – соответствующие значения подвижности, $cm^2 V^{-1} s^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Ю.Г., Сабина И.В. // Журн. физ. химии. 1985. Т.59. № 11. С. 2717.
2. Brebrick R.F., Chen K.-T., Liu H.-C., Fang R., Yu T.-C. // High Temp. Sci. 1991. V. 31. P. 181.
3. Chen K.-T., Liu H.-C., Fang R., Yu T.-C., Brebrick R.F. // Solid State Commun. 1992. V. 81 (12). P. 1025.
4. Yu T.-C., Brebrick R.F. // J. Phase Equilibria. 1992. V. 13 (5). P. 476.
5. Yu T.-C., Brebrick R.F. // Properties of Narrow-gap Cd-based Compounds / Ed. by P. Capper. L.: Pub. by INSPEC. The Inst. of Electr., 1994.
6. Васильев В.П., Мамонтов М.Н., Быков М.А. // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31 (3). С. 211.
7. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977.
8. Kröger F.A. Chemistry of imperfect Crystals, Section 16.9.1, North-Holland, Amsterdam, 1964.
9. Rogalski A., Piotrowski J. // Progress in Quantum Electronics. 1988. V. 12. P. 87.
10. Смит Р. Полупроводники. М.: Мир, 1982. 560 с.
11. Berding M.A. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 552.
12. Berding M.A., van Schifgaarde M. and Sher A. // J. Vac. Sci. Technol. 1992. V. 10 (4). P. 1471.
13. Berding M.A., van Schifgaarde M. and Sher A. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 1519.
14. Franc J., Höschl P., Grill R. et al. // J. Electron. Mater. 2001. V. 30. № 6. P. 595.
15. Chern S.S., Vydyanath H.R. and Kröger F.A. // J. Solid State Chemistry, 1975. V. 14. P. 33.
16. Vydyanath H.R. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 2609.
17. Yang J., Yu Z., Tang D. // Cryst. Growth. 1985. V. 72. P. 275.
18. Vydyanath H.R., Donovan J.C. and Nelson D.A. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 2625.
19. Destefanis G.L. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 86. P. 700.
20. Brebrick R.F. and Strauss A.J. // Phys. Chem. Sol. 1964. V. 25. P. 1441.
21. Sha Y.-G., Chen K.T., Fang R. and Brebrick R.F. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 132. № 12. P. 3837.
22. Su C.H., Liao P.-K., Tung T. and Brebrick R.F. // High Temp. Sci. 1981. V. 14. P. 181.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.353.21: 544.142.4

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ГИДРАТАЦИИ
ОДНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ МЕТОДОМ RISM

© 2010 г. В. А. Коломбет*, **, В. П. Сергиевский*

*Max Planck-Institute for Mathematics in Sciences; Leipzig, Germany

**Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики,
Пушино Московской области
E-mail: kolombet@iteb.ru

Поступила в редакцию 24.08.2009 г.

Рассчитана зависимость энергии Гиббса гидратации моноатомных ионов на основе интегральных уравнений молекулярной жидкости. Расчеты проведены в приближении RISM. Исследована связь энергии гидратации ионов с локальными микронеоднородностями электростатического поля в растворе. Показано, что лучшим является вариант RISM с гиперцепным замыканием, частичным учетом ориентационного эффекта и с полуэмпирическими поправками на исключенный объем и на наличие водородной связи с растворяемой молекулой. Обнаружена высокая степень сходства предсказания выбранного варианта модели с результатами эксперимента. На основании проведенного анализа выявлено направление совершенствования метода RISM.

Изучение сольватации ионов имеет большое значение в химии растворов, биофизике, бионанотехнологии и т.д. Современные расчеты с использованием метода молекулярной динамики позволяют получать вполне удовлетворительные результаты для незаряженных молекул. Для заряженных они становятся менее точными из-за далекодействующего характера кулоновского взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, так как возникают сложности в связи с ограниченностью вычислительных ресурсов. Естественно, что это влияет на погрешность расчетов. Поэтому поиск методов, позволяющих удовлетворительно описывать сольватацию ионов в полярных жидкостях, является важной задачей. При изучении сольватации существенное внимание уделяется описанию роли структуры растворителя в его реакции на гидратируемую молекулу [1–3]. Это направление исследований стало бурно развиваться с появлением новых методов описания растворителя, основанных на компьютерном моделировании [4–10], и с развитием теоретических методов статистической механики молекулярных жидкостей [11–15].

Структурные изменения, вызванные наличием гидратированных молекул, влияют на общий диэлектрический отклик растворителя, энергию гидратации, форму электрических полей вокруг частиц растворенного вещества [16–21]. Для их описания удобно использовать метод приближенного решения интегральных уравнений теории жидкости, известный как RISM (Reference Interaction Site Model) [22]. Использование теории интегральных уравнений позволяет аккуратно учитывать как молекулярную структуру гидра-

тированных объектов, так и межмолекулярные взаимодействия, и этот подход на 2–3 порядка снижает объем вычислительных затрат по сравнению с другими методами. Кроме быстроты вычислений, достоинством метода интегральных уравнений является воспроизводимость результатов расчетов, на практике важна также гибкость алгоритма, позволяющая проводить вычисления в широком диапазоне изменения параметров и условий моделирования.

Цель данной работы – исследование термодинамики гидратации одновалентных ионов методом RISM. Разработка метода расчета гидратации одновалентных ионов и небольших полярных молекул актуальна для ряда практических приложений химии растворов, создания новых лекарственных соединений и пр. С точки зрения вычислительной математики и физической химии расчет гидратации ионов является сложной задачей из-за далекодействующей природы электростатического взаимодействия. Исследования гидратации ионов с помощью модели RISM проводятся довольно давно [12, 23]. В большинстве случаев в RISM-расчетах используют гиперцепное замыкание (Hypernetted Chain Closure, HNC), которое учитывает нелинейный отклик растворителя. Однако расчеты гидрофобной и гидрофильной сольватации, полученные в этом приближении, довольно грубы, как правило, они переоценивают пики радиальных функций распределения, ответственных за водородную связь. Это приводит к тому, что расчеты гидратации ионов, выполненные на основе RISM/HNC-модели, не соответствуют экспериментальным данным, а в ряде слу-

чаев их просто невозможно провести из-за плохой сходимости процедуры вычисления.

Недавно была разработана усовершенствованная модель расчета гидратации методом RISM/HNC [24], в которой были введены полуэмпирические поправки, учитывающие исключенный объем и водородные связи. Указанная модель была успешно применена для расчета гидратации полярных и гидрофобных молекул. Представляется интересным протестировать ее также и для заряженных частиц. Здесь эта модель применяется для расчета особенностей термодинамики гидратации моновалентных ионов. Ниже приводятся результаты расчета по методу RISM энергии Гиббса гидратации одноатомных одновалентных ионов и наведенного электростатического потенциала. Хотя выбранная задача является достаточно модельной и не учитывает всей специфики гидратации молекулярных ионов, простота расчета и наличие достоверных экспериментальных данных об энергиях гидратации позволяют рассматривать эту задачу как хороший тест для сопоставления различных моделей.

МОДЕЛЬ

RISM-подход связывает так называемую полную радиальную корреляционную функцию $h_{ij}(r)$ с $g_{ij}(r)$ – радиальной функцией распределения: $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ – и с прямой корреляционной функцией $c_{ij}(r)$. Для молекулы, находящейся в среде, состоящей из большого количества атомов или молекул растворителя, уравнения Орнштейна–Цернике могут быть переписаны в форме [22]:

$$h_{s\alpha}^{uv}(r) = \sum_{s', \gamma} w_{ss'}(r) * c_{s'\gamma}^{uv}(r) * [w_{\gamma\alpha}(r) + \rho h_{\gamma\alpha}^{uv}(r)],$$

$$h_{\alpha\beta}^{vv}(r) = \sum_{\zeta, \gamma} w_{\alpha\zeta}(r) * c_{\zeta\gamma}^{vv}(r) * [w_{\zeta\beta}(r) + \rho h_{\zeta\beta}^{vv}(r)].$$

Здесь символом * обозначена интегральная свертка, ρ – плотность растворителя, а w является внутримолекулярным структурным фактором [22]. Индекс v относится к растворителю, u – к растворенному веществу. В методе RISM молекулы рассматриваются как жесткая система взаимодействующих центров. В качестве центров могут выступать отдельные атомы и атомные группы; взаимодействие между центрами считается сферически симметричным. Представленная система уравнений является незамкнутой и нуждается в одной дополнительной связи, известной как уравнение замыкания. Оно вводится из физико-химических соображений; наиболее известным замыканием является HNC:

$$c_{ij}(r) = \exp[-\beta U_{ij}(r) + \gamma_{ij}(r)] - \gamma_{ij}(r) - 1.$$

Здесь $U_{ij}(r)$ – межмолекулярный атом-атомный потенциал, $\gamma_{ij}(r) = h_{ij}(r) - c_{ij}(r)$ – непрямая корреляционная функция, $\beta = kT$, где k – константа Больцмана, а T – температура по абсолютной шкале.

В RISM энергия Гиббса сольватации является функционалом от радиальных атом-атомных корреляционных функций, а структура растворителя вблизи гидратированной молекулы определяется в терминах статистически усредненных атом-атомных функций распределения. В теории RISM/HNC энергия сольватации выражается через прямую и полную корреляционные функции следующим образом [22]:

$$\beta \Delta \mu_{\text{HNC}} = 2\pi\rho \sum_{i\alpha} \int_0^\infty [-2c_{i\alpha}^{uv}(r) - (c_{i\alpha}^{uv}(r) - h_{i\alpha}^{uv}(r))h_{i\alpha}^{uv}(r)] r^2 dr.$$

Учет гауссова распределения положения молекул растворителя позволяет ввести дополнительную поправку [25]:

$$\beta \Delta \mu_{\text{GF}} = \beta \Delta \mu_{\text{HNC}} - 2\pi\rho \sum_{i\alpha} \int_0^\infty h_{i\alpha}^{uv}(r) h_{i\alpha}^{uv}(r) r^2 dr.$$

За этой усложненной теорией закрепилось название RISM/HNC/G. Расчеты гидрофобной и гидрофильной сольватации, выполненные в этих двух приближениях, не очень точны, так как они тоже сильно переоценивают пики корреляционных функций, ответственных за водородную связь.

Отчасти поэтому в модификации модели RISM, предложенной в работе [26], были частично учтены и ориентационные эффекты в форме распространения парциальных волн (PW). Для этого служащая энергия сольватации выражается формулой

$$\beta \Delta \mu_{\text{PW}} = \beta \Delta \mu_{\text{GF}} + 2\pi\rho \sum_{i\alpha} \int_0^\infty \tilde{h}_{i\alpha}^{uv}(r) h_{i\alpha}^{uv}(r) r^2 dr,$$

где в функции с тильдой

$$\tilde{h}_{i\alpha}^{uv}(r) = \sum_{j\gamma} w_{ij}^{u-1}(r) * h_{j\gamma}^{uv}(r) * w_{\gamma\alpha}^{-1}(r) = \sum_{\gamma\beta} c_{i\gamma}^{uv}(r) * (\delta_{\gamma\alpha} + \rho h_{\gamma\beta}^{vv} * w_{\beta\alpha}^{v-1})$$

w_{ij}^{u-1} и $w_{\gamma\alpha}^{v-1}$ являются элементами матриц, обратных матрицам, составленным из элементов соответственно w_{ij} и $w_{\gamma\alpha}$; это так называемая RISM/HNC/PW-модель.

Следующий существенный шаг совершенствования изначальной теории RISM/HNC привел к возникновению RISM/HNC/PWC-модели; PWC означает PW Corrected [24]. Коррекция заключается в добавлении двух членов, учитывающих соответственно величину парциального молярного объема (V_u) растворенного вещества и число OH-групп в гидратированной молекуле (δ_{OH}):

$$\mu = \mu_{\text{RISM}} + a\beta^{-1}\rho V_u + b\delta_{\text{OH}}.$$

В модели при этом появляются два параметра a и b , значения которых были получены из эксперимента. Усовершенствованная таким способом RISM-модель была использована для расчета термодинамических и структурных свойств гидратированных модельных растворов.

При вычислениях использовали модифицированную SPC/E (MSPC/E) модель воды [27]. Усовершенствование заключается в добавлении отталкивания путем введения потенциала Леннарда-Джонса между атомами водорода и кислорода в молекуле воды, который отсутствовал в исходной SPC/E-модели. SPC/E-модель воды широко известна, поскольку, несмотря на свою относительную простоту, она позволяет воспроизводить такие важные параметры воды при комнатной температуре, как внутренняя энергия и давление, а также дает реалистичные радиальные функции распределения. Для расчета радиальных корреляционных функций воды был использован переформулированный RISM-формализм с диэлектрической поправкой, дающей аккуратный учет экранирования дальнедействующих взаимодействий (см., например, [28]). Верификация этих разнообразных перспективных моделей на различных объектах является актуальной. Ниже в качестве объекта выбран водный раствор, содержащий одиночные сферически симметричные одновалентные ионы.

Корреляционные функции рассчитывались для моделей RISM/HNC, RISM/HNC/G, RISM/HNC/PW и RISM/HNC/PWC. Число узлов сетки выбиралось равным 4096, шаг сетки $\Delta r = 0.025 \text{ \AA}$. Использовались параметры OPLS-поля для потенциалов, описывающих взаимодействие воды и сольватированного иона. Неэлектростатическая часть потенциала представлялась в леннард-джонсовской (ЛД) форме

$$U(\epsilon, \sigma, r) = 4 \epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6].$$

При определении ЛД-параметров атом-атомных взаимодействий применялось комбинированное правило Бертелота. Заряд на атоме кислорода воды принимался равным -0.86 , на атомах водорода $+0.43$; радиусы одновалентных ионов (\AA): $\text{Li}^+ - 1.07$, $\text{Na}^+ - 1.67$, $\text{K}^+ - 2.47$, $\text{Rb}^+ - 2.81$, $\text{Cs}^+ - 3.36$, $\text{F}^- - 1.37$, $\text{Cl}^- - 2.21$, $\text{Br}^- - 2.31$ и $\text{I}^- - 2.70$ связаны с σ формулой $r = 2^{1/6}\sigma/2$. Для вычисления структурного фактора воды применяли метод RISM. Эти расчеты хорошо воспроизводят такие экспериментально определенные свойства воды, как диэлектрическую проницаемость, положения и величины радиальных функций распределения, ответственных за водородные связи [29]. Радиальные функции распределения, связывающие молекулы растворителя и растворенного вещества, а также связывающие молекулы растворителя между собой, вычислялись с помощью быстрого вейвлет-преобразования [30, 31], а численный

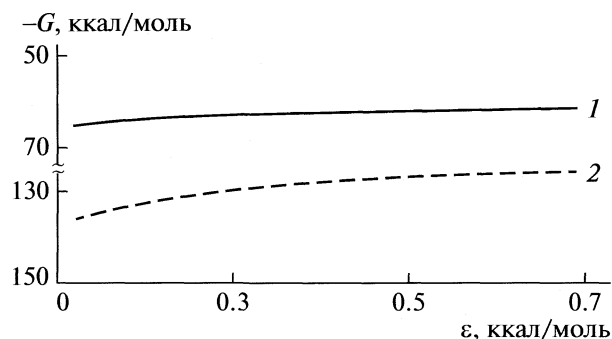


Рис. 1. Энергия Гиббса G гидратации одновалентных катионов (1) и анионов (2) в зависимости от параметра ϵ потенциала взаимодействия.

алгоритм решения интегральных уравнений RISM базировался на разложении корреляционных функций по базису вейвлетов [32, 33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены результаты вычислений по методу RISM/HNC/PWC, показывающие, что энергия Гиббса сольватации одновалентных ионов в широком диапазоне слабо зависит от ϵ — глубины потенциала, аппроксимируемого потенциалом Леннарда-Джонса. Слабая зависимость свободной энергии сольватации одновалентного иона от ϵ , в частности, означает, что ϵ можно зафиксировать и затем исследовать зависимость энергии от радиуса иона, невзирая на различие ϵ для разных ионов. Далее для всех ионов использовалось $\epsilon = 0.25 kT$.

На рис. 2 показаны посчитанные при этом условии методами RISM/HNC, RISM/HNC/G, RISM/HNC/PW и RISM/HNC/PWC зависимости энергии гидратации G (химические потенциалы μ) от радиусов одновалентных анионов и катионов. Видно существенное различие термодинамических особенностей гидратации анионов и катионов; оно обусловлено существенным различием размеров водорода и кислорода, а также геометрией молекулы воды. Как уже неоднократно отмечалось, энергия гидратации анионов существенно ниже, чем катионов аналогичного размера, что связано с особенностью микроструктуры воды вблизи ионов.

Сравнение различных версий метода RISM с экспериментом (рис. 2) показывает, что наилучшим оказался вариант RISM/HNC/PWC. Из рис. 2а на примере вычисления энергии гидратации одновалентных анионов можно заключить, что, во-первых, вариант RISM/HNC/PWC вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные, а, во-вторых, в этом смысле он является наилучшим среди протестированных вариантов метода RISM. На том же рисунке представ-

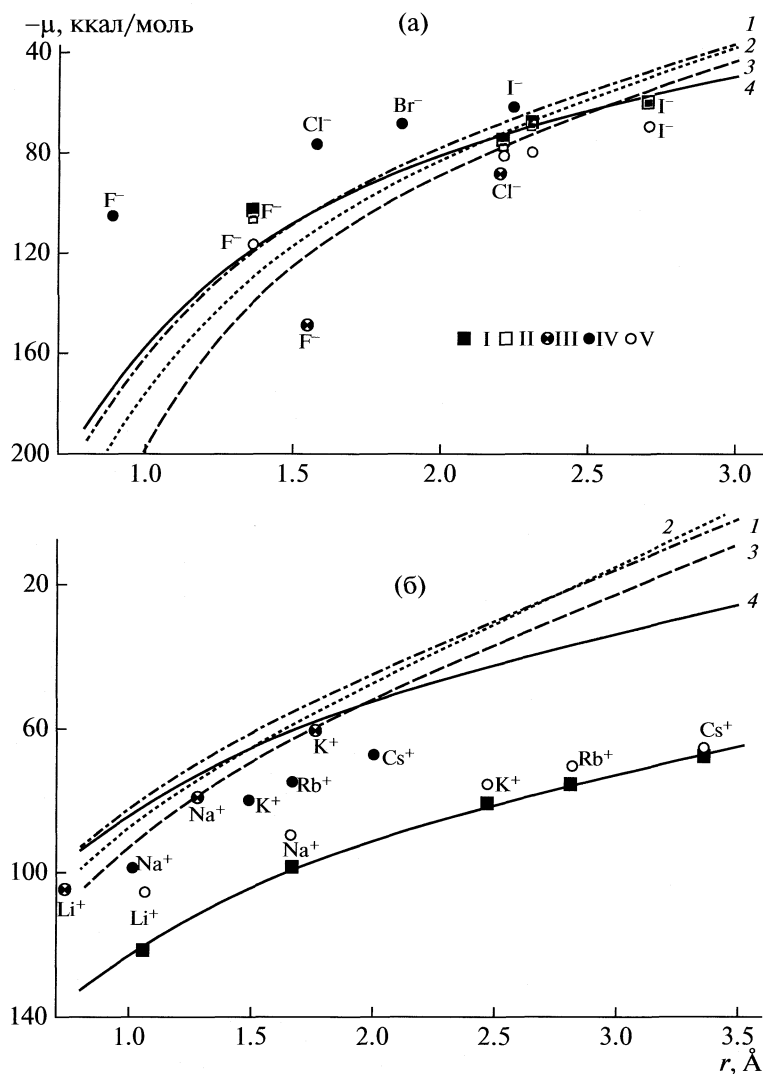


Рис. 2. Зависимости энергии гидратации (химического потенциала) одновалентных ионов от их радиуса, вычисленные по модели RISM в вариантах /HNC/G (1), HNC (2), /HNC/PW (3) и /HNC/PWC (4); а – для анионов, б – для катионов; I и II – экспериментальные данные [34] и [35] соответственно; III, IV и V – результаты альтернативных методов расчета – данные [12], [34] и [36] соответственно.

лены результаты расчетов RISM/HNC методом [12], а также расчеты RISM с использованием отталкивающего мостика [36]. Видно, что HNC-замыкание не обеспечивает необходимую точность расчета, в то время как использование мостика позволяет существенно уменьшить ошибку расчета. Однако и использование отталкивающего мостика приводит в целом к худшим результатам, чем рассматриваемый RISM/HNC/PWC-метод. Точность расчетов по этому методу сравнима с точностью результатов, полученных на основе симуляции с помощью динамики Ланжевена [34], эти результаты также представлены на рис. 2а. Однако в последнем случае ЛД-параметры анионов существенно отличаются от используемых нами величин и не согласованы с выбором потенциалов взаимодействия.

Результаты аналогичных вычислений для одновалентных катионов и сравнения с экспериментом приведены на рис. 2б. Все замечания, приведенные выше для анионов при сравнении RISM/HNC [12] и расчетов с использованием отталкивающего мостика [36] и динамики Ланжевена [34], верны и для катионов. Однако, в данном случае экспериментальные точки лежат существенно ниже значений, вычисленных по всем вариантам метода RISM. Электростатический потенциал, созданный катионами в воде, отличается от рассчитанного методом RISM. Из рис. 2б (кривая 4) следует, что поправка во всех случаях одинакова (39 ккал/моль). Это позволяет предположить, что указанная поправка не зависит от геометрических характеристик ионов и определя-

ется только неточностью вычисления электростатической энергии взаимодействия иона с водой.

Для исследования причин расхождения расчетов и экспериментов мы выполнили расчеты электростатического потенциала, создаваемого одновалентными катионами и анионами. На рис. 3 вычисленные по методу RISM/HNC/PWC радиальные зависимости усредненных электростатических потенциалов положительных и отрицательных одновалентных ионов показаны в сравнении с простейшим потенциалом, рассчитанным по модели Борна. В модели Борна не учитывается локальная микроструктура растворителя при гидратации ионов, а изменение электростатического потенциала с увеличением расстояния от иона оценивается правильно лишь асимптотически. Однако на малых расстояниях нарастают сильные отклонения от предсказания модели Борна. Из рис. 3 можно заключить, что протоны концентрируются вблизи одновалентного аниона на расстоянии, меньшем борновского радиуса, а перемежаемость электрического заряда фактически приводит к возникновению вокруг гидратированного иона своеобразного многослойного сферического конденсатора из протонов и ионов кислорода. В окрестности борновского радиуса электростатические потенциалы резко отличаются от предсказания модели Борна. Вблизи анионов возникает большая разность потенциалов на коротких расстояниях, т.е. большие напряженности электрического поля. У катионов соответствующие напряженности выражены заметно слабее.

Итак, метод RISM в серии вариантов, представленных выше, позволяет вычислять многие структурные особенности гидратации одновалентных ионов. При этом особенности гидратации анионов и катионов оказываются в удовлетворительном согласии с данными экспериментов. Используемые методы позволяют выявить особенности в окрестности первой координатной сферы гидратации. Для описания одновалентных ионов лучшим оказался вариант RISM/HNC/PWC. Точность расчетов этим методом сравнима с лучшими расчетами, полученными методом динамики Ланжевена и даже превосходит точность расчетов RISM-методом с отталкивающим мостиком [36]. Однако предложенный нами метод на порядок проще в численной реализации и содержит существенно меньше подгоночных параметров, чем два упомянутых выше подхода. Исходя из этого, можно предположить, что метод может иметь перспективу для комбинированного QM/MM-расчета электронной структуры молекулярных ионов [17, 19, 20] или для расчета структурных характеристик сольватированных электронов [37–40]. Выявленные особенности термодинамики гидратации ионов могут также проявляться в специфическом поведении водных растворов электролитов вблизи заряженной стенки [41, 42], а также в осо-

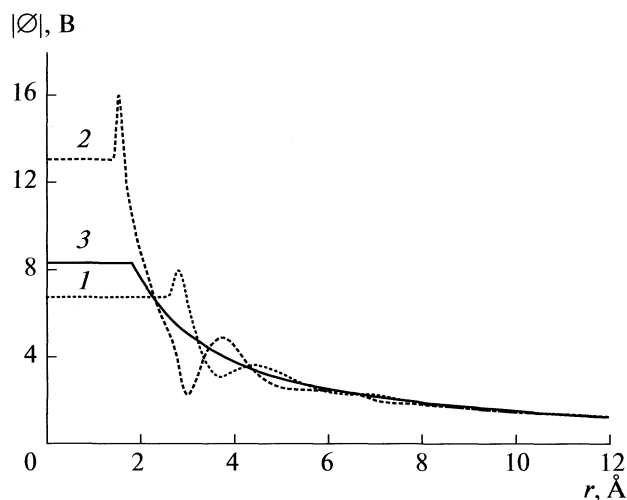


Рис. 3. Сопоставление абсолютных величин усредненных электростатических потенциалов, вычисленных в зависимости от расстояния для положительных (1) и отрицательных (2) одновалентных ионов по теории RISM/HNC/PWC, а также по модели Борна (3).

бенностях агрегации и самосборки олигопептидов [43–47].

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что модель RISM/HNC/PWC была разработана для расчета энергии гидратации полярных и гидрофобных молекул, в частности, эмпирические поправки были параметризованы для углеводов и спиртов. Но, как показали наши расчеты, эта модель дает неожиданно хорошие результаты и для моновалентных анионов. Модель RISM/HNC/PWC вобрала в себя достоинства предыдущих вариантов RISM и дополнительно внесла свой существенный вклад в уточнение метода RISM. Хорошие результаты расчета моновалентных анионов неслучайны: улучшение точности в ходе многократных усовершенствований метода RISM фактически ведет к превращению этого метода приближенного решения интегральных уравнений в эффективную феноменологическую теорию, имеющую большое прикладное значение.

Очевидно, что первоочередное направление совершенствования феноменологической модели RISM может состоять в анализе и учете эффекта, приведшего к рассогласованию расчетных и экспериментальных значений химического потенциала гидратации для катионов. Одним из вариантов такой параметризации может быть включение в соотношение для энергии гидратации дополнительных членов, зависящих от доступной поверхности, аналогично тому, как это было сделано в работе [48] для гидрофобных молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marcus Y.* Ion solvation. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1985. 306 p.
2. The Chemical Physics of Solvation. Part A. / Ed. by R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Kornyshev, J. Ulstrup. Amsterdam: Elsevier, 1985. 391 p.
3. *Чуев Г.Н., Базилевский М.В.* // Успехи химии. 2003. Т. 735. С. 827.
4. Encyclopedia of Computational Chemistry / Ed. by P.R. Schleyer. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1998. 3580 p.
5. *Hummer G., Pratt L.R., Garcia A.E.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 4. P. 1206.
6. *Lynden-Bell R.M., Rasaiah J.C.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 6. P. 1981.
7. *Dzubiella J., Hansen J.P.* // Ibid. 2003. V. 119. № 23. P. 12049.
8. *Chuev G.N., Fedorov M.V., Russo N.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 125103.
9. *Bellesia G., Fedorov M.V., Timoshenko E.G.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 195105.
10. *Fedorov M.V., Goodman J.M., Schumm S.* // Chem. Commun. 2009. V. 8. P. 896.
11. *Pettitt B.M., Rossky P.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
12. *Chong S.H., Hirata F.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 16. P. 3209.
13. *Hirata F., Pettitt B.M., Rossky P.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 1. P. 509.
14. *Kovalenko A., Truong T.N.* // Ibid. 2000. V. 113. № 17. P. 7458.
15. *Fedorov M.V., Chuev G.N., Kuznetsov Yu.A. et al.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. P. 051803.
16. *Raineri F.O., Resat H., Friedman H.L.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 4. P. 3068.
17. *Chuev G.N., Fedorov M.V., Chiodo S. et al.* // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. № 14. P. 2406.
18. *Fedorov M.V., Goodman J.M., Kolombet V.V. et al.* // J. Mol. Liq. 2009. V. 147. P. 117.
19. *Chuev G.N., Chiodo S., Fedorov M.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 418. P. 485.
20. *Chiodo S., Chuev G.N., Fedorov M.V. et al.* // Int. J. Quant. Chem. 2007. V. 107. № 2. P. 265.
21. *Fedorov M.V., Goodman J.M., Schumm S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 5423.
22. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
23. *Yu H.-A., Roux B., Karplus M.* // Ibid. 1990. V. 92. P. 5020.
24. *Chuev G.N., Fedorov M.V., Crain J.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 448. P. 198.
25. *Chandler D., Singh Y., Richardson D.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 1975.
26. *Ten-no S.* // Ibid. 2001. V. 115. P. 3724.
27. *Lue L., Blankschtein D.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 21. P. 8582.
28. *Fedorov M.V., Kornyshev A.A.* // Mol. Phys. 2007. V. 105. № 1. P. 1.
29. *Chuev G.N., Fedorov M.V.* // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 1369.
30. *Chuev G.N., Fedorov M.V.* // Phys. Rev. E. 2003. V. 68. P. 027702.
31. *Fedorov M.V., Flad H.-J., Chuev G.N. et al.* // Computing. 2007. V. 80. № 1. P. 47.
32. *Chuev G.N., Fedorov M.V.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 1191.
33. *Fedorov M.V., Chuev G.N.* // J. Mol. Liq. 2005. V. 120. № 1–3. P. 159.
34. *Florian J., Warshel A.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 10282.
35. *Pliego Jr.J.R., Riveros J.M.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 332. P. 597.
36. *Чуев Г.Н., Ерофеева С.Е., Соколов В.Ф.* // Биофизика. 2007. Т. 52. С. 773.
37. *Chuev G.N., Fedorov M.V.* // Int. J. Quantum Chem. 2004. V. 100. № 4. P. 539.
38. *Чуев Г.Н., Федоров М.В.* // ЖЭТФ. 2003. Т. 97. № 8. С. 1.
39. *Chuev G.N., Fedorov M.V. et al.* // J. Theor. Comput. Chem. 2005. V. 4. № 3. P. 751.
40. *Chuev G.N.* // J. Mol. Liq. 2003. V. 105. P. 163.
41. *Fedorov M.V., Kornyshev A.A.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 11868.
42. *Fedorov M.V., Kornyshev A.A.* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 6835.
43. *Bellesia G., Fedorov M.V., Timoshenko E.G.* // Physica A. 2007. V. 373. P. 455.
44. *Khechinashvili N.N., Fedorov M.V., Kabanov A.V. et al.* // J. Biomol. Struct. and Dynamics. 2006. V. 24. № 3. P. 255.
45. *Bellesia G., Fedorov M.V., Kuznetsov Yu.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 134901.
46. *Chuev G.N., Fedorov M.V.* // J. Mol. Liq. 2005. V. 120. № 1–3. P. 155.
47. *Fedorov M.V., Goodman J.M., Schumm S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 31. P. 10854.
48. *Chuev G.N., Sokolov V.F.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 18496.

МОРФОЛОГИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2010 г. С. В. Валужева, Л. Н. Боровикова, М. Э. Вылегжанина, Т. Е. Суханова

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 26.08.2009 г.

С использованием комплекса методов молекулярной оптики и атомно-силовой микроскопии изучены морфология и термодинамические характеристики наноструктур, образующихся в результате процесса восстановления ионного селена в редокс-системе селенит–аскорбат в водных растворах полиметакриловой кислоты. Определена зависимость морфологии селеносодержащих наноструктур от массового соотношения селен : полимер (ν) в растворе. Установлен факт адсорбции значительного числа макромолекул (до 4300) на наночастицах селена, приводящей к формированию сверхвысокомолекулярных наноструктур, форма которых приближается к сферической. Показано, что плотность наноструктур, рассчитанная на основе полученных экспериментальных данных по размерам и молекулярным массам нанокомпозиата, существенно зависит от концентрации селена в растворе. Охарактеризовано термодинамическое состояние растворов наноструктур.

В настоящее время наблюдается постоянно растущий интерес исследователей к получению наночастиц и наносистем, стабильных к агрегации, и изучению их свойств. Данной проблеме посвящено значительное число оригинальных статей и монографий [1–4]. Следует отметить, что полимер-стабилизированным наночастицам металлов уделено в литературе гораздо больше внимания, чем неметаллов. Практически отсутствуют работы по синтезу и исследованию структуры и свойств селеносодержащих нанокомпозиатов на основе аморфного селена (нано- a - Se^0). Эти наносистемы обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но и исключительно широким профилем биологической активности [5].

Известно, что наночастицы (НЧ) в отсутствие стабилизаторов представляют собой лиофобные коллоиды, характеризующиеся весьма низкой устойчивостью. Поэтому для повышения их устойчивости применяют самые разнообразные вещества, из которых наиболее перспективны высокомолекулярные соединения (ВМС). В результате стабилизации с помощью ВМС, получившей название стерической, НЧ, как правило, окружены предохраняющим барьером, представляющим собой сплошной слой сольватированных полимерных цепей размеров, достаточных для достижения неограниченной устойчивости коллоидной системы. В этом смысле такие стабилизированные наноструктуры можно рассматривать как двухфазные, состоящие из лиофобного ядра и лиофильного наружного слоя.

Ранее нами были изучены селеносодержащие наноструктуры на основе ВМС различной природы [6–11]. Установлено, что при восстановлении ионов селена в растворах полимеров протекают два процесса – образование наночастиц селена с узким унимодальным распределением по размерам и адсорбция на них макромолекул. При этом происходят адсорбция полимерных молекул на поверхности наночастиц и формирование сферических наноструктур с высокой молекулярной массой, значительной плотностью и разнообразной морфологией.

Цель данной работы – изучение морфологии и определение термодинамических характеристик селеносодержащих наноструктур на основе водорастворимого, широко используемого в качестве стабилизатора металлических НЧ [1] полимера – полиметакриловой кислоты (ПМАК) в зависимости от массового соотношения селен : полимер (ν).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили селеносодержащие наноструктуры на основе водорастворимого полианиона – ПМАК с молекулярной массой $M_w = 35 \times 10^4$, полученные восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой. Реакцию проводили при рН 3.2, фиксированной концентрации полимера в водном растворе $c = 0.1\%$ и различных значениях массового соотношения селен : полимер ($\nu = 0.025–0.20$).

Методом упругого (статического) рассеяния света в растворах в воде [12] определяли молеку-

Морфологические и термодинамические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе ПМАК

ν	$M_w^* \times 10^{-6}$	N^*	$A_2^* \times 10^4$, см ³ моль/г ²	R_g^* , нм	$2R_{сф}^*$, нм	R_h^* , нм	ρ^*	Φ^* , г/см ³	$R_{АСМ}$, нм
0.025	40	1143	0.5	70	180	70	1.0	0.02	ассоциаты
0.05	100	2857	0.6	75	194	75	1.0	0.04	ассоциаты
0.10	150	4300	0	90	232	90	1.0	0.04	134
0.15	50	1429	0.9	55	142	65	0.9	0.06	ассоциаты
0.20	90	2571	0.8	60	155	60	1.0	0.08	59

лярную массу (M_w^*) и среднеквадратичные радиусы инерции R_g^* наноструктур, а также по величинам второго вириального коэффициента A_2^* их сродство к растворителю. По соотношению ММ молекул ПМАК и образуемых ими наноструктур вычисляли количество N^* адсорбированных макромолекул на поверхности нано-а-Se⁰. Значения M_w^* , N^* , R_g^* и A_2^* представлены в таблице. Для определения приведенной интенсивности рассеяния растворов R_0 использовали фотогониодиффузомер "Fica". Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла $\lambda = 546.1$ нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния $\theta = 30^\circ - 150^\circ$. Очистку растворов проводили через миллипору (Millex-NV) диаметром 0.45 мкм. Значения инкремента показателя преломления dn/dc получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23. Обработку экспериментальных данных светорассеяния для растворов наноструктур осуществляли методом Зимма путем двойной экстраполяции (к $c = 0$ и $\theta = 0$) зависимости Kc/R_0 от $\sin^2(\theta/2) + kc$ (K – калибровочная константа, k – численная константа).

На основании данных по M_w^* и среднеквадратичным радиусам инерции определяли величину средней плотности наноструктур

$$\Phi^* = 3M_w^*/4\pi N_a R_{сф}^3, \quad (1)$$

где $R_{сф} = 1.29 R_g^*$ [13]. Методом квазиупругого (динамического) светорассеяния [14] определяли средние гидродинамические размеры наноструктур R_h^* . Радиусы эквивалентных гидродинамических сфер R_h^* рассчитывали из значений коэффициентов диффузии (D^*) по уравнению Эйнштейна–Стокса $R_h^* = k_B T / 6\pi\eta_0 D^*$ (η_0 – вязкость растворителя). По соотношению экспериментальных величин R_g^* и R_h^* находили значение конформационно-структурного параметра ρ^* [15–18]. Значения термодинамических и конформационных характеристик приведены в таблице.

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света укомплектована гониометром ALV-SP (Германия) (источник света – гелий-неоновый (He–Ne) лазер Spectra–Physics с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, мощностью ~20 мВт). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photo Cor-FC с числом каналов 288 (изготовитель – ЗАО "Антекс", Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals (фирма "Гелиос", Россия).

Изучение топографии поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов ПМАК–нано-а-Se⁰ проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Nanotop NT-206 ("Микротестмашины", Беларусь). Каплю раствора наносили на покровное стекло и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Измерения проводили в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSG 01. Обработку экспериментальных данных производили с помощью программы Surface View 1.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярная масса нанокмпозитов, определенная методом статического светорассеяния, составила от 40 до 150 миллионов, что соответствует адсорбции на одной наночастице от ~1100 до ~4300 молекул ПМАК в зависимости от ν . Это указывает на то, что во всех системах образовались селенсодержащие наноструктуры на основе ПМАК. На рис. 1 приведены зависимости ММ и среднеквадратичного радиуса инерции наноструктуры от соотношения селен : полимер. Обе зависимости имеют максимум при $\nu = 0.1$. Это может служить подтверждением сделанного ранее предположения о том, что данное значение ν соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастиц аморфного селена [6]. Структурно-конформационный параметр $\rho^* = R_g^*/R_h^* \approx 1$ во всем диапазоне изменения ν , что свидетельствует о форме наноструктур, близкой к сферической [18].

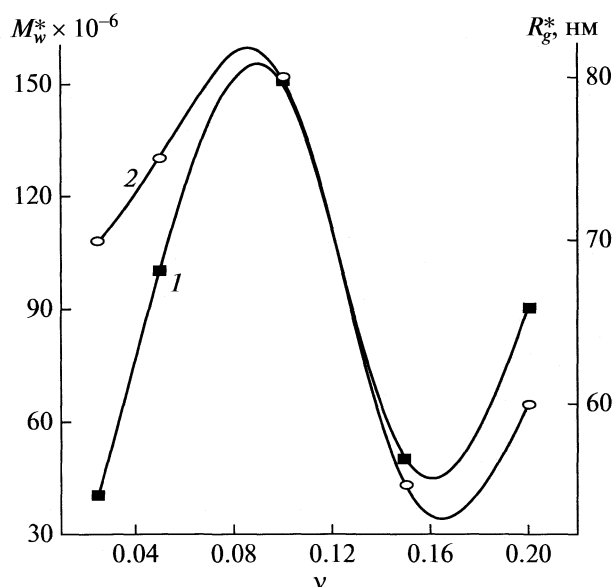


Рис. 1. Зависимости ММ наноструктуры M_w^* (1) и ее размеров R_g^* (кривая 2) от массового соотношения селен : полимер (v) в растворе.

Расчет плотности наноструктур Φ^* по формуле (1) показал, что величина Φ^* возрастает с увеличением v (таблица). Аналогичная ситуация наблюдалась для системы оксиэтилцеллюлоза–нано-а-Se⁰–вода, для которой плотность также существенно возрастала с увеличением содержания селена в растворе [10]. По-видимому, в случае ПМАК, реализуется такой же механизм адсорбции макромолекул на частицах селена: для неионогенных полимерных матриц (при pH 3.2 ПМАК не заряжена) осуществляется стерическая стабилизация, обусловленная энтропийным и осмотическим эффектами [19], возникающими вследствие гидрофобных взаимодействий в водной среде между гидрофобными фрагментами органических макромолекул и энергонасыщенной поверхностью наночастиц селена.

Важно также подчеркнуть, что во всех случаях формируются наноструктуры, плотность которых значительно (на один–три порядка) превосходит соответствующую характеристику для полимерного клубка [20].

Данные статического светорассеяния позволяют также судить о термодинамическом состоянии растворов наноструктур по величине второго вириального коэффициента A_2^* . Оказалось, что его величина изменяется при переходе от одного значения v к другому и достигает минимального значения $A_2^* = 0$ (идеальный раствор) в “особой точке” $v = 0.1$ (рис. 2). Следует отметить, что во всей области изменения v комплекс полианион–на-

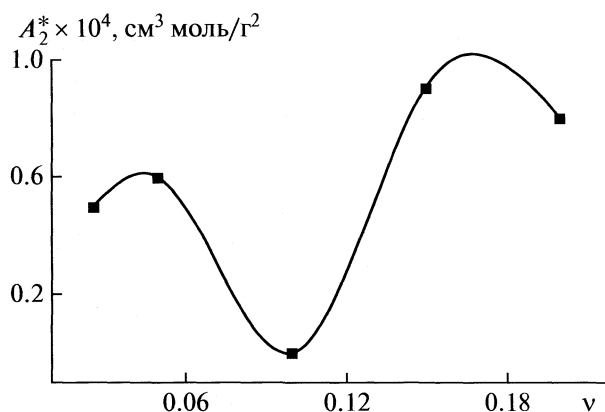


Рис. 2. Зависимость второго вириального коэффициента A_2^* для системы ПМАК–нано-а-Se⁰–вода от массового соотношения селен : полимер (v) в растворе.

ночастица находится вблизи границы его термодинамической устойчивости ($A_2^* \rightarrow 0$).

Результаты определения размеров, формы и плотности образующихся селенсодержащих наноструктур методами молекулярной оптики хорошо согласуются с данными, полученными методом АСМ. На рис. 3 приведены АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из растворов ПМАК–нано-а-Se⁰ с различными значениями v . Видно, что по мере увеличения v от 0.05 до 0.2 происходят значительные изменения размеров, формы, плотности и характера агрегирования наноструктур. При $v = 0.1$ и 0.2 на поверхности пленки ПМАК хорошо видны изолированные наноструктуры, имеющие четкую сферическую форму и более высокую плотность, чем глобулы полимера. Оценка размеров наноструктур для образца со значением $v = 0.1$, соответствующим насыщению адсорбционной емкости НЧ аморфного селена, дает среднюю величину радиуса $R = 132$ нм и 59 нм для $v = 0.2$ (по данным молекулярной оптики, 90 и 60 нм, соответственно, таблица). С другой стороны, при $v = 0.05$ и 0.15 наблюдаются крупные (доли микрон) ассоциаты, состоящие из частиц вытянутой формы, что особенно хорошо видно на рис. 3в. Этому образцу с $v = 0.15$ соответствует понижение структурно-конформационного параметра ρ^* до 0.9, что указывает на изменение формы наноструктуры и соответствует локальному минимуму на кривых рис. 1.

Минимальные размеры и самое узкое распределение по размерам наноструктур обнаружены в системе с $v = 0.2$ (рис. 3г). Фактически при увеличении содержания селена в 2 раза ($v = 0.1$ и 0.2) образуются наноструктуры, радиус которых уменьшается в ~ 1.5 –2 раза, а плотность возрастает от 0.04 до 0.08 (таблица), что свидетельствует о про-

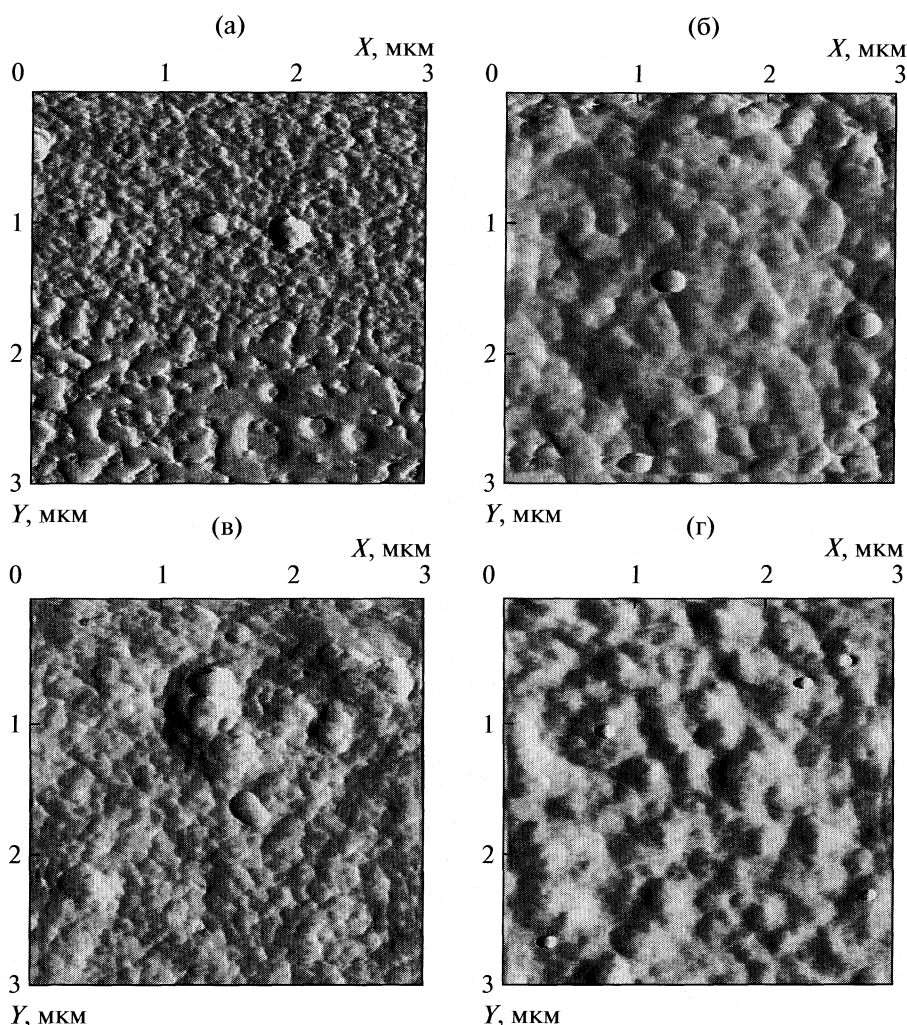


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов ПМАК–нано-а-Se⁰ со значениями $\nu = 0.05$ (а), 0.1 (б), 0.15 (в), 0.2 (г). Площадь сканирования 3×3 мкм²; размер матрицы 256×256 (а, в, г) и 253×250 (б).

цессах компактизации и внутренней перестройке наноструктур.

Таким образом, адсорбированные на нано-Se⁰ макромолекулы ПМАК формируют сверхвысокомолекулярные наноструктуры (с $M_w^* = (40-150) \times 10^6$) сферической формы с радиусом 55–90 нм, включающие в свой состав до 4300 плотно упакованных макромолекул. По величине A_2^* охарактеризовано термодинамическое состояние растворов наноструктур. Показано, что во всей области варьирования ν комплекс полианион – наночастица находится вблизи границы его термодинамической устойчивости. Стабильные изолированные наноструктуры выявлены в образцах с $\nu = 0.1$ и $\nu = 0.2$. Методами молекулярной оптики и АСМ обнаружено, что размеры и средняя плотность наноструктур Φ^* существенно зависят от концентрации селена в растворе, при этом размеры

уменьшаются в ~ 2 раза, а плотность возрастает с увеличением ν .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. Дыкман А.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы (синтез, свойства, биомедицинское применение). М.: Наука, 2008.
3. Broun K.R., Walter D.G., Natan M.J. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 306.
4. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Луничкин Г.В. Коллоидн. журн. 2008. Т. 70. №1. С. 78.
5. Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P. // Biofactors. 2001. V. 15. № 1. P. 27.
6. Копейкин В.В., Валеева С.В., Кунпер А.И. и др. // Высоккомолек. соединения. 2003. Т. 45 А. № 4. С. 615.

7. *Копейкин В.В., Валеева С.В., Куппер А.И. и др.* // Там же. 2003. Т. 45 А. № 6. С. 963.
8. *Валеева С.В., Копейкин В.В., Куппер А.И. и др.* // Там же. 2005. Т. 47 В. № 5. С. 857.
9. *Валеева С.В., Куппер А.И., Копейкин В.В. и др.* // Там же. 2005. Т. 47А. № 3. С. 438.
10. *Валеева С.В., Куппер А.И., Копейкин В.В. и др.* // Там же. 2006. Т. 48 А. № 8. С. 1403.
11. *Валеева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1329.
12. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
13. *Pogodina N.V., Tsvetkov N.V.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
14. *Brown W.* *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Application*. Oxford: Clarendon Press, 1993.
15. *Meewes M., Ricka J., De Silva M. et al.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
16. *Nishio I., Shao Thang Sun, Swislow G., Tanaka T.* // *Nature*. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
17. *Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
18. *Burchard B.W.* *Laser Light Scattering in Biochemistry* / Ed. by Harding S.E., Satelle D.B., Bloomfield V.A. Cambridge : Royal Soc. Chem., 1992.
19. *A.V.R. Mayer* // *Polym. Adv. Technol.* 2001. V. 12. P. 96.
20. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ЭНТАЛЬПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ

© 2010 г. М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева, А. Н. Прусов, А. Г. Захаров

Российская академия наук Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mvr@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 28.08.2009

Определены изменения энтальпии при взаимодействии микрокристаллической целлюлозы различной природы с водой. Рассчитаны интегральные и дифференциальные энтальпии взаимодействия полисахаридов с водой. Определено количество удерживаемой целлюлозой воды. Показано влияние на эти характеристики механической обработки.

Известно [1], что взаимодействие целлюлозных материалов с водой имеет огромное практическое значение. Смачивание этих материалов водой и водными системами представляет неотъемлемую часть технологических процессов. В данной работе изучено влияние природы и механических воздействий на термодинамические характеристики взаимодействия древесной и льняной микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) с водой. МКЦ находит широкое применение в виде биологически активных добавок, в качестве наполнителя и стабилизатора лекарственных препаратов, для концентрирования микробных суспензий, очистки и выделения целлюлоз. В косметической и парфюмерной промышленности она используется как добавка в крема и гели, в пищевой промышленности — для изготовления диетических продуктов со сниженной калорийностью, диспергирования мороженого, кремов, паст, соусов и майонезов. Особая область применения МКЦ — производство катализаторов и сорбентов, водно-латексных эмульсий и красок [2].

Выбор древесной МКЦ обусловлен ее более низкой себестоимостью по сравнению с хлопковой, а использование льна в качестве сырья для получения МКЦ является очень перспективным направлением.

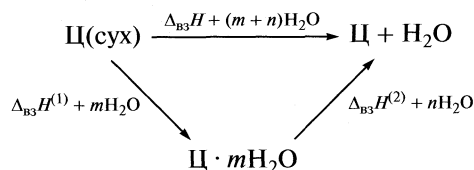
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термохимическим методом при 298К на жидкостном калориметре с изотермической оболочкой определяли изменения энтальпии при смачивании водой древесной и льняной МКЦ. Для получения МКЦ использовали древесную и льняную целлюлозу до и после ее обработки в экструдере. Исходную целлюлозу подвергали гидролизу в течение 2 ч при 92°C в растворе разбавленной (10%) азотной кислоты. Начальное влагосодержание образцов целлюлозы контролировали следую-

щим образом. Образцы помещали во взвешенные стеклянные ампулы и выдерживали длительное время (несколько месяцев) над растворами серной кислоты различной концентрации при 298 К. Перед калориметрическими опытами ампулы взвешивали и запаивали. Точность полученных величин тепловых эффектов смачивания составляет 1–1.5%. Степень полимеризации (СП) определяли вискозиметрическим методом по вязкости раствора целлюлозы в кадоксене. Степень кристалличности (СК) оценивали с помощью калориметрического метода [3]. Дисперсионный состав образцов МКЦ исследовался с помощью лазерного микроанализатора размеров частиц “Анализетте 22” (таблица).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С использованием приведенного ниже термодинамического цикла (в соответствии с законом Гесса) и полученных теплот взаимодействия воды с образцами целлюлозы, имеющими разное начальное влагосодержание, были рассчитаны интегральные теплоты взаимодействия воды с полимером.



Тепловой эффект взаимодействия образцов целлюлозы с m молями H_2O ($\Delta_{\text{вз}}H^{(1)}$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{вз}}H^{(1)} = \Delta_{\text{вз}}H - \Delta_{\text{вз}}H^{(2)},$$

где $\Delta_{\text{вз}}H$ — тепловой эффект смачивания сухой целлюлозы водой; $\Delta_{\text{вз}}H^{(2)}$ — тепловой эффект смачивания целлюлозы, содержащей заданное количество воды (m молей). Калориметрические ис-

следования показали, что тепловые эффекты взаимодействия воды с целлюлозой значительно зависят от начального содержания воды в полимере. С помощью предложенного термодинамического цикла рассчитаны изменения интегральных и дифференциальных энтальпий при взаимодействии воды с выбранными образцами МКЦ. Изменения интегральных энтальпий представлены на рисунке.

По тепловому эффекту взаимодействия полимера с водой можно с достаточной точностью определить количество связанной воды. В свою очередь эта величина характеризует гидрофильность полимеров. Кривые, представленные на рисунке, описываются уравнениями полинома второго порядка, решение которых дает количество связанной микрокристаллической целлюлозой воды. Для изучаемых образцов были получены следующие значения количества связанной воды (моль/кг сухой МКЦ):

МКЦ древесная – 4.50 (8.10%),

МКЦ древесная, экструдер – 9.52 (17.14%),

МКЦ льняная – 6.34 (11.41%),

МКЦ льняная, экструдер – 8.79 (15.83%).

Из приведенных данных видно, что гидрофильность целлюлозы, обработанной в экструдере, возрастает. Это объясняется тем, что целлюлоза в экструдере подвергается комбинированному воздействию сжимающего давления и сдвиговых усилий [4, 5]. В процессе обработки в целлюлозе возникают поля напряжений, происходят накопление и диссипация энергии. Релаксация полей напряжений при этом может протекать по разным вариантам. Во-первых, энергия поля напряжений может преобразовываться в теплоту; выделяющееся тепло будет инициировать процесс термодеструкции целлюлозы. Во-вторых, по достижении полей напряжения некоторого критического значения, достаточного для зарождения магистральной трещины, релаксация может приводить к образованию новой поверхности, т.е. разрушению отдельных волокон целлюлозы и образца в целом. В-третьих, релаксация поля напряжений может происходить через пластическую деформацию. При этом основным механизмом реализации пластической деформации будут рождение, миграция и аннигиляция дефектов структуры.

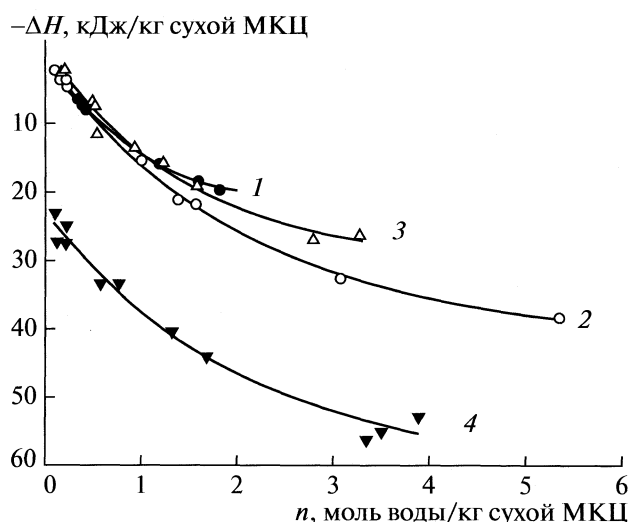
Одним из возможных последствий миграции и аннигиляции дефектов структуры в целлюлозе будет, по-видимому, активное порообразование. Активное порообразование приведет к повышению сорбционной способности целлюлозы и ее активности. Миграция заряженных дефектов структуры может приводить к возникновению электрических полей в объеме образца целлюлозы и на его поверхности. При совместном действии давления и сдвига происходит изменение структурного морфологического уровня полимера (простран-

Дисперсионные характеристики, степени полимеризации и кристалличности образцов МКЦ (I – древесная; II – древесная, экструдер, III – льняная; IV – льняная, экструдер)

Характеристика	I	II	III	IV
$c(0.329-1.000)$	0.4	1.0	0.6	0.9
$c(0.329-2.000)$	1.1	2.8	2.0	3.4
$c(0.329-3.000)$	1.9	4.0	2.9	5.5
$c(0.329-4.000)$	2.5	4.9	3.5	7.3
$c(0.329-5.000)$	3.2	5.6	4.0	8.8
$c(0.329-10.000)$	6.4	10.1	7.3	16.6
$c(0.329-20.000)$	17.7	29.1	26.0	37.4
$c(0.329-50.000)$	65.6	85.7	72.8	85.1
$c(0.329-100.000)$	92.2	99.5	93.7	98.7
$c(0.329-200.000)$	99.2	100	99.4	100
\bar{D} , мкм	47.3	31.0	41.2	29.7
s , см ² /см ³	2952	4634	3676	5408
СП	178	78	201	102
СК, %	79.9	62.9	66.9	60.5

Обозначения: c – содержание частиц со средним размером d , мкм (указан в скобках); \bar{D} – средний арифметический диаметр, s – специфическая площадь поверхности; СП – степень полимеризации, СК – степень кристалличности.

ственная упаковка макрофибрилл, наличие слоев роста, микро- и макропор). Последнее обстоятельство способствует тому, что развиваемое в полимере давление набухания достаточно для преодоления силы сцепления между частицами в



Изменения интегральных энтальпий при взаимодействии с водой образцов МКЦ: 1 – древесная; 2 – древесная, экструдер; 3 – льняная; 4 – льняная, экструдер.

структуре целлюлозы. В результате разрушения структуры, увеличения количества дефектов в кристаллических областях оставшиеся фрагменты целлюлозы становятся более доступными для действия воды и других реагентов. В пользу этого свидетельствуют данные, приведенные в таблице, которые наглядно подтверждают влияние обработки в экструдере на свойства МКЦ.

На основании изменений интегральных энтальпий, происходящих при взаимодействии МКЦ с водой, рассчитаны изменения дифференциальных энтальпий. Для всех изучаемых образцов МКЦ зависимости изменения дифференциальных энтальпий от начального влагосодержания образца (c_w) описываются линейным уравнением: $\Delta H = a + bc_w$ с коэффициентами линейной корреляции, равными единице. Свободные члены a данного уравнения составляют (–16.7) для МКЦ древесной, (–16.0) для МКЦ древесной, экструдер, (–16.8) для МКЦ льняной и (–15.6) для МКЦ льняной, экструдер.

Линейный характер зависимости дифференциальной энтальпии взаимодействия воды с целлюлозой свидетельствует о том, что для МКЦ не характерно явление рекристаллизации. Это, по видимому, связано с тем, что в микрокристаллитах МКЦ отсутствуют или крайне малы внутренние напряжения.

Для всех образцов МКЦ дифференциальные энтальпии взаимодействия целлюлозы с водой, экстраполированные на нулевое содержание воды ($c_w = 0$, $\Delta H = a$, кДж/моль) практически не зависят от природы образца и механического воздействия на него и находятся в пределах $\approx -16 \dots -17$ кДж/моль, что указывает на то, что их величина определяется только природой связи, а именно – водородной связью молекул воды с целлюлозой. В пользу этого свидетельствуют рассчитанные энергии Н-связи молекул воды с целлюлозой, в том числе методом молекулярной механики [6, 7].

Их величина составляет 18.0–21.0 кДж/моль. Естественно, что целлюлоза не растворяется в воде, а только набухает, поскольку молекулы полимера связаны водородными связями с большей энергией, а именно до 25.0 кДж/моль [8].

Таким образом, дифференциальная энтальпия взаимодействия воды с микрокристаллической целлюлозой, экстраполированная на нулевое содержание воды не зависит от природы МКЦ и механического воздействия и находится в интервале 16–17 кДж/моль воды. Большое влияние на доступность гидроксильных групп МКЦ имеет механическая обработка, а именно обработка в экструдере. В результате совместного действия на полимер давления со сдвигом происходит разрушение структуры, увеличение количества дефектов в кристаллических областях. Оставшиеся фрагменты целлюлозы становятся более доступными для действия реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 232 с.
2. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. // Химия древесины. 1979. № 6. С. 3.
3. Жарковский Д.В. Физико-химические исследования целлюлозы и ее эфиров. Минск, 1960. 138 с.
4. Ениколопан Н.С., Фридман М.Л. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 379.
5. Enirolopian N.S. // Makromol. Chem. 1986. Suppl. 8. P. 108.
6. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
7. Ханин В.А., Бандура А.В., Новоселов Н.П. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 3. С. 507.
8. Boček A.M., Petropavlovsky G.A. // Cellulose Chem. A. Tehnol. 1993. V. 27. № 6. P. 587.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРИРОДНОГО ГЕМИМОРФИТА

© 2010 г. М. Р. Бисенгалиева*, Л. В. Мельчакова**, Л. П. Огородова**, М. Ф. Вигасина**

*Институт проблем комплексного освоения недр, Казахстан, Караганда

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

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 11.09.2009 г.

Проведены термическое и термохимическое исследования природного водного гидроксилсодержащего диортосиликата – гемиморфита $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$. Стадийность его термического разложения изучена с привлечением ИК-фурье-спектроскопии. Методом расплавной калориметрии растворения определены энтальпии образования из оксидов $\Delta_f H_{ox}^\circ (298.15\text{ K}) = -69.3 \pm 9.9$ кДж/моль и элементов $\Delta_f H_{el}^\circ (298.15\text{ K}) = -3864.3 \pm 10.2$ кДж/моль.

Гемиморфит, водный гидроксилсодержащий диортосиликат цинка $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$, широко распространен в зоне окисления цинковых и свинцово-цинковых месторождений и является цинковой рудой.

В настоящей работе изучена стадийность термического разложения природного гемиморфита с привлечением ИК-фурье-спектроскопии, а также методом микрокалориметрии Кальве получены первые данные по энтальпии его образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образца. Для исследований использовали образец природного гемиморфита (месторождение Акжал, Центральный Казахстан, фонды музея “Центрказнедра”), представленный бесцветными прозрачными таблитчатыми и призматическими кристаллами (рис. 1). Химический анализ выполнен рентгеноспектральным методом с помощью микроанализатора “Сamebax SX 50” на кафедре минералогии геологического факультета МГУ. Исследованный минерал имел следующий состав (мас. %): 67.1% ZnO, 25.3% SiO₂, 3.8% H₂O⁺, 3.9% H₂O⁻. Содержание воды определяли по данным термического анализа. Полученная химическая формула, рассчитанная на 6 катионов: $Zn_{3.97}Si_{2.02}O_7(OH)_{2.03} \cdot 1.04H_2O$, близка к теоретической, в связи с этим расчет термодинамических свойств изученного минерала основывался на его идеальной формуле $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ (молекулярная масса = 481.76 г/моль).

Рентгенографическая диагностика образца выполнена на монохроматическом Fe_α-излучении (ДРОН-3, ток анодной трубки 15 мА, щели 1.0, 1.0, 0.25, шкала 10³ имп/с; постоянная времени 5 с). Идентификация кристаллической фазы как гемиморфита проведена по межплоскостным расстояниям и соответствующим интенсивностям рентгеновского спектра.

ИК-спектроскопическая диагностика гемиморфита проведена на фурье-спектрометре ФСМ-1201 (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ с точностью определения частот ±1 см⁻¹. Спектры снимали при комнатной температуре на воздухе. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектр ИК-поглощения гемиморфита

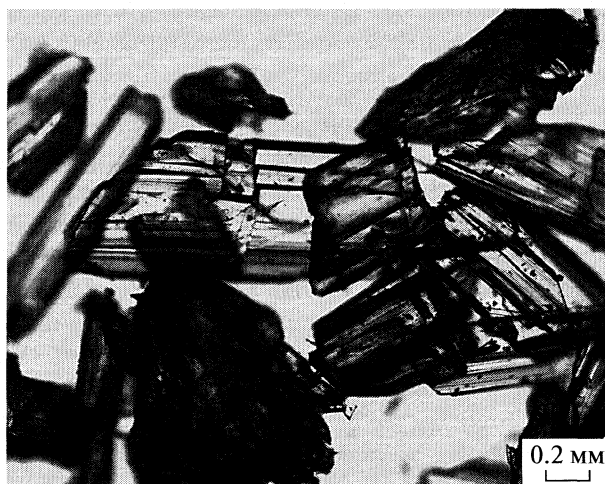


Рис. 1. Кристаллы природного гемиморфита.

(рис. 2а) идентичен спектральным данным, приведенным в [1, 2]. В соответствии с [3] наблюдаемая в спектре интенсивная полоса при 931 см^{-1} может быть приписана валентным колебаниям связей Si–O; полоса средней интенсивности с частотой 676 см^{-1} относится к деформационным колебаниям O–Si–O; полоса при 1085 см^{-1} соответствует, по всей вероятности, антисимметричным валентным колебаниям связей Si–O. Отчетливая полоса при 1634 см^{-1} характерна для деформационных колебаний воды в молекулярной форме; широкая полоса поглощения со сложным контуром в диапазоне $3200\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связей O–H.

Термическое изучение гемиморфита проводили на дериватографе “Q-1500 D” (Венгрия) в интервале температур от $\sim 20^\circ\text{C}$ до 1300°C . Подъем температуры осуществляли со скоростью 15 К/мин , масса образца составляла $100\text{--}120\text{ мг}$. Полученные кривые нагревания представлены на рис. 3.

На кривой ТГ зарегистрированы два этапа потери массы: удаление воды в молекулярной форме в интервале температур $270\text{--}550^\circ\text{C}$ (3.9%) и дегидроксилизация вещества в интервале температур $550\text{--}825^\circ\text{C}$ (3.8%). Первый этап отражается на кривой ДТА небольшим эндотермическим прогибом с максимумом при 450°C . Потеря массы вещества на втором этапе происходит с большей скоростью и характеризуется резким эндотермическим эффектом с максимумом при 680°C . Экзотермический эффект на кривой ДТА с максимумом при 925°C соответствует образованию новой фазы.

Для подтверждения интерпретации результатов термического анализа было проведено ИК-спектроскопическое изучение продуктов прокалывания гемиморфита при температурах $500, 600, 825$ и 1300°C (рис. 2).

ИК-спектр гемиморфита, прокаленного до 500°C (рис. 2б), выявил по сравнению с исходным образцом изменения в области, соответствующей поглощению воды. Полосы поглощения, отвечающие деформационным ($1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) и валентным ($3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) колебаниям воды в молекулярной форме, став менее интенсивными в прогретом образце, позволили проявиться полосам поглощения, соответствующим гидроксильным группам (3526 и 3603 см^{-1}). Полученный спектр близок к данным, приведенным в [4], для дегидратированного в течение 12 часов при 480°C образца. В этой работе в области спектра, соответствующей валентным колебаниям гидрок-

сильных групп, отсутствует полоса поглощения с частотой 3243 см^{-1} . Данная полоса поглощения, указывающая на наличие воды в молекулярной форме, отсутствует в [4] из-за большего, по сравнению с нашей работой, времени прокалывания образца.

При нагреве образца до 600°C отмечается полное удаление остатков молекулярной воды (рис. 2в). В области валентных колебаний гидроксильных групп заметных изменений спектра не отмечено и наблюдается полное согласование с [4]. ИК-спектр гемиморфита, нагретого до 825°C (рис. 2г), показал отсутствие полос, отвечающих валентным колебаниям гидроксильных групп, что указывает на полное обезвоживание образца. Одновременно с этим на данном этапе отмечается появление признаков разрушения структуры вещества. В спектре образца, нагретого до 1300°C (рис. 2д), зарегистрировано образование новой фазы – виллемита – $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ [2].

Термохимическое исследование гемиморфита выполняли на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве “Setagam” (Франция) [5]. Энтальпию образования определяли методом расплавной калориметрии растворения. Растворение проводили методом “сброса”, позволяющим измерять совместно приращение энтальпии образца и энтальпию его растворения ΔH

$$[H^\circ(973\text{ К}) - H^\circ(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ К})] = \Delta H.$$

С этой целью таблетки, спрессованные из растертого природного образца, массой $2.5\text{--}5.0$ ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали в расплав-растворитель состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, находящийся в калориметре при $T = 973\text{ К}$. Калибровку прибора осуществляли тем же методом “сброса” эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные для которого заимствовали из [6]. Среднее значение из результатов восьми определений величины $[H^\circ(973\text{ К}) - H^\circ(298.15\text{ К}) + \Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ К})]$ для изученного гемиморфита составило $899.3 \pm 14.7\text{ Дж/г} = 433.2 \pm 7.1\text{ кДж/моль}$ (погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические свойства гемиморфита $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 298.5 К представлены ниже: $-\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ = 69.3 \pm 9.9\text{ кДж/моль}$, $-\Delta_f H_{\text{el}}^\circ = 3864.3 \pm 10.2\text{ кДж/моль}$, $S^\circ = 368.83 \pm 0.37\text{ Дж/(моль К)}$ [9], $-\Delta_f G_{\text{el}}^\circ = 3529.6 \pm 10.2\text{ кДж/моль}$.

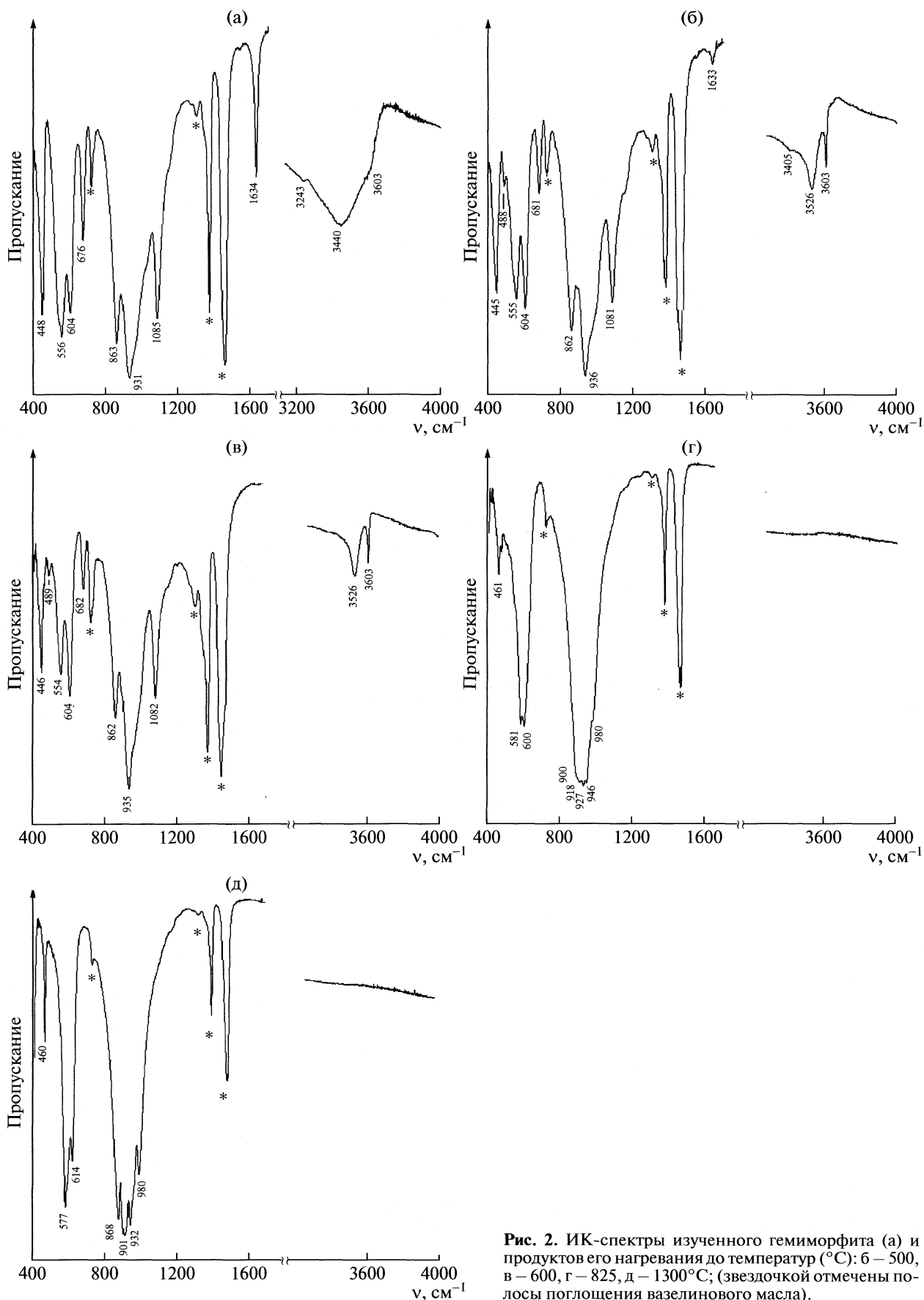


Рис. 2. ИК-спектры изученного гемиморфита (а) и продуктов его нагревания до температур ($^{\circ}\text{C}$): б – 500, в – 600, г – 825, д – 1300 $^{\circ}\text{C}$; (звездочкой отмечены полосы поглощения вазелинового масла).

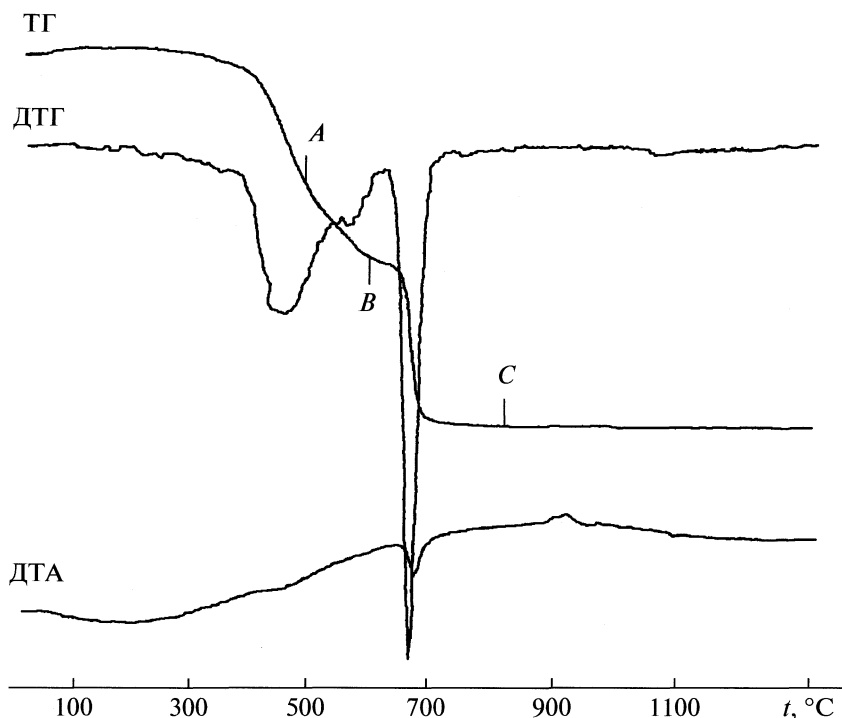
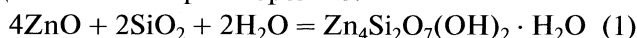


Рис. 3. Термические кривые природного гемиморфита: *A* – 500, *B* – 600, *C* – 825°C.

Величины стандартных энтальпий образования природного гемиморфита из оксидов и элементов рассчитаны по реакции (1) с использованием полученных в работе калориметрических данных по его растворению.



Расчеты проводили по формулам:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{ox}}^\circ(298.15 \text{ K})_{\text{гемиморфита}} = \\ = \sum v_i [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(973 \text{ K})]_{\text{ox}_i} - [H^\circ(973 \text{ K}) - \\ - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(973 \text{ K})]_{\text{гемиморфита}}, \end{aligned} \quad (2)$$

Термохимические данные, используемые в расчетах энтальпии образования гемиморфита (кДж/моль)

Оксид	ΔH	$-\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ K})$ [6]
ZnO(к)	50.8 ± 1.2 [7]	350.5 ± 0.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21	910.7 ± 1.0
H ₂ O(ж)	40.9 ± 2.5	285.8 ± 0.1

Примечание. Значение $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sol}} H^\circ(973 \text{ K})]$ для кварца рассчитано с использованием справочных данных по $[H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K})]$ [6] и экспериментальных данных по $\Delta_{\text{sol}} H^\circ(973 \text{ K})$ из [5]; для воды – оценено в [8].

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ K})_{\text{гемиморфита}} = \\ = \Delta_f H_{\text{ox}}^\circ(298.15 \text{ K})_{\text{гемиморфита}} + \\ + \sum v_i \Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ K})_{\text{ox}_i}, \end{aligned} \quad (3)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении (1). Необходимые для расчета термохимические данные для составляющих минерал оксидов, а также значения энтальпий их образования приведены в таблице.

Для расчета значения энергии Гиббса образования изученного минерала из элементов было взято значение стандартной энтропии гемиморфита, полученное из данных низкотемпературной теплоемкости, измеренной методом адиабатической калориметрии [9] и хорошо согласующееся с результатами определений [10] (368 ± 3 Дж/(К моль)). Используя справочные данные [6] по энтропиям соответствующих элементов, мы получили значение $\Delta_f G_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ K})$ изученного минерала (см. выше).

Новые термодинамические данные для гемиморфита могут быть рекомендованы для термодинамического моделирования процессов природного минералообразования и определения оптимальных условий обогащения и переработки цинксодержащей руды.

Авторы выражают благодарность И.А. Брызгалову за проведение рентгеноспектрального анализа изученного гемиморфита, музею “Центрказнедра” за предоставленный образец.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова. Т. III. Вып. I. М.: Наука, 1972. 882 с.
2. Moenke H.H. Mineralspektren. B. 2. Berlin: Akad. Verlag, 1962.
3. Frost R.L.M., Bouzaid J.M., Reddy B.J. // Polyhedron. 2007. V. 26(12). P. 2405.
4. Libowitzky E., Kohler T., Armbruster T., Rossman G. // Eur. J. Mineral. 1997. V. 9. P. 803.
5. Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
6. Robie R.A., Hemingway B.S. // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 461 p.
7. Rodrigues M.A., Navrotsky A., Francesca L. // Physica. 2000. V. 329. P. 88.
8. Киселева И.А., Огородова Л.П. // Геохимия. 1983. № 12. С. 1745.
9. Bissengaliyeva M.R., Bekturganov N.S., Zelikova I.G., Gogol' D.B. // Abst. XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009). Kazan. 2009. V. I. P. 35.
10. Geiger C.A., Dachs E. // Amer. Mineralog. 2009. V. 94. P. 634.

СИНТЕЗ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ
ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВОВ

© 2010 г. И. К. Разумов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург

E-mail: iraz@k66.ru

Поступила в редакцию 23.09.2009 г.

Показано, что интенсивная пластическая деформация, реализуемая посредством внутризеренного скольжения краевых дислокаций, может способствовать распаду равновесных и формированию выделений метастабильных фаз в объеме зерен. Предсказанный эффект обусловлен локальным изменением термодинамических свойств сплава и ускорением диффузии в области ядра дислокации, в результате чего при скольжении дислокации механическая энергия преобразуется во внутреннюю энергию сплава, и достигнутое неравновесное состояние сплава “замораживается”.

Аномальные фазовые превращения, реализующиеся при интенсивной пластической деформации (ИПД) сплавов, привлекают повышенный интерес исследователей [1–8] в связи с надеждой на получение перспективных материалов этим способом [9]. Эксперименты свидетельствуют, что в условиях ИПД сплав удаляется от состояния термодинамического равновесия, так что часть подводимой к системе механической энергии преобразуется во внутреннюю энергию сплава [10, 11]. Однако механизмы, ответственные за этот процесс остаются дискуссионными [1, 12, 13]. Среди нескольких факторов, оказывающих влияние на фазовую устойчивость сплавов при ИПД (прямое механическое перемешивание атомов в полосах деформации, действие потоков неравновесных вакансий, нарушение кристаллического порядка вблизи границ зерен и др.), выделяется внутризеренное скольжение краевых дислокаций, которое должно иметь место при любом способе деформирования.

Действительно, согласно современным представлениям, перенос пластической деформации между соседними кристаллитами не прекращается даже при аморфизации сплава и формировании неравновесных границ зерен [14]. В результате локального изменения термодинамических свойств в дислокационной трубке формируются атмосферы Коттрелла [15], протяженные примесные следы за движущимися дислокациями [16], происходит локальное растворение выделений при их перерезании дислокациями [17–19]. Поскольку скорость диффузии в ядре дислокации на 2–3 порядка выше объемной [20], можно предполагать, что достигнутое неравновесное состояние сплава замораживается после смещения дислокации до прихода следующей дислокации, которая провоцирует дальнейшее развитие неравновесно-

го превращения. Реализация в этом процессе метастабильных фаз диаграммы состояния предпочтительнее, чем синтез принципиально новых фаз, потому что метастабильные состояния соответствуют локальным минимумам свободной энергии смешения, и следовательно, являются долгоживущими. В настоящей работе исследуются качественные особенности синтеза метастабильных фаз в условиях ИПД на примере сплава с тенденцией упорядочения В2.

МОДЕЛЬ

Уравнения диффузии для сплава с тенденцией упорядочения В2 были предложены ранее в [21] и использовались затем в [22] при исследовании роста колоний, причем результаты согласовались с моделированием методом Монте-Карло. Эволюция концентрации компонента А задается уравнением непрерывности

$$dc_A/dt = -\nabla J_A. \quad (1)$$

Поток компонента определен формулой

$$J_A = -D \left[\left(1 - \Psi c_A^{(1)} c_B^{(1)} \right) \nabla c_A + \left(1 - \Xi c_A^{(1)} c_B^{(1)} \right) \nabla \eta_A \right] + D c_A^{(1)} c_B^{(1)} \left[\frac{R^2}{2} \nabla (\Xi \Delta \eta_A + \Psi \Delta c_A) \right] + \Lambda, \quad (2)$$

$$\Lambda = D c_A^{(1)} c_B^{(1)} \left[-\frac{\nabla \Phi}{2} + \left(c_A - \frac{1}{2} \right) \nabla \Psi + \eta_A \nabla \Xi \right],$$

где D – коэффициент диффузии, $c_\sigma^{(1,2)}$ – подрешеточные концентрации атомов сорта $\sigma = A, B$; Ψ и Ξ – энергии смешения и упорядочения, отнесенные к тепловой энергии kT ; энергию Φ для простоты примем равной нулю. Локальная средняя концентрация и степень упорядочения определены формулами $c_\sigma = (c_\sigma^{(1)} + c_\sigma^{(2)})/2$, $\eta_\sigma = (c_\sigma^{(1)} - c_\sigma^{(2)})/2$. Будем полагать, что вклад в поток Λ отличен от нуля толь-

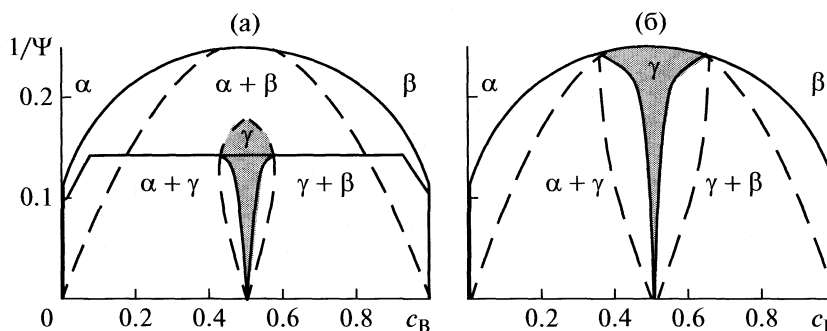


Рис. 1. Диаграммы состояния сплава с метастабильной (а) и равновесной (б) упорядоченной γ -фазой. Кривые равновесия фаз и спинодали обозначены сплошными и штриховыми линиями соответственно; $\Psi/\Xi = 1.2$ (а), 0.8 (б).

ко в области ядра дислокации в связи с локальным изменением термодинамических свойств. Величина η_σ в приближении локально-равновесного упорядочения определяется условием Брэгга–Вильямса

$$c_A^{(2)} c_B^{(1)} = c_A^{(1)} c_B^{(2)} \exp[-2\Xi(\eta_A + R^2 \Delta \eta_A / 2)].$$

В случае $\Xi = 0$, $\Lambda = 0$ формула (2) сводится к выражению Кана–Хилларда [23], которое позволяет описывать спинопальный распад регулярно упорядоченного твердого раствора:

$$J_A = -D(1 - \Psi c_A c_B) \nabla c_A + DR^2 \Psi c_A c_B (\nabla \Delta c_A) / 2.$$

Если в рассматриваемом масштабе времен локально-равновесное упорядочение не достигается, необходимо учитывать эволюцию параметра порядка [21]:

$$\frac{d\eta_A}{dt} = \frac{DQ}{a^2} \left[c_A^{(2)} c_B^{(1)} - \frac{\omega_A^{(1)} \omega_B^{(2)}}{\omega_A^{(2)} \omega_B^{(1)}} c_A^{(1)} c_B^{(2)} \right], \quad (3)$$

где Q – поправочный коэффициент, a – параметр решетки, $\omega_\sigma^{(1,2)}$ – диффузионные подвижности атомов в подрешетках.

На рис. 1 представлены типичные диаграммы состояния рассматриваемой модели. Затемненная область соответствует метастабильной фазе в случае $\Psi > \Xi$ (рис. 1а) и устойчивой упорядоченной фазе при $\Psi < \Xi$ (рис. 1б). В первом случае при охлаждении сплава ниже купола двухфазной области реализуется распад на равновесные фазы α и β , обогащенные атомами сортов А и В соответственно. При этом распад метастабильной γ -фазы требует активации и развивается по механизму роста колоний либо двойных пластин из областей с нарушенной гомогенностью [22]. Во втором случае диаграмма состояния имеет две двухфазные области $\alpha + \gamma$ и $\beta + \gamma$, в каждой из которых реализуется спинопальный распад с выделением упорядоченной γ -фазы.

Слагаемое $\Lambda \neq 0$ в (2) способствует удалению сплава от термодинамического равновесия, так что при интенсивной пластической деформации

для первого случая может быть предпочтительным превращение $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$, а для второго – распад упорядоченной фазы: $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$. Реализация того или иного сценария зависит от градиентов энергий $\nabla \Psi, \nabla \Xi, \nabla \phi$ в ядре дислокации, т.е. от свойств материала. Для грубого качественного анализа полагаем, что прирост энергии Гиббса не зависит от знака деформации и пренебрегаем различием в изменении энергий Ψ, Ξ и коэффициента диффузии в областях сжатия и расширения дислокационного ядра. Определяем эти параметры в ядре дислокации феноменологически, радиально-симметричными функциями:

$$D = D_0(1 + \delta_D \xi), \quad \Psi = \Psi_0(1 + \delta_\Psi \xi),$$

$$\Xi = \Xi_0(1 + \delta_\Xi \xi), \quad \xi = \left[1 + ((\mathbf{r} - \mathbf{r}_0(t)) / (L\delta_L))^4 \right]^{-1}, \quad (4)$$

где $\delta_D, \delta_\Psi, \delta_\Xi$ характеризуют амплитуду, $\xi(\mathbf{r})$ – форму возмущения параметров в ядре дислокации, а положение дислокации определяется радиус-вектором $\mathbf{r}_0(t)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное решение уравнений (1)–(4) проводилось стандартным методом Рунге–Кутты на квадратной области размером $L \times L$. Предполагалось, что границы зерна совпадают с границами рассматриваемого квадрата, а потоки атомов через них отсутствуют. Начальное состояние выбирается однородным либо равновесным двухфазным с малыми флуктуациями состава. Дислокация возникает случайно на одной из границ, движется к противоположной границе с постоянной скоростью V и исчезает на ней. В тот же момент генерируется новая дислокация, так что в образце в любой момент времени присутствует единственная дислокация. На рис. 2–4 различные уровни концентрации компонента А обозначаются градациями серого цвета, а выделения упорядоченной фазы штрихуются. Интегральные степени распада, дисперсности и упорядочения

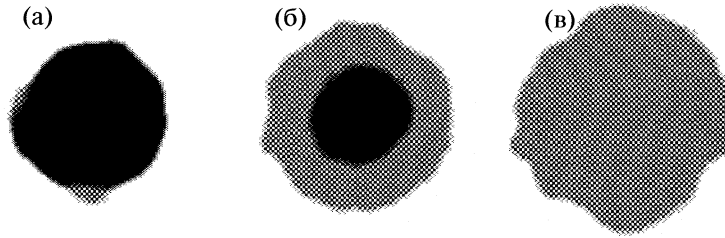


Рис. 2. Растворение равновесных фаз и синтез метастабильной упорядоченной фазы при проходе через зерно 150 (а), 4000 (б), 8000 дислокаций (в); $VL/D_0\delta_D = 100$, $\Psi = 7.2$, $\Xi = 6$, $\delta_\Psi = -0.5$, $\delta_\Xi = 0$, $\delta_D = 10^2$, $\delta_L = 0.05$, $R/L = 0.015$, $a^2/QL^2 \approx 0$.

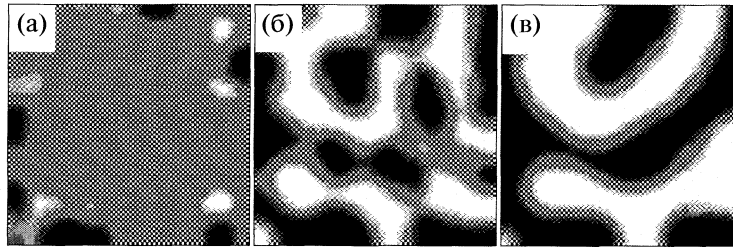


Рис. 3. Распад равновесной упорядоченной фазы при проходе через зерно 200 (а), 1000 (б) и 2000 дислокаций (в); $VL/D_0\delta_D = 50$, $\Psi = 5$, $\Xi = 6$, $\delta_\Psi = 0$, $\delta_\Xi = -1$, $\delta_D = 10^3$, $\delta_L = 0.05$, $R/L = 0.015$; $a^2/QL^2 \approx 0$.

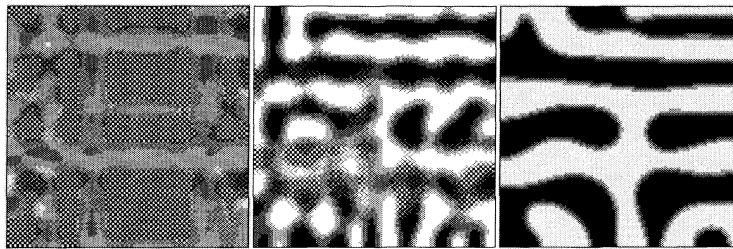


Рис. 4. Распад равновесной упорядоченной фазы при проходе через зерно 25 (а), 100 (б) и 1000 дислокаций (в); $VL/D_0\delta_D = 50$, $\Psi = 5$, $\Xi = 6$, $\delta_\Psi = 0$, $\delta_\Xi = -1$, $\delta_D = 10^3$, $\delta_L = 0.05$, $R/L = 0.015$; $a^2/QL^2 = 10^{-4}$.

сплава определяются величинами $\langle S \rangle$, $\langle F \rangle$, $\langle \eta \rangle$ соответственно:

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= \int [c_A(\mathbf{r}) - \langle c_A \rangle] d\mathbf{r} / 2 \langle c_A \rangle \langle c_B \rangle L^2, \\ \langle F \rangle &= \int |\nabla c_A(\mathbf{r})| d\mathbf{r} / L^2, \\ \langle \eta \rangle &= \int \eta_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} / L^2 \langle c_A \rangle, \quad \langle c_\sigma \rangle = \int \frac{c_\sigma(\mathbf{r})}{L^2} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 2 представлена кинетика растворения выделения равновесной фазы в сплаве с диаграммой состояния, соответствующей рис. 1а при понижении энергии смещения Ψ в ядре дислокации. На начальной стадии матрица обогащается атомами сорта А в результате их увлечения за дислокациями, пересекающими выделение. После инкубационного периода на границе раздела α - и

β -фаз появляется зародыш γ -фазы (рис. 2а), которая быстро обволакивает исходное выделение (рис. 2б), после чего объемная доля γ -фазы возрастает до насыщения (рис. 2в). Следует ожидать, что скорость возврата к равновесию при отжиге после воздействия будет зависеть от достигнутой стадии неравновесного превращения $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$, потому что распад метастабильной γ -фазы возможен только из областей с нарушенной гомогенностью [22].

На рис. 3 представлена кинетика распада равновесной упорядоченной γ -фазы (диаграмма состояния соответствует рис. 1б) при понижении энергии упорядочения Ξ в ядре дислокации. На начальной стадии выделения α - и β -фаз появляются вблизи границ рассматриваемого квадрата

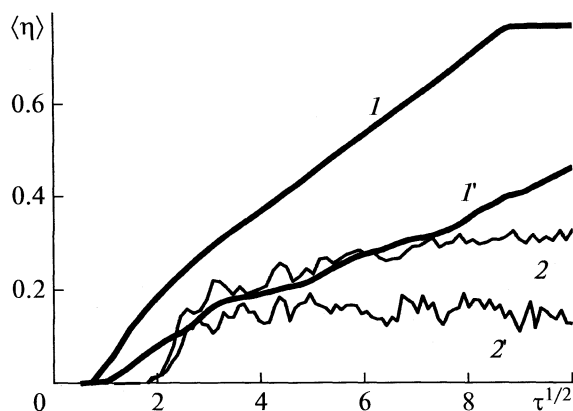


Рис. 5. Эволюция степени упорядочения со временем; $VL/D_0\delta_D = 100$ (1, 1'), 30 (2, 2'); $\delta_D = 100$ (1, 2), 75 (1', 2'); $\Psi = 7.2$, $\Xi = 6$, $\delta\Psi = -0.5$, $\delta\Xi = 0$, $\delta_L = 0.05$, $R/L = 0.015$, $a^2/QL^2 \approx 0$.

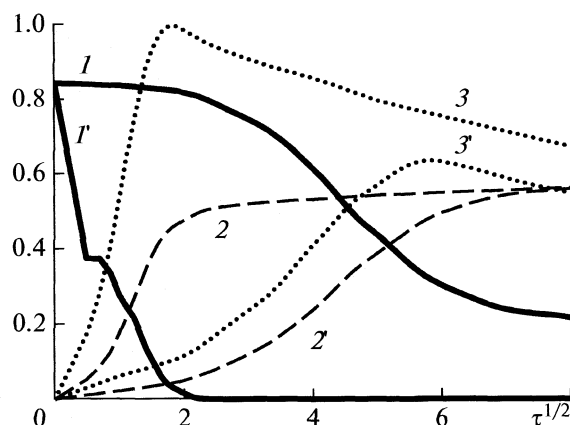


Рис. 6. Эволюция со временем степени упорядочения $\langle \eta \rangle$ (1, 1'), распада $\langle S \rangle$ (2, 2') и дисперсности $\langle F \rangle$ сплава (3, 3') при быстрой (1–3) и медленной (1'–3') релаксации параметра порядка η ; $VL/D_0\delta_D = 50$, $\Psi = 5$, $\Xi = 6$, $\delta\Psi = 0$, $\delta\Xi = -1$, $\delta_D = 10^3$, $\delta_L = 0.05$, $R/L = 0.015$; $a^2/QL^2 \approx 0$ (1–3), 10^{-4} (1'–3'). Кривые $\langle F \rangle(t)$ нормированы на максимум.

(рис. 3а), затем превращение распространяется вглубь зерна (рис. 3б), и при длительном воздействии достигается состояние, в котором выделения неравновесных α - и β -фаз разделены прослойками γ -фазы (рис. 3в). Таким образом, конкуренция внешнего воздействия и стимулов возврата к равновесию приводит к формированию ленточной диссипативной структуры. Если, кроме того, время релаксации параметра порядка η после прохождения дислокации сопоставимо с характерным временем прихода новой дислокации в эту область, распаду сплава предшествует частичное разупорядочение, а после длительного воздействия прослойки γ -фазы отсутствуют (см. рис. 4). Последняя ситуация может реализоваться лишь при низких температурах, когда диффузия в объеме полностью “заморожена”. В обоих случаях достигнутое состояние может быть названо условно метастабильным, поскольку α - и β -фазы соответствуют локальным минимумам энергии Гиббса и присутствуют на равновесной фазовой диаграмме (рис. 1б). Однако возврат к равновесному состоянию при отжиге не требует активации.

На рис. 5, 6 представлены графики эволюции интегральных характеристик превращения (см. формулы (5)); время приводится в безразмерных единицах $\tau = D_0\delta_D N_d / LV$, где N_d – число дислокаций, прошедших через зерно. Из рис. 5 видно, что кинетика роста выделений метастабильной γ -фазы подобна кинетике Аврами [24] и включает такие характерные стадии как инкубационный период, исчерпание мест зарождения (сопровожаемое изменением наклона кривой), линейный рост слоя новой фазы и насыщение. Интересно, что скорость роста практически не зависит от размера остаточного выделения α -фазы вплоть до полного его растворения (кривая 1). Понижение

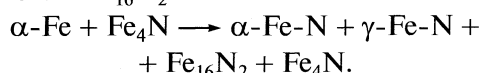
параметров δ_D и V приводит к замедлению превращения и возрастанию флуктуаций (ср. кривые 1, 2 и 1', 2'), а стационарный режим достигается при неполном растворении выделения (кривая 2').

Дополнительные расчеты показывают, что существуют критические значения δ_D , V , ниже которых равновесные фазы остаются устойчивыми. Из рис. 6 видно, что распад равновесной γ -фазы под воздействием дислокаций существенно ускоряется, и достижимо более дисперсное состояние, если время релаксации параметра порядка η велико (ср. кривые 1 и 1'). Разупорядочение в этом случае реализуется в два этапа, что выражается изменением наклона кривой $\langle \eta \rangle(t)$. Быстрая стадия разупорядочения развивается за времена, определяемые скоростью движения дислокаций, а медленная – возможна благодаря распаду сплава и контролируется диффузией на расстояния порядка размера выделения. Эволюция степени распада и дисперсности (см. кривые 2, 2' и 3, 3') качественно подобна кинетике спиновального распада [25] и включает рост флуктуаций, быструю волновую стадию, коалесценцию выделений (вблизи максимума кривой $\langle F \rangle(t)$) и медленный рост крупных выделений за счет испарения мелких. Дополнительные расчеты показывают, что величина δ_D должна быть выше критического значения, в противном случае равновесная фаза сохраняет устойчивость.

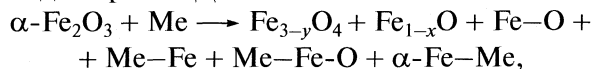
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Показано, что в условиях интенсивной пластической деформации (ИПД) сплав удаляется от состояния термодинамического равновесия вследствие локального изменения термодинамических свойств и ускорения диффузии в области ядер движущихся дислокаций. При этом возможен синтез метастабильных фаз и неравновесных дисперсных структур. Характер превращения зависит от материала и определяется градиентами энергий межатомных взаимодействий в дислокационном ядре. Экспериментальные оценки для цементита Fe_3C [26], нитрида железа Fe_4N [27] и некоторых сплавов замещения, таких как Ni_3Al [18, 19], показывают, что энергия связи примеси с дислокацией может превышать энергию образования фазы. Теоретические оценки проводятся *ab initio*; например, в [28] было показано, что энергия взаимодействия атома As с дислокацией в Si составляет ~ 1 eV, причем атомы As упорядочиваются в дислокационной трубке.

Неравновесные превращения дислокационной природы были, по-видимому, обнаружены экспериментально [1–4]. В работе [1] исследовалось растворение интерметаллидов Ni_3Me (Ti, Al, Si и Zr) в ГЦК-матрице Fe–Ni–Me и было показано, что доля растворенных атомов никеля линейно зависит от степени истинной деформации, пропорциональной дислокационному потоку. В [2] ИПД перлитной стали У13 сдвигом под давлением при комнатной температуре привела к растворению цементита Fe_3C с образованием метастабильных карбидов ϵ и χ по схеме: $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \alpha\text{-Fe-C} \leftrightarrow \epsilon + \chi + \gamma\text{-Fe-C}$. В [3] обнаружено механоиндуцированное растворение равновесного нитрида Fe_4N с образованием метастабильного соединения Fe_{16}N_2 по схеме:



В [4] наблюдалось динамическое растворение оксидов при ИПД:



где символом Me обозначена матрица металлов; в результате постдеформационного отжига метастабильные оксиды $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ и Fe_{1-x}O исчезли.

Существует также много экспериментальных фактов, которые не получили на сегодняшний день объяснения, либо интерпретируются неоднозначно [5–8]. Так, в [5] наблюдался распад равновесных твердых растворов при дроблении порошка сплавов $\text{La}_{50}\text{Ag}_{50}$, $\text{La}_{38}\text{Co}_{62}$, $\text{La}_{34}\text{Ni}_{66}$, $\text{Cr}_{50}\text{Zr}_{50}$ и др. в шаровой мельнице. В [6] обнаружен распад соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на неравновесные фазы: обогащенную и обедненную Nd при ИПД материала в наковальне Бриджмена, причем глубина распада возрастала с ростом степени деформации,

и было показано, что при отжиге исходное состояние восстанавливается. В [7] наблюдался подобный распад равновесного соединения Fe_2B . Было замечено, что сначала интерметаллид упорядочивается и частично аморфизуется, и лишь затем происходит его расслоение. Такое поведение качественно согласуется с рассмотренным выше случаем, когда релаксация параметра порядка η не успевает происходить за время между проходами дислокаций (рис. 4).

Формирование при ИПД твердых растворов в несмешиваемых системах, таких как Cu–Co или Fe–Cu [8], не может быть объяснено действием потоков неравновесных вакансий [12] или зернограницными сегрегациями [13], которые способны лишь изменить морфологию выделений. В этой связи Ю.А. Скаков предположил [10], что при пониженных температурах “запредельные” твердые растворы ведут себя как метастабильные фазы, т.е. их появление термодинамически обусловлено. В качестве примера приводятся данные работы [29], в которой метастабильный характер полученного пересыщенного твердого раствора Cu–Ag был экспериментально подтвержден. Это фактически означает, что диаграммы состояния многих сплавов в области низких температур остаются малоизученными, а ИПД может быть одним из основных способов синтеза метастабильных фаз в сплавах.

Автор признателен А.Е. Ермакову и Ю.Н. Горностыреву за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сагардзе В.В., Шабашов В.А., Лапина Т.М. и др. // Физ. мет. и металловед. 1994. Т. 78. № 6. С. 49.
2. Shabashov V.A., Korshunov L.G., Mukoseev A.G. et al. // Mater. Sci. Eng. 2003. V. 346. P. 196.
3. Шабашов В.А., Борисов С.В., Заматовский А.Е. и др. // Физ. мет. и металловед. 2006. Т. 102. № 5. С. 582.
4. Шабашов В.А., Лутвинов А.В., Мукосеев А.Г. и др. // Там же. 2004. Т. 98. № 6. С. 38.
5. Bakker H., Loeff P.I., Weeber A.W. // Def. Diff. Forum. 1989. V. 66. P. 1169.
6. Гавико В.С., Попов А.Г., Ермоленко А.С. и др. // Физ. мет. и металловед. 2001. V. 92. № 2. P. 58.
7. Rodriguez Torres C.E., Sanches F.N., Mendoza Zeilis L.A. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 18. P. 12142.
8. Sauvage X., Wetscher F., Pareige P. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 2127.
9. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
10. Скаков Ю.А. // МИТОМ. 2005. № 7. С. 45.
11. Nechaev Yu.S. // Diffusion Fundamentals. 2005. V. 2. P. 52.

12. *Ермаков А.Е., Гапонцев В.Д., Кондратьев В.В. и др.* // Физ. мет. и металловед. 1999. Т. 88. № 3. С. 5.
13. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 434. P. 535.
14. *Бобылев С.В., Гуткин М.Ю., Овидько И.А.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 10. С. 1813.
15. *Коттрелл А.Х.* Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М.: Metallurgizdat, 1958. 356 с.
16. *Еременко В.Г., Никитенко В.И., Якимов Е.Б.* // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26. Вып. 2. С. 72.
17. *Любов Б.Я., Шмаков В.А.* // Физ. мет. и металловед. 1970. Т. 29. С. 968.
18. *Gleiter H., Hornbogen E.* // Phys. Stat. Sol. 1965. V. A12. P. 235.
19. *Gleiter H.* // Acta Met. 1968. V. 16. P. 455.
20. *Legros M., Dehm G., Arzt E. et al.* // Sci. 2008. V. 319. № 5870. P. 1646.
21. *Разумов И.К.* // Инж.-физ. журн. 2008. Т. 81. № 4. С. 789.
22. *Разумов И.К.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1865.
23. *Sahn J.W.* // Acta. Metall. 1961. V. 9. P. 795.
24. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978.
25. *Vaks V.G., Beiden S.V., Dobretsov V.Yu.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. С. 65.
26. *Милинская И.И., Томилин И.А.* // Физ. мет. и металловед. 1968. Т. 26. С. 21.
27. *Dijkstra L.J.* // J. Met. 1949. V. 185. P. 252.
28. *Maiti A., Kaplan, Mostoller M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. № 3. P. 336.
29. *Ma E., Sheng H.W., He J.H. et al.* // Mat. Sci. and Engineering. 2000. V. A286. P. 48.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 547.472.3:544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА S-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ© 2010 г. В. Н. Емельяненко*, С. П. Веревкин*, К. Шик*, Е. Н. Степурко**,
Г. Н. Роганов**, М. К. Георгиева***

* Университет города Росток, Германия

** Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

*** Болгарская академия наук, Институт органической химии, София, Болгария

E-mail: roganov@tut.by

Поступила в редакцию 06.10.2009 г.

Калориметрическим методом определены величины энтальпий сгорания и образования S-молочной кислоты при 298.15 К: $\Delta_c H_m^\circ(\text{кр.}) = -1337.9 \pm 0.8$ и $\Delta_f H_m^\circ(\text{кр.}) = -700.1 \pm 0.9$ кДж моль⁻¹. В интервале 334–368 К методом переноса изучена температурная зависимость давлений паров кислоты, найдена энтальпия ее испарения $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(298.15 \text{ К}) = 69.1 \pm 1.0$ кДж моль⁻¹. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определена температура ($T_m = 330.4$ К) и энтальпия плавления $\Delta_m H^\circ(298.15 \text{ К}) = 14.7 \pm 0.2$ кДж моль⁻¹. Получена энтальпия образования кислоты в газовой фазе. С использованием *ab initio* методов выполнен конформационный анализ кислоты, проведены расчеты фундаментальных колебаний, моментов инерции, полных и относительных энергий наиболее устойчивых конформеров. Определены величины термодинамических свойств в состоянии идеального газа в интервале 0–1500 К. Выполнен термодинамический анализ процессов взаимных превращений соединений (образование SS- и RS(*мезо*)-лактидов из S-молочной кислоты и рацемизация этих лактидов), а также реакций образования поли-(RS)-лактида из S-молочной кислоты, SS- и RS(*мезо*)-лактидов.

S(+)-Молочная кислота (2-гидроксипропановая кислота) широко используется при протравном крашении, в пищевой, кожевенной, косметической, фармацевтической и других отраслях промышленности. Особое значение она приобрела для полимерной промышленности как мономер для производства биоразлагаемого полимера – полилактида, нашедшего широкое практическое использование в медицине и при получении пленочных материалов.

В то же время термодинамические свойства молочной кислоты изучены недостаточно и нуждаются в уточнении. Прежде всего, это связано со сложностью получения чистой молочной кислоты, которая в водных растворах при стоянии уже при комнатной температуре частично превращается в различные ангидропроизводные [1]. Так, значение температуры плавления в различных литературных источниках варьируется в пределах от 298–299 К [2, 3] до 325–327 К [4–6]. Энтальпии сгорания и образования образца кислоты, полученного серией фракционных кристаллизаций коммерческого сиропа, были измерены в 1959 г. [7], однако отсутствие данных о чистоте образца и методике расчета погрешности эксперимента снижает степень достоверности полученного результата. В [8] выполнены измерения температурной зависимости теплоемкости в интервале 84–311 К оптически чистых образцов R- и S-молочных

кислот с содержанием основного вещества 99.7% и определена величина энтропии в кристаллическом состоянии при 298.15 К. В той же работе [8] получено оценочное значение энтальпии плавления R-молочной кислоты (16.86 кДж моль⁻¹). Однако, по мнению авторов работы [1], измерение температуры термопарой, не прокалиброванной согласно общепринятой шкале, и образование ангидропроизводных кислоты в процессе плавления не позволяют считать полученные в [8] данные надежными.

В настоящей работе экспериментально получены энтальпии сгорания и образования чистой S-молочной кислоты, энтальпия и температура плавления, измерены температурные изменения давления пара и энтальпия испарения, выполнены квантово-химические расчеты и по молекулярным и спектральным данным определены величины термодинамических свойств соединения в состоянии идеального газа в интервале 0–1500 К. Выполнен термодинамический анализ процессов взаимных превращений SS- и RS-лактидов и S-молочной кислоты при образовании поли-(RS)-лактида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образца. Коммерческий образец S-молочной кислоты (фирма “Alfa Aesar” обезво-

Таблица 1. Результаты calorиметрического эксперимента по сжиганию S-молочной кислоты ($T = 298.15$ К, $p^\circ = 0.1$ МПа)

m , г	m' , г	m'' , г	ΔT_c , К	$-(\epsilon_{\text{calor}}) \times (-\Delta T_c)$, Дж	$-(\epsilon_{\text{cont}}) \times (-\Delta T_c)$, Дж	$\Delta U_{\text{decomp}}(\text{HNO}_3)$, Дж	$\Delta U_{\text{сорг}}$, Дж	$-m' \Delta_c u'$, Дж	$-m'' \Delta_c u''$, Дж	$-\Delta_c u^\circ$ (кр.), Дж г ⁻¹
0.456978	0.000989	0.290086	1.36882	20269.8	25.21	36.13	9.73	16.76	13446.79	14848.8
0.688645	0.001131	0.295015	1.61779	23956.6	30.89	38.82	13.16	19.16	13675.27	14871.3
0.728367	0.001163	0.232339	1.46056	21628.3	27.66	34.94	12.66	19.71	10769.96	14853.4
0.592246	0.001021	0.227391	1.30830	19373.5	24.16	33.15	10.64	17.30	10540.60	14852.0
0.522830	0.001106	0.248765	1.30600	19339.5	24.05	33.75	9.99	18.74	11531.38	14860.9
1.004265	0.000988	0.153259	1.48979	22061.0	28.68	34.64	15.31	16.74	7104.24	14855.4
0.757305	0.000808	0.161265	1.26712	18763.7	23.65	30.16	11.88	13.69	7475.36	14863.6

Обозначения: m , m' и m'' – массы вещества, хлопка и ампулы соответственно; расшифровка остальных символов см. [11]; $-\Delta_c u^\circ = 14857.9 \pm 3.0$ Дж г⁻¹.

Таблица 2. Результаты измерений давления пара и энтальпии испарения (кДж моль⁻¹) S-молочной кислоты методом переноса

T , К	m , мг	$V(\text{N}_2)$, дм ³	p , Па	$p_{\text{экс}} - p_{\text{расч}}$, Па	$\Delta_{\text{вар}} H^\circ$
333.8	18.9	19.3	27.97	-0.46	66.89
338.8	8.50	6.00	39.86	-0.68	66.58
343.4	22.8	10.9	58.47	2.67	66.29
348.4	28.0	9.73	79.73	2.18	65.98
353.4	13.8	3.67	104.0	-3.02	65.67
358.4	20.3	3.93	142.1	-3.90	65.36
363.4	33.5	4.60	200.1	2.72	65.05
368.4	27.0	2.80	264.5	0.36	64.74

Примечание. Среднее значение $\Delta_{\text{вар}} H^\circ(298.15 \text{ К}) = 69.1 \pm 1.0$ кДж моль⁻¹; для средней температуры интервала измерений 351.1 К значение $\Delta_{\text{вар}} H^\circ = 65.9 \pm 1.0$ кДж моль⁻¹; $W(\text{N}_2) = 4.0$ дм³ ч⁻¹.

женный, >98%) дополнительно очищали методом вакуумной возгонки. Чистоту образца определяли методом капиллярной хроматографии, она составляла не менее 99.8%, количество влаги в образце (417 ppm) определяли кондуктометрическим титрованием.

Калориметрия сгорания. Теплоту сгорания кристаллической S-молочной кислоты измеряли в модифицированном калориметре В-08МА с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Методика и особенности проведения calorиметрического эксперимента описаны в [9, 10]. Тепловое значение калориметра (ϵ) устанавливали по теплоте сгорания эталонной бензойной кислоты NIST SMR 39j. По результатам двенадцати опытов $\epsilon = 14808.2 \pm 0.9$ Дж К⁻¹. В качестве вспомогательного вещества использовали полиэтилен с известной энергией сгорания (-46354.5 ± 3.7 Дж г⁻¹). Ре-

зультаты calorиметрического эксперимента приведены в табл. 1.

Определения давлений паров и энтальпии испарения. Давления паров и энтальпия испарения S-молочной кислоты определяли в интервале 334–368 К методом переноса [12], массу вещества – весовым методом. Точность взвешивания составляла 1×10^{-4} г. Скорость газа-носителя (азота) во всех измерениях составляла 4.0 дм³ г⁻¹. Уравнение температурной зависимости давлений паров имеет вид

$$\ln p [\text{Па}] = \frac{297.2}{R} - \frac{87581.1}{R(T)} - \frac{62.0}{R} \ln \left(\frac{T}{298.15} \right).$$

Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). Определение температуры и энтальпии плавления соединения проводили при помощи

Таблица 3. Энтальпийные характеристики S-молочной кислоты при 298.15 К, кДж моль⁻¹

$\Delta_c H_m^\circ$ (кр.)	$\Delta_f H_m^\circ$ (кр.)	$\Delta_m H^\circ$	$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$	$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (г)
-1338.4 ± 0.6	-699.7 ± 0.7	14.7 ± 0.2	69.1 ± 1.0	83.8 ± 1.0	-615.9 ± 1.3
-1344.0 ± 0.9 [7]	-694.1 ± 1.0 [7]	—	—	—	-610.3 ± 1.4*

* Величина получена на основе значений $\Delta_f H_m^\circ$ (кр.) [7] и $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$.

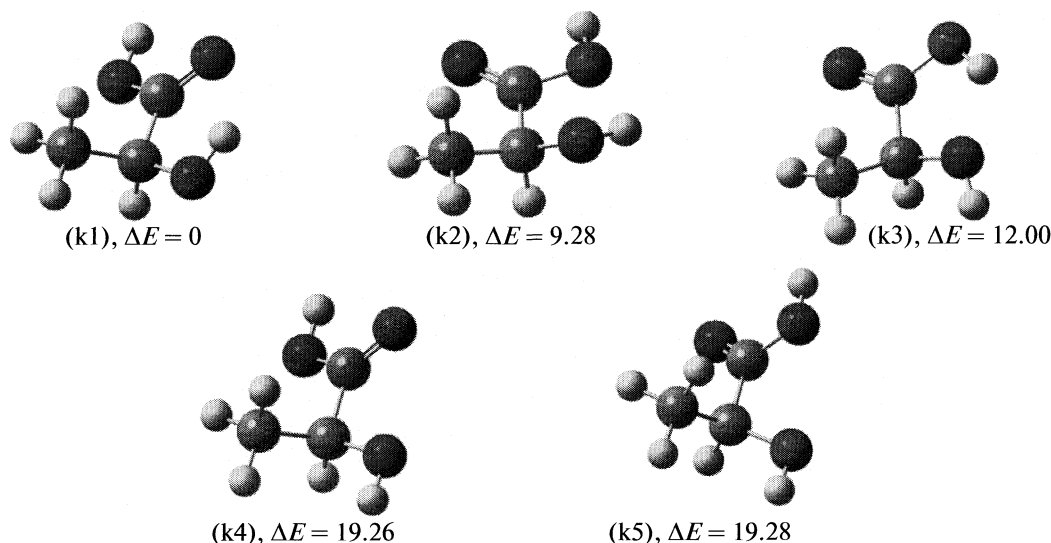
дифференциально-сканирующего калориметра Perkin-Elmer DSC-2C, методика проведения эксперимента описана в [12]. Для калибровки ДСК применяли высокочистый индий ($T_m = 429.8$ К, $\Delta_m H^\circ = 28.5$ Дж г⁻¹). Температура плавления молочной кислоты составила 330.4 К, при которой $\Delta_m H^\circ = 16.05$ кДж моль⁻¹. Погрешности измерений: ±0.5 К для температуры плавления и ±0.2 кДж моль⁻¹ для энтальпии плавления. Экстраполяцию величин энтальпий испарения и плавления на стандартные условия выполняли с учетом разности величин теплоемкостей кислоты в соответствующих агрегатных состояниях. Величины $\Delta_{\text{ж}}^r C_p$ и $\Delta_{\text{тв}}^r C_p$ находились по методике [13] и составили 62.0 и 19.1 Дж моль⁻¹ К⁻¹ соответственно. Совокупность термодинамических свойств S-молочной кислоте (298.15 К) приведена в табл. 3.

РАСЧЕТЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Конформационный анализ молочной кислоты проводился методом HF/6-31G(d) с использованием программы GAUSSIAN 03 ревизии C02 [14].

Был выполнен расчет энергий всех конформеров, образующихся при последовательном повороте фрагментов молекулы вокруг двух связей (связь С–О со спиртовым гидроксилом и связь С–С с кислотной группой) на 360° с шагом 10°. Анализ полученной потенциальной поверхности внутреннего вращения свидетельствует о наличии пяти наиболее устойчивых конформеров. Оптимизация их геометрии, расчет колебательных и энергетических характеристик выполнялись с использованием метода V3LYP/6-311++G(3df, 3pd) [15]. Полученное нами конформационное распределение (рисунок) согласуется с результатами выполненных ранее экспериментальных и теоретических исследований [16–19].

Сопоставления полученных и интерпретированных нами расчетных спектров для конформаций k1–k5 с учетом масштабирующих множителей (в табл. 4 приведен спектр стереоизомерной формы k1) свидетельствуют, что подобно гликолевой кислоте наиболее устойчивые конформеры молочной кислоты (k1–k3) стабилизированы за счет образования внутримолекулярных водородных связей. Так, наличие в k1 водородной связи между водородом спиртового гидроксила и кар-



Строение и относительные энергии (ΔE , кДж моль⁻¹) наиболее устойчивых конформеров S-молочной кислоты.

Таблица 4. Сопоставление экспериментальных и расчетных спектров для наиболее устойчивой конформации (k1) S-молочной кислоты, см^{-1}

Экспериментальные частоты						Расчет	Интерпретация
[19]		[22]		[23]			
ИК(Ar)	ИК(Xe)	ИК	КР	ИК	КР		
3561	3546	—	—	—	3500	3583	$\nu_{\text{OH}_{\text{ac}}}$
3559	3531	—	—	—	—	3572	$\nu_{\text{OH}_{\text{al}}}$
3004	2992	—	2990	2990	2999	2986	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$
2998	2982	—	2945	2943	2948	2978	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}, \nu_{\text{CH}}$
—	—	—	2910	2833	2900	2908	$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}, \nu_{\text{CH}}$
2949	2938	—	2890	2010	2730	3005	ν_{CH}
1769	1762	1725	1725	1732	1830	1804	$\nu_{\text{C=O}}$
1464	1460	1475	1475	—	1550	1503	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$
1459	1455	1455	1455	1456	1456	1496	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}, \delta_{\text{COH}_{\text{al}}}, \delta_{\text{CH}}, \nu_{\text{CC}}$
1376	1365	1420	1420	—	—	1437	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}, \delta_{\text{COH}_{\text{al}}}, \delta_{\text{CH}}, \delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}, \nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{CO}}$
1381	1374	1380	1380	1376	—	1409	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}, \delta_{\text{COH}_{\text{al}}}, \delta_{\text{CH}}, \nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{CO}}$
—	—	1335	1330	—	—	1352	$\delta_{\text{CH}}, \delta_{\text{CH}_3}^{\text{wagg}}, \delta_{\text{COH}_{\text{al}}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCO}}, \nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{CO}}$
1281	1276	1285	—	—	—	1339	$\delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}, \delta_{\text{COH}_{\text{al}}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CH}}, \nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{CO}}$
1253	1249	1240	1245	—	—	1277	$\delta_{\text{COH}_{\text{al}}}, \delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}, \delta_{\text{CH}}, \nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{CO}}$
—	—	—	—	1220	1230	1190	$\gamma_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}, \delta_{\text{COH}_{\text{al}}}, \delta_{\text{CH}_3}^{\text{wagg}}, \nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{CO}}$
1119	1117	1130	1135	—	1190	1145	$\delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}, \nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{CC}}, \gamma_{\text{CCC}}$
1162	1173	1190	1190	1128	1140	1107	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CH}_3}^{\text{wagg}}, \nu_{\text{CC}}, \nu_{\text{CO}}$
1094	1094	1050	1050	1047	1030	1050	$\delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CH}_3}^{\text{wagg}}, \delta_{\text{COH}_{\text{al}}}, \delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}, \nu_{\text{CO}}$
1040	1040	930	930	923	925	934	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{rock}}, \nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}$
803	802	—	830	823	827	810	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}$
734	727	—	750	747	747	744	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{OCO}}, \delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}$
634	619	—	650	642	640	640	$\delta_{\text{COH}_{\text{ac}}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{CCC}}$
560	556	—	540	637	—	581	$\gamma_{\text{COH}_{\text{ac}}}, \gamma_{\text{CCC}}$
492	—	—	425	546	—	499	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCO}}$
—	—	—	—	541	—	410	$\gamma_{\text{COH}_{\text{al}}}, \gamma_{\text{CCC}}$
—	—	—	370	—	—	354	δ_{CCC}
—	—	—	—	—	—	307	δ_{CCC}
—	—	—	275	—	—	247	τ_{sk}
—	—	—	—	—	—	230	τ_{sk}
—	—	—	—	—	—	56	τ_{sk}

Примечание. Выделены частоты, использующиеся в расчете свойств; расчетные частоты приведены с учетом масштабирующих множителей (1.0013 для частот 0–2900 см^{-1} и 0.9554 для интервала 2990–4000 см^{-1})

Таблица 5. Термодинамические свойства S- и (±)-молочных кислот, идеальный газ

T, K	C_p°	S_m°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_m°	$\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$	C_p°	S_m°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_m°
	S-Молочная кислота						(±)-Молочная кислота			
0	0.00	0.00	0.00	0.00	-594.60	-594.60	0.00	0.00	0.00	0.00
100	52.71	253.51	41.52	212.00	-603.98	-572.83	52.73	253.52	41.52	212.00
150	67.19	277.62	47.66	229.96	-607.56	-556.45	67.51	277.66	47.70	229.97
200	81.50	298.91	54.33	244.58	-610.68	-538.93	82.78	299.17	54.55	244.62
273.16	102.42	327.41	64.41	263.00	-614.70	-512.00	105.70	328.35	65.18	263.18
298.15	109.53	336.68	67.89	268.79	-615.90	-502.55	113.41	337.94	68.90	269.04
300	110.05	337.36	68.15	269.21	-615.98	-501.84	113.97	338.64	69.17	269.47
400	136.81	372.77	82.05	290.72	-619.76	-463.16	141.83	375.38	83.97	291.41
500	159.10	405.78	95.31	310.47	-622.02	-423.66	163.51	409.48	97.82	311.66
600	176.72	436.41	107.47	328.94	-623.08	-383.77	179.89	440.80	110.19	330.61
700	190.66	464.74	118.40	346.35	-623.17	-343.70	192.70	469.53	121.10	348.43
800	201.96	490.96	128.16	362.81	-622.50	-303.41	203.15	495.97	130.72	365.24
900	211.35	515.31	136.90	378.41	-621.20	-263.51	211.98	520.42	139.27	381.14
1000	219.30	538.00	144.75	393.25	-619.40	-223.52	219.56	543.15	146.93	396.22
1100	226.11	559.23	151.84	407.39	-617.17	-183.64	226.14	564.39	153.84	410.56
1200	231.99	579.16	158.28	420.88	-614.60	-143.90	231.88	584.32	160.11	424.21
1300	237.09	597.94	164.15	433.78	-611.75	-104.28	236.90	603.09	165.83	437.26
1400	241.54	615.67	169.53	446.15	-608.69	-64.86	241.30	620.81	171.06	449.74
1500	245.42	632.47	174.46	458.01	-605.45	-25.57	245.16	637.59	175.88	461.71

Примечание. Величины $\Delta_f H_m^\circ$ и $\Delta_f G_m^\circ$ в кДж моль⁻¹, остальные функции – в Дж моль⁻¹ К⁻¹.

бонилем кислотной группы подтверждают уменьшения частот валентных колебаний спиртовой гидроксильной группы $\nu_{OH_{al}}$ (на ~ 100 см⁻¹) и карбонильной группы $\nu_{C=O}$ (на ~ 50 см⁻¹) по сравнению с другими конформерами. На взаимодействие между двумя гидроксильными в k2 указывает уменьшение значения частоты $\nu_{OH_{al}}$ на ~ 25 см⁻¹. О наличии в k3 водородной связи между кислотной и спиртовой OH-группами свидетельствует значимое (на ~ 80 см⁻¹) уменьшение частоты валентного колебания кислотного гидроксильного $\nu_{OH_{ac}}$. Кроме того, увеличение значений частот деформационных колебаний спиртовой (на ~ 35 см⁻¹ для k1–k3) и кислотной (на $\sim 35, 40$ и 65 см⁻¹ для k1, k2 и k3 соответственно) СОН-групп также подтверждают участие этих групп в указанных взаимодействиях.

Энергия водородной связи между водородом спиртового гидроксильного и кислородом С=О группы оценена как разность энергий форм k1 и k4 в ~ -19 кДж моль⁻¹.

Определение величин термодинамических функций S-молочной кислоты на основе молекулярных и спектральных данных проводилось по методике [20, 21] для наиболее устойчивого конформера S-молочной кислоты k1. В расчетах колебательной составляющей недостающие в экспериментальных спектрах из [19, 22, 23] волновые числа взяты из расчетного спектра для k1 (масштабирующие множители: 1.0013 в интервале частот 0–2900 см⁻¹ и 0.9554 в интервале 2990–4000 см⁻¹), приведенного в табл. 4. Моменты инерции молекулы кислоты получены в микроволновых измерениях [24]: $I_A I_B I_C = 15548.89 \times 10^{-117}$ г³ см⁶.

Функции смешения пяти стереоизомерных форм найдены по методике [20]. При этом состав-

вы равновесных смесей конформеров для различных температур вычислены с учетом их относительных энергий при допущении равенства энтропий. Экстраполяция значений энтальпий и энергий Гиббса образования на широкий температурный интервал выполнена с использованием термодинамических функций элементов из [25]. На основе термодинамических функций S-молочной кислоты с учетом вкладов смешения пяти пар зеркально-изомерных форм в соответствии с методикой [20] получены величины термодинамических функций рацемической (\pm)-молочной кислоты в состоянии идеального газа. Результаты расчетов представлены в табл. 5

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпия испарения S-молочной кислоты измерена впервые. Получены надежные значения ее температуры и энтальпии плавления. Измеренная величина энтальпии образования S-молочной кислоты $\Delta_f H_m^\circ(\text{кр.}, 298.15 \text{ K}) = -699.7 \pm 0.7 \text{ кДж моль}^{-1}$ на $5.6 \text{ кДж моль}^{-1}$ отличается от полученной в [7] ($-694.1 \pm 1.0 \text{ кДж моль}^{-1}$). На основе наших данных определены величины энтальпий сублимации и образования соединения в газовой фазе (табл. 3).

Дополнительная оценка надежности полученных величин проведена с использованием композитного метода G3MP2 для нахождения величин $\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$ пропионовой и S-молочной кислот с использованием стандартных термодинамических процедур “из реакции атомизации” и “из реакций разделения связей”. Пропионовая кислота выступала в качестве тестового вещества, имеющего сходное строение и достоверные термодинамические данные при 298.15 K: $\Delta_f H_m^\circ(\text{ж}) = -510.8 \pm 1.0$ [26], $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 55.0 \pm 2.0$ [27], откуда $\Delta_f H_m^\circ(\text{г}) = -455.8 \pm 2.2 \text{ кДж моль}^{-1}$. Результаты расчетов приведены в табл. 6. Хорошая сходимость расчетных и экспериментальных значений $\Delta_f H_m^\circ$ для обеих кислот позволяет охарактеризовать величину энтальпии образования, полученную в данной работе, как более надежную.

Полученная по молекулярным и спектральным данным величина абсолютной энтропии S-молочной кислоты при 298.15 K в газовом состоянии ($336.68 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$) на $5.11 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ больше относительно измеренной для кристалла в [8] и пересчитанной на газовую фазу с использованием значений полученных нами энтальпий испарения, плавления и давлений паров ($S_m^\circ(\text{г}, 298.15 \text{ K}) = 331.57 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Однако в связи с большим интервалом экстраполяции теплоемкости к 0 K (от 90 K) и неполной очисткой образца S-молочной кислоты (99.7%) величина энтропии в

Таблица 6. Результаты квантово-химических расчетов $\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$ пропионовой и S-молочной кислот при 298.15 K, кДж моль⁻¹

Реакция	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$
Пропионовая кислота	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 5\text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{C}_3\text{H}_8$	455.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_3\text{H}_8$	455.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 9\text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{C}_3\text{H}_8$	455.2
“из реакции атомизации”	450.7
среднее	454.1
S-Молочная кислота (устойчивый конформер)	
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH} + 6\text{C}_2\text{H}_6 = 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{C}_3\text{H}_8$	618.5
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH} + 12\text{C}_2\text{H}_6 = 3\text{H}_2\text{O} + 9\text{C}_3\text{H}_8$	618.1
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH} + 3\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 3\text{C}_2\text{H}_6$	618.1
“из реакции атомизации”	611.6
среднее	616.6

Примечание. Энтальпии образования участников реакций взяты из [28].

конденсированном состоянии, полученная в [8], вероятно, имеет низкую достоверность и не может служить ориентиром для согласования с ней расчетных данных.

На основе термодинамических данных (энтальпии образования и абсолютной энтропии соединений в различных конденсированных состояниях) для аморфного поли-(RS)-лактида [29], RS-(мезо)- и SS-лактидов [30, 31] и результатов данной работы по S-молочной кислоте (табл. 2, 3, 5) выполнен расчет термодинамических характеристик реакций и констант равновесия процессов образования лактидов из S-молочной кислоты, их рацемизации, а также получения поли-(RS)-лактида из названных соединений в расчете на повторяющееся звено полимерной цепи. В условиях получения полимера возможна рацемизация молочной кислоты при температурах более 130–140°C [32, 33] и оптически активного лактида при $t \geq 180^\circ\text{C}$ [34], а, следовательно, образование из оптически чистых исходных реагентов полимеров с различным содержанием и последовательностью стереоизомерных звеньев.

Реакции получения RS-, SS-лактидов и поли-RS-лактида из S-молочной кислоты характеризуются небольшими положительными значениями энергии Гиббса одного порядка, поэтому при по-

ликонденсации молочной кислоты помимо полимера образуется лактид. Для смещения равновесий реакций в сторону образования указанных продуктов следует повышать температуру в зоне реакции и удалять выделяющуюся воду. Полимеризация RS- и SS-лактидов с раскрытием цикла и образованием полимера термодинамически разрешена в рассматриваемом интервале температур (100–390 К). Константы равновесий реакций вза-

имного перехода оптически деятельного лактида и его мезо-формы близки нулю и незначительно изменяются в рассмотренном температурном интервале (100–450 К), поэтому в их равновесной смеси стереоизомеры присутствуют в сопоставимых количествах. Схема равновесных превращений соединений при 390 К с соответствующими величинами $\Delta_r G_m^\circ$ (кДж моль⁻¹) представлена ниже:



Термодинамические свойства H₂O (г) найдены экстраполяцией соответствующих величин из [38]; физические состояния веществ: кр. — кристаллическое, вэ — высокоэластичное, ж — жидкое.

Результаты анализа обосновывают условия протекания рассмотренных процессов при синтезе полимера [35–37].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilhoit R.C., Chao J., Hall K.R. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 144.
2. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1983.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1977.
4. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 3.
5. Borsook H., Huffman H.M., Liu Y.P. // J. Biol. Chem. 1933. V. 102. P. 449.
6. Lockwood G.B., Yoder D.E., Zienty M., Ann N.Y. // Acad. Sci. 1965. V. 119. P. 854.
7. Saville G., Gundry H.A. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 2039.
8. Huffman H.M., Ellis E.L., Borsook H. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 297.
9. Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Heintz A. // Ibid. 2007. V. 129. P. 3930.
10. Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Буракова Е.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1708.
11. Sunner S., Mansson M. Experimental Chemical Thermodynamics. V. 1: Combustion Calorimetry. N.Y., L.: Pergamon Press, 1979.
12. Verevkin S.P., Schick C. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 946.
13. Chickos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32. P. 5519.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr. T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision C.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
15. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
16. Shouten A., Kanters J., Krieken J. // J. Mol. Struct. 1994. V. 323. P. 165.
17. Eijck B. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 133.
18. Pecul M., Rizzo A., Leszczynski J. // J. Phys. Chem. A. V. 106. 2002. P. 11008.
19. Borba A., Gomez-Zavaglia A., Lapinski L., Fausto R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 2101.
20. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесия изомеров. Мн.: Университетское, 1986.
21. Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N., et al. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA (TRC Date Series), 1994. V. 1.

22. *Cassanas G., Morssli M., Bardet L.* // J. Raman Spectrosc. V. 22. 1991. P. 409.
23. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology // <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> date of access.
24. *Pszczolkowski L., Bialkowska-Jaworska E., Kisiel Z.* // J. Mol. Spectroscop. 2005. V. 234. P. 106.
25. The Thermodynamic Tables Non-hydrocarbons. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA, 1991.
26. *Lebedeva N.D.* // Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.). 1964. V. 38. P. 1435.
27. *Konicek J., Wadso I.* // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 2612.
28. *Pedley J.P., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd ed.; L.: Chapman and Hall, 1986.
29. *Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В., Купарисова В.Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24 А. № 7. С. 1496.
30. *Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Стенурко Е.Н. и др.* // Изв. НАН. Беларуси. В печати.
31. *Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Купарисова Е.Г.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73, № 4. С. 609.
32. *Scheele C.W.* The Discovery of Lactic Acid. Weinheim/Bergstr, 1971.
33. *Dutkiewicz S., Grochowska-Lapienis D., Tomaszewski W.* // Fiber and Textile. 2003. V. 11. P. 66.
34. *Tsukegi T., Motoyama T., Shirai Y. et al.* // Polymer Degr. Stab. 2007. V. 92. P. 552.
35. *Garlotta D.* // J. Polym. Environm. 2001. V. 9. № 2. P. 63.
36. *Jacobsen S., Degee Ph., Fritz H.G., Jerome R.* // Polymer Eng. Sci. 1999. V. 39. P. 1311.
37. *Gupta A.P., Kumar V.* // Europ. Polymer J. 2007. V. 43. P. 4053.
38. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. Рек. Гос. службой стандартных справочных данных. ГСССД Р-76-98. М.: Изд-во МЭИ, 1999.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА В КРЕМНИИ

© 2010 г. Н. А. Арутюнян*, А. И. Зайцев**, Н. Г. Шапошников**, С. Ф. Дунаев*

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

** ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Москва

E-mail: naarutyunyan@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.10.2009 г.

Проведена оценка термодинамических свойств твердых растворов марганца и железа в кремнии с применением модели двух подрешеток. Показана возможность использования найденных величин для термодинамических расчетов.

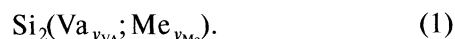
Для разработки эффективных методов рафинирования кремния, анализа форм присутствия примесей и контроля их содержания необходима полная и достоверная информация о термодинамических свойствах всех возможных фаз, образующихся в сплавах на основе кремния. Однако наиболее важные данные о термодинамических функциях твердых растворов на основе кремния в настоящее время отсутствуют практически для всех примесей. Это обусловлено чрезвычайно низкой растворимостью в твердом кремнии большинства примесей, кроме бора и фосфора. Например, для марганца и железа при 1173 К она составляет $\sim 10^{-7}$ ат. % [1, 2]. Поэтому при термодинамическом описании двойных систем переходных элементов с кремнием существованием твердого раствора на основе кремния, как правило, пренебрегают [3, 4]. Предложенные в [5] термодинамические параметры для этих растворов не позволяют с удовлетворительной точностью воспроизвести линии солидуса со стороны Si, а лишь отражают существование низкой растворимости рассматриваемых элементов в кремнии, причем, для Fe, Mn, Ni, Ti упомянутые параметры совпадают.

В случае столь низкой растворимости компонентов, которая характерна для большинства примесей в кремнии, непосредственное термодинамическое исследование твердых растворов крайне затруднено. В то же время методами электронного парамагнитного резонанса [1, 2, 6], нейтронно-активационного анализа [7, 8], радиоиндикации [9–11] и релаксационной спектроскопии глубоких уровней [10, 12] получены данные о растворимости различных элементов в твердом кремнии, в том числе марганца и железа. Это позволяет определить термодинамические функции твердых растворов на основе кремния путем решения обратной задачи химической термодинамики, исходя из условий их равновесия с сосуществующими

фазами. Настоящая работа посвящена решению этой задачи для Mn и Fe.

МОДЕЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТВЕРДОГО
РАСТВОРА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Согласно выводам авторов [1, 2, 10, 11], большинство переходных металлов, в том числе Mn и Fe, образуют с кремнием твердые растворы внедрения. Атомы примесей преимущественно расположены в тетраэдрических междоузлиях ГЦК-решетки кремния структурного типа алмаза (DIA_A4). Поэтому аппроксимацию температурно-концентрационной зависимости энергии Гиббса рассматриваемого твердого раствора осуществляли с помощью модели двух подрешеток [13]. На первой, полностью заполненной подрешетке замещения, расположены атомы Si. Узлы второй подрешетки (подрешетки внедрения) или заняты атомами примеси, или остаются пустыми – “заняты” вакансиями Va. Распределение атомов компонентов на подрешетке внедрения полагали хаотическим. В структуре DIA_A4 на два узла решетки приходится одно тетраэдрическое междоузлие. Поэтому рассматриваемый раствор Me (Me = Mn, Fe) в кремнии может быть представлен как соединение переменного состава с формулой



Оно образовано двумя составляющими: Si_2Va и Si_2Me . Si_2Va (Si : Va) тождественен чистому кремнию, Si_2Me (Si : Me) – гипотетическое соединение, соответствующее полному заполнению тетраэдрических междоузлий атомами примеси, y_{Me} – доля атомов примеси на подрешетке внедрения:

$$y_{\text{Me}} = 2x_{\text{Me}}/(1 - x_{\text{Me}}), \quad (2)$$

где x_{Me} – концентрация примесей, выраженная в мольных долях; доля вакансий $y_{\text{Va}} = 1 - y_{\text{Me}}$.

Согласно принятой модели, выражение для энергии Гиббса рассматриваемого раствора имеет вид:

$$G_{Si_2(Fe; Va)_1} = y_{Me} \circ G_{Si:Me}^{dia} + y_{Va} \circ G_{Si:Va}^{dia} + RT(y_{Me} \ln y_{Me} + y_{Va} \ln y_{Va}) + L_{Si:Me, Va} y_{Me} y_{Va} \quad (3)$$

Здесь $\circ G_{Si:Me}^{dia}$, $\circ G_{Si:Va}^{dia}$ – энергии Гиббса составляющих Si_2Me и Si_2Va , $L_{Si:Me, Va}$ – параметр взаимодействия внедренного атома и вакансии. Так как концентрации рассматриваемых примесей чрезвычайно малы, то для марганца и железа приняли $L_{Si:Me, Va} = 0$. Для описания энергий Гиббса образования составляющей Si_2Me ограничились предположением линейной зависимости от температуры:

$$\circ G_{Si:Me}^{dia} - 2 \circ G_{Si}^{dia} - \circ G_{Me}^{ref} = A + BT, \quad (4)$$

где $\circ G_{Me}^{ref}$ – энергия Гиббса состояния сравнения металла примеси. В его качестве для марганца и железа соответственно приняли β -Mn (CUB_A13) и оцк-Fe (BCC_A2).

МЕТОДИКА ОПТИМИЗАЦИИ

Оценку коэффициентов A и B температурных зависимостей величин $\circ G_{Si:Me}^{dia} - 2 \circ G_{Si}^{dia} - \circ G_{Me}^{ref}$ для Si_2Mn и Si_2Fe осуществляли по данным о растворимости в твердом кремнии $Mn_{11}Si_{19}$ и Fe_3Si_7 при температурах ниже эвтектической. В случае железа рассматриваемый температурный интервал был дополнительно ограничен снизу областью стабильности высокотемпературной фазы Fe_3Si_7 [14].

Процедура оптимизации осуществлялась на основе собственного программного обеспечения и состояла в поиске минимума функционала вида:

$$U = \sum_i^N W_i \left[\frac{F_i}{\sigma_i} \right]^2 / (N - P), \quad (5)$$

где F_i – функция, отражающая степень невыполнения условия равновесия ($F_i = 0$) между твердым раствором на основе кремния и силицидом Me_aSi_b :

$$F_i = G(Me_aSi_b) - (a\bar{G}(Me)^{dia} + b\bar{G}(Si)^{dia}), \quad (6)$$

Здесь $G(Me_aSi_b)$ – энергия Гиббса соответствующего силицида, $\bar{G}(Me)^{dia}$, $\bar{G}(Si)^{dia}$ – химические потенциалы Me и Si в растворе, определяемые из выражения (3); σ_i – значение “эффektivной ошибки”:

$$\sigma_i = \frac{\partial F_i}{\partial x_{Me}} \Delta x_{Me}, \quad (7)$$

где Δx_{Me} – погрешность определения растворимости Me [15]; N – общее количество анализируемых величин; W_i – весовой фактор, отражающий

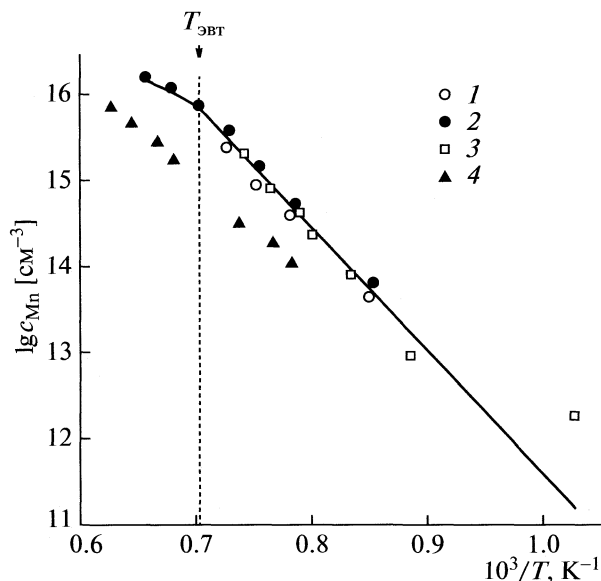


Рис. 1. Растворимость марганца в твердом кремнии. Линия – результат расчета, точки – экспериментальные данные: 1 – [2], 2 – [7], 3 – [10], 4 – [11].

достоверность данного значения растворимости Me, P – число искомых параметров.

Температурные зависимости энергии Гиббса образования силицидов (Дж/моль) были заимствованы из [16, 17]:

$$\circ G(Mn_{11}Si_{19}) - 19 \circ G_{Si}^{dia} - 11 \circ G_{Mn}^{\beta} = -907800 + 166.8T, \quad (8)$$

$$\circ G(Fe_3Si_7) - 7 \circ G_{Si}^{dia} - 3 \circ G_{Fe}^{bcc} = -241490 + 17.2T. \quad (9)$$

Минимизацию осуществляли методом деформируемого многогранника [18]. Поскольку σ_i зависит от текущих значений параметров, то окончательное решение находилось с помощью итерационного метода [19]. Текущие значения σ_k рассчитывались из значений параметров A_{k-1} и B_{k-1} , полученных на предшествующей итерации. Процедура заканчивалась, когда различие значений параметров, полученных после k -й и $(k-1)$ -й итераций, не превышало принятой точности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПТИМИЗАЦИИ

Предварительный анализ имеющихся данных по растворимости марганца и железа в твердом кремнии показал, что результаты большинства работ согласуются друг с другом (рис. 1, 2). Исключение составляют измерения для Mn [11] и для Fe [9]. Приведенные в них значения оказываются значительно ниже всех остальных. По этой причине им присваивали меньшую величину весового фактора.

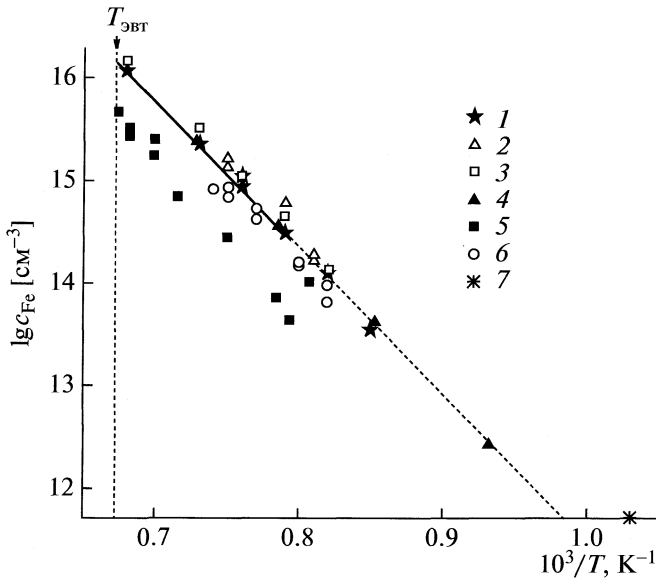


Рис. 2. Растворимость железа в твердом кремнии. Линия – результат расчета, точки – экспериментальные данные: 1 – [1], 2 – [6], 3 – [7], 4 – [8], 5 – [9], 6 – [12], 7 – [10].

В результате оптимизации было найдено, что

$${}^{\circ}G_{\text{Si:Mn}}^{\text{dia}} - 2{}^{\circ}G_{\text{Si}}^{\text{dia}} - {}^{\circ}G_{\text{Mn}}^{\beta} = 191254 - 52.1T, \quad (10)$$

$${}^{\circ}G_{\text{Si:Fe}}^{\text{dia}} - 2{}^{\circ}G_{\text{Si}}^{\text{dia}} - {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\text{bcc}} = 193672 - 58.9T. \quad (11)$$

Соответствующие этим параметрам значения растворимости марганца и железа в твердом кремнии вместе с экспериментальными данными представлены на рис. 1 и 2. На рис. 2 пунктирной линией показан результат экстраполяции полу-

ченной линии растворимости железа в область температур ниже области стабильности Fe_3Si_7 .

Существенно, что параметры (10) позволили с достаточной степенью точности воспроизвести экспериментальные данные по растворимости марганца выше температуры эвтектики [7] (см. рис. 1), т.е. равновесие раствор DIA_A4 – жидкость. В расчете для термодинамического описания расплава использовали модель идеальных ассоциированных растворов с параметрами [16]. Это обстоятельство дает основание для использования параметров (11) для прогнозирования растворимости железа в кремнии выше $T_{\text{эвт}}$. В этом случае для описания жидкой фазы использовали аналогичную модель с параметрами [17].

На рис. 3 и 4 представлены фрагменты диаграмм состояния Si–Mn и Si–Fe, соответственно в области концентраций до $x_{\text{Me}} = 4.6 \times 10^{-7}$. Видно, что растворимость обоих элементов носит ретроградный характер, т.е. ее максимальное значение наблюдается при температуре выше эвтектической.

Полученное в настоящей работе термодинамическое описание твердых растворов Si–Mn и Si–Fe может быть рекомендовано для термодинамических расчетов и анализа форм присутствия примесей марганца и железа, а также других превращений в сплавах на основе кремния.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-08-01238).

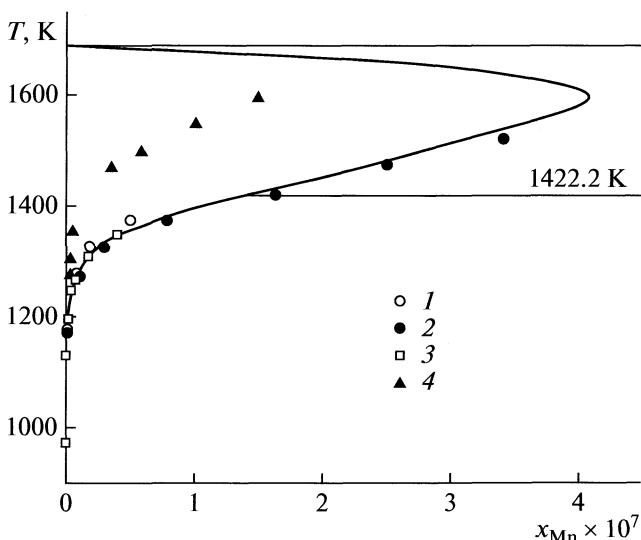


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы Si–Mn. Линии – результат расчета, точки – экспериментальные данные: 1 – [2], 2 – [7], 3 – [10], 4 – [11].

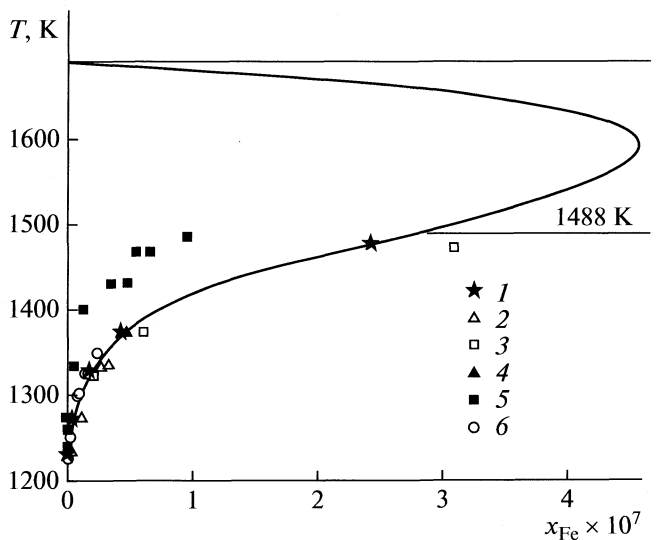


Рис. 4. Фрагмент фазовой диаграммы Si–Fe. Линии – результат расчета, точки – экспериментальные данные: 1 – [1], 2 – [6], 3 – [7], 4 – [8], 5 – [9], 6 – [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weber E.R., Riette H.G.* // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 3. P. 1484.
2. *Weber E.R.* // Appl. Phys. A. 1983. V. 30. № 1. P. 1.
3. *Chevalier P.-Y., Fisher E., Rivet A.* // CALPHAD. 1995. V. 19. № 1. P. 57.
4. *Lacaze J., Sundman B.* // Metallurg. Trans. A. 1991. V. 22. № 10. P. 2211.
5. *Kaufman L.* // CALPHAD. 1979. V. 3. № 1. P. 45.
6. *Lee Y.H., Kleinhenz R.L., Corbett J.W.* // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. № 3. P. 142.
7. *Wiehl N., Hergers U., Weber E.* // J. Radioanal. Chem. 1982. V. 72. № 1–2. P. 69.
8. *McHugo S.A., McDonald R.J., Smith A.R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 10. P. 1424.
9. *Struthers J.D.* // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 1560.
10. *Gilles D., Schröter W., Bergholz W.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 5770.
11. *Бахадырханов М.К., Болтакс Б.И., Куликов Г.С.* // ФТТ. 1972. Т. 14. № 6. С. 1671.
12. *Nakashima H., Isobe T., Yamamoto Y., Hashimoto K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 8. P. 1542.
13. *Hillert M., Staffansson L.-I.* // Acta Chem. Scandinavica. 1970. V. 24. № 10. P. 3618.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Спр. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1987.
15. *Lukas H.L., Henig E.Th., Zimmermann B.* // CALPHAD. 1977. № 3. P. 225.
16. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Металлы, 1990. № 1. С. 207.
17. *Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. № 10. P. 933.
18. *Nelder J.A., Mead R.* // Computer J. 1964. № 7. P. 308.
19. *Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1685.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА–БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС МАРГАНЦА(IV)–ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА

© 2010 г. Ю. Н. Козлов*, Л. С. Шульпина**, Т. В. Стрелкова**, Г. Б. Шульпин*

Российская академия наук,

* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

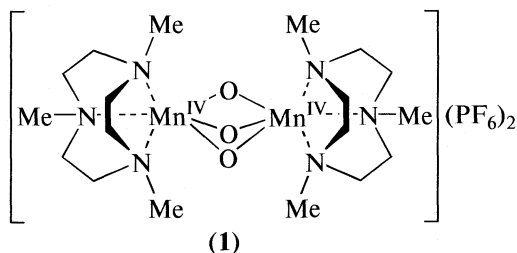
** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: yunkoz@mail.ru

Поступила в редакцию 17.09.2009 г.

Установлено, что пероксид водорода весьма эффективно окисляет 1-фенилэтанол в ацетофенон в гомогенном растворе в ацетонитриле при комнатной температуре при использовании в качестве катализатора димерного комплекса марганца(IV) $[LMn(O)_3MnL](PF_6)_2$, где L = 1,4,7-триметил-1,4,7-триазабициклононан, и щавелевой кислоты как сокатализатора; число каталитических циклов достигает 15000 через 3 ч после начала реакции. Исследованы зависимости начальной скорости накопления ацетофенона от начальных концентраций реагентов. На основании анализа кинетических данных предположено, что фенилэтанол окисляет марганцевая частица, содержащая фрагмент $Mn=O$, которая конкурентно взаимодействует с пероксидом водорода.

Биядерный комплекс марганца(IV) с макроциклическим азотсодержащим лигандом 1,4,7-триметил-1,4,7-триазабициклононаном (L) $[LMn(O)_3MnL](PF_6)_2$



катализирует эффективное окисление насыщенных углеводородов, олефинов, сульфидов и вторичных спиртов пероксидом водорода в ацетонитриле при комнатной температуре (см. обзоры [1–7] и оригинальные работы [8–18]). Обязательным является присутствие органической кислоты, в частности, щавелевой (2).

В настоящей работе мы исследовали кинетику и предложили механизм окисления 1-фенилэтанола, который является легко окисляемым соединением, поскольку гидроксильная группа в бензильном положении сильно активирована.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор **1** получали как описано ранее (см., например, [16]). Эксперименты проводили в атмосфере воздуха в стеклянных термостатированных сосудах. Объем реакционного раствора был 2.5–5 мл, температура 22°C. Катализатор **1** и сокатализатор (щавелевая кислота) вводили в ре-

акционный раствор в виде определенных объемов заранее приготовленных исходных растворов в ацетонитриле. Реакция начиналась добавлением пероксида водорода. Пероксид водорода вводился в реакцию в виде 30%- или 50%-ного раствора в воде. Через определенные промежутки времени отбирали образцы реакционного раствора (0.1 мл), в котором после добавления определенного объема ацетона- d_6 и 1,4-динитробензола (внутренний стандарт) определяли концентрации исходного 1-фенилэтанола и образующегося из него ацетофенона методом 1H ЯМР (“Bruker AMX-400”, 400 МГц).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы обнаружили, что ранее описанная нами система катализатор **1**–щавелевая кислота–пероксид водорода эффективно окисляет 1-фенилэтанол в ацетофенон в гомогенном растворе в ацетонитриле. На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования 1-фенилэтанола и накопления ацетофенона во времени для типичных условий экспериментов. Число каталитических циклов достигает 15000 после 3 ч при комнатной температуре. Кинетическая кривая накопления ацетофенона при проведении окисления в атмосфере аргона практически накладывается на полученную в атмосфере воздуха. Отсутствие влияния кислорода на выход продукта реакции либо указывает на необычный механизм образования кетона, либо связано с неполным удалением кислорода при проведении опытов в атмосфере аргона.

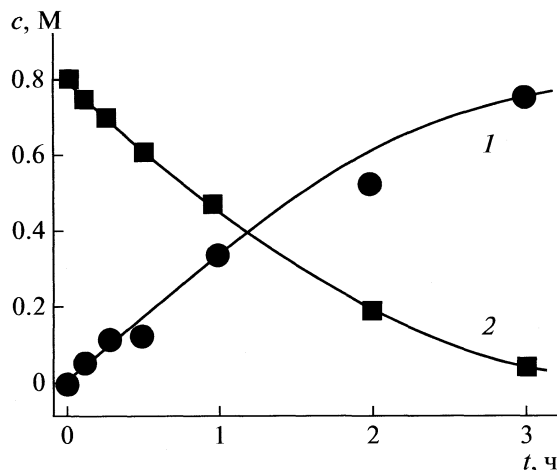


Рис. 1. Накопление ацетофенона (1) в окислении 1-фенилэтанола (2) пероксидом водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.0 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 14.2 \text{ M}$), катализируемом комплексом 1 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) в присутствии щавелевой кислоты (0.05 M).

Мы определили зависимости начальной скорости образования ацетофенона W_0 от концентрации каждого реагента. Зависимость скорости окисления от концентрации катализатора 1 линейна в интервале концентраций 1 от 0 до $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (рис. 2, кривая 1). Скорость реакции перестает зависеть от концентрации сокатализатора (2) при концентрации щавелевой кислоты $>0.02 \text{ M}$ (рис. 2, кривая 2). Интересно, что, в отличие от окисления алканов и более инертных спиртов, в случае 1-фенилэтанола реакция окисления протекает с заметной скоростью и в отсутствие щавелевой кислоты (ср. с данными для других окисляемых спиртов [19]).

Зависимости скорости окисления от начальных концентраций 1-фенилэтанола (рис. 3, кривая 1) и пероксида водорода (при постоянной общей концентрации воды, рис. 4, кривая 1) выходят на плато при концентрации 1-фенилэтанола $>1.0 \text{ M}$ и $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 >0.8 \text{ M}$.

При обсуждении механизма процесса и природы окисляющей частицы в первую очередь следует обратить внимание на то, что кинетические кривые расходования 1-фенилэтанола и накопления ацетофенона (рис. 1) свидетельствуют об образовании кетона с выходом более 90% в расчете на окисленный спирт. Столь высокая селективность превращения 1-фенилэтанола в ацетофенон не могла бы наблюдаться в том случае, если бы окисляющей частицей был гидроксильный радикал. Утверждать это позволяют по меньшей мере два факта. Во-первых, анализ данных [20, 21] показывает, что вероятность взаимодействия ра-

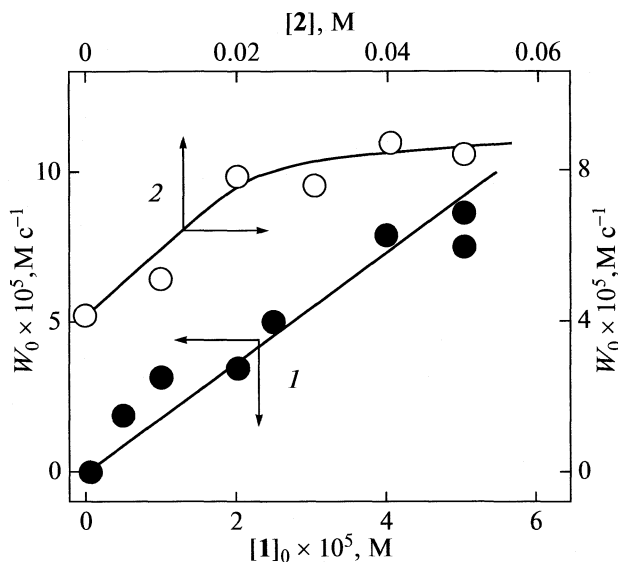


Рис. 2. Зависимости начальной скорости накопления ацетофенона W_0 от концентрации катализатора 1 (I ; $[2] = 0.05 \text{ M}$) и концентрации сокатализатора 2 (2 ; $[1]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$). Другие условия: концентрация 1-фенилэтанола $c_1 = 0.8 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.0 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 14.2 \text{ M}$.

дикала HO^\bullet с бензольным кольцом 1-фенилэтанола должна быть выше, чем со спиртовой группой. Поэтому наряду с ацетофеноном должны образовываться в значительном количестве и продукты

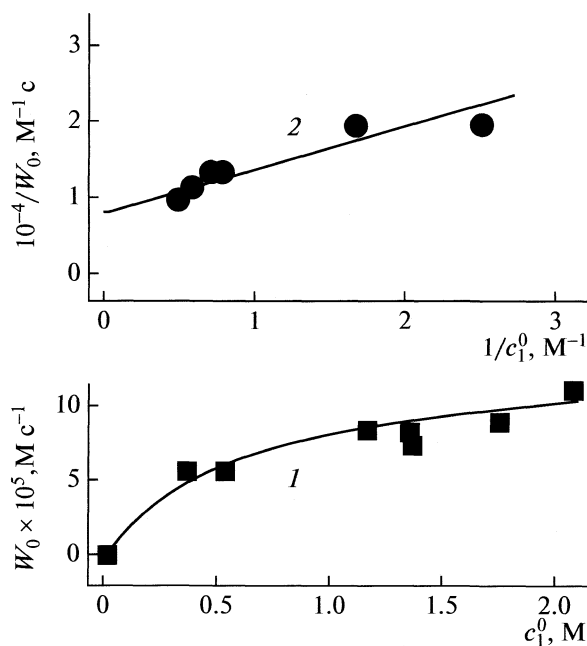


Рис. 3. Зависимость начальной скорости накопления ацетофенона W_0 в окислении 1-фенилэтанола от его начальной концентрации (I) при $[1]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[2] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3.55 \text{ M}$; прямая 2 – линеаризация кривой 1 в координатах $1/W_0 - 1/c_1$.

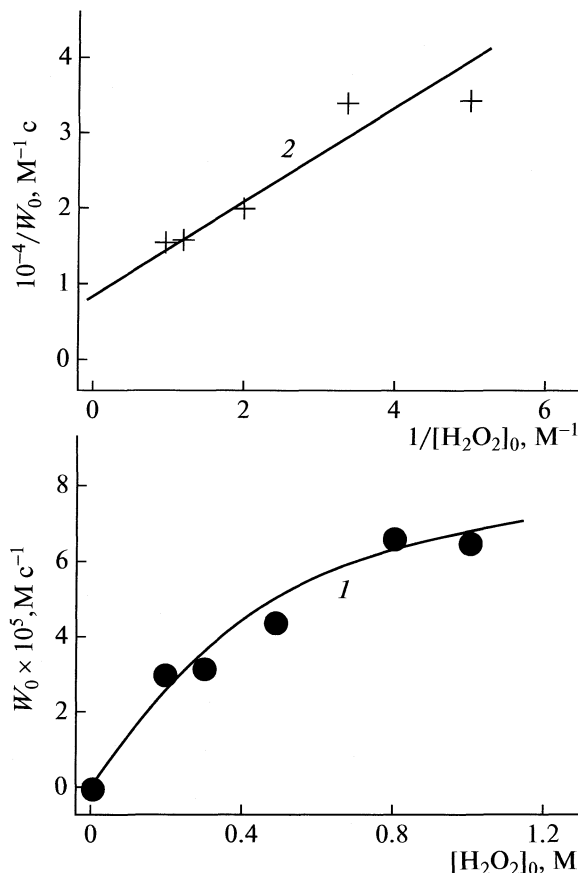
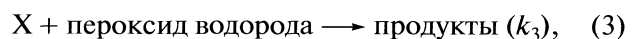
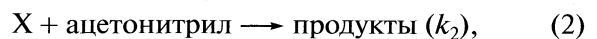
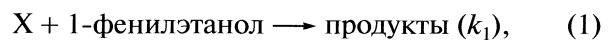


Рис. 4. Зависимость начальной скорости накопления ацетофенона W_0 в окислении 1-фенилэтанола от начальной концентрации пероксида водорода (1 при $c_1 = 0.8$ М, $[I]_0 = 2.5 \times 10^{-3}$ М, $[2] = 0.05$ М, $[H_2O] = \text{const} = 3.55$ М); прямая 2 – линеаризация кривой 1 в координатах $1/W_0 - 1/[H_2O_2]$.

окислительного превращения фенильного фрагмента. Следовательно, конверсия фенилэтанола в ацетофенон, достигающая 90%, в этом случае маловероятна. Во-вторых, константы скорости взаимодействия гидроксильного радикала с 1-фенилэтанола и ацетофеноном близки: 1.3×10^{10} и $5.5 \times 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно [20, 21]. Поэтому в последовательности превращений 1-фенилэтанол \rightarrow ацетофенон \rightarrow продукты более глубокого окисления, индуцируемой гидроксильными радикалами, максимальная концентрация ацетофенона при окислении 0.8 М 1-фенилэтанола не должна превышать 0.55 М, что соответствует лишь 70%-ной конверсии спирта в кетон. Эта величина выхода кетона существенно ниже наблюдаемой в эксперименте.

Дополнительные свидетельства в пользу того, что окисляющей в каталитической системе частицей не является гидроксильный радикал, следуют из данных рис. 3 и 4. Характер зависимости начальной скорости образования ацетофенона от начальной концентрации 1-фенилэтанола типичен

для случая конкурентного взаимодействия 1-фенилэтанола и некоторых компонентов системы с окисляющей частицей X, которая продуцируется каталитической системой. В качестве конкурирующих с 1-фенилэтанола веществ могут выступать растворитель (ацетонитрил) и пероксид водорода. Кинетическая схема, отражающая конкурентное окисление 1-фенилэтанола, приведена ниже:



где W_i – скорость продуцирования окисляющей частицы X каталитической системой. При рассмотрении этой кинетической схемы мы не учитывали возможности взаимодействия первичных продуктов, возникающих на стадиях процесса (1)–(3), с конкурентно окисляемыми веществами (1-фенилэтанол, ацетонитрил и пероксид водорода).

Если бы окисляющей частицей был гидроксильный радикал ($X \equiv HO^\bullet$), то в изученных концентрационных условиях 1-фенилэтанол обязан был бы акцептировать все окисляющие частицы X, и не должна была бы наблюдаться зависимость, представленная на рис. 3. Действительно, в согласии с данными [20, 21] константы скорости псевдопервого порядка взаимодействия радикалов HO^\bullet с 1-фенилэтанола, ацетонитрилом и пероксидом водорода, концентрации которых c_1 , c_2 и c_3 , в типичных условиях наших экспериментов равны соответственно, $k_1 c_1 = 1.3 \times 10^{10} \times 0.4 = 5.2 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, $k_2 c_2 \leq 2.2 \times 10^8 \times 18 = 4 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $k_3 c_3 = 4 \times 10^7 \times 0.5 = 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. Поскольку $k_1 c_1 \gg k_2 c_2$ и $k_3 c_3$, в условиях наших экспериментов более 90% возникающих гидроксильных радикалов должны были бы взаимодействовать с 1-фенилэтанола и зависимость скорости образования ацетофенона от концентрации 1-фенилэтанола, не должна наблюдаться.

Если принять, что зависимость, представленная на рис. 4 (кривая 1), отражает конкуренцию реакций (1) и (3), то из анализа зависимостей рис. 3 (кривая 1) и рис. 4 (кривая 1) должны быть получены совпадающие значения кинетических параметров: отношение констант скорости реакций (1) и (3). Для рассматриваемого случая имеем:

$$W_0 = \frac{dc_4}{dt} = \frac{W_i}{1 + k_3 c_3 / k_1 c_1}. \quad (4)$$

Приняв далее, что $W_i = k_i [I]_0 c_3$, получим

$$W_0 = \frac{dc_4}{dt} = \frac{k_i [I]_0 c_3}{1 + k_3 c_3 / k_1 c_1}, \quad (5)$$

где c_4 — концентрация ацетофенона. Для описания зависимостей, представленных на рис. 3 и 4, имеем

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{k_i[1]_0 c_3} \left\{ 1 + \frac{k_3 c_3}{k_1 c_1} \right\}. \quad (6)$$

Линеаризация зависимости 1 на рис. 3 в координатах $1/W_0 - 1/c_1$ представлена линией 2 на рис. 3. Отношение тангенса угла наклона этой зависимости к отрезку, отсекаемому на оси ординат, соответствует отношению $k_3 c_3 / k_1$ (рис. 3, кривая 2). Линеаризация зависимости 1 на рис. 4 в координатах $1/W_0 - 1/c_3$ представлена прямой 2 на рис. 4. Отношение тангенса угла наклона этой зависимости к отрезку, отсекаемому на оси ординат, соответствует отношению $k_1 c_1 / k_3$ (рис. 4, кривая 2).

Определенные из полученных зависимостей значения кинетических параметров равны $k_3 c_3 / k_1 = 0.6$ и $k_1 c_1 / k_3 = 0.6$. Поскольку концентрация H_2O_2 в эксперименте, отображенном на рис. 3, равна 0.5 М, а концентрация 1-фенилэтанол на рис. 4 равна 0.8 М, имеем $k_3 / k_1 = 1.2$ (из рис. 3) и $k_1 / k_3 = 0.75$ (из рис. 4). Полученные из разных зависимостей отношения k_3 / k_1 практически совпадают (рис. 3: 1.2, рис. 4: $1/0.75 \approx 1.3$). Это совпадение свидетельствует о том, что представления о конкуренции нескольких маршрутов в каталитической системе правильны. Таким образом, окисляющая частица с одинаковой эффективностью взаимодействует с молекулами 1-фенилэтанола и пероксида водорода. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что окисляющей частицей в системе является не гидроксильный радикал, а, как предполагали ранее [12, 18], манганильная частица, содержащая фрагмент Mn=O.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32344-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.* Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes, Dordrecht; Boston; London: Kluwer, 2000.
2. *Shul'pin G.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 189. P. 39.
3. *Shul'pin G.B.* // Comp. Rend. Chimie. 2003. V. 6. P. 163.
4. *Shul'pin G.B.* // Transition Metals for Organic Synthesis / Ed. by M. Beller, C. Bolm. V. 2, 2nd ed. Weinheim; N.Y.: Wiley-VCH, 2004, P. 215–242.
5. *Tanase S., Bouwman E.* // Adv. Inorg. Chem. 2006. V. 58. P. 29.
6. *Sibbons K.F., Shastri K., Watkinson M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2006. P. 645.
7. *Shul'pin G.B.* // Mini-Rev. Org. Chem. 2009. V. 6. P. 95.
8. *Lindsay-Smith J.R., Shul'pin G.B.* // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 4909.
9. *Shul'pin G.B., Süß-Fink G., Lindsay-Smith J.R.* // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 5345.
10. *Shul'pin G.B., Süß-Fink G., Shul'pina L.S.* // J. Mol. Catal., A: Chem. 2001. V. 170. P. 17.
11. *Süß-Fink G., Shul'pin G.B., Shul'pina L.S.* // Process for the Production of Ketones, U.S. Patent 7,015,358, March 21, 2006 (Filed 2002, to Lonza A.-G., Switzerland). Eur. Patent EP 1 385812 A0 (Application: WO 02/088063, art. 158 of the EPC).
12. *Shul'pin G.B., Nizova G.V., Kozlov Y.N., Pechenkina I.G.* // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 1238.
13. *Nizova G.V., Bolm C., Ceccarelli S. et al.* // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. P. 899.
14. *Shul'pin G.B., Nizova G.V., Kozlov Y.N. et al.* // J. Organometal. Chem. 2005. V. 690. P. 4498.
15. *dos Santos V.A., Shul'pina L.S., Veghini D., et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. V. 88. P. 339.
16. *Romakh V.B., Therrien B., Süß-Fink G., Shul'pin G.B.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1315.
17. *Shul'pin G.B., Matthes M.G., Romakh V.B. et al.* // Tetrahedron 2008. V. 64. P. 2143.
18. *Shul'pin G.B., Kozlov Y.N., Kholuiskaya S.N., Plieva M.I.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2009. V. 299. P. 77.
19. *Brinksma J., Rispen M.T., Hage R., Feringa B.L.* // Inorg. Chim. Acta 2002. V. 337. P. 75.
20. *Dorfman L.M., Adams G.E.* Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions, NSRDS-NBS 46, Washington DC, 1973. P. 24.
21. *Farhatziz, Ross A.B.* Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and their Radical Ions, NSRDS-NBS 59, Washington DC, 1977.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.572.128

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА
ПРОТОНОВ NH-ГРУПП ОКТА(*m*-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)ТЕТРА-
АЗАПОРФИНА В СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ – БЕНЗОЛ**

© 2010 г. О. А. Петров, О. Г. Хелевина, Е. Л. Кузмина

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: poa@isuct.ru

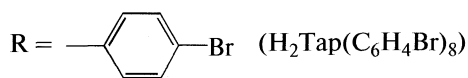
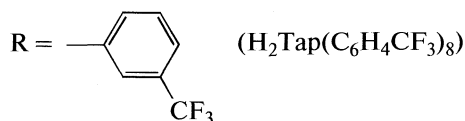
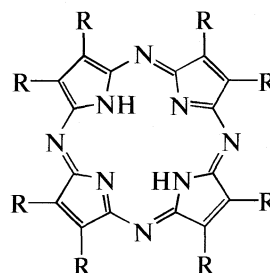
Поступила в редакцию 01.10.2009 г.

Изучено кислотно-основное взаимодействие окта (*m*-трифторметилфенил)тетраазпорфина с азотсодержащими основаниями в бензоле. Установлены низкие скорости межмолекулярного переноса стерически экранированных протонов NH-групп окта (*m*-трифторметилфенил)тетраазпорфина к *n*-бутиламину и *трет*-бутиламину. Предложена схема процесса. Показано влияние природы основания на кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия.

Тетраазпорфирины, благодаря электроноакцепторному влиянию *мезо*-атомов азота, а также электроноакцепторному влиянию заместителей, находящихся в пиррольных кольцах макроцикла, обладают выраженной кислотностью по внутрициклическим NH-связям [1, 2], которая объясняет факт их взаимодействия с органическими основаниями. Количественные данные об этих реакциях весьма немногочисленны. Наиболее полная информация получена лишь для тетрагалогентетраазпорфиринов ($H_2TarHal_4$, Hal = Br и Cl) [3–5]. Оказалось, что $H_2TarHal_4$ при взаимодействии с основаниями проявляют свойства двухосновных NH-кислот и образуют с ними комплексы с переносом протонов. При этом электронные эффекты атомов галогенов, передающиеся на реакционный центр макроцикла с полуизолированных $C_\beta = C_\beta$ -связей, не проявляются в ходе кислотно-основного взаимодействия, а перенос протонов NH-групп $H_2TarHal_4$ к основанию осуществляется в 10^8 – 10^{11} раз медленнее, чем от сравнительно простых по строению протонодонорных молекул [6, 7]. Кроме того, установлено [3, 5], что кинетические параметры процесса достаточно сильно зависят от свойств среды, величины pK_a основания и пространственного экранирования его реакционного центра. Несомненный интерес представляет изучение влияния природы макроциклического донора протона на кинетику и механизм кислотно-основного взаимодействия.

В связи с этим в настоящей работе впервые изучено взаимодействие окта(*m*-трифторметилфенил)тетраазпорфина с азотсодержащими основаниями (В) в бензоле, а также показано влияние структуры окта(*m*-трифторметилфенил)тетраазпорфина ($H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$) и окта(*n*-бромфенил)тетраазпорфина ($H_2Tar(C_6H_4Br)_8$) на их ре-

акционную способность в кислотно-основном взаимодействии (КОВ) с В. В качестве В были взяты *n*-бутиламин ($BuNH_2$), диэтиламин (Et_2NH), триэтиламин (Et_3N) и *трет*-бутиламин (Bu^tNH_2)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(*m*-трифторметилфенил)тетраазпорфин синтезировали по методике [8]. Бензол и азотсодержащие основания подвергали двукратной очистке [9]. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре U-2001, в термостатируемую кювету которого помещали свежеприготовленный раствор $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ с постоянной концентрацией и В с различной концентрацией в бензоле. Скорость переноса протона определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda_1 = 659$ нм, так как максимум первой полосы поглощения $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ совпадает с минимумом в электронном спектре поглощения

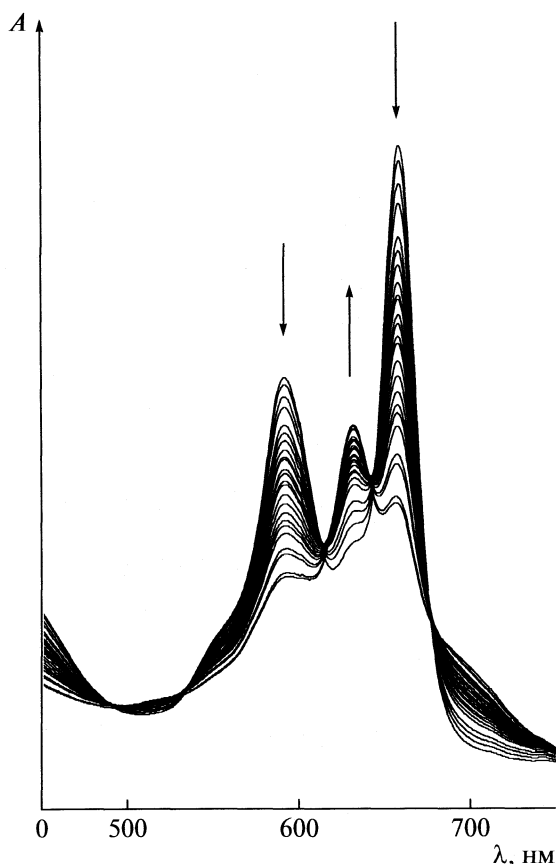


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в присутствии *n*-бутиламина в течение 60 мин при 348 К и $c_{\text{BuNH}_2} = 5.06$ моль/л в бензоле.

прореагировавшей смеси. Различие в максимумах полос поглощения $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ и соединения, образующегося при взаимодействии с В позволило определить текущую и конечную концентрации $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ по формуле:

$$c = c^0(A_\tau - A_\infty)/(A_0 - A_\infty), \quad (1)$$

где A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); c и c^0 – текущая и начальная концентрации $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$. Все измерения проводились в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективную константу скорости реакции КОВ рассчитывали по формуле:

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln(c^0/c). \quad (2)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных опытах установлено, что кинетически контролируемое взаимодействие $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с *n*-бутиламином и *трет*-бу-

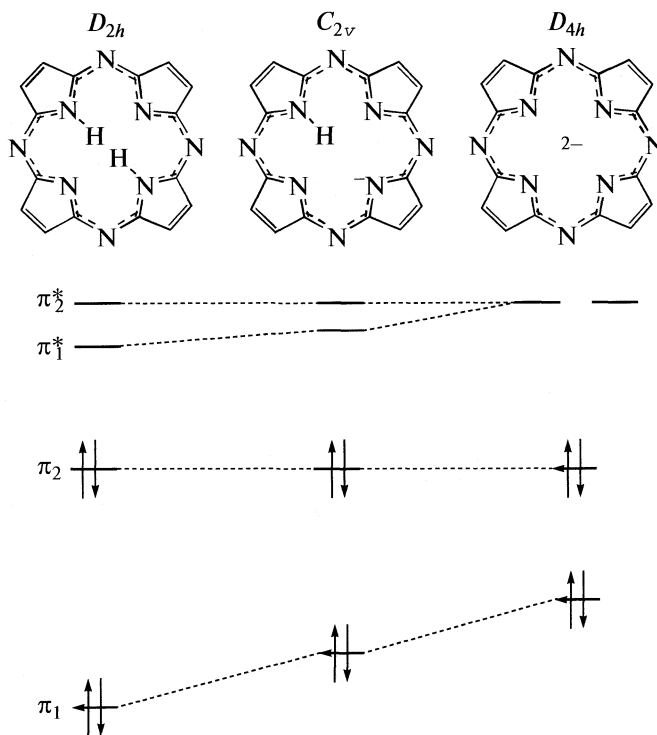


Рис. 2. Изменение энергий ВЗМО и НСМО в процессе кислотной ионизации тетразапорфиринового макроцикла.

тиламином происходит при $c_{\text{BuNH}_2}^0 > 0.5$ и $c_{\text{Bu}^1\text{NH}_2}^0 > 1.27$ моль/л в бензоле. Независимо от природы основания в электронном спектре поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ ($\lambda_{\text{I}} = 659$, $\lambda_{\text{II}} = 593$ нм) с течением времени наблюдается рост полосы поглощения при $\lambda = 630$ нм и одновременное уменьшение интенсивности полос поглощения λ_{I} и λ_{II} (рис. 1). Картина спектральных изменений в ходе реакции аналогична таковой при взаимодействии H_2TarNa_4 [4, 5] и $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ [10] с BuNH_2 (Bu^1NH_2) в бензоле. Она указывает на изменение симметрии $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в результате изменения энергии π -молекулярных орбиталей.

Известно [1], что в процессе КОВ с участием тетразапорфиринов происходит повышение по энергии нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) π_1^* и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) π_1 , в то время как энергии ВЗМО π_2 и НСМО π_2^* не претерпевают существенных изменений. Уменьшение энергетической разности между двумя ВЗМО π_1 и π_2 , а также вырождение двух НСМО $\pi_{1,2}^*$ (рис. 2) приводит к повышению эффективной симметрии π -хромофора молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1). Это свидетельствует о том, что $\text{H}_2\text{Tar}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в присутствии BuNH_2 (Bu^1NH_2) проявляет свойства двухоснов-

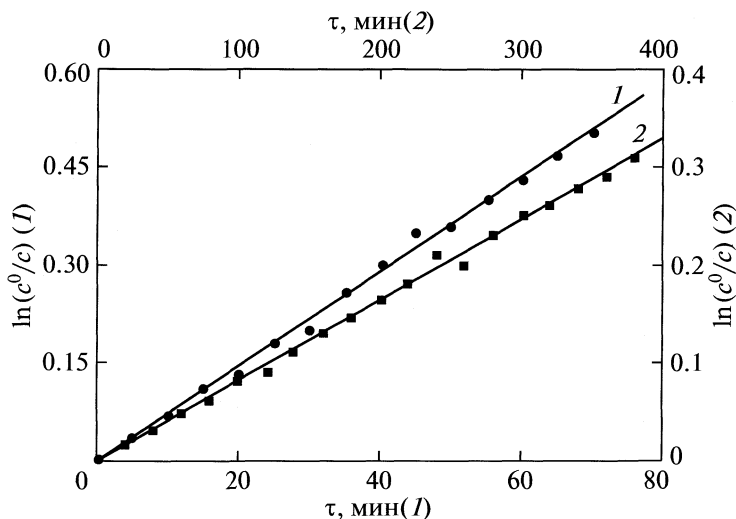


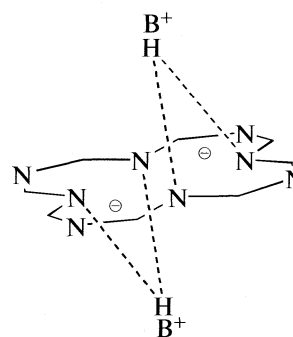
Рис. 3. Зависимости $\ln(c^0/c)$ от времени реакции $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с *n*-бутиламином (1) и *tert*-бутиламином (2) при $c_{\text{BuNH}_2} = 5.06$ и $c_{\text{Bu}^t\text{NH}_2} = 9.05$ (моль/л) в бензоле и $T = 348$ (1) и 313 К (2).

ной NH-кислоты и образует комплексы с переносом протонов — $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8 \cdot 2\text{B}$, которые затем подвергаются распаду с течением времени с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов.

Согласно [3, 5], в комплексах $\text{H}_2\text{TapNaI}_4 \cdot 2\text{BuNH}_2$, $\text{H}_2\text{TapNaI}_4 \cdot 2\text{Bu}^t\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 \cdot 2\text{BuNH}_2$ внутрициклические атомы водорода, связанные с молекулами основания, располагаются аксиально над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, что является необходимым условием соблюдения симметрии распределения зарядов [11]. При этом степень переноса протона от NH-кислоты к донорному центру основания зависит от электронного и геометрического строения взаимодействующих молекул, т.е. от их силы и стерических возможностей, а также от полярности и сольватирующей способности среды.

При достаточно плавном изменении протонодонорных и протоноакцепторных свойств молекул-партнеров кислотно-основное равновесие может смещаться в сторону образования более или менее полярной структуры [3, 5]. Так, в среде инертного малополярного бензола полная передача протонов NH-групп $\text{H}_2\text{TapNaI}_4$ и $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ к азотсодержащему основанию, приводящая к возникновению разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией, не наблюдается. Кислотно-основное взаимодействие преимущественно ограничивается образованием ионного комплекса, представляющего собой H-связан-

ную ионную пару. Вполне вероятно, что подобное строение имеют комплексы $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8 \cdot 2\text{B}$.



($\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8 \cdot 2\text{B}$)

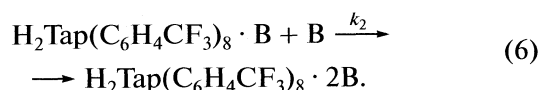
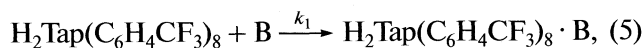
Кинетические исследования показали, что реакция КОВ $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с В в бензоле имеет порядок, равный единице по NH-кислоте (рис. 3) и близкий к единице (в пределах экспериментальной ошибки) — по *n*-бутиламину и *tert*-бутиламину (рис. 4). Следовательно,

$$k_{\text{эф}} = kc_{\text{B}}, \quad (3)$$

$$-dc_{\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8}/d\tau = kc_{\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8}c_{\text{B}}, \quad (4)$$

где k — истинная константа скорости реакции.

Полученные данные позволяют считать, что перенос протонов от $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ к *n*-бутиламину и *tert*-бутиламину осуществляется в соответствии со следующей схемой:



При этом взаимодействие, происходящее согласно (5), должно сопровождаться понижением симметрии молекулы от D_{2h} до C_{2v} (рис. 2), в результате чего в ЭСП должен наблюдаться гипсохромный сдвиг длинноволновой компоненты Q_x , приводящий к уменьшению расщепления Q -полосы [1]. Однако убыль концентрации $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ в условиях значительного избытка В происходит с сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы — $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8 \cdot В$ (рис. 1). Это дает основание полагать, что $k_1 \ll k_2$. Аналогичный двухстадийный процесс переноса протонов наблюдается при взаимодействии $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ с $BuNH_2$ в бензоле [10]. Напротив, для $H_2TarHal_4$, имеющих менее стерически экранированные кислотные центры, реализуется одностадийный процесс. Очевидно, что в этом случае лимитирующей стадией является не тримолекулярное, а бимолекулярное взаимодействие между тетрагалогентетраазапорфиринами и Н-связанными димерными молекулами $BuNH_2$ и Bu^iNH_2 , осуществляющими синхронный вывод атомов водорода из плоскости макроцикла [3–5].

Результаты эксперимента (табл. 1) показывают, что кислотно-основное взаимодействие $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ с *n*-бутиламином и *трет*-бутиламином в бензоле характеризуется чрезвычайно низкими скоростями, связанными с действием стерической составляющей макроциклического эффекта. Так, непрерывное π , π -перекрывание по 16-тичленному макроциклу (C_8N_8), включение в $\pi\pi$ -сопряжение *n*-электронных пар внутрициклических атомов азота, а также увеличение числа π -электронов в сопряженной системе за счет *мезо*-атомов азота способствует уменьшению конформационной подвижности молекулы $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$.

Достаточно высокая жесткость плоской конформации тетраазапорфиринового макроцикла [12], а также наличие восьми *m*-трифторметилфенильных заместителей в его пиррольных кольцах обуславливают пространственное экранирование атомами и π -электронами протонов NH-групп. В результате этого затрудняется наиболее благоприятный контакт реакционных центров молекул-партнеров, что находит отражение в кинетических параметрах процесса. Следует отметить, что дальнейшее ингибирование кислотно-основного взаимодействия наблюдается в тех случаях, когда не только протонодонорный, но и протоноакцепторный центр оказывается пространственно экранирован. Так, среди всех изученных оснований максимальной реакционной способностью при взаимодействии с $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ обладает *n*-бутиламин ($pK_a = 10.60$ [13]). При переходе к *трет*-бутиламину ($pK_a = 10.45$ [13]) значения k_{298} уменьшаются в ~ 10 раз, при этом E_a и ΔS^\ddagger процес-

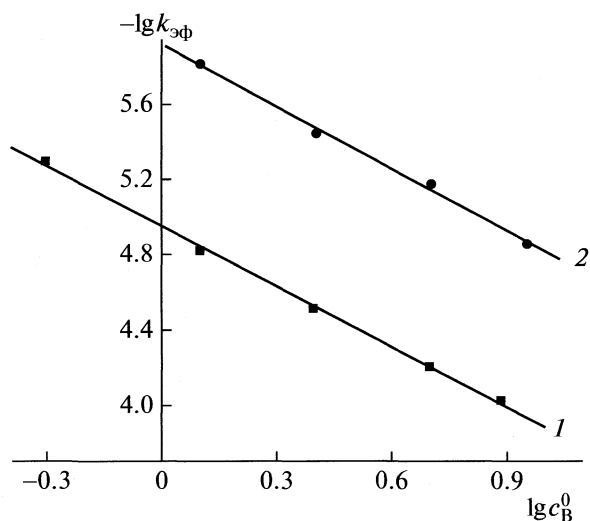


Рис. 4. Зависимости $\lg k_{эф}$ от $\lg c_B^0$ для реакции $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ с *n*-бутиламином (1) и *трет*-бутиламином (2) в бензоле при $T = 328$ (1) и 313 К (2).

са не претерпевают существенных изменений (табл. 1). В отличие от первичных аминов перенос протонов NH-групп $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ к диэтиламину ($pK_a = 10.93$ [13]) и триэтиламину ($pK_a = 10.87$ [13]) не наблюдается. Об этом свидетельствует характер ЭСП $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ ($\lambda_I = 659$, $\lambda_{II} = 593$ нм), который остается без изменений в среде 100%-го Et_2NH и Et_3N в течение ~ 75 ч (318 К) и ~ 50 ч (348 К) соответственно. Аналогичный факт установлен для $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ [14].

Несмотря на структурную близость октафенилзамещенных тетраазапорфиринов, $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ в реакции с азотсодержащими основаниями менее активен, чем $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$. В среде бензола он не вступает во взаимодействие с *трет*-бутиламином [14]. В случае с *n*-бутиламином скорость переноса протонов NH-групп $H_2Tar(C_6H_4Br)_8$ и $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$, судя по величинам k_{298} , различается в ~ 30 раз на фоне значительного изменения E_a и ΔS^\ddagger процесса (табл. 1, 2). Следовательно, замена восьми *n*-бромфенильных заместителей на *m*-трифторметильные заместители в тетраазапорфириновом макроцикле приводит к увеличению полярности NH-связей и росту кислотных свойств молекулы. Однако $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$ по сравнению с $H_2TarHal_4$ является менее реакционноспособным при взаимодействии с В. Так, тетрагалогентетраазапорфирины достаточно легко вступают во взаимодействие не только с *n*-бутиламином (*трет*-бутиламином), но и с основаниями, у которых атом азота в большей степени оказывается экранированным объемными алкильными заместителями (диэтиламином, триэтиламином) [3, 5].

Таблица 1. Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с азотсодержащими основаниями в бензоле, $c_{\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8}^0 = 0.43 \times 10^{-5}$ моль/л

c_{B}^0 , моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1}	$k \times 10^5$, л/(моль с)	E_{a} , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
<i>n</i> -Бутиламин					
7.60	298	0.35	0.42	31	234
	328	0.92	1.10		
	338	1.30	1.55		
	348	1.80	2.15		
5.06	298	0.27	0.50	28	246
	328	0.65	1.20		
	338	0.91	1.66		
	348	1.20	2.20		
2.53	298	0.11	0.40	32	241
	328	0.30	1.15		
	338	0.40	1.60		
	348	0.60	2.25		
1.27	298	0.06	0.47	27	262
	328	0.15	1.18		
	338	0.20	1.60		
	348	0.27	2.17		
0.50	298	0.02	0.42	32	255
	328	0.05	1.13		
	338	0.07	1.50		
	348	0.10	2.15		
<i>трет</i> -Бутиламин					
9.05	293	4.20	0.37	44	206
	298	5.50	0.50		
	303	7.35	0.65		
	313	13.55	1.20		
5.06	293	1.90	0.32	47	182
	298	2.63	0.45		
	303	3.60	0.60		
	313	6.55	1.10		
2.53	293	1.27	0.45	39	214
	298	1.60	0.57		
	303	2.10	0.75		
	313	3.52	1.27		
1.27	293	0.40	0.30	50	186
	298	0.54	0.43		
	303	0.75	0.60		
	313	1.50	1.15		

Примечание. Параметры при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса. Для *трет*-бутиламина приведены значения $k_{\text{эф}} \times 10^6$ и $k \times 10^6$. Погрешность в определении $k_{\text{эф}}$ не превышает 5%, E_{a} и ΔS^\ddagger – 12%.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ с *n*-бутиламинем в бензоле [11], $c_{\text{H}_2\text{Tар}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8}^0 = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{BuNH}_2}^0 = 5.07$ моль/л

T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^6$, с^{-1}	$k \times 10^6$, л/(моль с)	E_{a} , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
298	1.12	0.16	92	58
308	3.70	0.53		
318	11.70	1.67		

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 10-03-00305-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.* Phthalocyanines: Properties and Applications / Ed. by C.C. Leznoff, A.V.P. Lever. V. 4. N. Y.: VCH Publ. Inc., 1996. P. 19.
2. *Стужин П.А.* Синтез, строение и физико-химические свойства азапориринов: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004. 382 с.

3. *Петров О.А.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 483.
4. *Петров О.А., Березин Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 830.
5. *Петров О.А.* Реакционная способность тетраазапорфиринов в процессах кислотного-основного взаимодействия и образования молекулярных комплексов: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004. 264 с.
6. *Базилевский М.В., Венер М.В.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 1. С. 3.
7. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Раттайчака и У. Орвилла-Томаса. Т. 2. М.: Мир, 1984. 598 с.
8. *Vagin S.I., Hanack M.* // Eur. J. Org. Chem. 2002. № 16. P. 2859.
9. *Титце Л., Айхер Г.* Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
10. *Петров О.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 838.
11. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.
12. *Березин Б.Д., Березин М.Б.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
13. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
14. *Петров О.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1577.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 630*813.11:577.15

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДАЗЫ ХРЕНА

© 2010 г. К. Г. Боголицын*, М. А. Айзенштадт*, А. Н. Пряхин**,
В. В. Лунин**, С. А. Покрышкин*

*Архангельский государственный технический университет

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

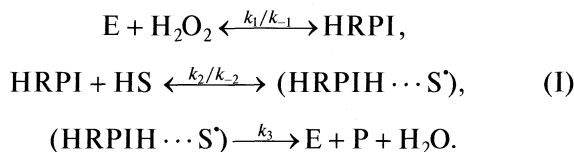
E-mail: aizen@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.11.2009 г.

Предложена кинетическая схема процесса пероксидазного окисления гваякола, феруловой кислоты, ацетованилона и ванилинового спирта пероксидом водорода. Найдены значения ряда кинетических параметров.

В предыдущих работах [1–3] показано, что, наиболее широкое применение благодаря своей высокой каталитической активности в процессе окисления лигнина нашли грибные пероксидазы: LiP, MnP, лакказы и некоторые растительные пероксидазы (пероксидаза хрена). Сходство строения активного центра рассматриваемых грибных (LiP, MnP, лакказа) и растительных пероксидаз (HRP) дает основание предположить однотипность протекания процесса окисления ими ароматических субстратов различной природы.

Согласно литературным данным, рассмотренные выше ферменты катализируют окисление различных электрон-донорных субстратов пероксидом водорода. Механизм их пероксидазного окисления является трехстадийным, включающим образование двух промежуточных продуктов окисления фермента HRPI и HRPII [4–14]



Однако, механизм действия пероксидаз может быть различным в реакциях с субстратами разной природы. Так, проведенный в работах [15, 16] анализ стационарной кинетики пероксидазного окисления вератрилового спирта показал, что данная реакция протекает по обычному для пероксидаз “пинг-понг” механизму. В работах [17, 18] показано, что окисление другого ароматического субстрата 2,2'-азино-ди(3-бензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) протекает по неупорядоченному механизму. Для этой кинетической схемы характерно несоблюдение строгого порядка связывания субстратов и отщепления продуктов, так как эти взаимодействия протекают по параллельным

реакциям. Все это указывает на то, что кинетическую схему окислительного действия пероксидазы необходимо изучать для каждого конкретного субстрата, окисляемого в ходе реакции.

Поэтому, с целью установления кинетической схемы пероксидазного окисления модельных соединений структурного звена лигнина (гваякол, феруловая кислота, ацетованилон и ванилиновый спирт) пероксидом водорода были выполнены исследования с одновременным варьированием концентраций субстратов; концентрация катализатора (пероксидаза хрена) во всех экспериментах была постоянна и соответствовала ранее установленному оптимальному значению [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат пероксидазы из корней хрена (ЕС 1.11.1.7 “Reanal”, Венгрия, $U = 350\text{--}500$ ед/мг; $RZ = 0.6$). Раствор с содержанием пероксидазы хрена 1–10 мкМ готовили растворением в 0.1 М боратном буферном растворе (рН 7.0). Точную концентрацию пероксидазы хрена устанавливали спектрофотометрически ($\varepsilon_{403} = 9.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [20].

Для поддержания требуемого значения рН раствора использовали боратный (рН 7.0), фосфатный (рН 6.0) буферные растворы, приготовленные согласно [21]. Значение рН растворов контролировали с помощью стеклянного и хлор-серебряного электродов на рН-метр-иономере “Эксперт-001” (ООО “Эконикс-Эксперт”, Москва, Россия).

Раствор заданной концентрации пероксида водорода готовили в деионизированной воде ($\kappa_x = 10 \dots 9$ мкСм, Водолей № 520, НПП “Химэлек-

Условия проведения реакции пероксидазного окисления модельных соединений лигнина пероксидом водорода при переменных концентрациях субстратов

HS	$\Delta c_{H_2O_2}$, М	Δc_{HS} , М	c_{HRP} , нМ	pH
Гваякол	$5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-5} - 9 \times 10^{-4}$	2.0	6.0
Феруловая кислота	$3 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	10.0	6.0
Ацетованилон	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	12.0	6.0
Ванилиновый спирт	$1 \times 10^{-7} - 6 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	50.0	7.5

Обозначения: HS – модельное соединение лигнина, $\Delta c_{H_2O_2}$ и Δc_{HS} – диапазон варьирования концентрации H_2O_2 и HS соответственно.

троника”, Москва, Россия) из концентрированного раствора H_2O_2 ($c = 30\%$, “ос.ч.”, “Химмед”, Россия) Точную концентрацию приготовленного раствора пероксида водорода контролировали спектрофотометрически ($\epsilon_{230} = 72.7 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [22].

Растворы модельных соединений лигнина готовили ежедневно растворением точной навески жидкого/твердого препарата в этанол-ректификате: гваякол (2-метоксифенол, puriss (Merck)), феруловая кислота (3-метокси-4-оксикоричная кислота, purum (Aldrich)), ацетованилон (3-метокси-4-оксиацетофенон, purum (Aldrich)), ванилиновый спирт (3-метокси-4-оксибензиловый спирт, purum (Aldrich)).

Для измерения концентраций при пероксидажном окислении модельных соединений лигнина пероксидом водорода использовали спектрофотометрический метод [23].

Эффективную константу Михаэлиса–Ментен ($K_{m \text{эф}}$) и максимальную скорость $V_{\text{max эф}}$ рассчитывали стандартным методом линеаризации уравнения Михаэлиса–Ментен в координатах

$c/V_0 - c$ [24]. Диапазон варьирования концентраций субстратов представлен в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применяя метод стационарных концентраций можно записать выражение для зависимости начальной скорости реакции (V_0) от начальных концентраций субстрата-окислителя ($c_{H_2O_2}$) и субстрата-восстановителя (c_{HS}) от концентрации фермента c_{HRP} :

$$V_0 = \frac{b(c_{H_2O_2}c_{HS}c_{HRP})}{1 + a_1c_{H_2O_2} + a_2c_{HS} + a_3(c_{H_2O_2}c_{HS})}, \quad (1)$$

где b , a_1 , a_2 и a_3 – функции от констант k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} и k_3 соответственно.

Уравнение (1) содержит члены, зависящие от концентрации обоих субстратов. Поэтому для описания кинетики мы использовали часто применяемый способ [24] определения $K_{m \text{эф}}$ и $V_{\text{max эф}}$ путем изменения концентрации одного из суб-

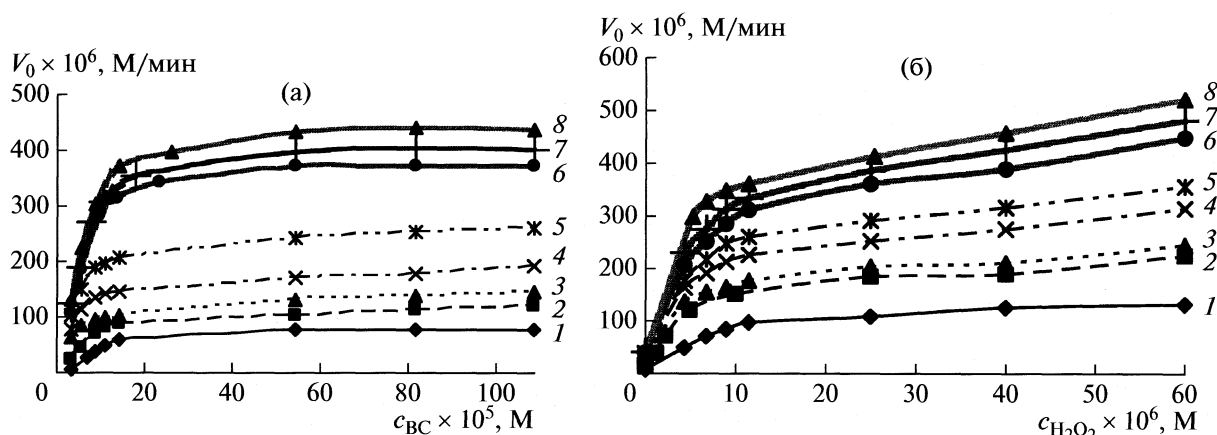


Рис. 1. Зависимости начальных скоростей в реакции пероксидажного окисления ванилинового спирта пероксидом водорода от: а – концентрации ванилинового спирта при разных постоянных концентрациях H_2O_2 : 1 – 1.0×10^{-7} , 2 – 8.5×10^{-6} , 3 – 7.5×10^{-6} , 4 – 5.0×10^{-6} , 5 – 1.0×10^{-5} , 6 – 2.5×10^{-5} , 7 – 4.0×10^{-5} , 8 – 6.0×10^{-5} М; б – концентрации H_2O_2 при разных постоянных концентрациях ванилинового спирта: 1 – 3.0×10^{-5} , 2 – 5.0×10^{-5} , 3 – 8.0×10^{-5} , 4 – 10.0×10^{-5} , 5 – 13.0×10^{-5} , 6 – 50.0×10^{-5} , 7 – 75.0×10^{-5} , 8 – 100.0×10^{-5} М.

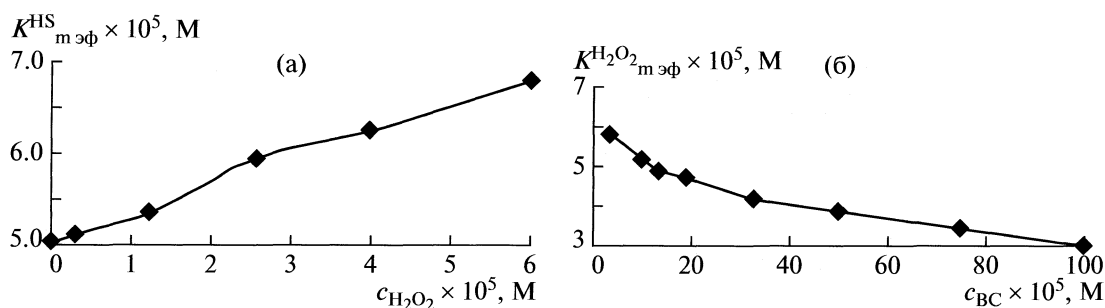


Рис. 2. Зависимости эффективных констант Михаэлиса для ванилинового спирта от: а – концентрации H_2O_2 , б – концентрации ванилинового спирта.

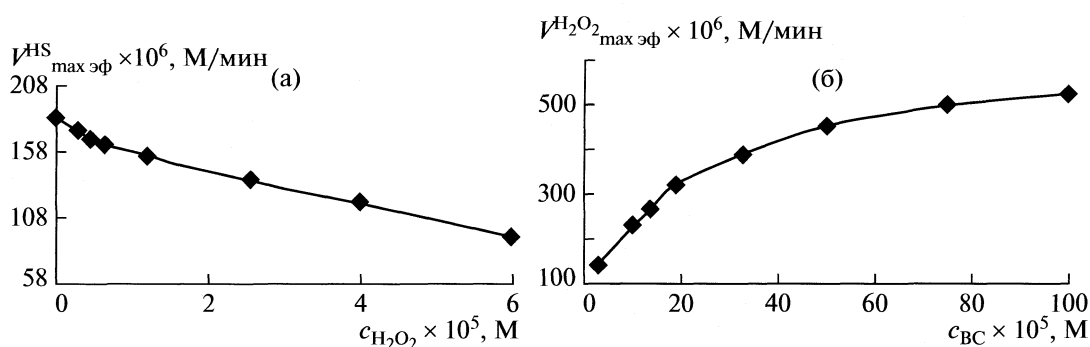


Рис. 3. Зависимости эффективных максимальных скоростей окисления ванилинового спирта от: а – концентрации H_2O_2 , б – концентрации ванилинового спирта.

стратов ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HS}$) при постоянной концентрации другого; и наоборот.

На рис. 1а приведены экспериментально наблюдаемые зависимости начальных скоростей реакций от концентраций ванилинового спирта при разных постоянных концентрациях H_2O_2 .

Проведем теоретический анализ полученных экспериментальных данных. Уравнение (1) для экспериментальной зависимости $V_0 = f(c_{\text{HS}})$ при $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = \text{const}$ и $c_{\text{HRP}} = \text{const}$ можно записать следующим образом:

$$V_0 = \frac{b_1 c_{\text{HS}}}{1 + a_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} + c_{\text{HS}}(a_2 + a_3 c_{\text{H}_2\text{O}_2})}, \quad (2)$$

где $b_1 = b c_{\text{HRP}} c_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Формула (2) по виду совпадает с уравнением Михаэлиса–Ментен, поскольку его можно преобразовать в уравнение:

$$V_0 = \frac{V_{\text{max}}^{\text{HS}} c_{\text{HS}}}{K_{\text{m}}^{\text{HS}} + c_{\text{HS}}}, \quad (3)$$

где K_{m}^{HS} и $V_{\text{max}}^{\text{HS}}$ – эффективные константа Михаэлиса–Ментен и максимальная скорость по ва-

нилиновому спирту. Они зависят от концентрации H_2O_2 и описываются формулами:

$$K_{\text{m}}^{\text{HS}} = \frac{1 + a_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{a_2 + a_3 c_{\text{H}_2\text{O}_2}}, \quad (4)$$

$$V_{\text{max}}^{\text{HS}} = \frac{b c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{HRP}}}{a_2 + a_3 c_{\text{H}_2\text{O}_2}}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что зависимость эффективной максимальной скорости окисления ванилинового спирта от концентрации пероксида водорода должна сначала возрастать, а затем стремиться к насыщению. Эта зависимость подобна уравнению Михаэлиса–Ментен.

На рис. 2а и 3а приведены найденные из эксперимента зависимости эффективной константы Михаэлиса и максимальной скорости для ванилинового спирта от концентрации $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Экспериментальные данные (рис. 3а) не соответствуют указанным свойствам. Поэтому можно сказать, что они противоречат кинетической схеме с упорядоченным присоединением субстратов.

Сделанное утверждение можно также подтвердить следующим теоретическим анализом экспериментальных данных.

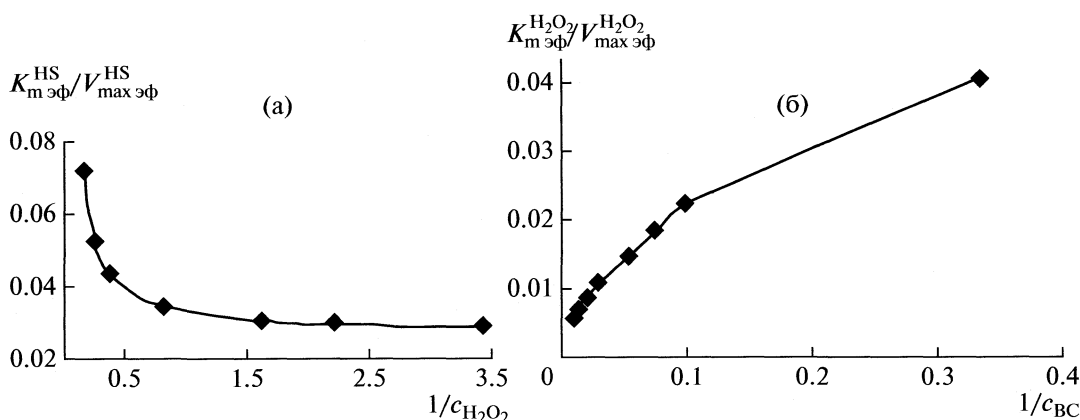


Рис. 4. Зависимости отношения: а – $K_{m\text{эф}}^{\text{HS}}/V_{\text{max}\text{эф}}^{\text{HS}}$ от $1/c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, б – $K_{m\text{эф}}^{\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{max}\text{эф}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ от $1/c_{\text{VC}}$ для ванилинового спирта.

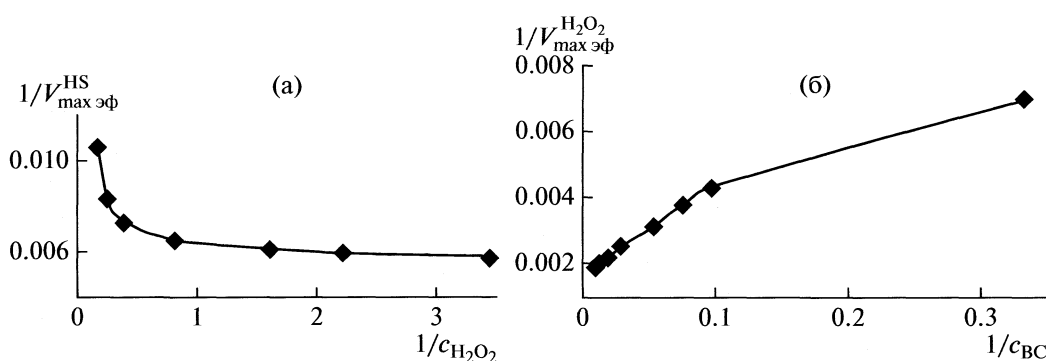


Рис. 5. Зависимости обратной эффективной максимальной скорости: а – ванилинового спирта $1/V_{\text{max}\text{эф}}^{\text{HS}}$ от $1/c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, б – пероксида водорода $1/V_{\text{max}\text{эф}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ от $1/c_{\text{VC}}$.

Из уравнений (4) и (5) следует, что зависимость $1/V_{\text{max}\text{эф}}^{\text{HS}}$ от $1/c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ описывается выражением:

$$\frac{1}{V_{\text{max}\text{эф}}^{\text{HS}}} = \frac{a_2}{bc_{\text{HRP}}c_{\text{H}_2\text{O}_2}} + \frac{a_3}{bc_{\text{HRP}}}, \quad (6)$$

а $\frac{K_{m\text{эф}}^{\text{HS}}}{V_{\text{max}\text{эф}}^{\text{HS}}}$ от $1/c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ может быть представлена уравнением:

$$\frac{K_{m\text{эф}}^{\text{HS}}}{V_{\text{max}\text{эф}}^{\text{HS}}} = \frac{1}{bc_{\text{HRP}}c_{\text{H}_2\text{O}_2}} + \frac{a_1}{bc_{\text{HRP}}}. \quad (7)$$

Т.е. в этом случае должны наблюдаться линейные зависимости этих параметров. Однако, представленные на рис. 4а, 5а графики обратных величин не являются линейными.

Проведенный теоретический анализ экспериментов также показывает, что полученные опытные данные противоречат кинетической схеме с упорядоченным присоединением субстратов и в том случае, когда с ферментом сначала взаимодействует окисляемый субстрат, а затем к образо-

ванному комплексу присоединяется H_2O_2 . Такое anomальное поведение может быть обусловлено наличием параллельных путей превращения субстратов, связанное с образованием фермент-субстратного комплекса в неупорядоченном механизме; например, как в данном случае, субстрат А (H_2O_2) связывается как с ферментом (Е), так и с промежуточным фермент-субстратным комплексом (ЕВ) (схема (I)). В противном случае, мы бы наблюдали линейную зависимость обратных величин.

Подтверждением пероксидазного окисления выбранных субстратов по неупорядоченному стационарному механизму [24] служат результаты работ [25–27], в которых показано, что в области относительно низких концентраций субстрата график в координатах Лайнуивера–Берка (рис. 5а) линеен, а при повышении концентраций наблюдается anomальное отклонение от линейности. Следовательно, необходимо использовать кинетическую схему с неупорядоченным присоединением субстратов.

Данное предположение подтверждается также теоретическим анализом экспериментальных данных по зависимости начальной скорости реакции от концентрации $c_{H_2O_2}$ при разных постоянных концентрациях ванилинового спирта. Такие экспериментальные данные приведены на рис. 16.

Уравнение стационарной скорости реакции (1) можно записать в этом случае в виде:

$$V_0 = \frac{b_2 c_{H_2O_2}}{1 + a_2 c_{HS} + c_{H_2O_2}(a_1 + a_3 c_{HS})}, \quad (8)$$

где $b_2 = bc_{HRP}c_{HS}$.

В свою очередь, уравнение (8) можно преобразовать следующим образом:

$$V_0 = \frac{V_{\max \text{эф}}^{H_2O_2} c_{H_2O_2}}{K_{\text{мэф}}^{H_2O_2} + c_{H_2O_2}}, \quad (9)$$

где

$$K_{\text{мэф}}^{H_2O_2} = \frac{1 + a_2 c_{HS}}{a_1 + a_3 c_{HS}}, \quad (10)$$

$$V_{\max \text{эф}}^{H_2O_2} = \frac{bc_{HS}c_{HRP}}{a_1 + a_3 c_{HS}}. \quad (11)$$

Здесь $K_{\text{мэф}}^{H_2O_2}$ и $V_{\max \text{эф}}^{H_2O_2}$ — эффективные константа Михаэлиса и максимальная скорость для H_2O_2 , зависящие от концентрации ванилинового спирта c_{HS} .

На рис. 26 и 36 приведены найденные из эксперимента зависимости эффективных константы Михаэлиса и максимальной скорости для H_2O_2 от концентрации ванилинового спирта.

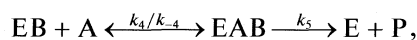
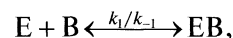
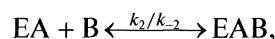
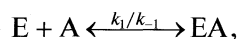
Из (10) и (11) следует, что зависимость $1/V_{\max \text{эф}}^{H_2O_2}$ от $1/c_{HS}$ должна быть линейна, а из (11) вытекает, что зависимость $K_{\text{мэф}}^{H_2O_2}/V_{\max \text{эф}}^{H_2O_2}$ от $1/c_{HS}$ также линейна. Однако, графические зависимости, представленные на рис. 46, 56, также носят отмеченный ранее аномальный характер.

С использованием рассмотренного выше подхода, был проведен кинетический анализ для других субстратов (модельных соединений лигнина), исследованных в работе.

Теоретический анализ полученных экспериментальных данных, проведенный подобным образом, для всех исследованных окисляемых веществ показал, что они также противоречат кинетической схеме с упорядоченным присоединением субстратов.

Таким образом, на основании математической обработки полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что пероксидазное окисление ряда модельных соединений лигнина (гваякол, феруловая кислота, ванилиновый спирт, ацетованилон) в широком диапазоне концентраций осуществляется по неупорядоченному

механизму Random Bi Uni [28], а кинетическая схема процесса может быть представлена в виде следующей схемы:



где А — субстрат-окислитель (H_2O_2); В — субстрат-восстановитель (МСЛ); Р — продукт реакции; Е — несвязанная форма фермента; ЕА, ЕВ, ЕАВ — фермент-субстратные (продуктные) комплексы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Айзенштадт М.А., Почтовалова А.С., Шеховцова Т.Н. // Матер. II Всерос. конф. по аналит. химии с международным участием "Аналитика России". Краснодар, 2007. С. 318.
2. Боголицын К.Г., Айзенштадт М.А., Почтовалова А.С., Соболева Т.В. // Матер. II междунар. конф. Физикохимия лигнина. Архангельск, 2007. С. 167.
3. Айзенштадт М.А., Боголицын К.Г. // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 5.
4. Young R.A., Akhtar M. Environmentally Friendly Technologies for Paper Industry. Canada : John Wiley & Sons, Inc., 1998. 307 p.
5. Have R., Teunissen P.J. // Chem. Rev. 2001. № 101. P. 3397.
6. Левит М.Н., Шкроб А.М. // Биоорганическая химия. 1992. Т. 18. № 3. С. 309.
7. Беккер Е.Г. Выделение, свойства и основные закономерности действия лигнолитических ферментов (лактазы, лигниназы, Mn-пероксидазы): Дис. ... канд. хим. наук. М. 1993.
8. Болобова А.В., Аскадский А.А., Кондратенко В.И., Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов. Кн. II. Ферменты, модели, процессы. М. 2002. 343 с.
9. Shimada M., Higuchi L. // Wood and Cellulosic Chemistry / Ed. by D. N. - S. Hon, N. Shiraiishi.: N. Y. and Basel: Mercel Dekker, 1991. P. 525.
10. Стрельский В.А., Бейгельман А.В., Чунка Э.И. // Химия природных соединений. 1982. № 1. С. 109.
11. Стрельский В.А. Пероксидазное окисление лигнина и его модельных соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1986.
12. Hewson W.D., Dunford H.B. // The J. of Biological Chemistry. 1976. V. 251. № 19. P. 6036.
13. Thompson D., Norbeck K., Olsson L., Constantin - Teodosiu D. // Ibid. 1989. V. 264. № 2. P. 1016.
14. Banci L., Bertini I., Bini T. et al. // Biochemistry. 1993. V. 32. №22. P. 5825.
15. Tien M., Kirk T., Bull C., Fee J.A. // J. Biol. Chem. 1986. V. 261. № 4. P. 1687.
16. Glenn J.K., Gold M.H. // Arch. Biochem. And Biophys. 1985. V. 242. № 2. P. 329.

17. *Shindler J.S., Childs R.E., Bardsley W.G.* // Eur. J. Biochem. 1976. № 65. P. 325.
18. *Childs R.E., Bardsley W.G.* // Biochem. J. 1975. № 145. P. 93.
19. *Bogolitsyn K.G., Aizenshtadt M.A.* // 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp EWLP 2008. Proceedings. Stockholm. Sweden, 2008. P. 384.
20. *Schmidt A., Schumacher J.T., Reichelt J., Hecht H.-J. and Bilitewski U.* // Anal. Chem. 2002. 74. P. 3037.
21. Справочник биохимика / Пер. с англ. Досон Р., Элиот Д., Элиот У., Джонс К.М.: Мир, 1991. 544 с.
22. *Klapper M., Hackett D.P.* // J. Biological Chemistry. 1963. V. 238. № 11. P. 3736.
23. *Айзенштадт М.А., Покрышкин С.А.* // Материалы XV Межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов". М., 2008. С. 122.
24. *Диксон М., Уэбб Э.* Ферменты. М.: Мир, 1982. Т. 1. 389 с.
25. *Pettersson J.* // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. P. 979.
26. *Pettersson J.* // Ibid. 1970. V. 24. P. 1275.
27. *Gulbinsky J.S., Cleland W.W.* // Biochemistry. 1968. V. 7. P. 1275.
28. *Галимова М.Х.* Ферментативная кинетика: Справочник по механизмам реакций. М.: КомКнига, 2007. 320 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 547.979.733

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИИАЦИИ КОМПЛЕКСОВ
КОБАЛЬТА(II) С *мезо*-ФЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2010 г. Е. М. Кувшинова, А. С. Семейкин, С. А. Сырбу, О. А. Голубчиков

Ивановский государственный химико-технологический университет

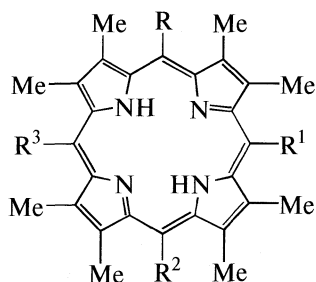
E-mail: gornoukhina@isuct.ru

Поступила в редакцию 06.07.2009 г.

На основании исследования кинетики образования и диссоциации кобальтовых комплексов *мезо*-фенильных производных октаметилпорфирина: 5,10,15-трифенилоктаметилпорфирина; 5,15-бис(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирина; 5,10,15-трис(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирина; 5,10,15,20-тетракис(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирина в уксусной кислоте и пиридине, обсуждено влияние деформации тетрапиррольного ароматического макроцикла и электронных эффектов заместителей на кинетические параметры реакции образования и диссоциации кобальтовых комплексов порфиринов.

В работах [1–5] показано, что введение большого числа периферических заместителей в *мезо*- и β -положения тетрапиррольного порфиринового макроцикла, влечет за собой сильное изменение его физико-химических и координационных свойств. В продолжение исследования структур-

ных особенностей порфиринов на их координационные свойства изучена кинетика образования и диссоциации комплексов кобальта(II) с *мезо*-фенильными производными октаметилпорфирина I–IV в уксусной кислоте и пиридине



I: $R = R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$;

II: $R = R^2 = 3,5\text{-ди-трет-бутил-Ph}$, $R^1 = R^3 = \text{H}$;

III: $R = R^1 = R^2 = 3,5\text{-ди-трет-бутил-Ph}$, $R^3 = \text{H}$;

IV: $R = R^1 = R^2 = R^3 = 3,5\text{-ди-трет-бутил-Ph}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порфирины H_2P (I–IV) синтезировали методами, описанными в работе [6] и очищали многократной колоночной хроматографией на силикагеле и оксиде алюминия. Индивидуальность их доказана методом тонкослойной хроматографии на силуфоле. Электронные спектры поглощения порфиринов не отличались от приведенных в работе [6]. Кобальтовые комплексы получали кипячением порфиринов с 50-кратным мольным избытком ацетата кобальта в ДМФА и очищали хроматографией на оксиде алюминия III степени активности по Брокману. В качестве проявителя и элюэнта использовали хлороформ. Контроль чистоты проводили по электронным спектрам поглощения.

Ацетат кобальта(II) марки “х.ч.” очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали. Для этого ацетат кобальта кипятили три часа с уксусным ангидридом, отфильтровывали, кристаллы соли промывали на фильтре гексаном и высушивали в вакуум-эксикаторе над гидроксидом калия.

Пиридин марки “ч” выдерживали над гидроксидом калия и дважды перегоняли с дефлегматором [7]. Уксусную кислоту марки “х.ч.” обезвоживали дробным вымораживанием и перегоняли с дефлегматором. Содержание воды в растворителях контролировали титрованием по методу Фишера [8], оно составляло не более 0.03%. Трифторуксусную кислоту (ТФК) марки “ч” смешивали с концентрированной серной кислотой в

Таблица 1. Эффективные константы скорости комплексообразования порфиринов I–IV ацетатом кобальта в пиридине и уксусной кислоте (λ – аналитическая длина волны)

Порфирин	T, К	Пиридин $c_{\text{Co}(\text{OAc})_2} = 4.7 \times 10^{-3}$ моль/л		Уксусная кислота $c_{\text{Co}(\text{OAc})_2} = 2.7 \times 10^{-3}$ моль/л	
		λ , нм	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с ⁻¹	λ , нм	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с ⁻¹
I	318	526	1.40 ± 0.13	654	1.31 ± 0.05
	328		2.8 ± 0.3		2.93 ± 0.17
	338		5.4 ± 0.2		6.7 ± 0.5
II				550	2.0 ± 0.1
					5.6 ± 0.3
					15.4 ± 0.7
III	318	522	0.245 ± 0.015	660	0.53 ± 0.03
	328		0.82 ± 0.02		1.56 ± 0.07
	338		2.43 ± 0.14		4.51 ± 0.18
IV	318	406	0.55 ± 0.03		
	328		1.42 ± 0.09		
	338		3.5 ± 0.2		

Примечание. ЭСП реакционной смеси не изменяется в течение 5 суток при 338 К для II в пиридине и IV в уксусной кислоте.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции образования кобальтовых комплексов порфиринов I–IV

Порфирин	Уксусная кислота			Пиридин		
	$k_2^{318} \times 10^4$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль	A, с ⁻¹	$k_2^{318} \times 10^4$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль	A, с ⁻¹
I	480 ± 20	74 ± 1	4.77	290 ± 30	60 ± 1	2.1×10^8
II	740 ± 40	91 ± 2	6.68			
III	185 ± 9	98 ± 2	2.36	52 ± 4	102 ± 2	3.15
IV				110 ± 6	82 ± 2	3.29

Примечание. В случае порфирина IV в уксусной кислоте и II в пиридине реакция проходит очень медленно.

соотношении 10 : 1. Обезвоженную ТФК отгоняли из смеси с дефлегматором при атмосферном давлении, собирая фракцию с температурой кипения 72–73°C, затем повторно перегоняли.

Скорость реакций образования и диссоциации кобальтовых комплексов порфиринов I–IV исследовали спектрофотометрическим методом на приборе Hitachi U-2000 в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 308 до 338 К. Колебание температуры не превышало ±0.1 К.

Во всех случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки. В ходе каждого опыта проводили 15–20 замеров оптической плотности раствора через определенные промежутки времени на конкретной длине волны. Средняя квадратичная погрешность определения эффективных констант скорости ($k_{\text{эф}}$) составляла 4–8% при доверительной вероятности 95%. Кинетические параметры реакций образо-

вания и диссоциации кобальтовых комплексов порфиринов I–IV представлены в табл. 1–3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексообразование порфиринов I–IV с $\text{Co}(\text{AcO})_2$:



подчиняется кинетическому уравнению

$$d[\text{H}_2\text{P}]/dt = -k[\text{H}_2\text{P}][\text{Co}(\text{AcO})_2]^n, \quad (2)$$

где H_2P – порфирин, CoP – его кобальтовый комплекс, k – константа скорости реакции (1).

Образование кобальтовых комплексов порфиринов I–IV во всех случаях имеет первый кинетический порядок по порфирину. Опыты проводили в условиях значительного (~200-кратного) избытка соли по отношению к порфирину, что

Таблица 3. Кинетические параметры реакции диссоциации кобальт порфиринов I–IV в системе уксусная кислота – ТФК (λ – аналитическая длина волны, $c_{\text{ТФК}} = 0.1$ моль/л)

СоР	λ , нм	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с ⁻¹	$k_{1.5}^{318} \times 10^3$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль	A , с ⁻¹
I	554	308	1.58 ± 0.08	5.8 ± 0.3	16 ± 2	2.47
		318	1.93 ± 0.12			
		328	2.33 ± 0.14			
II	505	308	0.13 ± 0.07	0.63 ± 0.03	40 ± 2	2344
		318	0.21 ± 0.01			
		328	0.346 ± 0.017			
III	658	308	0.63 ± 0.04	2.77 ± 0.18	30 ± 1	234
		318	0.92 ± 0.06			
		328	1.33 ± 0.08			

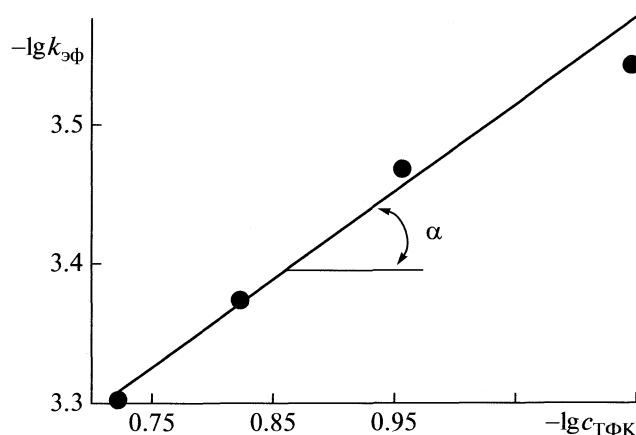
Примечание. IV диссоциирует при растворении в уксусной кислоте.

позволило рассчитать эффективные константы скорости ($k_{\text{эф}}$) по уравнению

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln [A_0 - A_\infty] / [A - A_\infty], \quad (3)$$

где A_0 , A , A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени τ и по окончании реакции соответственно.

С целью определения кинетического порядка реакции по ацетату кобальта в пиридине и уксусной кислоте исследовали зависимость скорости образования СоР I и СоР II от концентрации соли. В логарифмических координатах эти зависимости линейные. Тангенсы угла наклона прямых для СоР I в пиридине и СоР II в уксусной кислоте в пределах определения погрешности равны 1, следовательно кинетический порядок по $\text{Co}(\text{AcO})_2$ в пиридине и уксусной кислоте в реакциях образования комплексов порфиринов I–IV первый.

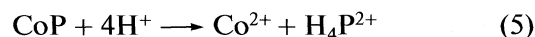


Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg c_{\text{ТФК}}$ при диссоциации СоР II в уксусной кислоте при 328 К.

Константы скорости второго порядка рассчитывали по уравнению (4):

$$k = k_{\text{эф}} / c_{\text{Co}(\text{AcO})_2}. \quad (4)$$

Кинетику реакции диссоциации комплексов порфиринов I–IV:



(H_4P^{2+} – дикатион порфирина) исследовали в уксуснокислых растворах ТФК, мольный избыток которой по отношению к СоР ~1000-кратный. В этих условиях реакция имеет первый кинетический порядок по СоР, что доказывают линейные зависимости в координатах $\lg(c_{\text{СоР}}/c_{\text{СоР}}^0) - \tau$, где $c_{\text{СоР}}$ и $c_{\text{СоР}}^0$ – текущая и начальная концентрации кобальтовых комплексов порфиринов I–IV, τ – время. Эффективные константы скорости ($k_{\text{эф}}$) реакции диссоциации, рассчитанные по уравнению (3) сохраняют удовлетворительное постоянство (табл. 3). Константы скорости $1 + n$ -порядка рассчитывали по уравнению:

$$k_{1+n} = k_{\text{эф}} / c_{\text{ТФК}}^n. \quad (6)$$

Зависимость $k_{\text{эф}}$ от $c_{\text{ТФК}}$ для СоР II, приведенная на рисунке, свидетельствует о том, что реакция (5) имеет кинетический порядок по сольватированному протону, равный в пределах погрешности определения 0.5. По-видимому, нецелочисленный порядок реакции обусловлен тем, что в уксуснокислых растворах ТФК ведет себя как слабый электролит.

Энергию активации реакций образования и диссоциации СоР I–IV рассчитывали, исходя из уравнения Аррениуса

$$k = Ae^{-E/RT}. \quad (7)$$

Предэкспоненциальный множитель (A) рассчитывали по уравнению

$$\ln A = \ln k_{1+n} + E/RT. \quad (8)$$

Судя по данным, представленным в табл. 1–3, реакционная способность порфиринов I–IV и их

кобальтовых комплексов определяется двумя основными факторами: степенью деформации порфиринового макроцикла за счет перегруженности его периферии объемными заместителями и электронным влиянием последних.

трет-Бутильные группы порфиринов II–IV, проявляют + I-эффект, что ведет к увеличению основности порфиринов, упрочнению связей NH, протонизирующихся в переходном состоянии реакций комплексообразования и у металлопорфиринов – к увеличению дробного отрицательного заряда на атомах азота, атакуемых сольватированным протоном в реакциях диссоциации комплексов.

Искажение планарности ароматического ядра β-октаметилпорфирина закономерно нарастает по мере увеличения числа *мезо*-арильных заместителей [1, 2], в нашем случае II < I ≈ III < IV. С одной стороны, деформация сопровождается увеличением доступности координационного центра порфирина H₂N₄ для атаки сольватоккомплексов металлов. С другой стороны, она ведет к обособлению пиррольных ядер, увеличению электронной плотности на атомах азота и, как следствие, увеличивается основность порфиринов.

В пиридине ряд реакционной способности при образовании кобальтовых комплексов имеет вид I > IV > III > II, т.е. наименее активным является наименее искаженный порфирин II. Однако наиболее активным оказался не самый деформированный IV, а I. Очевидно, в данном случае доминирующим оказался электронный эффект *трет*-бутильных групп, упрочняющих связи NH.

В уксусной кислоте крайне низкой реакционной способностью при комплексообразовании обладает IV. В этом случае эффект деформации и + I-эффект *трет*-бутильных групп суммируются. В результате основность третичных атомов азота резко возрастает, они образуют прочные водородные связи с молекулами AcOH, блокирующими координационный центр порфирина. Наиболее активен в реакции с Co(AcO)₂, как и следовало ожидать, яв-

ляется наименее деформированный II. Соотношение реакционной способности порфиринов I и III определяется +I-эффектом заместителей.

Следует отметить, что и в пиридине, и в уксусной кислоте рост констант скорости сопровождается закономерным снижением энергии активации реакций комплексообразования, что лишний раз подтверждает справедливость предложенной интерпретации полученных результатов.

В реакции диссоциации кобальтовых комплексов, как и следовало ожидать, наиболее деформированный, содержащий четыре *трет*-бутильные группы IV реагирует несравнимо быстрее чем все другие (табл. 3). Минимальной активностью обладает наименее искаженный CoP II. Можно было ожидать, CoP III будет менее стабильным по сравнению с CoP I, однако это не соответствует истине. Возможно, на кинетику этих реакций определенное влияние оказывают факторы сольватации, которые, безусловно, различаются у комплексов содержащих и не содержащих *трет*-бутильные группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудкина Н.С., Шатунов П.А., Кувшинова Е.М. и др. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 12. С. 2042.
2. Кувшинова Е.М., Дудкина Н.С., Пуховская С.Г. и др. // Там же. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 1010.
3. Кувшинова Е.М., Кузьмин Д.Л., Пуховская С.Г. и др. // Там же. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 691.
4. Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Семейкин А.С. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1010.
5. Renner M.W., Barkigia K.M., Fajer J. // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 263. № 1–2. P. 181.
6. Семейкин А.С., Любимова Т.В., Сырбу С.А. // Химия гетероцикл. соединений. 2004. № 10. С. 1464.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
8. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. С. 130.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8: 536.6

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ
ИОДИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН–ВОДА ПРИ 298.15 К

© 2010 г. А. Н. Новиков

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева
E-mail: anngic@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.07.2009 г.

Калориметрическим методом при 298.15 К измерены теплоемкости растворов иодидов щелочных металлов (MeI) в смешанном растворителе N-метилпирролидон (МП) – вода во всем интервале составов. Проведен анализ влияния состава смешанного растворителя на теплоемкость трехкомпонентных систем MeI–МП–H₂O. Рассчитаны стандартные значения парциальных мольных теплоемкостей $\bar{C}_{p_2}^{\circ}$ (MeI) в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К.

Данная работа – продолжение систематических исследований термодинамических свойств растворов на основе апротонного диполярного растворителя N-метилпирролидона (МП) [1–5]. Изучение физико-химических свойств бинарной системы МП–вода [6–11], исследования методами компьютерного моделирования [12] и спектроскопии [13] свидетельствуют о специфическом взаимодействии ее компонентов, приводящем к образованию ассоциатов различного состава, что должно находить отражение и в свойствах трехкомпонентных систем. Исследование плотности растворов электролитов в смешанном растворителе МП–вода [5] подтверждает это предположение. Теплоемкости растворов C_p и определяемые на их основе стандартные парциальные мольные теплоемкости электролитов $\bar{C}_{p_2}^{\circ}$ и ионов $\bar{C}_{p_i}^{\circ}$ являются одними из наиболее информативных термодинамических свойств, чувствительных к взаимодействиям ион – растворитель. Поэтому представляет интерес исследование теплоемкости трёхкомпонентных систем электролит–МП–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры [14]. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \times 10^{-3}$ Дж(г К)⁻¹. Для приготовления смешанного растворителя использовали дважды перегнанную воду и МП (Riedel–de Haën) с содержанием основного вещества не менее 99.5 мас. %, воды – не более 0.05 мас. %, осушенный молеку-

лярными ситами марки 4А и дважды перегнанный под вакуумом. Остаточное содержание воды в образцах МП определяли титрованием по методу Фишера и учитывали при приготовлении смешанного растворителя. В работе использовали иодиды щелочных металлов квалификации “ос.ч.”, осушенные под вакуумом в течение 8–10 ч при 303–313 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследовали теплоемкости (C_p) растворов иодидов натрия, калия, рубидия (MeI) в смешанном растворителе МП–вода при мольных долях неводного компонента (x) 0.1006, 0.3325, 0.4999, 0.7519, 0.8994. Результаты измерений C_p приведены в табл. 1. На рис. 1 представлены зависимости C_p растворов иодида калия от концентрации электролита при различных составах смешанного растворителя МП–H₂O. Из данных табл. 1 и рис. 1 следует, что для исследованных растворов электролитов, как для большинства неорганических солей, наблюдается уменьшение C_p с ростом концентрации, причем более резкое для растворов с малым содержанием МП.

На рис. 2 представлена зависимость отношения среднего тангенса угла наклона кривых $C_p = f(m)$ в области концентраций KI от 0 до 0.3m ($\partial C_p / \partial m$) к теплоемкости чистого растворителя C_p° . При растворении электролита в смешанном растворителе МП–вода имеют место несколько эффектов, оказывающих влияние на теплоемкость растворов. С одной стороны, формирование сольватных оболочек ионов ограничивает число степеней свободы молекул растворителя и вызывает уменьшение C_p раствора. С другой сто-

Таблица 1. Теплоемкости (C_p , Дж(г К)⁻¹) растворов галогенидов щелочных металлов в смешанном растворителе МП – вода при 298.15 К (m , моль/кг растворителя; x – содержание МП, мол. доли)

m	C_p	m	C_p	m	C_p	m	C_p
KI ($x = 0.1006$)				KI ($x = 0.4999$)			
0.0000	3.586	0.5000	3.282	0.0000	2.301	0.7502	2.085
0.0501	3.549	0.7500	3.154	0.0500	2.281	1.0000	2.029
0.1000	3.518	1.0002	3.038	0.1003	2.265	1.2010	1.987
0.2003	3.458	1.4998	2.829	0.1999	2.235	1.5003	1.931
0.2999	3.395	2.0002	2.648	0.2998	2.202	2.0036	1.850
RbI ($x = 0.1006$)				0.5000	2.148	RbI ($x = 0.4867$)	
0.0000	3.586	0.4995	3.202	0.0000	2.326	0.4999	2.122
0.0503	3.539	0.7502	3.041	0.0498	2.302	0.7500	2.035
0.1008	3.501	0.9997	2.900	0.0996	2.280	1.0001	1.961
0.2001	3.424	1.4993	2.648	0.2000	2.238	1.5000	1.831
0.3000	3.343	1.9988	2.440	0.2999	2.197	NaI ($x = 0.7519$)	
NaI ($x = 0.3325$)				0.0000	1.954	0.5001	1.861
0.0000	2.681	0.5001	2.506	0.0501	1.942	0.6502	1.837
0.0499	2.660	0.7494	2.435	0.1025	1.931	0.7999	1.818
0.1004	2.642	1.0003	2.370	0.2000	1.913	1.0001	1.790
0.1999	2.607	1.4998	2.260	0.2999	1.894	1.5005	1.738
0.2998	2.571	2.0009	2.168	KI ($x = 0.7519$)			
KI ($x = 0.3325$)				0.0000	1.954	0.5002	1.856
0.0000	2.681	0.4998	2.481	0.0502	1.940	0.7502	1.822
0.0501	2.656	0.7507	2.398	0.1000	1.929	1.0012	1.790
0.1002	2.636	0.9999	2.320	0.2001	1.911	1.2005	1.766
0.1998	2.596	1.5002	2.187	0.3001	1.890	1.5008	1.733
0.3003	2.552	1.9999	2.071	RbI ($x = 0.7519$)			
RbI ($x = 0.3325$)				0.0000	1.954	0.3001	1.865
0.0000	2.681	0.5001	2.425	0.0501	1.938	0.4999	1.812
0.0500	2.650	0.7502	2.320	0.0999	1.922	0.7502	1.758
0.1001	2.624	1.0002	2.224	0.1999	1.893	1.0005	1.708
0.2002	2.573	1.5005	2.060	KI ($x = 0.8994$)			
0.3002	2.519	2.0011	1.921	0.0000	1.822	0.3000	1.768
NaI ($x = 0.4999$)				0.0501	1.811	0.5002	1.742
0.0000	2.301	0.4999	2.165	0.0997	1.801	0.7502	1.713
0.0503	2.284	0.7497	2.107	0.2002	1.784	1.0010	1.690
0.1001	2.269	1.0000	2.058	RbI ($x = 0.8994$)			
0.2000	2.241	1.2050	2.020	0.0000	1.822	0.3997	1.724
0.3001	2.216	1.5029	1.969	0.0500	1.808	0.5001	1.704
				0.1001	1.795	0.7494	1.658
				0.2000	1.769	1.0001	1.618
				0.3008	1.745		

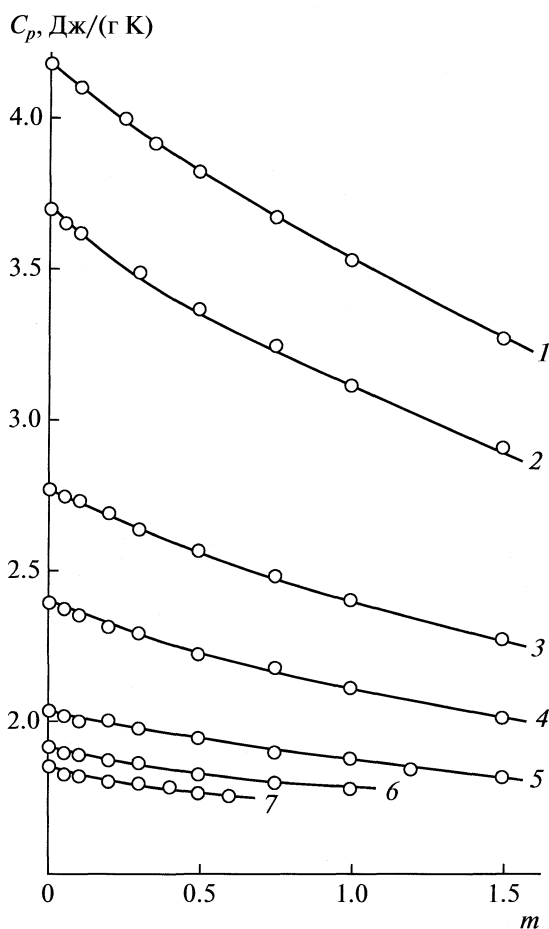


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельных теплоемкостей растворов иодида калия в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К и различных значениях x : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.33, 4 – 0.5, 5 – 0.75, 6 – 0.9, 7 – 1.0.

роны, изменение структуры растворителя под действием электростатического поля ионов может приводить как к повышению C_p раствора вследствие разрушения структуры растворителя, так и к понижению C_p вследствие стабилизации его структуры [15–19].

Вода в отношении теплоемкости является аномальной жидкостью благодаря значительной величине структурного вклада в C_p [19–21]. Существенное воздействие ионов на структуру воды приводит к максимальному значению $\left| \frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^\circ \right|$ для водного раствора KI. При небольших добавках МП к раствору ($x < 0.1$) величина $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^\circ$ практически не изменяется, что свидетельствует о незначительном влиянии на структуру воды такой достаточно крупной молекулы, как молекула МП.

В работе [22] показано, что при добавлении неэлектролита к воде в узком концентрационном

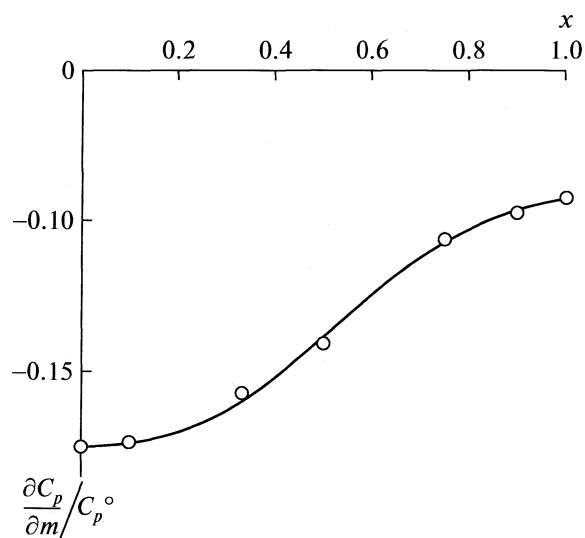


Рис. 2. Зависимости отношения среднего тангенса угла наклона кривых $C_p = f(m)$ в интервале концентраций KI 0–0.3m к теплоемкости чистого растворителя C_p° от состава смешанного растворителя МП–вода.

интервале возмущающее действие растворенных молекул на свойства воды проявляется незначительно. Вблизи алкильных радикалов апротонного неэлектролита сетка водородных связей воды, как правило, упрочняется [23, 24]. По данным [25], в разбавленных водных растворах МП влияние гидрофобной гидратации его неполярных групп на исходную сетку Н-связей воды преобладает над эффектами гидрофильной гидратации. В этом диапазоне составов смешанного растворителя происходит сольватация ионов K^+ и I^- преимущественно молекулами воды, что обуславливает максимальный по абсолютной величине тангенс угла наклона зависимостей $C_p = f(m)$. О предпочтительной сольватации ионов молекулами воды в системах электролит–вода–апротонный растворитель с малым содержанием последнего свидетельствуют результаты работ [26–28].

Из данных рис. 2 следует, что наиболее значительное изменение величины $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^\circ$ в системе MeI–МП– H_2O наблюдается при $x = 0.2–0.75$. В этом концентрационном диапазоне наиболее существенно изменяется структура бинарной системы МП–вода. При $x > 0.1$ происходит трансформация пространственной сетки водородных связей воды. При $x \approx 0.2$ система МП–вода проходит через порог перколяции [25], и при дальнейшем увеличении содержания МП в растворе присутствуют структурные образования обоих компонентов и их гетероассоциаты различного состава, наиболее устойчивым из которых является МП · 2 H_2O [7–11].

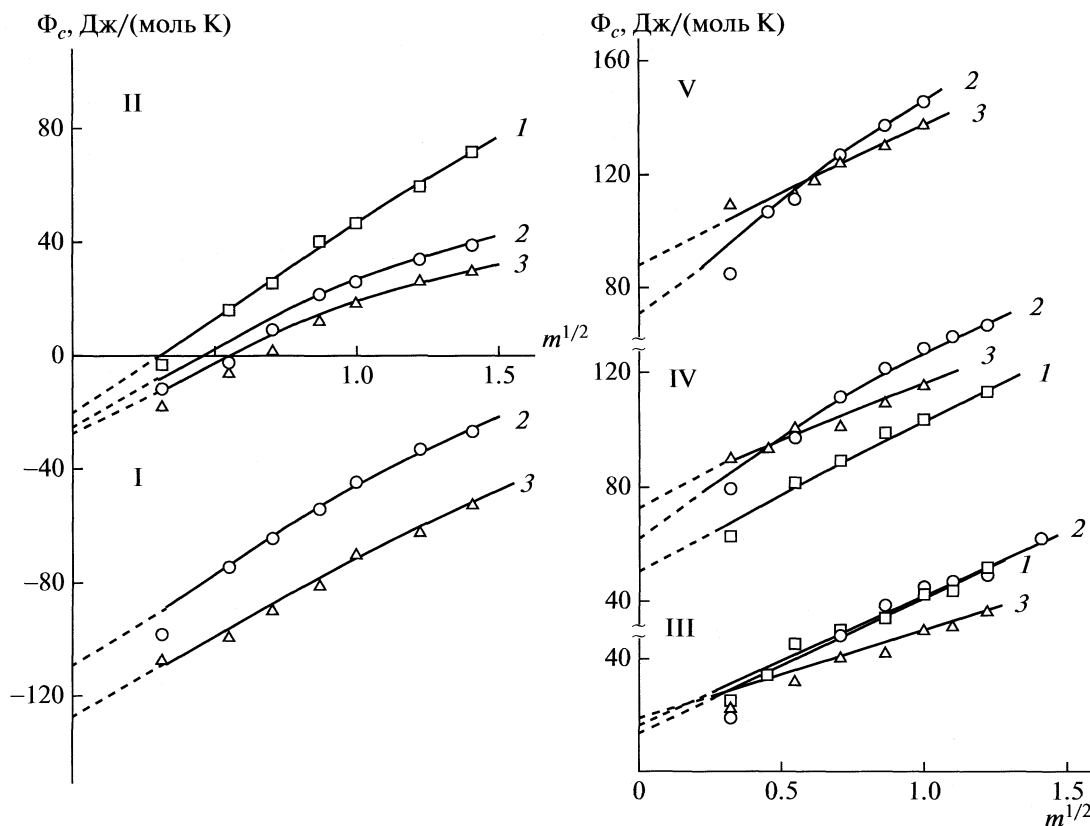


Рис. 3. Концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей иодидов щелочных металлов в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К и различных значениях x : I – 0.1, II – 0.33, III – 0.5, IV – 0.75, V – 0.9; 1 – NaI, 2 – KI, 3 – RbI.

В работе [25] на основании расчета параметров предпочтительной сольватации [29] установлено, что в области составов $0.2 < x < 0.75$ наблюдается преимущественная сольватация МП водой, которая прекращается при большем содержании МП, причем происходит уменьшение специфической и рост неспецифической составляющей межмолекулярных взаимодействий.

Резкое изменение функции $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^\circ$ происходит в результате сложного взаимного влияния различных факторов. Один из них, по нашему мнению, связан с ослаблением акцепторных и усилением донорных свойств смешанного растворителя при увеличении содержания МП. Сольватация катионов протекает по донорно-акцепторному механизму, а анионов – посредством образования водородных связей с молекулами растворителя [30, 31]. Поэтому рост содержания МП в смеси приводит к пересольватации катионов, сольватные оболочки которых обогащаются молекулами неводного компонента и ослаблению сольватации анионов [32–35]. Эти процессы сопровождаются высвобождением молекул воды из гидратных оболочек ионов и увеличением C_p рас-

творя. Другим фактором, на наш взгляд, является усиление разрушающего действия ионов на структуру растворителя, которая в данном диапазоне составов представлена наиболее прочным ассоциатом МП · 2H₂O [11], а также МП · H₂O [13].

При большом содержании апротонного растворителя ($x > 0.75$) темп изменения функции $\frac{\partial C_p}{\partial m} / C_p^\circ$ замедляется, что, на наш взгляд, отражает завершение процесса пересольватации катионов.

На основании экспериментальных данных были вычислены кажущиеся молярные теплоемкости Φ_c иодидов щелочных металлов в смешанном растворителе МП–вода, концентрационные зависимости которых близки к линейным (рис. 3). Значения погрешности $\Delta\Phi_c$ рассчитывались по методике [36]. Для нахождения стандартных парциальных молярных теплоемкостей $\bar{C}_{p_2}^\circ = \Phi_c^\circ$ исследованных электролитов в смесях МП–вода, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_c = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями вида

$$\Phi_c = \Phi_c^\circ + am^{1/2} + bm, \tag{1}$$

Таблица 2. Стандартные парциальные мольные теплоемкости иодидов щелочных металлов ($\overline{C}_{p_2}^\circ$, Дж (моль К) $^{-1}$) в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К

x	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
0.00 [16]	-83.7 ± 4	-102.7 ± 2	-129.7 ± 2	-144.3 ± 4	-159.0 ± 4
0.10	-71^*	-87^*	-109 ± 4	-124 ± 4	-135^*
0.33	-15^*	-18 ± 3	-24 ± 5	-26 ± 3	-29^*
0.50	11^*	15 ± 4	17 ± 3	18 ± 3	20^*
0.75	43^*	52 ± 4	63 ± 4	76 ± 4	81^*
0.90	49^*	60^*	72 ± 4	87 ± 4	93^*
1.00 [1]	55 ± 6	65 ± 3	74 ± 5	85 ± 3	101 ± 6

* рассчитано по уравнению (2).

где a и b – эмпирические коэффициенты. Расчет выполнен с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности ΔF_c . Значения $\overline{C}_{p_2}^\circ$ иодидов щелочных металлов в смесях МП–вода, а также в МП и H_2O приведены в табл. 2.

Сопоставление полученных значений $\overline{C}_{p_2}^\circ$ (MeI) в смешанном растворителе МП–вода с литературными данными о $\overline{C}_{p_2}^\circ$ в воде показало наличие линейных корреляций, проходящих через начало координат:

$$\overline{C}_{p_2}^\circ (\text{МП} - H_2O) = a_C \overline{C}_{p_2}^\circ (H_2O), \quad (2)$$

где a_C – эмпирический коэффициент, значения которого приведены в табл. 3. Обращает на себя внимание значительное изменение величины коэффициента в интервале составов $x = 0.1 - 0.75$ и инверсия a_C при $x \approx 0.4$, что, на наш взгляд, также обусловлено перестройкой структуры смешанного растворителя МП– H_2O . Экстраполяцией зависимости (2) были определены значения $\overline{C}_{p_2}^\circ$ (МП– H_2O) иодида натрия в растворах с $x = 0.75$ и 0.90, а также иодидов лития и цезия во всем интервале составов смеси МП– H_2O (табл. 2).

Таблица 3. Значения коэффициента a_C в уравнении (2) (r – коэффициент корреляции)

x	a_C	r	x	a_C	r
0.10	0.852	0.999	0.75	-0.510	0.995
0.33	0.182	0.999	0.90	-0.584	0.995
0.50	-0.129	0.986	1.00 [1]	-0.602	0.999

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
2. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
3. Новиков А.Н., Василев В.А., Ленина О.Ф. // Там же. 2007. Т. 81. № 11. С. 1947.
4. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Там же. 2008. Т. 82. № 7. С. 1217.
5. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А. // Там же. 2008. Т. 82. № 7. С. 1270.
6. Assarsson P., Eirich F.R. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 8. P. 2710.
7. Афанасенко Л.Д., Ярым-Агаев Н.Л., Цыбульский Е.О. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 2. С. 184.
8. Guarino G., Ortona O., Sartorio R. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. P. 366.
9. Рябцева Н.В., Рудин В.Я., Калинин В.П. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 5. С. 1138.
10. Василев В.А., Новиков А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 12. С. 53.
11. Zaichikov A.M., Bushuev Y.G., Krestov G.A. // J. Thermal. Analysis. 1995. V. 45. P. 687.
12. Carver T.J., Drew M.G.B., Rodger P.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 15. P. 1807.
13. Афанасенко Л.Д., Ярым-Агаев Н.Л., Билобров В.М. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 2. С. 153.
14. Михайлин Б.В., Воробьев А.Ф., Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1937.
15. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
16. Василёв В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1458.
17. Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 796.

18. *Латышева В.А.* Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1998. 344 с.
19. *Василев В.А.* Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МХТИ, 1980. 364 с.
20. *Сырников Ю.П.* // Журн. структур. химии. 1971. Т. 12. № 6. С. 1082.
21. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 280 с.
22. *Belousov V.P., Panov M.Y.* // Thermodynamic properties of aqueous solutions of organic substances. Boca Raton; London; Tokyo: CRC, 1994. 368 p.
23. *Koga Y.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 13. P. 5172.
24. *Koga Y.* // Netsu Sokutei. 2003. V. 30. № 2. P. 54.
25. *Зайчиков А.М.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 4. С. 660.
26. *Куанышбаев Т.Д., Монаенкова А.С., Воробьев А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2847.
27. *Марков В.Н., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1192.
28. *Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.* // Там же. 2004. Т. 78, № 9. С. 1592.
29. *Ben-Naim A.* // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. № 1. P. 25.
30. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перельгин и др. М.: Наука, 1987. 320 с.
31. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.
32. *Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др.* Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
33. *Marcus Y.* Ion solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 p.
34. *Манин Н.Г., Курбанов И.Б., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 470.
35. *Пищенко А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2475.
36. *Михайлин Б.В.* Теплоемкость и плотность индивидуальных и смешанных водных растворов бромидов некоторых металлов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1983. 204 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 542.61

**ЭКСТРАКЦИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ РАСТВОРАМИ
ТРИБУТИЛФОСФАТА В *n*-ДОДЕКАНЕ**

© 2010 г. А. В. Очкин, М. А. Афонина, А. О. Меркушкин, С. Ю. Нехаевский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: ochkin@rctu.ru

Поступила в редакцию 10.08.2009 г.

Получены экспериментальные данные и проведен расчет равновесия при экстракции азотной кислоты 30, 12 и 5 об. % растворами трибутилфосфата (ТБФ) в *n*-додекане. Показано, что при расчете можно использовать значения констант образования и гидратные числа моно-, ди- и полусольвата, найденные для системы с 100% ТБФ. Предположено также, что при разбавлении ТБФ *n*-додеканом экстракция полусольвата происходит с меньшей константой образования и меньшим гидратным числом.

Настоящая работа является продолжением предыдущих [1, 2] и посвящена изучению экстракции азотной кислоты растворами трибутилфосфата (ТБФ) в *n*-додекане (аналог смешанных углеводородных разбавителей, применяемых в Пурекс-процессе). Цель работы – изучение возможности описания данной системы с использованием констант образования сольватов кислоты с ТБФ, найденных для более простой системы H_2O-HNO_3-TBF [2]. Как и прежде, при расчетах используется концентрационная шкала мольных долей. К сожалению, в отличие от систем H_2O-TBF и H_2O-HNO_3-TBF для системы H_2O-HNO_3-TBF -органический растворитель отсутствуют надежные экспериментальные данные в табличной форме, пригодные для расчетов. Поэтому предварительно необходимо было получить данные о равновесии.

Три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) очищали обычным способом: после содовой промывки и промывки водой перегоняли под вакуумом при 1 мм Hg. Использовали додекан марки “ч”. Растворы ТБФ в додекане 30, 12 и 5 об. % готовили следующим образом: определенный объем ТБФ взвешивали в колбе, после чего добавляли необходимый объем додекана и снова взвешивали.

Экстракцию азотной кислоты проводили следующим образом: 6 мл водного раствора кислоты и 6 мл раствора ТБФ смешивали в термостатируемой при 298 К делительной воронке и встряхивали в течение 5 мин. После отстаивания фазы разделяли и центрифугировали в центрифужных пробирках.

Азотную кислоту в органической и водной фазах определяли потенциометрическим титрованием растворами NaOH, стандартизованными по 0.1 М HNO_3 , приготовленной из фиксанала. Титрование органической фазы проводили в среде ацетона. Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Плотность органической фазы рас-

считывали по найденному нами после обработки всей базы пикнометрических данных уравнению

$$d_o = d + 0.22668\varphi + 0.02884c_{ко}, \quad (1)$$

где $d = 0.74526$ – плотность *n*-додекана, φ – объемная доля ТБФ, $c_{ко}$ – концентрация кислоты в органической фазе, моль/л.

По экспериментальным данным была оценена погрешность измерений тремя методами. Первый метод учитывает различие в значениях концентрации кислоты в органической фазе при практически одинаковых концентрациях кислоты в водной фазе. Так как зависимость для 30 и 12% ТБФ была определена дважды, то имеется достаточное количество параллельных опытов, в которых концентрации кислоты в водной фазе мало отличаются. Для определения погрешности опытов было использовано линейное интерполирование по уравнению

$$c_{коп} = c_{ко} + (c_{квс} - c_{кв})c_{ко}/c_{кв} = c_{квс}(c_{ко}/c_{кв}) = c_{квс}D, \quad (2)$$

где $c_{коп}$ – приведенная концентрация кислоты в органической фазе, которая используется для определения погрешности; $c_{квс}$ – средняя концентрация кислоты в водной фазе для данной серии опытов, D – коэффициент распределения. Для системы с 30% ТБФ получена погрешность 1.7%, а для 12% ТБФ – 1.9%. Есть основания полагать, что эти оценки немного занижены.

Во втором варианте оценки погрешности из экспериментальных данных для 30 и 12% ТБФ выбраны триады, у которых близки значения концентраций кислоты в водной фазе: максимальное различие не более 10%. Далее было проведено интерполирование по уравнению (2), как и в предыдущем методе. Когда значения $c_{кв}$ в серии мало отличаются, линейная экстраполяция позволяет определить разброс значений концентраций в органической фазе, т.е. погрешность экспериментов. Однако при значительном разли-

Таблица 1. Экстракция азотной кислоты 30, 12 и 5% (об.) растворами ТБФ в *n*-додекане при 298 К ($c_{кв}$ и $c_{ко}$ – концентрация HNO_3 в водной и органической фазах, моль/л; d_B и d_o – соответствующие плотности, г/см³; a_k и a_1 – активности кислоты и воды)

№	$c_{кв}$	$c_{ко}$	[ТБФ], М	d_B	d_o	a_k	a_1
30 об. % ТБФ							
1	0.817	0.159	1.089	1.0236	0.8179	0.363	0.971
2	1.167	0.249	1.085	1.0349	0.8205	0.789	0.958
3	1.218	0.245	1.085	1.0366	0.8203	0.870	0.955
4	1.468	0.326	1.081	1.0447	0.8227	1.351	0.945
5	1.536	0.342	1.080	1.0469	0.8231	1.510	0.942
6	1.946	0.436	1.076	1.0603	0.8258	2.764	0.923
7	1.950	0.438	1.076	1.0603	0.8259	2.779	0.923
8	2.389	0.531	1.072	1.0746	0.8286	4.901	0.901
9	2.390	0.531	1.072	1.0747	0.8286	4.902	0.901
10	2.672	0.583	1.069	1.0838	0.8301	6.889	0.886
11	2.804	0.609	1.068	1.0881	0.8308	8.029	0.879
12	3.164	0.671	1.065	1.0998	0.8326	11.944	0.859
13	3.264	0.676	1.065	1.1030	0.8328	13.255	0.853
14	3.582	0.747	1.062	1.1134	0.8348	18.341	0.834
15	3.679	0.753	1.062	1.1165	0.8350	20.26	0.828
16	4.068	0.801	1.059	1.1292	0.8364	29.83	0.803
17	4.115	0.810	1.059	1.1306	0.8366	31.20	0.800
18	4.549	0.854	1.057	1.1448	0.8379	45.48	0.773
19	4.591	0.865	1.056	1.1461	0.8382	47.11	0.770
20	4.974	0.905	1.055	1.1585	0.8394	64.68	0.746
21	5.016	0.897	1.055	1.1600	0.8391	66.91	0.743
22	5.271	0.928	1.054	1.1681	0.8400	81.74	0.727
23	5.512	0.950	1.053	1.1761	0.8407	97.79	0.712
24	5.538	0.938	1.053	1.1769	0.8403	99.68	0.711
25	5.933	0.965	1.052	1.1898	0.8411	132.12	0.686
26	5.955	0.973	1.051	1.1903	0.8413	134.19	0.684
27	6.413	0.994	1.050	1.2054	0.8419	183.29	0.655
28	6.415	0.986	1.051	1.2054	0.8417	183.50	0.655
29	6.470	0.999	1.050	1.2071	0.8421	190.43	0.652
30	6.960	1.027	1.049	1.2230	0.8429	260.2	0.622
31	6.983	1.014	1.049	1.2239	0.8425	263.6	0.620
32	6.983	1.018	1.049	1.2239	0.8426	263.6	0.620
33	7.512	1.039	1.048	1.2411	0.8432	359.9	0.589
34	7.601	1.049	1.048	1.2438	0.8435	378.8	0.583
35	7.924	1.057	1.048	1.2544	0.8437	452.9	0.564
36	7.935	1.064	1.047	1.2546	0.8440	456.0	0.564
37	8.557	1.080	1.047	1.2750	0.8444	632.3	0.528
38	8.613	1.089	1.046	1.2766	0.8447	651.0	0.525
39	8.964	1.108	1.045	1.2880	0.8452	775.3	0.505
40	9.010	1.098	1.046	1.2897	0.8449	792.0	0.503
41	9.519	1.131	1.044	1.3063	0.8459	1009.8	0.475
12 об. % ТБФ							
1	1.373	0.1015	0.415	1.0416	0.7754	1.151	0.949
2	1.669	0.1323	0.414	1.0513	0.7763	1.859	0.936
3	1.724	0.1407	0.414	1.0531	0.7765	2.019	0.933
4	2.176	0.1847	0.413	1.0677	0.7778	3.748	0.912

Таблица 1. Окончание

№	c_{KB}	c_{KO}	[ТБФ], М	d_B	d_o	a_K	a_1
5	2.241	0.1896	0.413	1.0699	0.7779	4.071	0.909
6	2.659	0.2295	0.412	1.0834	0.7791	6.783	0.887
7	2.695	0.2447	0.412	1.0846	0.7795	7.075	0.885
8	3.104	0.2654	0.412	1.0979	0.7801	11.203	0.862
9	3.132	0.2711	0.411	1.0988	0.7803	11.543	0.860
10	3.496	0.2991	0.411	1.1106	0.7811	16.820	0.839
11	3.614	0.3064	0.411	1.1145	0.7813	18.97	0.832
12	3.934	0.3258	0.410	1.1248	0.7819	26.18	0.812
13	4.053	0.3334	0.410	1.1287	0.7821	29.40	0.804
14	4.456	0.3521	0.410	1.1418	0.7826	42.17	0.778
15	4.563	0.3563	0.410	1.1453	0.7827	46.01	0.772
16	4.961	0.3713	0.410	1.1582	0.7832	63.97	0.747
17	5.009	0.3739	0.410	1.1597	0.7832	66.51	0.744
18	5.473	0.3908	0.409	1.1748	0.7837	95.03	0.715
19	5.501	0.3865	0.409	1.1758	0.7836	97.06	0.713
20	5.971	0.4008	0.409	1.1910	0.7840	135.60	0.683
21	5.989	0.3976	0.409	1.1916	0.7839	137.31	0.682
22	6.405	0.4078	0.409	1.2051	0.7842	182.27	0.656
23	6.504	0.4117	0.409	1.2083	0.7843	194.55	0.650
24	6.879	0.4326	0.408	1.2205	0.7849	247.2	0.627
25	6.932	0.4129	0.408	1.2222	0.7844	255.5	0.623
26	7.448	0.4293	0.408	1.2390	0.7848	347.1	0.592
27	7.479	0.4195	0.408	1.2400	0.7846	353.4	0.590
28	7.982	0.4349	0.408	1.2563	0.7850	467.5	0.561
29	8.014	0.4268	0.408	1.2574	0.7848	475.7	0.559
30	8.408	0.4402	0.408	1.2702	0.7852	586.0	0.537
31	8.528	0.4396	0.408	1.2741	0.7851	623.1	0.530
32	8.879	0.4468	0.408	1.2855	0.7853	742.8	0.510
33	9.076	0.4520	0.408	1.2919	0.7855	817.9	0.499
34	9.425	0.4501	0.408	1.3032	0.7854	966.2	0.480
35	9.461	0.4576	0.408	1.3044	0.7857	982.4	0.478
36	10.097	0.4619	0.408	1.3250	0.7858	1312.2	0.445
5 об. % ТБФ							
1	2.295	0.0779	0.1820	1.0716	0.7588	4.357	0.906
2	2.780	0.0983	0.1818	1.0874	0.7594	7.814	0.880
3	3.230	0.1158	0.1817	1.1020	0.7599	12.802	0.855
4	3.683	0.1293	0.1816	1.1167	0.7603	20.34	0.828
5	4.102	0.1397	0.1815	1.1303	0.7606	30.83	0.801
6	4.673	0.1528	0.1814	1.1489	0.7610	50.43	0.765
7	5.131	0.1596	0.1813	1.1637	0.7612	73.30	0.736
8	5.649	0.1647	0.1813	1.1805	0.7613	108.04	0.704
9	6.267	0.1687	0.1812	1.2006	0.7615	166.17	0.665
10	6.592	0.1716	0.1812	1.2112	0.7615	206.1	0.644
11	7.204	0.1746	0.1812	1.2311	0.7616	301.1	0.607
12	7.648	0.1754	0.1812	1.2455	0.7617	388.7	0.581
13	8.193	0.1782	0.1812	1.2632	0.7617	523.6	0.549
14	8.778	0.1811	0.1811	1.2822	0.7618	706.7	0.516
15	9.100	0.1831	0.1811	1.2927	0.7619	827.3	0.498
16	9.598	0.1842	0.1811	1.3088	0.7619	1047.6	0.471
17	10.240	0.1880	0.1811	1.3297	0.7620	1396.8	0.438

ции $c_{кв}$ в серии сравнение значений приведенных концентраций $c_{коп}$ фактически сводится к сравнению отношений $D = c_{ко}/c_{кв}$ для различных точек. В данной области концентраций кислоты происходит постепенное уменьшение D с ростом $c_{кв}$. Поэтому такая оценка дает немного завышенное значение погрешности: 2.2% для 30% ТБФ и 2.6% для 12% ТБФ.

Третий метод оценки погрешности основан на аппроксимации уменьшения коэффициента распределения D с ростом $c_{кв}$ уравнением линейной регрессии с расчетом среднего относительного квадратичного отклонения экспериментальных данных от прямой линии:

$$D = a - bc_{кв}. \quad (3)$$

Этот метод применим для всех трех концентраций ТБФ и привел к значениям: 2.0, 2.7 и 3.0% для 30, 12 и 5% ТБФ соответственно. На основе трех методов были приняты оценки погрешности измерений $\delta = 2.0, 2.6$ и 3.0% для 30, 12 и 5% ТБФ соответственно.

Была использована следующая схема расчета:

1. Расчет активностей азотной кислоты и воды проводили по данным [3].

2. При расчете равновесия предполагалось образование негидратированного моносольвата $HNO_3 \cdot ТБФ$, гидратированных дисольвата $HNO_3 \cdot 2ТБФ$ и полусольвата $2HNO_3 \cdot ТБФ$ азотной кислоты, равновесие между которыми подчиняется закону действующих масс:

$$x_{ij} = K_{ij} a_i^i a_2^j / f_{ij}, \quad (4)$$

где a_k и a_2 – активности азотной кислоты и ТБФ, x_{ij} и f_{ij} – мольная доля и рациональный коэффициент активности сольвата, состоящего из i молекул

кислоты и j молекул ТБФ. Значение f_{ij} рассчитывается в рамках концепции нестехиометрической гидратации по уравнению:

$$f_{ij} = \exp[h_{ij}(1 - a_1)], \quad (5)$$

где h_{ij} – гидратное число сольвата, a_1 – активность воды. При расчете были использованы следующие значения констант, найденные для системы $H_2O-HNO_3-ТБФ$ [2]: $K_{11} = 0.2644$, $K_{12} = 1.849$, $h_{12} = 1.35$, $K_{21} = 0.000100$, $h_{21} = 1.147$. Экстракцией ионной пары пренебрегали из-за низкой диэлектрической проницаемости органической фазы. Не учитывали также и присоединение добавочных молекул кислоты к полусольвату, так как максимальное отношение концентрации кислоты в органической фазе к концентрации ТБФ составило 1.132.

3. Мольную долю свободной воды (не связанной с сольватами) рассчитывали по уравнению [1]:

$$x_1 = K_1 \phi_2 a_1 \exp(b_1 \phi_2^n) + K_2 [K_1 \phi_2 a_1 \exp(b_1 \phi_2^n)]^2 + K_2 \phi_3 a_1, \quad (6)$$

где x_i , a_i и ϕ_i – мольная доля, активность и объемная доля компонента i в растворе, индексы 1, 2 и 3 относятся к воде, ТБФ и разбавителю соответственно, показатель степени n должен быть немного больше 2 (например, 2.1 или 2.2); объемные доли ТБФ и разбавителя рассчитываются без учета воды: $\phi_2 = x_2 V_2 / (x_2 V_2 + x_3 V_3)$, $\phi_3 = 1 - \phi_2$. При расчете были использованы следующие значения констант: $K_1 = 0.0795$, $K_2 = 0.0029$ и $b_1 = 1.783$ как для декана [1]; $V_2 = 273.8 \text{ см}^3$ [4], $V_3 = 228.6 \text{ см}^3$, показатель степени $n = 2.1$; $k_2 = 0.1$.

4. Влияние активности воды на коэффициент активности ТБФ рассчитывали по уравнению, предложенному в [5]:

$$\ln f_2 = \ln f_{20} - m_1 \{ (V_3 V_2 \times 1000 / M_3) / [m_2 V_2 + (V_3 \times 1000 / M_3)]^2 \} \times \{ [K_1 \exp(b_1 \phi_2^n) + K_1 \phi_2 \exp(b_1 \phi_2^n) n b_1 \phi_2^{n-1} - K_2] / [K_1 \phi_2 \exp(b_1 \phi_2^n) + K_2 \phi_3] \}, \quad (7)$$

где m_1 и m_2 – моляльные концентрации воды и ТБФ в растворе, f_{20} – коэффициент активности ТБФ в бинарном безводном растворе, который можно принять равным 1; $M_3 = 170.33$ – молярная масса додекана.

5. Неидеальность органической фазы учитывали с помощью коэффициента активности сольватов, который рассчитывали по уравнению:

$$f_s = \exp[-b_2(1 - \phi_2)^{2.1}], \quad (8)$$

где ϕ_2 – объемная доля ТБФ.

6. Для расчета мольной доли свободного ТБФ (x_{2f}) составляли квадратное уравнение:

$$x_1 + x_{2f} + x_3 + \{ K_{11} a_k x_{2f} + K_{21} a_k^2 x_{2f}^2 \exp[h_{21}(a_1 - 1)] + K_{12} a_k x_{2f}^2 \} \times \quad (9)$$

$$\times \exp[h_{12}(a_1 - 1)] \exp[-b_2(1 - \phi_2)^{2.1}] = 1.$$

7. Вычисленное по уравнению (9) значение x_{2f} использовали для расчета мольных долей x_{ij} . Далее были вычислены молярные концентрации c_{ij} по уравнениям

$$c_j = x_j d \times 1000 / \sum x_i M_i, \quad (10)$$

где d – плотность раствора, x_i и M_i – мольная доля и молярная масса компонента i . Далее вычисляли молярную концентрацию кислоты $c_{кп}$

$$c_{кп} = c_{11} + c_{12} + 2c_{21}. \quad (11)$$

и молярную концентрацию ТБФ c_2

$$c_2 = c_{2f} + c_{11} + 2c_{12} + c_{21}. \quad (12)$$

Далее были рассчитаны значения относительных отклонений $\delta_k = (c_{кз} - c_{кп})/c_{кз}$ и $\delta_T = (c_{тз} - c_{тп})/c_{тз}$,

Таблица 2. Результаты расчета системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБФ}-n$ -додекан для разных концентраций ТБФ

K_{11}	K_{12}	h_{12}	K_{21}	h_{21}	b_2	Σs^2	δ_k	δ_T
30 об. % ТБФ								
0.2644	1.849	1.354	0.0001	1.147	0.757	0.04845	0.035	0.042
0.2039	1.849	1.354	0.0001	1.147	0.419	0.03570	0.030	0.050
0.2644	2.804	4.0*	0.0001	1.147	0.892	0.0152	0.020	0.040
0.2644	1.849	1.354	7.62×10^{-5}	0.909	0.723	0.0448	0.033	0.042
12 об. % ТБФ								
0.2644	1.849	1.354	0.0001	1.147	0.778	0.1654	0.069	0.100
0.3618	1.849	1.354	0.0001	1.147	1.053	0.1387	0.063	0.088
0.2644	6.640	4.0*	0.0001	1.147	1.266	0.08234	0.048	0.151
0.2644	1.849	1.354	1.73×10^{-5}	0.481	0.760	0.06385	0.043	0.102
5 об. % ТБФ								
0.2644	1.849	1.354	0.0001	1.147	0.498	0.01926	0.035	0.060
0.3533	1.849	1.354	0.0001	1.147	0.823	0.00601	0.019	0.063
0.2644	3.872	4.0*	0.0001	1.147	0.563	0.01779	0.033	0.059
0.2644	1.849	1.354	5.49×10^{-5}	1.052	0.519	0.00320	0.014	0.060

* Принято как максимальное возможное значение гидратного числа, так как расчет приводит к большему значению.

где подстрочные индексы “э” и “р” относятся к экспериментальным и расчетным значениям. В первой серии расчетов подбирались значения b_2 для различных концентраций ТБФ, так, чтобы минимизировать суммы квадратов относительных отклонений расчетных концентраций от экспериментальных $\sum [(c_{кэ} - c_{кр})/c_{кэ}]^2$, тогда как суммы $\sum [(c_{тэ} - c_{тр})/c_{тэ}]^2$ были использованы только для сравнительного анализа. Результаты расчета представлены в табл. 2. Как видно, полученные значения констант b_2 для трех концентраций ТБФ лишь немного отличались друг от друга, что свидетельствовало о согласованности экспериментальных данных трех систем, однако средние квадратичные относительные отклонения $\delta_k^2 = \{ \sum [(c_{кэ} - c_{кр})/c_{кэ}]^2 \} / k$ (k – число степеней свободы в данной системе) значительно превышали погрешности измерений $\tilde{\delta}$.

Для уменьшения значений средних квадратичных относительных отклонений был проведен совместный расчет оптимальных значений константы b_2 и константы образования одного из сольватов. Результаты расчета также представлены в табл. 2. Видно, что изменение значения K_{11} приводит к существенному уменьшению δ_k только для системы с 5% ТБФ, в которой получено значение δ_k , значительно меньшее принятой оценки погрешности. Вероятно, это является следствием недостаточного объема выборки. Изменение K_{12} и h_{12} не приводит к удовлетворительным

результатам, так как оптимальное значение h_{12} выходит за пределы допустимых значений. Лишь изменение K_{21} и h_{21} приводит к заметному улучшению описания экспериментальных данных для всех трех систем: предварительно было замечено, что при определении оптимальных значений b_2 величины $(c_{кэ} - c_{кр})/c_{кэ}$ становились отрицательными с ростом концентрации кислоты во всех трех системах, что свидетельствовало о завышении расчетных значений $c_{кр}$ по сравнению с экспериментальными.

Далее был проведен совместный расчет для всех трех концентраций ТБФ при минимизации $\delta_k^2 = \{ \sum [(c_{кэ} - c_{кр})/c_{кэ}]^2 \} / k$ (k – суммарное число степеней свободы), который привел к значению константы $b_2 = 0.712$ (табл. 3). Здесь также была предпринята попытка изменения констант образования сольватов. Как и ранее, лишь при изменении K_{21} и h_{21} были получены удовлетворительные результаты. В табл. 3 значения δ_{30} , δ_{12} и δ_5 соответствуют δ_k для систем с 30, 12 и 5% ТБФ.

В последней серии расчетов была учтена различная погрешность $\tilde{\delta}$. В этом случае минимизировали функцию $\sum [(c_{кэ} - c_{кр})/(c_{кэ} \tilde{\delta}_i)]^2$, где суммирование проводили по всем i системам (30, 12 и 5%). Результаты расчета лишь немного отличаются от предыдущих.

Таким образом, можно считать, что константы образования моносольвата $K_{11} = 0.2644$ и дисольвата $K_{12} = 1.849$; $h_{12} = 1.35$, найденные при расчете

Таблица 3. Результаты совместного расчета системы H_2O-HNO_3 -ТБФ-*n*-додекан для всех концентраций ТБФ

K_{11}	K_{12}	h_{12}	$K_{21} \times 10^5$	h_{21}	b_2	Σs^2	δ_k	δ_T	δ_{30}	δ_{12}	δ_5
Без учета погрешности данных											
0.2644	1.849	1.354	10.00	1.147	0.712	0.2535	0.052	0.072	0.035	0.070	0.047
0.3005	1.849	1.354	10.00	1.147	0.849	0.2457	0.051	0.069	0.040	0.066	0.043
0.2644	2.807	4.0*	10.00	1.147	0.804	0.2179	0.048	0.073	0.024	0.064	0.057
0.2644	1.849	1.354	3.94	0.481	0.695	0.1589	0.041	0.072	0.038	0.048	0.037
С учетом различной погрешности данных											
0.2644	1.849	1.354	10.00	1.147	0.724	0.2538	0.052	0.072	0.035	0.069	0.048
0.2757	1.849	1.354	10.00	1.147	0.770	0.2497	0.052	0.071	0.036	0.068	0.047
0.2644	2.886	4.0*	10.00	1.147	0.851	0.2210	0.049	0.074	0.022	0.063	0.063
0.2644	1.849	1.354	3.04	0	0.707	0.1587	0.041	0.072	0.036	0.049	0.038

* Принято как максимальное возможное значение гидратного числа, так как расчет приводит к большему значению.

системы H_2O-HNO_3 -ТБФ [2], могут быть использованы при расчете систем с разбавителем, тогда как экстракция полусольвата, вероятно, происходит с меньшей константой образования и меньшим гидратным числом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю., Очкин А.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2172.
2. *Очкин А.В., Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* // Там же. 2009. Т. 83. № 10. С. 1988.
3. *Davis W., de Bruin H.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 1069.
4. *Девис В., Мрочек Дж.* // Химия экстракции. Докл. Междунар. конф., Гетеборг, Швеция. 27 августа – 1 сентября 1966 г. // Под ред. А.А. Пушкина. М.: Атомиздат, 1971. С. 152.
5. *Очкин А.В., Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1986.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8

**АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ УРАВНЕНИЯ СЕЧЕНОВА
К СИСТЕМЕ ЛИЗОЦИМ–ВОДНЫЙ РАСТВОР NaCl**

© 2010 г. С. П. Рожков

*Российская академия наук, Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск
E-mail: rozhkov@krc.karelia.ru*

Поступила в редакцию 28.09.2009 г.

В аналитическом виде представлены коэффициенты уравнения Сеченова, используемого для описания высаливания белка электролитом. На основе фазовой диаграммы и данных о растворимости и высаливании лизоцима в растворах NaCl проанализирована возможность применения уравнения для характеристики взаимодействия белка с ионами электролита.

Высаливание является одним из самых известных способов выделения и кристаллизации белков. Вместе с тем до сих пор этот метод во многом является эмпирическим, поскольку существуют значительные трудности теоретического учета ~20 переменных параметров, влияющих на термодинамическую и агрегационную устойчивость раствора белка [1]. Из теоретических подходов, объясняющих явления высаливания и высаливания, наиболее известны теории Дебая–Хюккеля и Кирквуда, а также их последующее развитие в работах Меландера и Хорвата, Тэнфорда, Тимашеффа, позволившее предположить взаимосвязь между растворимостью, поверхностным натяжением воды и лиотропной серией анионов [2, 3].

Экспериментально эффект высаливания белка электролитом описывается линейным уравнением Сеченова

$$\lg S = b - Km,$$

где m – концентрация соли (ионная сила), b и K подгоночные коэффициенты, которые, как полагают, характеризуют гидратацию белка и поверхностное натяжение растворителя, но которые до сих пор не были получены в аналитическом виде [3]. Величину S часто называют растворимостью белка, поскольку при высаливании белков иногда удается получить их кристаллы.

Результаты теоретического и экспериментального построения фазовых диаграмм растворов глобулярных белков [4] полученные в последнее время, ставят под сомнение правомерность использования термина “растворимость” в отношении величины S , поскольку последняя не соответствует равновесной концентрации белка в надосадочной жидкости в присутствии кристалла белка. Она лишь характеризует концентрацию белка в жидкой фазе в квазиравновесии с концентрированными кластерами белка, метастабильными по отношению к кристаллической фазе. Такая организация раствора возникает в области

спинодали (на бинадали) фазовой диаграммы. Концентрированные кластеры белка обычно представлены субмикронного (диаметром несколько сотен нанометров) размера каплями. В таких кластерах могут идти процессы кристаллизации, однако иногда молекулы белка образуют вязкий гель [4], в котором процесс кристаллизации по кинетическим причинам затруднен. Эти формирования довольно сложны для экспериментального наблюдения и теоретического анализа, поэтому не теряет актуальности использование различных подходов для изучения такого класса явлений.

Задачей работы является получение уравнения высаливания белка электролитом с использованием ранее разработанного теоретического подхода [5–7], позволяющего в аналитическом виде представить коэффициент высаливания K и гипотетическую растворимость b в отсутствие соли, а также определить область применения этого уравнения с использованием фазовой диаграммы раствора белка на примере лизоцима.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 схематически представлена обобщенная фазовая диаграмма для глобулярных белков, которая адекватно описывает раствор лизоцима. Согласно существующим представлениям [4, 8], на фазовой диаграмме для глобулярных белков в координатах температура – концентрация белков можно обозначить ряд характеристических линий: 1 – ликвидус (растворимость), 2 – солидус (кристалл), 4 – спинодаль и 3 – примыкающая к ней бинадаль как линия квазиравновесия кластеров белка и разбавленной фазы белка. Спинодаль и бинадаль сходятся в критической точке, выше которой лежит закритическая область, макроскопически однородная [9]. На молекулярном уровне в этой области существуют небольшие флуктуации

онные ассоциаты белка (вероятно, как “память” о низкотемпературных кластерах), регистрируемые экспериментально [10, 11].

Ниже линии спинодали располагается зона неустойчивых состояний раствора, в которых любая флуктуация ведет к фазовому разделению, в то время как на бинадали стабилизируется флуктуация – кластер определенного радиуса. Концентрация белка в кластере (m_2^*) может быть на порядок выше, чем в разбавленной фазе (S). В литературе этот процесс иногда рассматривается как фазовый переход типа жидкость–жидкость [8], хотя и существуют обоснованные сомнения о возможности применения фазовой терминологии к кластерам белка. Кинетика формирования “фаз” может отличаться в зависимости от того, каким путем система попадает в область бинадали и спинодали. При этом существует вероятность образования термодинамически нестабильного, но кинетически стабилизированного состояния геля, возникающего на гипотетической кривой 5 на рис. 1 [4]. Линия S*G на рис. 1 характеризует сосуществование разбавленной фазы белка и геля белка.

Для белков, растворимость которых увеличивается с ростом температуры теоретически [12] и экспериментально [8] показано, что при малых концентрациях соли спинопаль находится в диапазоне пониженных температур, но с ростом концентрации соли поднимается в область физиологических температур (стрелка на рис. 1). Так, при 0.5 М концентрации NaCl критическая точка для лизоцима находится вблизи координат (10°C, 250 мг/мл [8]).

В области фазовой диаграммы выше бинадали возможно существование равновесного состояния кристалла белка с надосадочной жидкостью (равновесие А–В на рис. 1). С другой стороны, в образующемся на бинадали кластере белка (точка m_2^* на рис. 1) также могут идти процессы нуклеации и кристаллизации. Это приводит к кристаллическому полиморфизму.

В настоящее время с использованием потенциала средней силы, характеризующего взаимодействие молекул белка, удается построить фазовую диаграмму раствора [4]. Однако при таком подходе существуют сложности в интерпретации эффектов лиотропной серии анионов на белок-белковые взаимодействия и существенно анизотропного характера взаимодействия белков. В связи с этим нами был применён подход на основе равновесной термодинамики, позволяющий объяснить возникновение кластеров, анизотропию взаимодействия и специфику ионов, но при этом избежать фазового представления кластеров белка. Образование кластеров связывалось с изменением состояния воды, участвующей в гидратации кластеров и мономерных макромолекул

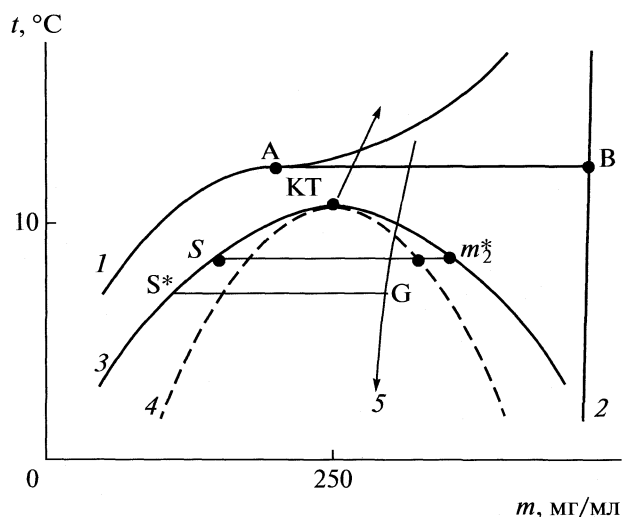


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма раствора глобулярного белка в координатах температура–концентрация: 1 – линия ликвидуса, 2 – линия солидуса, 3 – бинадаль, 4 – спинопаль, 5 – условная линия образования геля, КТ – критическая точка; S и m_2^* – концентрация белка в разбавленной фазе и кластере соответственно.

белка и находящейся в равновесии с объемной водой раствора [5–7]. При этом анализ детерминанта устойчивости системы вода–белок–соль позволил получить в аналитическом виде уравнение спинодали и ее характеристических точек в координатах изменения химического потенциала воды от концентрации и свойств компонентов раствора.

Было показано, что точка экстремума линии спинодали (критическая) соответствует определенному отношению молярных концентраций белка и соли, m_2/m_3 , которое является управляющим параметром критического изменения двух типов гидратации и связано с индивидуальными характеристиками белка и соли [5–7]:

$$\frac{m_2}{m_3} = \frac{2}{v(2 + \Delta)} \left[1 + \left(1 + \frac{(2 + \Delta)^2 v^2}{z^2} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

где z – заряд белка, v – число ионов (анионов) электролита, адсорбированных белком, Δ – функция коэффициента активности соли, выраженная с использованием теории Дебая–Хюккеля.

Квазиравновесию раствор↔кластер соответствуют точки на бинадали. Однако бинадаль определяется из эксперимента и для нее не существует аналитического выражения [9]. С другой стороны, точки на бинадали, которым соответствует квазиравновесие раствор – кластер, сопряжены с характеристическими точками на спинопали

ли, названными в [5–7] квазиспинодалями. Квазиспинодали имеют аналитическое выражение:

$$\frac{m_2}{m_3} = 2 \frac{v(2+\Delta)}{\Delta z^2} \left(1 \pm \left(1 - \frac{\Delta z^2}{(2+\Delta)v^2} \right)^{1/2} \right). \quad (2)$$

В работе [5] показано, что уравнения (1) и (2) могут быть представлены на фазовой диаграмме в координатах растворимости белка $\lg S$ от концентрации соли m_3 , при этом уравнение (2) принимает вид:

$$\lg S = \ln \left(m_3^2 - m_2 v m_3 + \frac{m_2^2 z^2}{4} \right) - \frac{2}{(z^2/v^2 - 1)^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{2m_3 - m_2 v}{m_2 v (z^2/v^2 - 1)^{1/2}}. \quad (3)$$

Однако представление в таком виде не позволяет увидеть истинный смысл молярной концентрации белка m_2 в уравнении (3). Поэтому будет полезным (3) упростить. В области критической точки выполняется условие $m_3 = m_2^* v / n$ (1), где $n > 2$ – положительные рациональные числа и $2v^2 < z^2$. Тогда уравнение (3), в пренебрежении малыми членами $o(1/n^2)$, можно выразить как:

$$\lg S - 2 \ln(m_2^*) \approx - \frac{4v^2(2z^2 - v^2)1}{z^2(z^2 - v^2)n} + \frac{2v^2}{z^2 - v^2} + \ln \left(\frac{z^2}{4} \right) \approx K_s \left(\frac{1}{n} \right) + b. \quad (4)$$

В этом случае уравнение (3) приводится к уравнению Сеченова для высаливания белка электролитом. Безразмерная величина $1/n$ играет роль ионной силы,

$$b \approx \frac{2v^2}{(z^2 - v^2)} + \ln \left(\frac{z^2}{4} \right) \quad (5)$$

– отрезок на оси ординат, полученный экстраполяцией прямолинейного участка на $m_3 = 0$, или гипотетическая растворимость в отсутствие электролита,

$$K_s \approx - \frac{4v^2(2z^2 - v^2)}{z^2(z^2 - v^2)}, \quad (6)$$

– определяет наклон экстраполяционной прямой в области высаливания. Этот коэффициент высаливания характеризует эффективность соли. Из уравнения (5) следует, что гипотетическая растворимость растёт с ростом заряда белка и с числом адсорбированных ионов соли. Однако в области больших концентраций соли главным становится коэффициент высаливания и растворимость начинает уменьшаться. В свою очередь, с ростом v коэффициент высаливания растёт и растворимость уменьшается. Механизм этого явления раскрывается в теории предпочтительной гидратации белков в присутствии солей [13].

В таком представлении в уравнении (4) величина S является концентрацией белка в разбавленной фазе, а $m_2 \equiv m_2^*$ – концентрацией белка в кластере (рис. 1). Поэтому уравнение высаливания белка электролитом характеризует взаимосвязь между двумя концентрациями белка. Таким образом, зная заряд белка, число связанных анионов соли и ее концентрацию, а также концентрацию белка, при которой наступает высаливание, можно оценивать концентрацию белка в кластере. С другой стороны, если известна концентрация белка в кластере (иногда ее удается определить после центрифугирования раствора, в результате чего кластеры образуют макрофазу [4]), то можно оценивать число связанных с белком ионов электролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, в многокомпонентных системах вблизи термодинамического равновесия при постепенном изменении состава возможны плавные фазовые переходы (ФП), близкие к ФП I рода, которые часто заканчиваются критическим ФП. При этом вместо метастабильных состояний возникают кластеры новой фазы, которые последовательно трансформируются по мере изменения состава, вплоть до фазового превращения [14]. Эти процессы существенным образом затрудняют представление об измеряемой концентрации белка и его растворимости. Существует как минимум два способа измерения растворимости, дающие разные результаты: Наименьшую и правильную концентрацию дает способ установления равновесия кристалла с надосадочной жидкостью, но для этого требуется много времени. Наибольшую концентрацию дает быстрый способ “высаливания” с регистрацией начала помутнения раствора. Но при этом не вполне ясной выглядит связь высаливаемого белка с кристаллической фазой.

Поскольку лизоцим является модельным белком для изучения механизмов кристаллизации и растворимости молекул лизоцима в разных условиях достаточно хорошо исследована [2, 4, 8], естественно проверить, насколько адекватно уравнение (4) описывает экспериментальные данные. Чтобы установить соответствие безразмерного параметра $1/n$ и молярной концентрации соли NaCl (m_3), которая обычно используется для кристаллизации и высаливания лизоцима, необходимо решить трансцендентное уравнение:

$$2 \ln(m_3 n / v) - \frac{4v^2(2z^2 - v^2)1}{z^2(z^2 - v^2)n} = - \frac{2v^2}{z^2 - v^2} - \ln \left(\frac{z^2}{4} \right). \quad (7)$$

На рис. 2 сопоставлены теоретически рассчитанные значения $\lg S - 2 \ln(m_2)$ и экспериментальные значения $\lg S$ [2], полученные для белка

лизоцима при разных значениях заряда белка z , создаваемых изменением pH раствора, в зависимости от концентрации NaCl. Растворимость белка в работе [2] определялась путем установления равновесия с кристаллической фазой. При этом из литературы известно [2], что даже в слабосолевых растворах NaCl с лизоцимом связано не менее четырех—пяти ионов Cl^- и с ростом концентрации соли адсорбция может возрастать, что и использовалось в расчетах. Видно, что тенденции изменения наклона теоретических зависимостей качественно соответствуют экспериментальным, а сами значения отличаются от них на величину $\ln(m_2^*)^2$, которая характеризует концентрацию белка в кластере. Однако расчетная концентрация оказывается несколько выше (~700 мг/мл), чем реально наблюдаемая в кластере белка (~500 мг/мл), получаемого в результате высаливания [4].

На рис. 2 также приведены данные по растворимости при больших концентрациях соли (от 1 M NaCl и выше), полученные методом высаливания: как экспериментальная кривая 7 [4], так и теоретическая кривая 8 на рис. 2. Экспериментальная концентрация белка S , при которой начинается высаливание, при данной температуре оказывается больше, чем в надосадочной жидкости в условиях равновесия с кристаллом. Однако теоретически рассчитанная в этих условиях (при заданном значении ν) концентрация белка в кластере оказывается непомерно большой (~1700 мг/мл). Вероятно, это связано с тем, что взятые для расчетов значения ν при этих концентрациях соли превышают реальные.

Если допустить, что при образовании кластера часть ионов электролита десорбируется и покидает кластер (ν уменьшается), то теоретический расчет также дает скачок значения $\lg S - 2\ln(m_2^*)$ в области 1 M NaCl (стрелка на рис. 2). Известно как факт, что с началом кристаллизации лизоцима часть ионов Cl^- десорбируется [2]. Этому есть логичное объяснение, ибо адсорбированные ионы соли в среде с уменьшающейся диэлектрической проницаемостью (из-за образования кластера или кристалла белка) будут вызывать значительный рост электростатической свободной энергии [15]. Это будет приводить либо к их выталкиванию из кластера, либо к денатурации и возможной полимеризации белка. Возможно, с этим может быть связан механизм возникновения геля лизоцима, поскольку ионы Cl^- достаточно прочно связаны с белком [2].

Чтобы оценить реальные значения ν , воспользуемся экспериментальными данными по изменению концентрации белка в конденсированной фазе лизоцима в зависимости от концентрации NaCl (рис. 11 с в работе [4]). В этом случае расчет по прямому, более точному уравнению (3) пока-

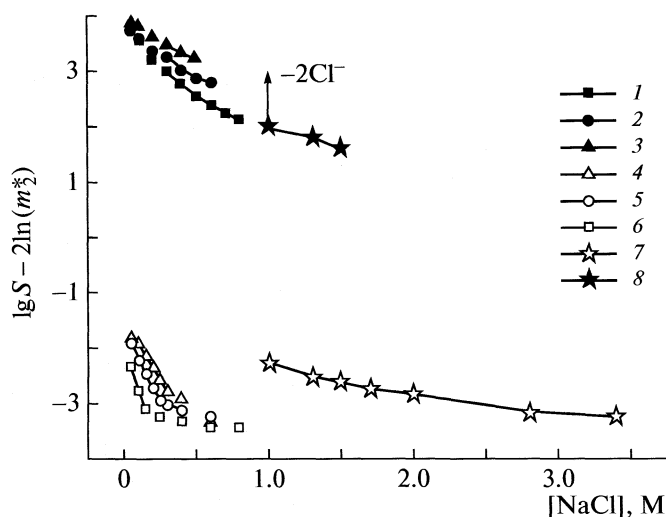


Рис. 2. Теоретические (1–3) и экспериментальные (4–6) зависимости растворимости лизоцима от концентрации NaCl при разных значениях pH раствора (заряда белка z): 1 – 7 ($z = 8$); 2 – 5 ($z = 10$); 3 – 4 ($z = 11$); 4 – 4.3; 5 – 6.5; 6 – 8.4. Расчет теоретических кривых проведен при $\nu = 5$. Экспериментальные данные из [2]; 7 – экспериментальная и 8 – теоретическая зависимости начала высаливания лизоцима при pH 7. Параметры расчета: $z = 8$, ν изменяется от 6 до 7. Экспериментальные данные из [4].

зывает, что при 1 M NaCl с белком связано 4.5 иона Cl^- , при 2 M NaCl – 6.5 иона Cl^- и при 3 M NaCl – 6.9 иона Cl^- , что соответствует существующим данным [2]. Таким образом, используя (3) и данные по концентрации белка в разбавленной фазе и кластере, можно оценить число адсорбированных ионов электролита. При этом видна тенденция к постепенному уменьшению связывания ионов соли с ростом концентрации соли.

Для глобулярных белков характерно взаимодействие с Cl^- и другими анионами. Число ν зависит от m_3 , активности ионов, заряда z и количества специфических мест сорбции ионов. Способность анионов взаимодействовать с неполярными участками поверхности во многом зависит от их поляризуемости [16], что наряду с другими характеристиками (размер, энергия гидратации и др.) дает возможность расположить анионы по эффективности действия на растворимость в соответствии с рядом Гоффмейстера.

Роль адсорбированных ионов соли (в том числе прочно связанных ионов тяжелых металлов) в связи с образованием кластеров становится особенно важной для понимания механизмов возникновения конформационных (прионных) заболеваний. Ярким примером полимеризационных явлений, происходящих в концентрированной фазе – кластере, является образование фибрилл серповидноклеточного гемоглобина HbS [17]. Таким образом, концентрированная фаза белка мо-

жет создавать аморфного предшественника для последующего преобразования. Подобный механизм сейчас интенсивно обсуждается в связи с проблемой формирования амилоидных фибрилл, запускающих патологию многих конформационных или нейродегенеративных заболеваний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McPherson A.* // Eur. J. Biochem. 1990. V. 189. P. 1.
2. *Retailleau P., Ries-Kautt M., Ducruix A.* // Biophys. J. 1997. V. 73. P. 2156.
3. *Jenkins W.T.* // Protein Sci. 1998. V. 7. P. 376.
4. *Dumetz A.C., Chockla A.M., Kaler E.W., Lenhoff A.M.* // Biophys. J. 2008. V. 94. P. 570.
5. *Рожков С.П.* // Биофизика. 2006. Т. 51. С. 822.
6. *Рожков С.П.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1962.
7. *Rozhkov S.P.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 273. P. 266.
8. *Muschol M., Rozenberger F.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 1953.
9. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983.
10. *Stradner A., Cardinaux F., Schurtenberger-P.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 21222.
11. *Vekilov P.G.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 2009. V. 1161. P. 377.
12. *Рожков С.П.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1982.
13. *Arakawa T., Timasheff S.N.* // Biochemistry. 1982. V. 21. P. 6545.
14. *Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С.* Математическая биофизика. М.: Наука, 1984.
15. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* Физика белка: Курс лекций. 2-е изд. М.: Книжный дом "Университет", 2002. 376 с.
16. *Boström M., Tavares F.W., Ninham B.W., Prausnitz J.M.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 24757.
17. *Galkin O., Pan W., Filobelo L. et al.* // Biophys. J. 2007. V. 93. P. 902.

УДК 541.65

САМОСОГЛАСОВАННЫЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ Sn- И S-ВАКАНСИЙ В SnS МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ ГРИНА

© 2010 г. З. А. Джахангирли

Азербайджанская национальная академия наук Институт физики, Баку
E-mail: cahanzakir@yahoo.com

Поступила в редакцию 09.07.2009 г.

На основе теории функции Грина в базисе локализованных орбиталей рассмотрена электронная структура локальных дефектов-вакансий в SnS. Обсуждены электронные состояния в запрещенной зоне, резонансы и антирезонансы в кристалле SnS с вакансией Sn и S.

Различные дефекты в кристаллах играют важную роль в их физических и химических свойствах. Это относится как к термодинамическим, так и электрофизическим, оптическим и кинетическим поведением полупроводников. При тех значениях температур и концентраций носителей тока, при которых работают многие полупроводниковые приборы, электронные свойства полупроводников особенно чувствительны к характеру различных дефектов и их концентрации. Мелкие донорные и акцепторные состояния можно описать с помощью теории слабого рассеяния в рамках метода эффективной массы [1]. В случае сильно локализованных дефектов, радиус волновой функции дефектного уровня оказывается меньше или порядка постоянной решетки и применение метода эффективной массы не правомерно. Для расчета глубоких уровней кристалла с точечным дефектом часто применяются метод функции Грина [2–6], метод расширенной элементарной ячейки [7] и кластерный метод [8].

В настоящей работе методом функции Грина с использованием линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) самосогласованным образом исследованы глубокие дефектные уровни идеальных Sn- (V_{Sn}) и S-вакансии (V_S) в соединении SnS. Полупроводниковое соединение SnS типа A^4B^6 кристаллизуется в орторомбической структуре с пространственной группой симметрии D_{2h}^{16} , характеризующейся наличием двойных слоев, связь между которыми значительно слабее, чем внутри слоев [9]. В перспективе изготовления нетоксичных и дешевых фотовольтаических систем, SnS настоящее время привлекает значительный интерес в качестве потенциального солнечного элемента. Это соединение является перспективным материалом полупроводниковой электроники на основе наноквантовых ям [10–12].

МЕТОД ФУНКЦИИ ГРИНА

Метод функции Грина дает возможность определить локальные энергетические уровни в запрещенной зоне, их волновые функции, распределение электронных зарядов и изменение плотности энергетических состояний при внесении дефекта. Пусть H^0 является гамильтонианом идеального кристалла, U – потенциал дефекта и $H = H^0 + U$ – одноэлектронный гамильтониан возмущенной системы. Функция Грина G возмущенной системы связана с G^0 для идеального кристалла уравнением Дайсона [3, 5]

$$G = G^0 + G^0 U G, \quad (1)$$

где

$$G^0(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} (E - H^0 + i\varepsilon)^{-1}, \quad (2)$$

$$G(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} (E - H + i\varepsilon)^{-1}. \quad (3)$$

Поскольку, уровни возмущенной системы даются полюсами функции G , энергетические уровни, связанные с локализованными состояниями в запрещенной зоне, определяются уравнением,

$$D(E) = \text{Det} \| 1 - G^0 U \| = 0. \quad (4)$$

Для волновых функций локализованных состояний в запрещенной зоне получим:

$$[1 - G^0(E)U]\Psi = 0. \quad (5)$$

Если разложить Ψ по полным ортонормированным базисам φ_{α} , то получится система линейных однородных уравнений для коэффициентов разложения. Она имеет ненулевое решение, если

$$\text{Det} [\delta_{\alpha\beta} - (G^0 U)_{\alpha\beta}] = 0. \quad (6)$$

Поскольку потенциал U сильно локализован в окрестности дефекта, если в качестве базиса использовать локализованные функции, то порядок детерминанта (6) определится числом ближайших соседей, для которых $U_{\alpha\alpha}$ отличен от нуля.

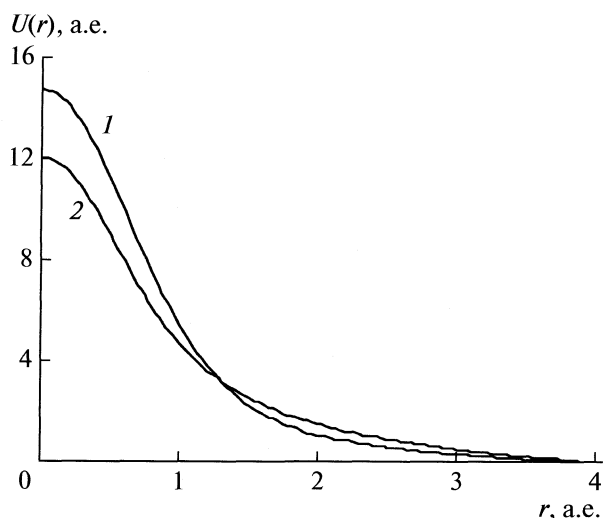


Рис. 1. Возмущающий потенциал дефекта: 1 – V_S , 2 – V_{Sn} .

Плотность состояний возмущенного кристалла отличается от плотности состояний идеально-го кристалла. Изменение плотности состояний $\Delta N(E)$ в разрешенной зоне –

$$\Delta N(E) = \frac{1}{\pi} \frac{d\delta(E)}{dE}, \quad (7)$$

где

$$\delta(E) = -\arctg[\text{Im } D(E)/\text{Re } D(E)]. \quad (8)$$

В результате перераспределения валентных электронов изменение плотности заряда $\Delta\rho_V$ вокруг дефекта определяется формулой,

$$\begin{aligned} \Delta\rho_V &= \int_{-\infty}^{E_V} [\rho(E) - \rho^{\circ}(E)] dE = \\ &= \frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_V} \{1 - [1 - G^{\circ}(E)U]^{-1}\} G^{\circ}(E) dE, \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \rho^{\circ}(E) &= -(2/\pi) \text{Im } G^{\circ}(E), \\ \rho(E) &= -(2/\pi) \text{Im } G(E), \end{aligned} \quad (10)$$

E_V – потолок валентной зоны. Это уравнение выражает изменение электронной плотности $\Delta\rho_V$ через потенциал возмущения U . Полное изменение электронной плотности $\Delta\rho$,

$$\Delta\rho = \Delta\rho_V + \sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|, \quad (11)$$

где ψ_i – волновая функция занятых локализованных состояний в запрещенной зоне.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вычисления проводились самосогласованно. В качестве затравочного потенциала возмущения

U выбран равный по абсолютной величине и противоположный по знаку псевдопотенциал атома вакансии [13]. Самосогласованность достигается путем итеративного расчета распределения заряда через (9), (10) и с помощью уравнения Пуассона, связывающее потенциал возмущения с $\Delta\rho_V$. Потенциал экранируется электронным облаком, и начальное возмущение U уменьшается до некоторого значения $U_{\text{эфф}}$ и локализуется в пространстве в радиусе 3.9 а.е. (рис. 1), т.е. меньшем, чем расстояние до ближайших соседей, равной 4.97 ат. ед. Обменно-корреляционные потенциалы вычислялись по схеме Сеперли и Алдер, параметризованной Пердю и Цунгером. При вычислении распределения заряда валентных электронов интегрирование по зоне Бриллюэна заменено суммированием по специальным точкам, выбранным по схеме, предложенной Монхорста–Пака.

Для определения функции Грина невозмущенной системы, сначала нами был проведен расчет зонной структуры SnS методом псевдопотенциала в базисе плоских волн. Нелокальные ионные псевдопотенциалы в конфигурационном пространстве строились по схеме, предложенной в [13]. При расчете зонной структуры данного соединения экранирование ионного заряда учитывалось в рамках диэлектрического формализма по модели Хаббарда–Шема с некоторым выборочным распределением заряда вокруг каждого иона [14]. Использовано 2500 плоских волн в разложении волновой функции. При этом максимальная кинетическая энергия учитываемых плоских волн составляла 20 Ry. Матричная форма функции Грина и потенциала дефекта U определена в базисе ЛКАО.

В качестве радиальных функций использовались Слетеровские функции [15] s - и p -типа, локализованные в шести ближайших соседних атомах, и порядок детерминанта в (6) получился равным двадцати четырем. Исследования сходимости энергетических уровней показывают, что область, включающая слои до третьих соседних атомов, достаточна для учета перестройки электронной плотности вокруг дефекта. Для того, чтобы определить матричные элементы функции Грина и потенциала дефекта U , локализованные орбиты разложили по плоским волнам и все матричные элементы определили в представлении плоских волн. Фурье-образы слетеровских орбиталей легко берутся в аналитическом виде.

Точечная группа C_{1h} как катионной, так и анионной вакансии состоит из элементов: $\{E\}$ – единичный элемент, $\{\sigma_v\}$ – плоскость отражения, перпендикулярная к оси x , проходящая через вакансию (оси выбраны как в [16]). Теоретико-групповой анализ показывает, что все дефектные состояния не вырождены и являются или симмет-

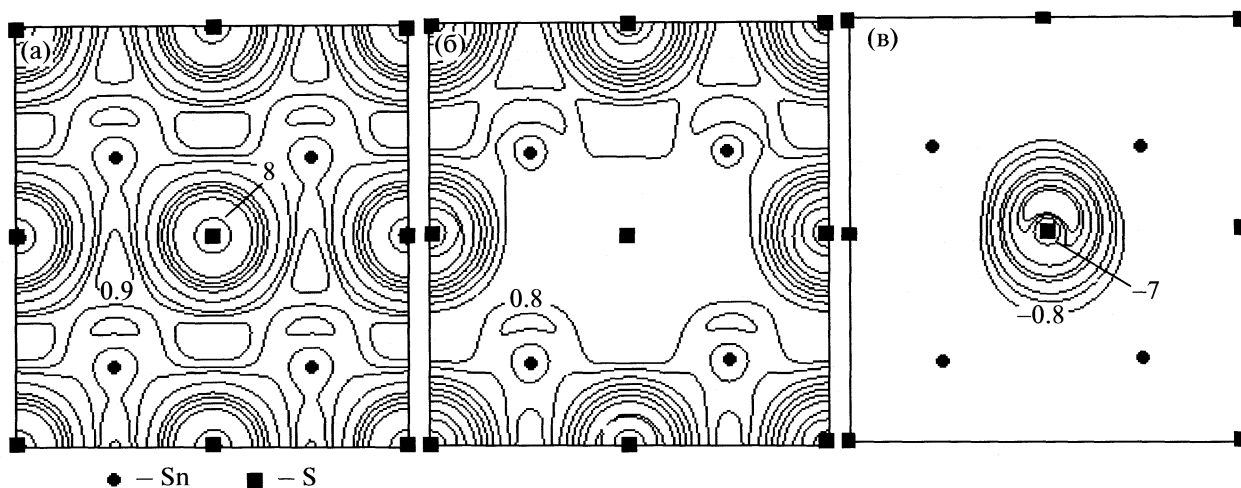


Рис. 2. Распределение электронной плотности в кристалле для идеального кристалла (а) и кристалла с вакансией V_S (б); в – изменение плотности заряда в присутствии вакансии.

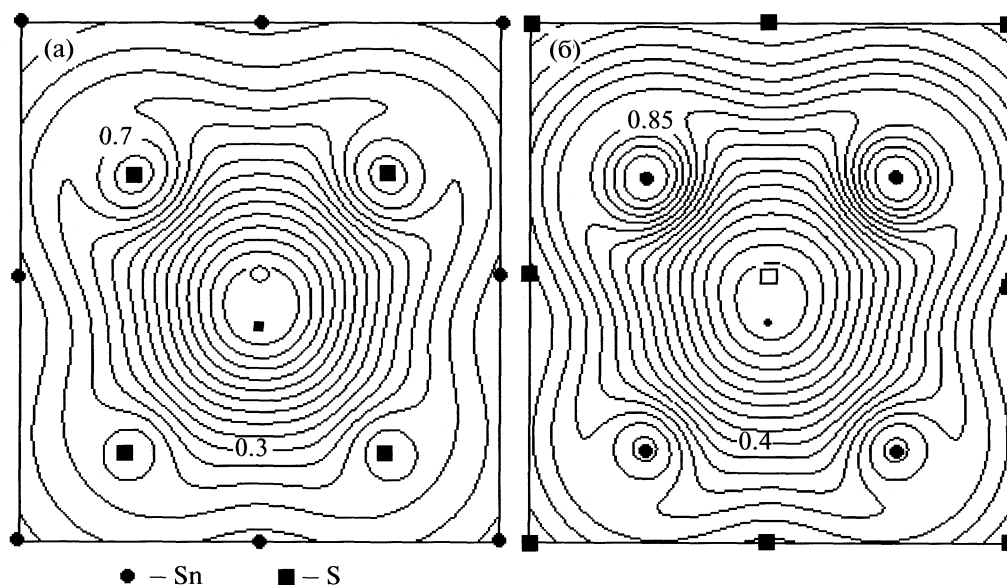


Рис. 3. Распределение электронной плотности для локализованных состояний в запрещенной зоне на плоскости (010): а – V_{Sn} , б – V_S .

ричными, или антисимметричными относительно плоскости отражения.

Проведен расчет энергетического спектра электронов для кристаллов SnS с дефектами V_{Sn} и V_S . Катионная вакансия дает два локализованные уровня: один из них расположен в зазоре между ветвями энергетического спектра основного кристалла – в щели валентной зоны при $E_V = -12.6$ эВ, а второй – находится в фундаментальной запрещенной зоне при $E_V = +0.31$ эВ. Анионная вакансия создает в запрещенной зоне более глубокий уровень, чем катионная вакансия при $E_V = +0.37$ эВ, что объясняется более сильным де-

фектным потенциалом данного центра. Локальные состояния в фундаментальной запрещенной зоне для V_{Sn} и так и для V_S не заняты.

На рис. 2 представлены распределение электронной плотности для идеального кристалла, распределение электронной плотности для кристалла, содержащего вакансию, и изменение плотности заряда при введении вакансии. Как видно из рис. 2, изменение плотности заряда почти полностью локализовано в пространстве между ближайшими соседями. На рис. 3 приведено распределение электронной плотности для локализованных состояний в запрещенной зоне на плоскости (010), проходящей через V_{Sn} и V_S .

Распределение электронной плотности для катионной и анионной вакансии имеют подобную картину, хотя локализация уровня V_S за счет более сильного потенциала дефекта (рис. 1) выше, чем у соответствующего уровня V_{Sn} . Это объясняется тем, что атомы катионов и анионов в идеальном кристалле имеют подобные окружения: атомы катиона (аниона) образуют искаженный октаедр вокруг атомов аниона (катиона), и наоборот.

Анализ волновых функций локализованных состояний катионной и анионной вакансии в фундаментальной запрещенной зоне показывает, что эти состояния в основном состоят из p -орбиталей, локализованных на ближайших соседях, тогда как локализованное состояние $\sim E_V = -12.6$ эВ в щели валентной зоны в основном состоит из s -орбиталей, локализованных на ближайших соседях. Это согласуется с фактом, что потолок валентной зоны SnS в основном состоит из p -состояний Sn и S, а самая нижняя группа валентных зон $\sim -13 \dots -14$ эВ в основном состоит из s -состояний S [16, 17]. Волновые функции всех глубоких уровней экспоненциально спадают при удалении от вакансии. Симметрия и происхождение этих дефектных состояний могут быть объяснены в терминах линейной комбинации атомных орбиталей.

В методе ЛКАО волновая функция идеального кристалла ищется в виде линейной комбинации орбит, локализованных около атомов. На основе этих атомных орбиталей строятся связывающие и антисвязывающие орбитали. Для моделирования молекулы дефекта применяется метод обрыва связей. При создании вакансии, ближайшие соседи не могут создавать связывающие и антисвязывающие орбитали и эти орбитали остаются "болтающимися". В первом приближении можно ожидать, что состояния, связанные с вакансией, построены в основном из орбиталей оборванных связей. Наши расчеты показывают, что дефектные состояния являются в основном линейной комбинацией этих "болтающихся" гибридов.

Создание вакансии в идеальном кристалле приводит к увеличению или уменьшению плотности состояний по сравнению с $N^o(E)$ — плотностью состояний идеального кристалла. В результате изменения плотности состояний на фоне разрешенных зон, появляются резонансы при

$E_V = -1.6$ эВ для V_S , при $E_V = -4.1$ эВ для V_{Sn} и антирезонансы при $E_V = -3.1$ эВ для V_S и при $E_V = -5.4$ эВ для V_{Sn} . В критических точках производное плотности состояний равняется бесконечности и особенности в $\Delta N(E)$ связанные с этими точками являются квазирезонансами. Антирезонанс при $E_V = -5.9$ эВ для V_S появляется в точке, где плотность состояний идеального кристалла имеет минимум, и поэтому он соответствует критическим точкам зонного спектра и является квазирезонансом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Luttinger J.M., Kohn W.* // Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 869.
2. *Левин А.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1167.
3. *Ланно М., Бургуэн Ж.* Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М.: Мир, 1984.
4. *Kruger P., Pollmann J.* // J. Phys. Rev. B. 1988. V. 15. P. 10578.
5. *Bernholc J., Nunzio O. Lipari, Pantelides S.T.* // Ibid. 1980. V. 8. P. 3545.
6. *Farberovich O.V., Yaresko A., Kikoin K., Fleurov V.* // Ibid. 2008. V. 78. P. 085206.
7. *Louie S.G., Shluter M., Chelikowsky J.R., Cohen M.L.* // Ibid. 1976. V. 13. P. 1654.
8. *Watkins G.D., Messmer R.P.* // Ibid. 1973. V. 7. P. 2568.
9. *Гашизмзаде Ф.М., Харциев В.Е.* // Физ. тв. тела. 1962. Т. 4. С. 434.
10. *Biswajit G., Madhumita D., Pushan B., Subrata D.* // Semicond. Sci. Technol. 2009. V. 24. P. 025024.
11. *Biswajit G., Madhumita D., Pushan B., Subrata D.* // Ibid. 2008. V. 23. P. 125013.
12. *Hickey S.G., Waurisch C., Rellinghaus B., Eychmüller A.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 14978.
13. *Bachelet G., Hamann D., Schluter M.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 8. P. 4199.
14. *Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973.
15. *Chadi D.* // J. Phys. Rev. B. 1977. V. 8. P. 3572.
16. *Gashimzade F.M., Guliyev D.G., Guseinova D.A., Sh-teinshtayber V.Y.* // J. Phys. Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 1081.
17. *Makinistian L., Albanesi E.A.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 045206.

УДК 537.226

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ СПИРТОВ

© 2010 г. Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев, И. О. Маниютин, А. Б. Зиновьева

Мурманский государственный технический университет

E-mail: putincevnm@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 27.10.2009 г.

Рассчитаны значения деформационной диэлектрической проницаемости и предельной частоты дисперсии диэлектрической проницаемости нормальных спиртов от метанола до 1-додеканола.

Молярную поляризацию и ее характеристики условно принято подразделять на ориентационные и деформационные. Естественное выделение из общей поляризации деформационной составляющей происходит при увеличении частоты внешнего электрического поля до некоторого “предельного” значения или при “замораживании” ориентационного процесса, происходящего при понижении температуры в переменных электрических полях. “Предельные” значения частоты, как и температуры “ориентационного плавления (замораживания)” у каждого вещества индивидуальны и зависят от строения молекул.

Экспериментальное определение величины деформационной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{деф}}$, часто обозначаемое как ϵ_{∞} , осложняется рядом причин:

– невозможностью экспериментального измерения $\epsilon_{\text{деф}}$, так как в эксперименте измеряются только ее действительная (ϵ') и мнимая (ϵ'') составляющие;

– выбором эмпирического выражения для построения графической зависимости ϵ'' от ϵ' ;

– наличием нескольких областей дисперсии вещества.

Перечисленные причины приводят к тому, что часто значения ϵ_{∞} одного и того же вещества при одинаковых условиях существенно отличаются друг от друга. Так, например, для воды при 20°C приводятся значения ϵ_{∞} : 5.6, 4.32, 3.75, 3.17 [1] и 4.01, 4.16, 3.67, 3.34 [2].

В настоящей работе рассчитаны значения ϵ_{∞} и предельной частоты высокочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости ($\lg \nu^*$). При нахождении величин $\lg \nu^*$ нормальных спиртов использовались экспериментальные значения ϵ' , измеренные в сантиметровой области длин волн [1] и величина ϵ_{∞} .

Значения ϵ_{∞} и молярной деформационной поляризации $P_{\text{деф}}^{20 \text{ полн}}$ нормальных спиртов при 20°C

рассчитывались по методу аддитивности и формуле [3, 4]

$$P_{\text{деф}}^{20 \text{ полн}} = (\epsilon_{\infty} - 1)V_0 = \frac{N_{\Delta}}{\epsilon_0} \alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}} = \sum_i^n P_{M \infty i}^{20} \quad (1)$$

где $P_{M \infty i}^{20}$ – молярная деформационная поляризация i -тых химических связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ и $C_{sp^3}-O_{sp^3}$ в молекуле, $\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$ – полная деформационная поляризуемость молекулы [3, 4].

Значения молярной деформационной поляризации межатомных связей, действующих в молекулах нормальных спиртов ($O_{sp^3}-H$, $C_{sp^3}-H$, $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ и $C_{sp^3}-O_{sp^3}$), находились из значений полной молярной деформационной поляризации ($M^3/\text{моль}$) воды, метанола, 1,4-диоксана и 2,3-диметилбутана:

$$\begin{aligned} P_{\text{деф}}^{20 \text{ полн}}(H_2O) &= 2P_{m \infty}^{20}(O_{sp^3}-H) = 40.549 \times 10^{-6}, \\ P_{\text{деф}}^{20 \text{ полн}}(CH_3OH) &= 3P_{m \infty}^{20}(C_{sp^3}-H) + \\ &+ P_{m \infty}^{20}(C_{sp^3}-O_{sp^3}) + P_{m \infty}^{20}(O_{sp^3}-H) = 43.782 \times 10^{-6}, \\ P_{\text{деф}}^{20 \text{ полн}}(C_4H_8O_2) &= 8P_{m \infty}^{20}(C_{sp^3}-H) + \\ &+ P_{m \infty}^{20}(C_{sp^3}-O_{sp^3}) + P_{m \infty}^{20}(O_{sp^3}-H) = 103.789 \times 10^{-6}; \\ P_{\text{деф}}^{20 \text{ полн}}(C_6H_{14}) &= 14P_{m \infty}^{20}(C_{sp^3}-H) + \\ &+ 5P_{m \infty}^{20}(C_{sp^3}-C_{sp^3}) = 124.829 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

Данные по воде и метанолу рассчитаны в [3, 4], а значения $P_{\text{деф}}^{20 \text{ полн}}(C_4H_8O_2)$ и $P_{\text{деф}}^{20 \text{ полн}}(C_6H_{14})$ находились из формулы (1) по экспериментальным данным о молярном объеме V_0^{20} [1] и диэлектрической проницаемости при условии, что $\epsilon_S^{20} = \epsilon_{\infty}^{20}$ [1].

В табл. 1 приведены экспериментальные значения ϵ' нормальных спиртов от 1-пропанола до 1-гептанола при разных частотах [1], а на рисунке зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты в виде $\lg \nu = f(\epsilon')$.

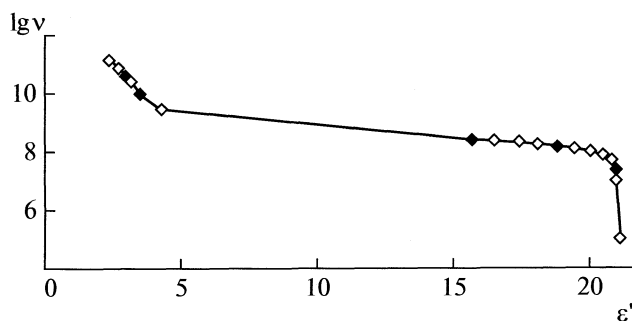
Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость ϵ' нормальных спиртов при 20°C

lgv	1-Пропанол	1-Бутанол	1-Пентанол	1-Гексанол	1-Гептанол
6	21.10	17.68	—	—	—
7	21.00	17.66	15.15	13.12	11.54
7.398	21.00	17.49	15.13	12.83	11.21
7.699	20.79	17.15	14.95	11.85	10.15
7.875	20.60	16.54	14.19	10.83	8.88
8	20.00	15.74	13.45	9.58	7.69
8.097	19.50	14.79	12.41	8.43	6.64
8.176	18.80	13.88	11.29	7.44	5.83
8.244	18.10	12.91	9.24	6.59	5.23
8.301	17.40	11.95	8.37	5.92	4.74
8.353	16.50	10.97	7.51	5.34	4.38
8.398	15.70	10.02	6.72	4.89	4.05
9.473	4.35	3.69	3.33	3.08	2.93
9.969	3.53	3.16	2.91	2.75	2.62
10.380	3.20	2.88	2.67	2.55	2.48
11.135	2.48	2.37	2.32	2.31	2.24

Считается, что нормальные спирты (от C_4 до C_{12}) в диапазоне длин волн от 30 ($lgv = 9$) до 0.22 см ($lgv = 11.135$) имеют три области дисперсии, для каждой из них характерны свои значения ϵ_{∞} , lgv_i , зависящие от температуры и от длины углеводородной цепочки [1]. Зависимость $lgv = f(\epsilon')$ (рисунок), полученная нами, наглядно подтверждает приведенную интерпретацию дисперсии нормальных спиртов.

В табл. 2 приведены характеристики высокочастотной поляризации нормальных спиртов.

Анализ данных табл. 2 показывает, что значения молярной деформационной поляризации спиртов (от метанола до 1-додеканола) подчиняются зависимости

Зависимость $lgv = f(\epsilon')$ 1-пропанола.

$$P_{Мдеф}^{20}, \text{ м}^3/\text{моль} = [43.782 + 2(N_C - 1) \times 4.185 + (N_C - 1) \times 13.248] \times 10^{-6}, \quad (2)$$

где $43.782 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ — молярная деформационная поляризация метанола, N_C — число атомов углерода в молекуле, 4.185×10^{-6} и $13.248 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ — молярные поляризации связей $C_{sp^3}-H$ и $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ соответственно. Из данных табл. 2 следует, что с ростом числа атомов углерода в молекуле значения ϵ_{∞} и n_D^2 увеличиваются, а значения lgv^* и ϵ_{∞}/n_D^2 — уменьшаются.

Из табл. 2 видно, что экспериментальные значения ϵ_{∞} нормальных спиртов в некоторых случаях существенно расходятся с найденными по аддитивной схеме. Причины указанных расхождений перечислены выше. Расхождение в случае низкомолекулярных спиртов (метанол, этанол) обусловлено отсутствием измерений в области очень коротких длин волн [$\nu^*(CH_4O) = 0.017$ и $\nu^*(C_2H_6O) = 0.036$ см]. У метанола величина $\epsilon_{\infty 2}$, приведенная для интервала температур 176.6–204.6 К, уменьшается от 8.5 до 7.7 [1]. Экстраполяция значений $\epsilon_{\infty 2}$ к температуре 293.15 К приводит к $\epsilon_{\infty 2} \approx 5.1$, что существенно больше рассчитанного нами значения. Большие расхождения теоретических и экспериментальных значений ϵ_{∞} в данном случае свидетельствуют о не учтенной третьей области дисперсии.

Увеличение ϵ_{∞} и n_D^2 с ростом числа N_C (табл. 2), на наш взгляд, вызвано ростом числа электронов в молекулах и, следовательно, увеличением элект-

Таблица 2. Характеристики поляризации нормальных спиртов [1]

Вещество	$P_{M \text{ деф}}^{20}$	$\lg v^*$	$\varepsilon_{\infty \text{ расч}}$	$\varepsilon_{\infty \text{ спр}} [1]$	$n_D^2 [1]$	$\varepsilon_{\infty}/n_D^2$
CH ₄ O	43.782	12.243	2.082	4.5, 5.57	1.76465	1.180
C ₂ H ₆ O	65.400	11.933	2.120	1.85, 4.2, 4.5, 8.3	1.85349	1.143
C ₃ H ₈ O	87.018	11.574	2.164	$\varepsilon_{\infty 3} = 2.24$	1.91978	1.127
C ₄ H ₁₀ O	108.636	11.469	2.186	3.38, $\varepsilon_{\infty 2} = 2.13$	1.95901	1.116
C ₅ H ₁₂ O	130.254	11.431	2.203	$\varepsilon_{\infty 3} = 2.20$	1.98810	1.108
C ₆ H ₁₄ O	151.872	11.458	2.217	$\varepsilon_{\infty 3} = 2.19$	2.00846	1.104
C ₇ H ₁₆ O	173.490	11.199	2.226	2.17, 2.28	2.03034	1.096
C ₈ H ₁₈ O	195.108	11.073	2.236	2.17, $\varepsilon_{\infty 3} = 2.21$	2.04376	1.094
C ₉ H ₂₀ O	216.726	10.844	2.243	$\varepsilon_{\infty 2} = 2.16$	2.05435	1.092
C ₁₀ H ₂₂ O	238.344	10.889	2.249	$\varepsilon_{\infty 2} = 2.5$	2.0655 [5]	1.089
C ₁₁ H ₂₄ O	259.962	—	2.252	$\varepsilon_{\infty 2} = 2.12$	2.07130	1.087
C ₁₂ H ₂₆ O	281.580	—	—	$\varepsilon_{\infty 2} = 2.11$	—	—

Примечание. Величина $\lg v^*$ этилового спирта найдена из выражения (4).

тронной поляризуемости. Уменьшение $\lg v^*$ и $\varepsilon_{\infty}/n_D^2$ с ростом N_C обусловлено уменьшением ядерной поляризуемости молекул, так как с ростом N_C увеличивается масса ядер и, следовательно, инерция ядер молекул. Деформационная поляризуемость молекулы складывается из электронной и ядерной поляризуемостей всех частиц, поэтому корректнее рассматривать зависимости $\lg v^*$ и $\varepsilon_{\infty}/n_D^2$ от молярной массы, а не от длины углеродных цепочек молекул. Зависимости $\varepsilon_{\infty}/n_D^2 = f(M)$ и $\lg v^* = f(M)$ у нормальных спиртов описываются выражениями

$$\varepsilon_{\infty}/n_D^2 \approx 1.2204 - 0.0018M + 6 \times 10^{-6}M^2, \quad (3)$$

$$\lg v^* = 12.668 - 0.0178M + 4 \times 10^{-5}M^2, \quad (4)$$

где M — относительная молекулярная масса.

Исследование частотной дисперсии различных веществ при 20°C показывает, что величина $\lg v^*$ находится в интервале $10 < \lg v^* < 12.5$: цианистый бензил — 11.356; 1,4-дибромбутан — 11.421; *dl*-2,3-дибромбутан — 11.261; бромциклогексан — 10.563; хлорбензол — 10.706; бромбензол — 10.701; 1,3-дихлорбензол — 10.681; 1,10-дибромдекан — 11.208; фторбензол (21°C) — 11.197; 1-хлорнафта-

лин (25°C) — 11.045; 1-бромнафталин (25°C) — 10.400.

Проведенный анализ дисперсии диэлектрической поляризации полезен для определения значений характеристик деформационной поляризации молекулярных систем и анализа структуры вещества, а совместное использование методов аддитивности и прогнозирования деформационной молярной поляризации [3, 4] позволяет определять значения предельной частоты $\lg v^*$ высокочастотной области дисперсии вещества.

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Лунину за интерес к работе и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: МАИ, 1999. 854 с.
2. Любимов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2278.
3. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 660.
4. Путинцев Д.Н., Путинцев Н.М. // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1474.
5. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. IV. 919 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:541.124

СПЕКТРЫ ЭПР АНИОН-РАДИКАЛА ТРИМЕТИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНА. РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И ИХ СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

© 2010 г. А. Е. Фролов*, И. В. Свириева**, Э. К. Рууге* **, Б. В. Трубицин*, А. Н. Тихонов*

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

**НИИ экспериментальной кардиологии ФГУ “Российский кардиологический научно-производственный комплекс Росмедтехнологий”, Москва

E-mail: an_tikhonov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2009 г.

Методом функционала плотности вычислены константы изотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами водорода анион-радикала триметил-1,4-бензосемихинона. На основании этих расчетов смоделирован спектр ЭПР радикала, который хорошо согласуется с экспериментальным спектром триметил-1,4-бензосемихинона, растворенного в диметилсульфоксиде.

Квантово-химические расчеты электронной структуры анион-радикала триметил-1,4-бензохинона (ТМ₃Q) представляют интерес в связи с тем, что эта молекула является короткоцепочечным аналогом пластохинона – двухэлектронного переносчика электронов у фотосинтезирующих организмов оксигенного типа [1–3]. Аналог пластохинона в дыхательной цепи митохондрий функции – убихинон. Митохондрии играют первостепенную роль в энергообеспечении клеток [1, 2]. Наряду с выполнением электрон-транспортных функций, убихинон как эффективный эндогенный антиоксидант, участвует в регуляторных и сигнальных процессах при окислительном стрессе и клеточных патологиях [4–7]. Пластохинон и убихинон – привлекательные объекты для создания лекарств направленного действия. Их производные, в которых удачно сочетаются хиноидные фрагменты и положительно заряженные гидрофобные группы (трифенилфосфоний, родамин и др.), предполагается использовать в качестве “направленных” антиоксидантов. За счет трансмембранной разности потенциалов они могут концентрироваться в митохондриях на границе внутренней мембраны и матрикса [4–7].

Известно, что в ходе окислительно-восстановительных реакций, протекающих в биологических системах с участием хиноидных соединений, в качестве промежуточных продуктов образуются свободные радикалы – семихиноны [8, 9]. Квантово-химические расчеты электронных характеристик ТМ₃Q представляют интерес в связи с исследованием механизмов электронного транспорта в хлоропластах. Молекула ТМ₃Q была использована при моделировании реакции окисления пластохинола цитохромным b_6f -комплексом

методом функционала плотности [10]. В настоящей работе проведены расчеты магнитных характеристик анион-радикала триметил-1,4-бензосемихинона (ТМ₃Q^{•-}).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерения спектров ЭПР

Спектры ЭПР радикала триметил-1,4-бензосемихинона измеряли на спектрометре ЭПР 3 см диапазона E-109E (Varian, США). Условия регистрации спектров: СВЧ мощность 1 мВт, амплитуда ВЧ-модуляции 0.05 Э.

Для приготовления образцов кристаллы ТМ₃Q растворяли в этаноле, для перевода его в восстановленную форму использовали NaBH₄. Семихиноны образовывались в ходе автоокисления полностью восстановленной формы (триметил-1,4-бензохинол) в модельной системе (этанол, смесь этанол-фосфатный буфер, этанол-диметилсульфоксид, рН 7.8–8.5). Свежеприготовленные образцы помещали в стеклянные или в газопроницаемые пластиковые капилляры PTFE 22 (Zeus Industrial Products, Inc., США). Использование пластиковых капилляров позволило варьировать степень оксигенации раствора за счет изменения парциального давления кислорода в потоке газа, обдувающего образец, расположенный в резонаторе спектрометра ЭПР. Содержание кислорода в инкубационной смеси определяли методом ЭПР согласно методикам, описанным в [11–13]. В качестве парамагнитных зондов, ширины линий ЭПР которых чувствительны к кислороду, использовали дейтерированный нитроксильный радикал 4-амино-2,2,5,5-тетраметил-N-оксил с за-

мещенным изотопом азота ^{15}N азота, дающий характерный дублетный сигнал, а также кристаллы фталоцианина лития, дающие синглетный сигнал ЭПР. Наши измерения показали, что свободнорадикальные интермедиаты $\text{TMQ}^{\cdot-}$ образуются при различном содержании кислорода в газовом потоке (от 2 до 21%), однако выход радикалов зависит от парциального давления кислорода. Приведенные в спектры ЭПР анион-радикалов $\text{TMQ}^{\cdot-}$ были записаны при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) после уменьшения содержания кислорода в реакционной смеси до $\sim 2\%$ O_2 в газовом потоке.

Квантово-химические расчеты спектров ЭПР

Сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР свободного радикала, быстро вращающегося в изотропной среде, определяется набором констант изотропного сверхтонкого взаимодействия (контактное взаимодействие), значения которых, как известно [14–17], пропорциональны спиновой плотности на ядре и могут быть вычислены по формуле:

$$a_{\text{iso}} = \frac{8}{3} \pi g_e \beta_e g_n \beta_n \rho(\mathbf{r}_n), \quad (1)$$

где g_e – g -фактор свободного электрона, β_e – магнетон Бора, g_n и β_n – ядерный g -фактор и ядерный магнетон соответственно, $\rho(\mathbf{r}_n)$ – спиновая плотность на ядре. В случае соединений хиноидной природы, основной вклад в СТС дают протоны.

Значения спиновой плотности на ядрах водорода вычисляли методом функционала плотности с помощью программы “Природа”, разработанной Д.Н. Лайковым [18, 19]. Расчеты выполнены с использованием функционала плотности PBE [20], для сравнения вычисления проводили для трех базисов – ccpvtz , $3z$ и $4z$. После оптимизации геометрии анион-радикала $\text{TMQ}^{\cdot-}$ дополнительно проводили “точечные” расчеты энергии и электронных характеристик радикала, соответствующие различным углам вращения метильных групп и разным углам отклонения от плоскости бензольного кольца атома водорода, связанного с атомом C6 (см. обозначения атомов на рис. 1). На основании рассчитанных значений a_{iso} для всех протонов с помощью программы SimFonia (“Bruker”, ФРГ) строили теоретические спектры ЭПР анион-радикала $\text{TMQ}^{\cdot-}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы изотропного сверхтонкого взаимодействия в триметил-1,4-бензосемихиноне

Особенностью “статических” квантово-химических расчетов электронных характеристик молекул является то, что в них в явном виде не учитыва-

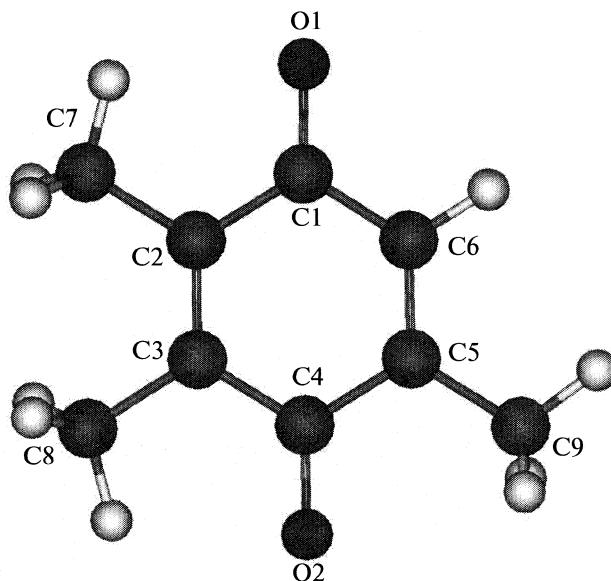


Рис. 1. Анион-радикал триметил-1,4-бензосемихинон.

ются динамические эффекты, обусловленные колебательными движениями ядер и вращательными движениями отдельных групп (например, вращения метильных групп). Это обстоятельство необходимо учитывать при сравнении расчетных и экспериментальных данных. Так, например, ядра водорода одной и той же метильной группы, различающиеся положением относительно плоскости хиноидного кольца, будут иметь разные значения спиновой плотности на ядрах [21, 22]. Для протонов, удаленных от плоскости кольца, значения a_{iso} существенно меньше, чем для протонов, расположенных в плоскости кольца. В то же время экспериментальные данные, полученные методами ЭПР и ЯМР [14, 15], свидетельствуют о том, что все три протона, принадлежащие одной метильной группе, эквивалентны (они дают одинаковый вклад в СТС, что обусловлено быстрым вращением метильной группы). Учитывая это обстоятельство, мы вычислили значения эффективных (усредненных) констант изотропной СТС для трех групп протонов, принадлежащих трем разным метильным группам $\text{TMQ}^{\cdot-}$. Для протона, непосредственно связанного с атомом углерода C6 бензольного кольца, проведено усреднение констант СТС с учетом возможных отклонений протона от его равновесного положения в плоскости кольца.

Сканирование по углу вращения метильных групп вокруг связи C–C (угол φ) позволило рассчитать зависимости энергии молекулы и констант a_{iso} (рис. 2) от угла поворота φ . Вычислив

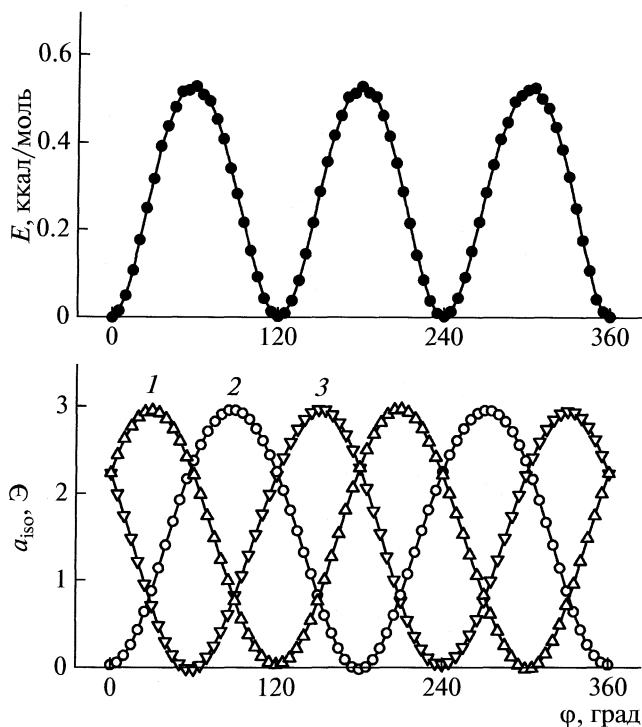


Рис. 2. Зависимости энергии (E) и константы сверхтонкого взаимодействия (a_{iso}) протона, ассоциированного с атомом C_6 , от угла вращения метильной группы — C_7H_3 для анион-радикала $\text{TMQ}^{\cdot-}$.

энергетический барьер ΔE , легко оценить характерную частоту вращения CH_3 -группы:

$$\nu \sim \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (2)$$

где h — постоянная Планка, k_{B} — постоянная Больцмана, T — температура (К). Если $\nu \gg \nu_{\text{EPR}}$, где ν_{EPR} — частота электромагнитного поля спектрометра ЭПР, то для каждого из трех протонов метильной группы прибор будет регистрировать усредненное значение константы СТС. Как показали наши расчеты, энергетический барьер для вращения каждой из метильных групп в анион-радикале $\text{TMQ}^{\cdot-}$ не превышает величину $\Delta E \approx 0.55$ ккал/моль (рис. 2). Отсюда следует, что частоты вращения метильных групп ($\nu \sim 10^{12} - 10^{13}$ Гц) существенно превышают частоту микроволнового излучения спектрометра ЭПР 3 см диапазона ($\nu_{\text{EPR}} \sim 10^{10}$ Гц). Соответственно измеряемые методом ЭПР константы изотропной СТС должны иметь одинаковые средние значения a_{iso} для всех трех протонов одной метильной группы.

Усредненные значения констант СТС для протонов вращающихся метильных групп ($\langle a_{\text{iso}} \rangle$), учитывающие в качестве статистического веса фактор Больцмана, рассчитывали по формуле:

$$\langle a_{\text{iso}} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} a_{\text{iso}}(\varphi) \exp\left(-\frac{E(\varphi)}{k_{\text{B}}T}\right) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{E(\varphi)}{k_{\text{B}}T}\right) d\varphi} \quad (3)$$

Здесь $a_{\text{iso}}(\varphi)$ и $E(\varphi)$ — значения константы СТС протона метильной группы и энергии $\text{TMQ}^{\cdot-}$, рассчитанные для угла φ , характеризующего вращение соответствующей метильной группы в молекуле $\text{TMQ}^{\cdot-}$.

Отклонение от равновесного положения протона, связанного с атомом углерода C_6 бензольного кольца, как видно из рис. 3, приводит к

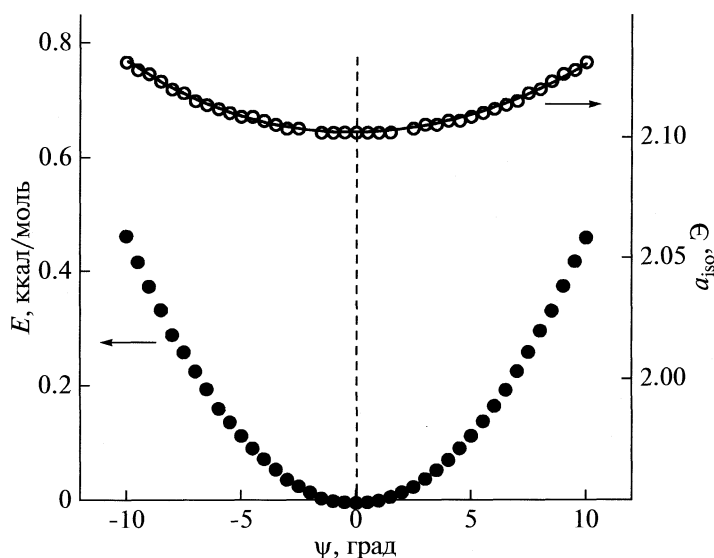


Рис. 3. Зависимости энергии и константы сверхтонкого взаимодействия трех протонов от угла отклонения протона от плоскости кольца анион-радикала $\text{TMQ}^{\cdot-}$.

уменьшению константы СТС. Расчеты усредненного значения константы СТС, учитывающие отклонения этого протона от плоскости бензольного кольца за счет тепловых движений, были выполнены по формуле, аналогичной выражению (3). Результаты вычислений усредненных значений констант $\langle a_{\text{iso}} \rangle$ для разных групп протонов, рассчитанные с использованием трех разных базисов, приведены в таблице. На основании этих данных мы смоделировали спектры ЭПР для быстро вращающихся радикалов $\text{TMQ}^{\cdot-}$. Оказалось, что использование расширенного базиса 4z дает результаты, которые наиболее близки к экспериментальным спектрам ЭПР.

Сравнение экспериментальных и теоретических данных

Известно, что полярность растворителя влияет на значения констант СТС свободных радикалов [23–27]. Из рис. 4 видно, что спектры ЭПР анион-радикала $\text{TMQ}^{\cdot-}$ в водном растворе и в диметилсульфоксиде имеют похожие характеристики (одинаковое число групп спектральных линий), однако детальная структура этих спектров различна. В случае водного раствора линии СТС внутри каждой группы четко разрешены; для раствора $\text{TMQ}^{\cdot-}$ в диметилсульфоксиде, линии СТС внутри каждой группы разрешены хуже. Очевидно, что это обусловлено влиянием растворителя на распределение спиновой плотности в молекуле $\text{TMQ}^{\cdot-}$. Можно предположить, что протоны молекул растворителя вызывают дополнительное расщепление линий СТС.

Необходимо отметить, что наблюдаемые сигналы ЭПР принадлежат анион-радикалу $\text{TMQ}^{\cdot-}$, а не протонированной форме семихинона TMQH^{\cdot} . Это связано с тем, что, электронейтральные TMQH^{\cdot} – короткоживущие радикалы, которые, в отличие от заряженных анион-радикалов $\text{TMQ}^{\cdot-}$, погибают вследствие быстрой реакции диспропорционирования ($2\text{TMQH}^{\cdot} \leftrightarrow \text{TMQH}_2 + \text{TMQ}$). К тому же выводу приводит сравнение экспериментальных и расчетных спектров ЭПР, которое показали, что именно для анион-радикальной формы семихинона получается хорошее согласие теории и эксперимента.

Очевидно, что теоретические спектры ЭПР, рассчитанные для $\text{TMQ}^{\cdot-}$ в газовой фазе, предпочтительнее сравнивать со спектром ЭПР радикала в растворителе с низкой полярностью. На рис. 5 показан экспериментальный спектр, измеренный для $\text{TMQ}^{\cdot-}$ в среде с низкой полярностью (диметилсульфоксид, $\epsilon = 46.7$), на который наложен спектр ЭПР того же радикала, смоделированный на основании расчетов, выполненных с использованием расширенного базиса 4z. Видно, что теоретический спектр хорошо согласуется с

Рассчитанные значения усредненных констант изотропной сверхтонкой структуры ($\langle a_{\text{iso}} \rangle$, Э) для ядер водорода анион-радикала триметил-1,4-бензосемихинона

Ядра водорода	PBE/4z	PBE/3z	PBE/ccpvnz
–C7H ₃	2.16	2.09	1.92
–C8H ₃	1.79	1.72	1.55
–C9H ₃	1.86	1.81	1.69
–C6H	2.11	2.34	2.31

экспериментальным. Вычисления с использованием базиса 3z дают значения констант СТС, близкие к полученным в базисе 4z (таблица). Однако, даже сравнительно слабые изменения констант СТС, получающиеся при использовании базиса 3z (≤ 0.7 Э для протонов метильных групп), приводят к тому, что для базиса 3z рассчитанные значения $\langle a_{\text{iso}} \rangle$ не дают столь удовлетворительного согласия с экспериментальным спектром ЭПР (данные не приведены), которое получается для более крупного базиса 4z.

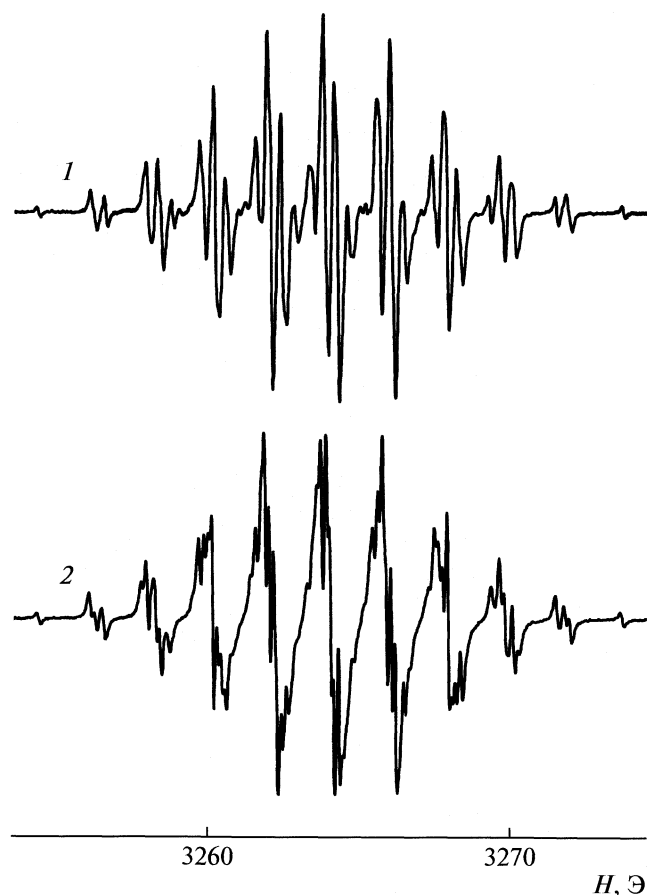


Рис. 4. Спектры ЭПР $\text{TMQ}^{\cdot-}$ в водном растворе (1) и в диметилсульфоксиде (2).

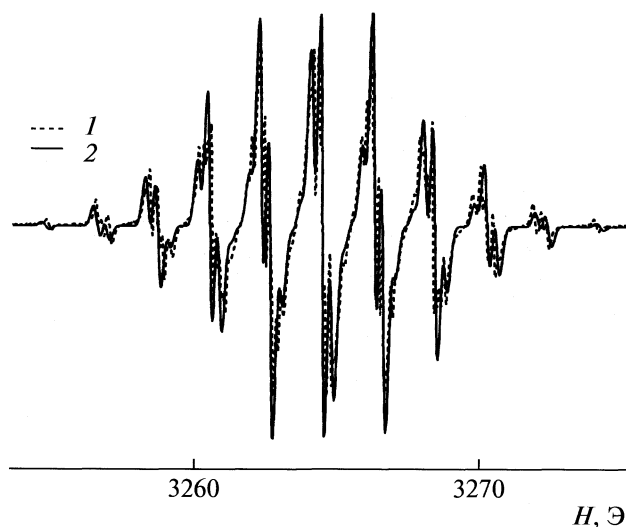


Рис. 5. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры ЭПР анион-радикала триметил-1,4-бензохинона, растворенного в диметилсульфоксиде. При моделировании спектра ЭПР использовали значения ширины индивидуальной линии 0.25 Э; соотношение гауссовой и лоренцевой линий 1 : 1.

Таким образом, расчеты усредненных значений спиновой плотности на ядрах анион-радикала $\text{TMQ}^{\cdot-}$, выполненные на уровне теории $\text{PBE}/4z$, позволили нам смоделировать спектр ЭПР $\text{TMQ}^{\cdot-}$, который хорошо согласуется с экспериментом. Это свидетельствует об адекватности использованного метода расчета электронных характеристик молекул хиноидной природы. Можно надеяться, что предложенная методика вычисления усредненных значений констант СТС может быть использована в дальнейшем для моделирования спектров ЭПР свободных радикалов с учетом явного влияния молекул растворителя.

Авторы признательны Д.Н. Лайкову за программу "Природа", Л.Ю. Устынюк и И.П. Глорозову за ценные советы, а также Н.М. Swartz (Dartmouth Medical School, Hanover, USA) за любезно предоставленные кислород-чувствительные зонды.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 09-04-00978 и 08-04-00992) и НИИ митохондриологии МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skulachev V.P. Membrane Bioenergetics. Berlin: Springer-Verlag, 1988.

2. Berry E., Guergova-Kuras M., Huang L.-S., Crofts A.R. // Ann. Rev. Biochem. 2000. V. 69. P. 1007.
3. Blankenship R.E. Molecular Mechanisms of Photosynthesis. N. Y. etc.: Blackwell Science, 2002.
4. Murphy M.P., Smith R.A.J. // Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. 2007. V. 47. P. 629.
5. Скулачев В.П. // Биохимия. 2007. Т. 72. С. 1700.
6. Lenaz G., Genova M.L. // Biochim. Biophys. Acta. 2009. V. 1787. P. 563.
7. O'Malley P.J. // Antioxidants & Redox Signaling. 2001. V. 3. P. 825.
8. Osyczka A., Moser C.C., Daldal F., Dutton P.L. // Nature. 2004. V. 427. P. 607.
9. Cape J.L., Bowman M.K., Kramer D.M. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2007. V. 104. P. 7887.
10. Фролов А.Е., Тихонов А.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. С. 593.
11. Hou H., Grinberg O.Y., Taie S. et al. // Anest. Analg. 2003. V. 96. P. 1467.
12. James P.E., Grinberg O.Y., Swartz H.M. // J. Leukocyte Biol. 1998. V. 64. P. 78.
13. Tikhonov A.N., Subczynski W.K. // Biological Magnetic Resonance. V. 23. Biomedical EPR – Part A: Free Radicals, Metals, Medicine, and Physiology. / Ed. by S.S. Eaton, G.R. Eaton, and L.J. Berliner: N.Y.; Boston; Dordrecht; L., M.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2005.
14. Wertz J.E., Bolton J.R. Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. N. Y.: McGraw-Hill Book Company, 1972.
15. Жидомиров Г.И., Счастнев П.В., Чувылкин Н.Д. // Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров. М.: Наука, 1978. 368 с.
16. Kaupp M. // EPR Spectroscopy of Free Radicals in Solids. Trends in Methods and Applications. / Ed. by A. Lund, M. Shiotani Dordrecht, The Netherlands: Kluwer, 2003.
17. Neese F. // Curr. Opp. Chem. Biol. 2003. V. 7. P. 34.
18. Laikov D. // Chem. Phys. Lett. 1997 V. 281. P. 151.
19. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2005. V. 54. P. 820.
20. Perdew J.P., Berke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996, V. 77, P. 3865.
21. McConnell H.M. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 764.
22. McConnell H.M., Chesnut D.B. // Ibid. 1958, V. 28, P. 107.
23. Sinnecker S., Reijerse E., Neese F., Lubitz W. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3280.
24. Ikryannikova L.N., Ustynyuk L.Yu., Tikhonov A.N. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 4759.
25. Ikryannikova L.N., Ustynyuk L.Yu., Trubitsin B.V. et al. // Mendeleev Com. 2004. V. 14. P. 195.
26. Pavone M., Cimino P., Crescezi O. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 8928.
27. Ikryannikova L.N., Ustynyuk L.Yu., Tikhonov A.N. // Magn. Reson. Chem. 2010. V. 48. P. 337.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 542.943:546.26+548.75

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ФУЛЛЕРИТОВ C_{60} и C_{70} ,
ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2010 г. В. И. Ладьянов*, В. В. Аксенова**, Р. М. Никонова*

* Российская академия наук, Физико-технический институт, Ижевск

** Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: las@pti.udm.ru

Поступила в редакцию 24.08.2009 г.

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы особенности процесса окисления фуллеритов C_{60} и C_{70} . Показано, что для фуллерита C_{60} присутствие остаточного толуола снижает температуру начала окисления, при этом форма толуола (“сольватная” или “несольватная”) определяющего значения не имеет. Обнаружен низкочастотный сдвиг валентных колебаний C–O–C фуллерена C_{70} , обусловленный локальными стерическими напряжениями.

Открытая больше 20-ти лет назад новая аллотропная модификация углерода — фуллерен до сих пор вызывает интерес как основа для формирования всевозможных соединений и комплексов, обладающих интересными физико-химическими свойствами. По химической активности фуллерены являются типичными акцепторами, легко вступающими в реакции нуклеофильного или циклического присоединения. Первыми производными фуллеренов, которые привлекли внимание исследователей, были озониды и эпоксиды [1]. Благодаря экспериментальным исследованиям и квантово-механическим расчетам в последнее десятилетие удалось установить структурные особенности оксидов самых доступных фуллеренов — C_{60} и C_{70} . При окислении C_{60} может образовываться два изомера $C_{60}O$: [6,6]-закрытый эпоксид и [5,6]-открытый оксидоаннулен [2]. Для фуллерена C_{70} с более низкой симметрией таких изомеров шесть: два [6,6]-закрытых эпоксида и четыре [5,6]-открытых оксидоаннулена [3]. При определенных условиях в присутствии кислорода фуллерены могут образовывать также и полимеры, в которых молекулы фуллеренов соединены ковалентными связями через “кислородный мостик” [4]. С учетом того, что фуллерены легко окисляются уже при незначительном нагреве или воздействии УФ-излучения [5], становится очевидной необходимость изучения их поведения в различных окислительных средах. При этом причиной окисления может быть также кислород, физически и химически адсорбированный кристаллами фуллеренов — фуллеритами. При специально проведенном тестировании установлено [5], что образцы фуллерита C_{60} за короткое время пребывания в аналитической лаборатории адсорбируют молекулярный кислород и могут содер-

жать до 1 мас. % оксидов, окисляясь при обычном освещении.

По оценкам методом ЯМР на ядрах ^{13}C в [6] установлено, что при нормальных условиях молекулярный кислород занимает в кристаллической решетке C_{60} около 1% пустот. В работе [7] анализ спектра газовой эффузии показал, что в процессе нагрева C_{60} происходит эвакуация кислорода, адсорбированного на поверхности или по границам зерен, O_2 в октаэдрических и O_2 в тетраэдрических порах соответственно при 80, 150 и 200°C. Методами ЭПР- и масс-спектрометрии при исследовании фуллерита C_{60} , интеркалированного молекулярным кислородом, в [8] показано, что в диапазоне от 100 до 200°C общее количество выделяющегося газа (O_2 , CO, CO_2) уменьшается, и затем от 200 до 300°C исчезает кислород из газовой фазы, которая состоит из оксидов углерода в результате окисления фуллерита кислородом из его октапор. На воздухе в температурном интервале от 200 до 400°C могут образовываться оксиды и димеры фуллерена C_{60} разной структуры ($C_{120}O$, $C_{120}O_2$), причем самым стабильным из них является $C_{120}O_2$ [9].

Ранее было установлено [10], что при медленной кристаллизации C_{60} из раствора толуола образуется низкотемпературный (разрушающийся при ~80–90°C) кристаллосольват $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$. При этом взаимодействие фуллерена с растворителем осуществляется в основном за счет дисперсионных ван-дер-ваальсовых сил. Нарушение симметрии C_{60} , связанное с наличием в его кристаллической решетке молекул растворителя, приводит к разрешению некоторых запрещенных по симметрии колебаний, и в ИК-спектре появляются дополнительные полосы поглощения. Кроме того, в спектре могут наблюдаться сдвиги

фундаментальных полос и их расщепление, вызванные взаимодействием молекул фуллерена и растворителя. Наиболее чувствительна к нарушению симметрии при взаимодействии с переносом заряда мода при 1429 см^{-1} [11].

Получение оксидов и полимеров на основе C_{70} в отличие от C_{60} требует других подходов [12–14]. По-видимому, это связано с особенностями строения молекулы C_{70} и наличием дополнительного “экваториального пояса” из гексагонов. Эллипсоидальная форма C_{70} приводит к уменьшению по сравнению с C_{60} стерических напряжений в направлении от “полюса” к “экватору”. Уменьшение кривизны поверхности молекулы приводит к изменениям в перекрытии атомных π -орбиталей как лежащих в плоскости поверхности молекулы, так и располагающихся по нормали к ней [15, 16]. Вследствие этого наблюдается более существенная делокализация двойных связей, что показано экспериментально методом ядерного магнитного резонанса (на ядрах ^1H и ^{13}C), а также теоретически в работах [17, 18]. В “полюсных чашах” молекулы C_{70} в полном соответствии с ее симметрией распределение двойных и одинарных связей и их длины аналогичны имеющимся в молекуле C_{60} . В то же время экваториальные шестичленные кольца бензолподобны и непохожи на все другие гексагоны C_{60} и C_{70} [18]. Несмотря на отсутствие полной аналогии экваториальных гексагонов плоскостным ароматическим структурам (отклонения от плоскости составляет 10° [17]), активность “экваториальных” связей $\text{C}=\text{C}$ значительно ниже, чем “полюсных”.

Согласно проведенным в [18] квантово-механическим расчетам, реакционная активность двойных связей в C_{70} понижается в направлении от полюсов к экватору. Поэтому, если у молекулы C_{60} в силу особенностей электронной структуры все 30 двойных связей $\text{C}=\text{C}$ активны и участвуют как в окислительно-восстановительных реакциях, так и в реакциях присоединения, то у молекулы C_{70} лишь 10 наиболее активных связей $\text{C}=\text{C}$ (по пять в каждой из “полюсных крышек”) [19]. В соответствии с этим наиболее стабильны эпоксиды, образованные при разрыве двойных связей по “полюсам” [1, 14]. Однако, с другой стороны, по мнению авторов [20], квантово-химическая оценка зон с разной химической активностью фуллеренов C_{60} и C_{70} показывает, что “экваториальный пояс” из гексагонов в C_{70} является областью наибольшей активности. Отмеченное должно приводить к различиям в окислительном процессе фуллеритов C_{60} и C_{70} .

Поскольку наиболее эффективная методика получения фуллеренов предполагает использование органических растворителей, то при изучении процессов окисления фуллеритов важно

определить роли адсорбированного кислорода и остаточного растворителя в зависимости от условий кристаллизации из раствора. Сольватные взаимодействия, комплексы с переносом заряда, образованные фуллеритом с интеркалированными молекулами, — все это также представляет интерес при исследовании окислительных процессов. Основной метод исследования кристаллосольватов — метод рентгеновской дифракции. Однако рентгеноструктурный анализ дает представление лишь о структуре кристаллов фуллерита. Вместе с тем остаточный растворитель в фуллерите не всегда образует регулярные структуры [6], поэтому дополнительную информацию о присутствии растворителя и характере его взаимодействия с молекулами фуллеренов может дать инфракрасная спектроскопия. Устанавливая образование или разрушение химических связей, ИК-спектроскопия позволяет, в частности, при исследовании процессов окисления фуллеренов выявить эпоксидные и карбонильные связи между атомами углерода молекулы фуллерена и кислородом.

Несмотря на многочисленные исследования оксидов фуллерена C_{60} и, в меньшей степени, C_{70} , в литературе практически отсутствуют данные по их сравнительному анализу. В связи с этим цель настоящей работы — изучение особенностей процесса окисления фуллеритов C_{60} и C_{70} и влияния на него растворителя, содержащегося в разной форме (сольватной и несольватной).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на порошковых образцах C_{60} (99.95 мас. %) и C_{70} (98 мас. %), полученных в Институте металлоорганической химии РАН, ЗАО “Фуллерен. центр” (г. Н. Новгород). Для выявления роли кристаллосольватов в окислении получали образцы с разной скоростью кристаллизации: из раствора толуола при комнатной температуре (“медленная” кристаллизация) и в ротационном испарителе (“быстрая” кристаллизация). Отжиги проводили на воздухе в закрытых корундовых тиглях при 200, 220, 225 и 285°C. Исследования проводили на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1202 с разрешением 1 см^{-1} (14 сканов). Для получения ИК-спектров пропускания изготавливали таблетки с КВг (в соотношении 1 : 250).

С учетом результатов работ [7–9] для исследования особенностей процесса окисления C_{60} был выбран температурный интервал (100–400°C), в котором наиболее интенсивны процессы диффузии кислорода из фуллерита и его взаимодействие с ним.

Поскольку при кристаллизации из раствора толуола C_{70} образует два типа кристаллосольватов с температурами распада при 150 и 200°C [10], то

Пропускание, отн.ед.

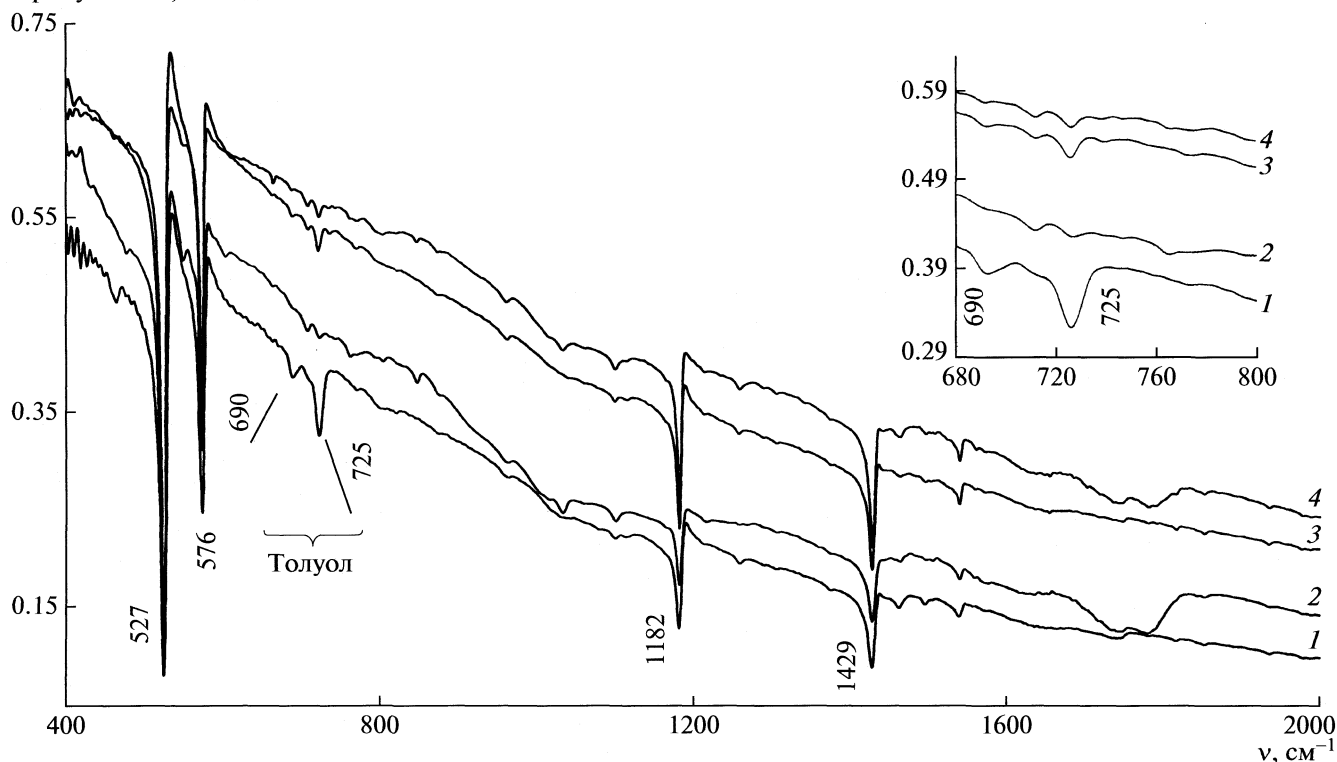


Рис. 1. Влияние остаточного растворителя на окисление фуллерита C_{60} ; 1, 2 – “медленная” кристаллизация, 3, 4 – “быстрая” кристаллизация; 1, 3 – исходные образцы, 2, 4 – после отжига при 225°C .

получить “бессольватный” C_{70} можно лишь перекристаллизацией из газовой фазы (сублимацией). Учитывая это, для сравнения с данными для C_{60} в настоящей работе также исследовали образцы сольватного фуллерита C_{70} , полученного кристаллизацией при комнатной температуре из раствора толуола. Аналогично C_{60} отжига проводили в таких же условиях на воздухе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окисление фуллерита C_{60} . На рис. 1 приведены полученные после перекристаллизации (как “медленной”, так и “быстрой”) ИК-спектры C_{60} . Они характеризуются появлением полос поглощения, относящихся к колебаниям, запрещенным по симметрии. Однако сдвига основных полос поглощения ни фуллерена C_{60} (при 527 , 576 , 1182 и 1429 см^{-1}), ни толуола не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии (или незначительности) донорно-акцепторного взаимодействия, связанного с переносом заряда между ними. Неизменность положения остаточных полос поглощения толуола (690 и 725 см^{-1}) показывает, что “молекулы-гости” ($C_6H_5CH_3$) в кристаллической решетке фуллерита C_{60} не подвергаются деформации [21, 22].

Проведенные исследования показали, что отжиг на воздухе при 200°C в течение 2 ч исходного (при отсутствии толуола) и “сольватного” (полученного кристаллизацией при комнатной температуре) C_{60} не приводит к значительному окислению фуллеренов, о чем свидетельствует отсутствие изменений в ИК-спектре. При увеличении температуры до 290°C для фуллерита C_{60} без сольватов ИК-спектр не изменяется, а у кристалло-сольватного C_{60} уже при 225°C отмечено появление дополнительных слабых полос поглощения при 552 , 849 , 1032 см^{-1} , сильного дуплета 1740 и 1778 см^{-1} и широкого континуума $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Повышение температуры нагрева “сольватного” C_{60} до 295°C в условиях воздуха в течение 2 ч привело практически к полному разрушению молекул фуллеренов (рис. 2). Уменьшение температуры начала окисления для образца с толуолом однозначно указывает на влияние растворителя на процесс окисления, что согласуется с данными [6].

Широкий континуум $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии смесей оксидов $C_{60}O_n$, где $n = 1\text{--}6, 9$ [23]. Это могут быть эпоксиды и аксианофуллерены и даже димеры $C_{120}O$ и $C_{120}O_2$, поскольку “фурановый мостик” также содержит функциональную группу $C\text{--}O\text{--}C$. О возможно-

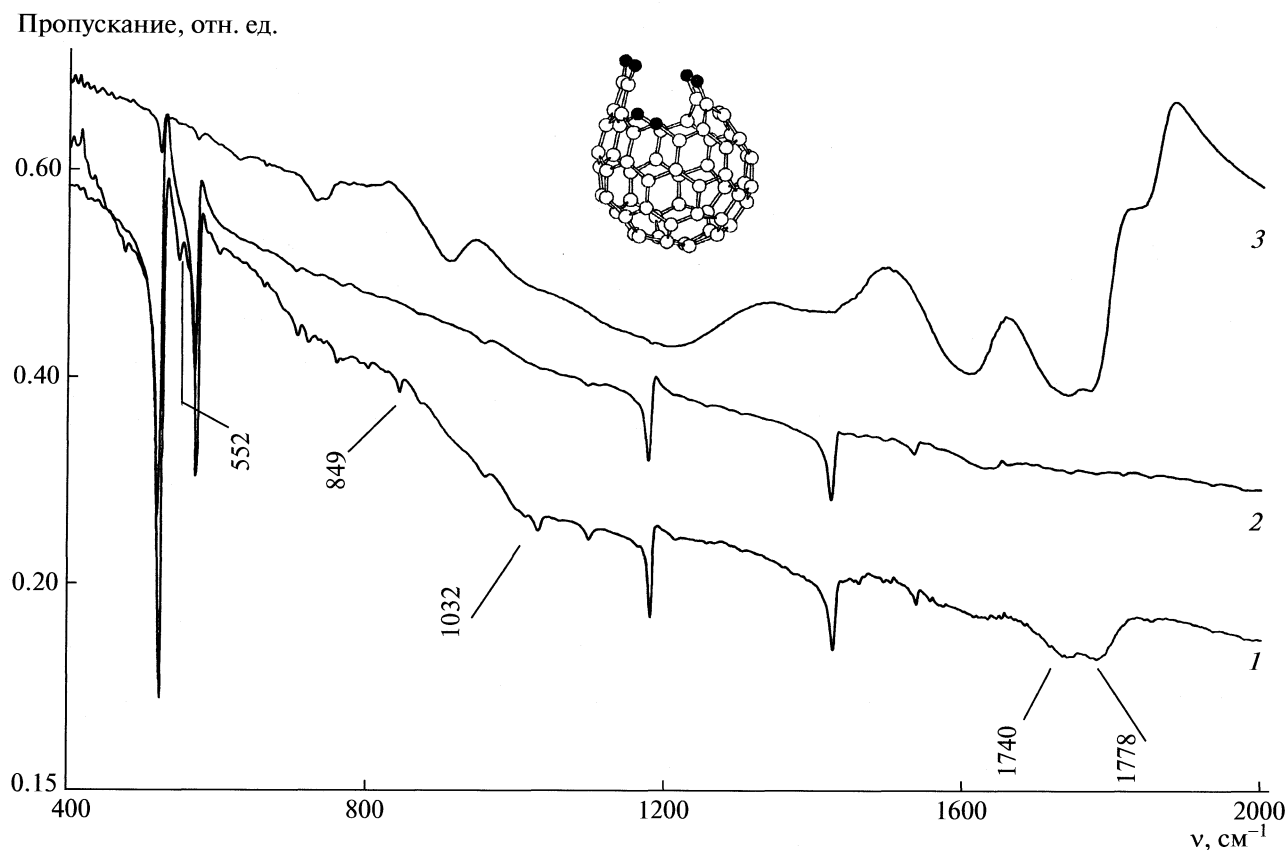


Рис. 2. Влияние формы остаточного растворителя на окисление фуллерита C_{60} ; 1 – “сольватный” C_{60} после отжига при 225°C , 2 – “несольватный” C_{60} после отжига при 290°C , 3 – “сольватный” C_{60} после отжига при 295°C ; вверху – деструкция молекулы C_{60} при окислении [23].

сти твердофазного синтеза димеров при термолизе при 200°C и даже при 40°C (в ротационном испарителе при низком вакууме) сообщается в [24–26]. Поглощение при 1032 cm^{-1} обычно относят к симметричным валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [25, 27], т.е. к возможным продуктам окисления фуллерена. По-видимому, полоса при 1032 cm^{-1} соответствует колебаниям [6,6]-закрытого эпоксида, как наиболее стабильного соединения [1, 2]. Поглощение при 849 cm^{-1} также обусловлено колебаниями “фуранового мостика” [25]. Полоса при 552 cm^{-1} авторами [25] предположительно отнесена к колебаниям мостиковой группы, хотя и не связывается с колебаниями структур, содержащих функциональную группу $\text{C}-\text{O}$. Учитывая, что полоса расположена в области радиальных колебаний углеродных сфер фуллеренов, поглощение при 552 cm^{-1} можно отнести к колебаниям димеров. Полосы поглощения в диапазоне волновых чисел $1600\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют колебаниям карбонильных фрагментов, относящихся к разным стадиям разрушения фуллереновых каркасов [27–31]. Таким образом, спектр окисленного фуллерита (рис. 2, спектр 1) содержит полосы поглощения, соответствующие эпоксидам, оксидо-

аннуленам и димерам (область спектра $1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$) и карбонилам, образованным на концах разорванных связей $\text{C}-\text{C}$ каркаса молекулы фуллерена ($1600\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$).

Важно отметить, что дополнительный нагрев при 400°C в условиях динамического вакуума предварительно окисленных (на воздухе) образцов фуллерита (как “сольватного”, так и “несольватного”) C_{60} приводит к завершению процессов окисления с образованием оксидов углерода (из ИК-спектра исчезают полосы поглощения функциональных групп $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$). При этом на начальном этапе, кроме приповерхностного кислорода, в процессе окисления участвует и молекулярный кислород, адсорбированный в порах кристаллической решетки фуллерита. При повышении температуры и увеличении скорости эффузии оксидов углерода происходит дальнейшее разрушение каркасов окисленных молекул, и далее процесс окисления происходит уже не в объеме, а на поверхности за счет притока кислорода извне.

Для исследования влияния толуола на окисление в зависимости от формы, в которой он содержится в фуллерите, были приготовлены дополни-

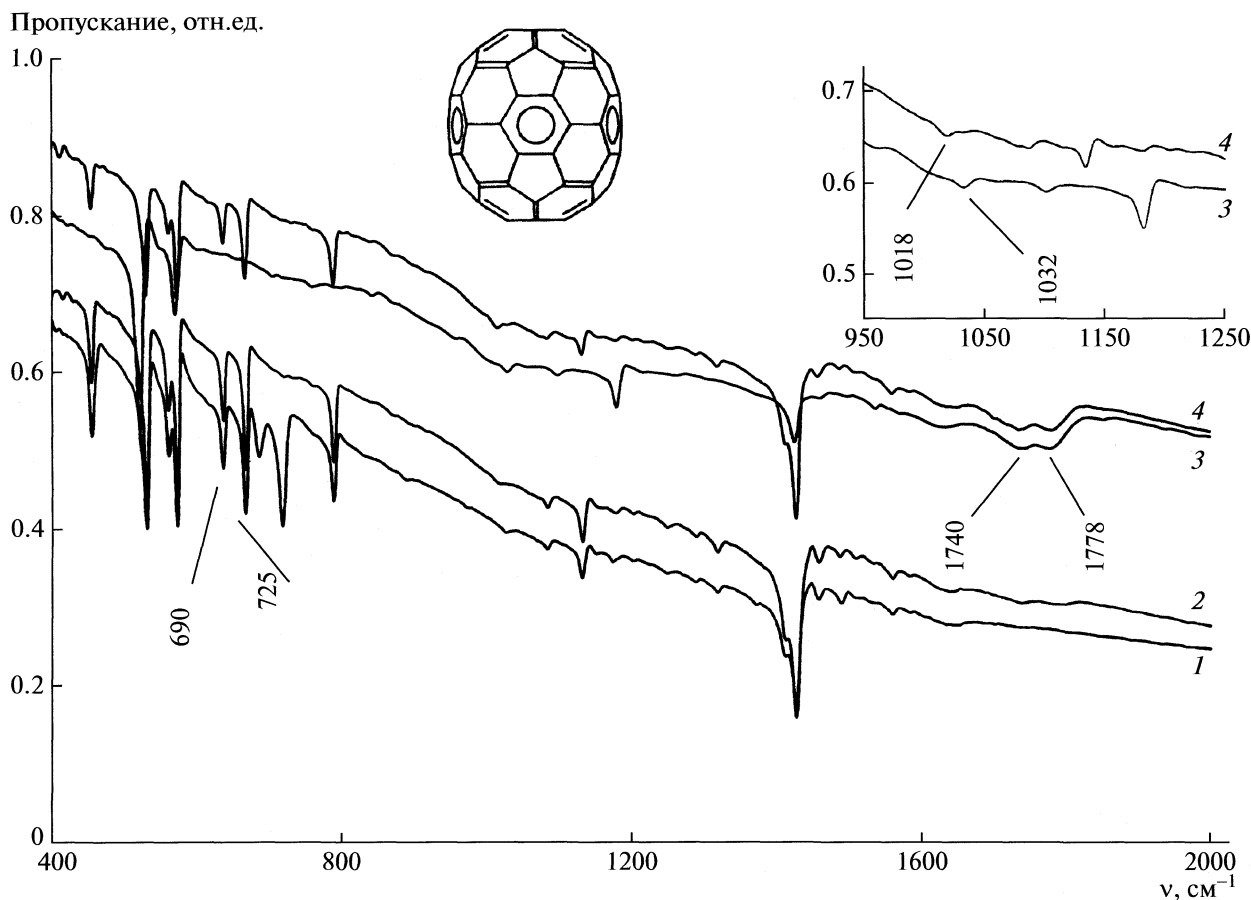


Рис. 3. Влияние температуры отжига на окисление фуллерита C_{70} ; 1 – до нагрева; 2 – после отжига при 200°C ; 3 и 4 – C_{60} и C_{70} после отжига при 250°C соответственно; сверху – делокализация гексагонов в молекуле C_{70} [18].

тельные образцы C_{60} , перекристаллизованные в ротационном испарителе (неравновесные условия кристаллизации при 96°C и низком давлении). В таких условиях в отличие от кристаллизации при комнатной температуре, низкотемпературный кристаллосольват $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$ не образуется [10]. Однако в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения растворителя при 690 и 725 см^{-1} . Это указывает, по-видимому, на “запаивание” остаточного растворителя в нанополостях внутри “спекшихся” кристаллитов. Полученные данные согласуются, в частности, с результатами [6] исследования фуллеритов, образующихся при неравновесных условиях кристаллизации выше температуры существования сольвата. Отжиг в течение 2 ч на воздухе при 200°C как образца C_{60} , полученного “медленной” кристаллизацией, так и “быстро” закристаллизованного не выявил окисления. Увеличение температуры нагрева обоих образцов до 225°C привело к появлению на ИК-спектрах “эфирных” полос ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) и полос поглощения карбонильных групп ($1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует не только об обра-

зовании оксидов C_{60} , но и о начале разрушения фуллереновых каркасов (рис. 1 и 2).

В процессе нагрева образцов C_{60} с толуолом обнаружено, что из “сольватного” фуллерита (“медленная” кристаллизация) остаточный толуол удаляется полностью уже при 200°C . В то же время у “несольватного” C_{60} (с “запаянным” в кристаллиты толуолом) при значительно меньшем содержании растворителя в исходном (неотожженном) образце даже после отжига при 220°C интенсивность полос поглощения толуола в ИК-спектре уменьшается незначительно (рис. 1).

Полученные данные показывают, что присутствие толуола в любой форме снижает температуру начала процесса окисления фуллеритов C_{60} . Скорость удаления остатков растворителя при нагревании в “сольватном” фуллерите выше (благодаря его “рыхлой” структуре), чем в “несольватном” (где толуол находится в порах микрокристаллов).

Окисление фуллерита C_{70} . Инфракрасный спектр исходного фуллерита выявляет сильные полосы поглощения толуола (960 и 725 см^{-1}), которые исчезают из спектра уже при отжиге 200°C (рис. 3).

При этом признаков окисления в ИК-спектре не наблюдается как в области одинарных, так и в области двойных связей углерод–кислород. Небольшое повышение температуры до 225°C приводит к заметному поглощению в области карбониллов (1740 и 1778 см^{-1}), что свидетельствует о начале разрушения каркасов молекулы C_{70} . Отжиг при 250°C ускоряет процесс разрушения молекул и образования двойных связей $\text{C}=\text{O}$. При 285°C наблюдается отсутствие характерных для C_{70} полос поглощения, что свидетельствует об окончательном разрушении молекул фуллерена (при этом спектр имеет аналогичный вид со спектром C_{60} , представленным на рис. 2, спектр 3). В ИК-спектре окисленного C_{70} не отмечено заметного поглощения при 849 см^{-1} , соответствующего “кислородному мостику” в димерной структуре. Это позволяет предположить, что в случае C_{70} широкая полоса при 1000–1200 см^{-1} может быть отнесена исключительно к смеси оксидов без заметного вклада димеров.

В отличие от окисленного C_{60} в ИК-спектре C_{70} наблюдается низкочастотный сдвиг валентных колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ – “эфирной” полосы поглощения (1032 см^{-1} \rightarrow 1018 см^{-1}) (рис. 3). Наличие сдвига, прежде всего, позволяет сделать вывод о том, что в случае окисления C_{70} в условиях отжига на воздухе эпоксидные связи образуются не в “полюсной” области, идентичной поверхности молекулы C_{60} , а в области “экваториального пояса”. Кроме того, причиной подобного сдвига являются, по-видимому, более существенные локальные деформации, порождающие стерические напряжения при образовании связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, вызванные меньшей кривизной поверхности молекулы C_{70} по сравнению с C_{60} [32]. Изменения в валентных углах, обусловленные стерическими напряжениями, приводят к некоторому перераспределению вкладов *s*- и *p*-орбиталей в отдельные связи гибризованных атомов углерода, вследствие чего происходит сдвиг полосы поглощения [33].

Таким образом, результаты проведенных исследований особенностей процесса окисления фуллеритов C_{60} методом ИК-спектроскопии показали, что присутствие толуола в фуллерите значительно снижает температуру начала окисления. При этом на интенсивность окислительного процесса форма присутствия толуола (“свободная” в межкристаллитных порах или в виде кристаллосольватов) не влияет. По-видимому, основной вклад вносят дефекты кристаллической решетки и “внутренний” молекулярный кислород, диффундировавший в процессе перекристаллизации и содержащийся в растворителе. По данным ИК-спектроскопии существенного взаимодействия между молекулами фуллерена и толуола в кристаллосольвате не обнаружено. Широкий конти-

нуум в ИК-спектре, проявляющийся в интервале 1000–1200 см^{-1} , свидетельствует о присутствии смесей оксидов (эпоксидов и оксидоаннуленов C_{60}O_n), а также, вероятно, димеров C_{120}O и C_{120}O_2 . При этом поглощение при 1032 см^{-1} связано с валентным колебанием $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [6,6]-закрытого эпоксида. Показано также, что удаление толуола при нагревании происходит легче из “медленно” перекристаллизованного фуллерита C_{60} (вследствие “рыхлой” структуры “сольватной” формы), чем из более “плотного” “несольватного” фуллерита. При окислении “сольватного” фуллерита C_{70} наблюдается низкочастотный сдвиг валентных колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ – “эфирной” полосы поглощения (1032 см^{-1} \rightarrow 1018 см^{-1}), связанный с большими стерическими напряжениями каркаса молекулы C_{70} по сравнению с C_{60} и свидетельствующий о высокой химической активности “экваториального пояса” молекулы C_{70} .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект № 09-Т-1008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heymann D., Weisman R.B. // *Comp. Rend. Crimie.* 2006. V. 9. P. 1107.
2. Weisman R.B., Heymann D., Bachilo S.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 9720.
3. Heymann D., Bachilo S.M., Weisman R.B. // *Ibid.* 2002. V. 124. P. 6317.
4. Smith A.B., Tokuyama H., Strongin R.M. et al. // *Ibid.* 1995. V. 117. P. 9359.
5. Taylor R., Barrow M., Drewello T. // *Chem. Commun.* 1998. P. 2497.
6. Скокан Е.В. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М., 2005.
7. Itoh T., Nitta S., Nonomura S. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1997. V. 58. № 11. P. 1741.
8. Шульга Ю.М., Куликов А.В., Мартыненко В.М., и др. // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 8. С. 1479.
9. Gromov A., Lebedkin S., Hill W.E., Krätschmer W. // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 4997.
10. Eremina M.A., Lad'yanov V.I., Nikonova R.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2008. V.82. № 13. P. 2207.
11. Коньрев Д.В., Любовская Р.Н. // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
12. Al-Jafari M.S., Barrow M.P., Taylor R., Drewello T. // *Intern. J. Mass Spectrometry.* 1999. Т. 184. L1.
13. Kudo T., Akimoto Y., Shinoda K. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 4383.
14. Bezmelnitsin V.N., Eletsii A.V., Schepetov N.G. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1997. P. 683.
15. Lin Y.-T., Sheu J.-H., Lee S.-L. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 345. P. 228.
16. Azami S.M., Pooladi R., Sheikhi M.H. // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2009. V. 901. P. 153.

17. Hedberg K., Hedberg L., Bühl M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 5314.
18. Meier M.S., Wang Guan-Wu, Haddon R.C. et al. // Ibid. 1998. V. 120. P. 2337.
19. Eklund P.C., Rao A.M., Zhou P. et al. // Thin Solid Films. 1995. V. 257. P. 185.
20. Шека Е.Ф. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. № 4. С. 613.
21. Swietlik R., Byszewski P., Kowalska E. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 254. P. 73.
22. Antonova K.T., Marchewka M.K., Kowalska E., Byszewski P. // Vibrational Spectroscopy. 1998. V. 16. P. 31.
23. Kepert D.L., Clare B.W. // Inorganica Chemica Acta. 2002. V. 327. P. 41.
24. Lebedkin S., Ballenweg S., Gross J. et al. // Tetrahedron Letters. 1995. V. 36. № 28. P. 4971.
25. Krause M., Dunsch L., Seifert G. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 16. P. 2287.
26. Tsybouski D., Heymann D., Bachilo S.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7350.
27. Wohlers M., Werner H., Herein D. et al. // Syntetic Metals. 1996. V. 77. P. 299.
28. Cuesta A., Jamond M., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. // Carbon. 1996. V. 34. № 10. P. 1239.
29. Nisha J.A., Sridharan V., Hariharan J. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 4503.
30. Zhai Run-Sheng, Das A., Hsu Chien-Kui et al. // Carbon. 2004. V. 42. P. 395.
31. Cataldo F. // Ibid. 2002. V. 40. P. 1457.
32. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены. М.: Изд-во "Экзамен", 2005. 688 с.
33. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.27

ПРОВОДИМОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$

© 2010 г. Т. В. Бельшева*, Г. Н. Герасимов*, В. Ф. Громов*,
Е. Ю. Спиридонова*, Л. И. Трахтенберг*,**

* ГНЦ РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», Москва

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

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

Поступила в редакцию 27.08.2009 г.

Изучена проводимость пленок из смеси нанокристаллов SnO_2 и In_2O_3 при температурах от 200 до 500°C. На основании экспериментальных данных предположено, что в пленках, содержащих менее 20 мас. % In_2O_3 , ток проходит по нанокристаллам SnO_2 . Представлена модель проводимости в таких пленках с учетом переноса электронов от In_2O_3 к SnO_2 с образованием положительно заряженных нанокристаллов In_2O_3 , контактирующих с отрицательно заряженными нанокристаллами SnO_2 . Установлено, что в присутствии нанокристаллов In_2O_3 энергия активации переноса электрона между нанокристаллами SnO_2 заметно уменьшается, так как под действием отрицательного заряда понижается барьер переноса электронов между кристаллами SnO_2 , в результате образуется перколяционный кластер заряженных кристаллов SnO_2 . Выявлено, что при большом содержании In_2O_3 (более 20 мас. %) проводимость резко возрастает, и кривая температурной зависимости проводимости меняется вследствие появления перколяционного кластера нанокристаллов In_2O_3 , по которому протекает ток. Показано, что проводимость такой смешанной пленки отличается от проводимости нанокристаллической пленки чистого In_2O_3 .

Кондуктометрические химические сенсоры на основе композитных пленок из различных металлооксидов привлекают значительное внимание, поскольку, варьируя природу и содержание компонентов, можно изменять чувствительность и селективность сенсорного отклика для анализируемого соединения (см., например, [1, 2]). Сенсорный эффект в наногранулированной полупроводниковой металлооксидной пленке обусловлен изменением проводимости пленки вследствие химических реакций анализируемого соединения с активными центрами на поверхности наночастиц. В результате меняются потенциальные барьеры переноса электронов между наночастицами, определяющие проводимость пленки [3, 4]. Очевидно, что в композитной сенсорной системе сложного состава возможны различные пути движения электронов проводимости в электрическом поле, и кондуктометрические сенсорные отклики на различные соединения зависят от того, по какому пути идет ток. В связи с этим большое значение приобретает выяснение механизма проводимости в композитных полупроводниковых системах.

Данная работа направлена на изучение проводимости нанокристаллических композитных пленок, содержащих смесь двух электронных полупроводников с различным электронным средством χ : SnO_2 ($\chi \approx 4.8$ эВ [5]) и In_2O_3 (~ 3.7 эВ [6]). Известно, что проводимость композитной плен-

ки такого типа сильно зависит от способа ее формирования. Ранее в работах [7, 8] были исследованы пленки $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$, полученные в результате пиролиза растворов, содержащих смеси солей Sn и In, при распылении растворов на поверхности нагретого субстрата аэрозольным методом. В этом случае происходит одновременный совместный рост кристаллов SnO_2 и In_2O_3 , имеющих различные кристаллические решетки, в результате чего размер кристаллов и их состояние, в частности, дефектность, заметно зависят от состава композита. К тому же, судя по данным [7], при формировании пленки из раствора солей возможно внедрение ионов одного оксида в решетку другого. В таких системах невозможно выделить влияние одного фактора, например, контактов между кристаллами SnO_2 и In_2O_3 на проводимость пленки. Поскольку целью данной работы было определение путей проводимости в нанокompозитах $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ различного состава и выяснение роли контактов между кристаллами SnO_2 и In_2O_3 в проводимости композита, исследования проводились на пленках из смеси предварительно приготовленных нанокристаллов SnO_2 и In_2O_3 определенного среднего размера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали наноструктурированные пленки, нанесенные на диэлектрические подложки из

оксида алюминия размером $1.5 \times 1.5 \times 0.3$ мм с платиновыми контактами и платиновым нагревателем, находящимся на обратной стороне подложки. На подложку с контактами методом трафаретной печати наносили слой водной пасты, содержащий ~50 мас. % нанокристаллов SnO_2 , In_2O_3 или смеси нанокристаллов этих оксидов. Для приготовления пасты использовали нанопорошки SnO_2 и In_2O_3 , полученные по золь-гель-технологии. Средний размер нанокристаллов, определенный по ширине линий рентгеновского рассеяния, составлял ~25–30 нм. Слой пасты сушили в течение 3 ч при 120°C и отжигали, постепенно поднимая температуру до 550°C , а затем выдерживая полученную таким образом твердую нанокристаллическую пленку при этой температуре до достижения постоянного значения сопротивления. Толщина пленок, измеренная по микрофотографиям сколов подложек с пленками в сканирующем электронном микроскопе, составляла в среднем ~1 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости проводимости пленок $S = 1/R$, где R – электрическое сопротивление пленок, в классических аррениусовских координатах $\ln S - 1/T$ для пленок SnO_2 и In_2O_3 , а также для композитных пленок $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ различного состава. Величина S пленки SnO_2 в исследованном интервале температур $200\text{--}550^\circ\text{C}$ плавно увеличивается с ростом температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. Энергия активации проводимости в этом случае составляет 10.8 ккал/моль. В то же время температурная зависимость S для пленок In_2O_3 имеет сложный вид: при повышении температуры S сначала слабо растет в интервале от 150 до 250°C , затем сильно падает в интервале $250\text{--}400^\circ\text{C}$ и в области температур выше 400°C снова увеличивается.

Аналогичная температурная зависимость наблюдалась также ранее при исследовании пленок In_2O_3 , полученных аэрозольным методом [9]. Уменьшение S с ростом температуры отмечено и в нанокристаллических пленках SnO_2 , сформированных пиролитическим осаждением аэрозоля [10]. Область температур, в которой имеет место этот эффект, заметно меняется в зависимости от условий формирования пленок [9, 10], и в исследованных пленках SnO_2 он проявляется, по-видимому, за пределами изученного нами температурного интервала ($200\text{--}500^\circ\text{C}$). Вероятнее всего, падение S металлооксидных пленок с ростом температуры связано с изменением природы кислородных центров, хемосорбированных на поверхности наночастиц. Эти центры создают барьер, препятствующий переносу электронов между частицами.

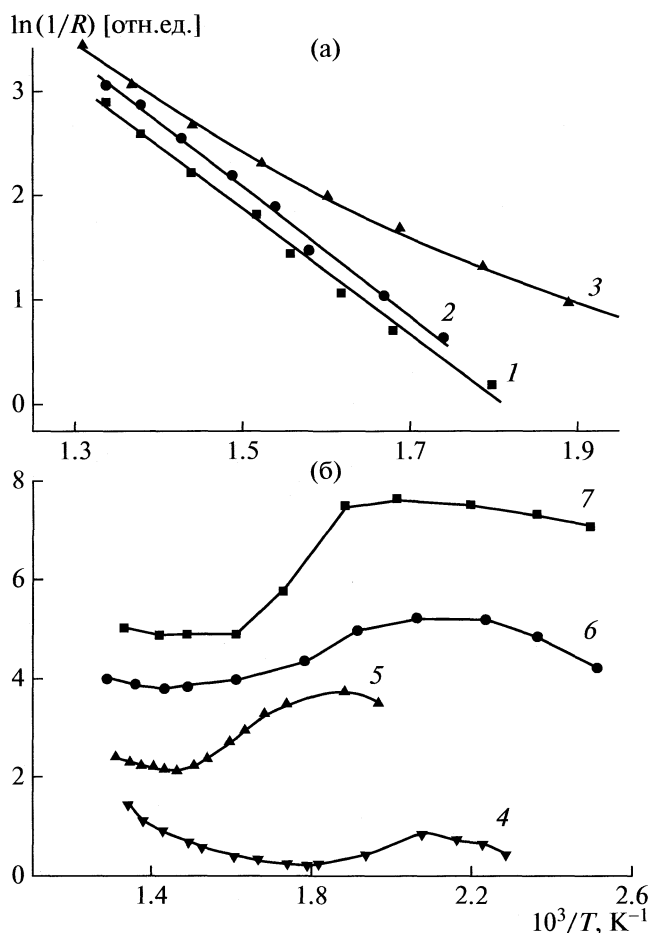


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости ($S = 1/R$) нанокристаллических пленок $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$, содержащих 0 (1), 6 (2) и 12 (3), 19 (4), 37 (5), 50 (6) и 100 мас. % In_2O_3 (7).

Зависимость S от температуры для нанокристаллических композитных пленок с малым содержанием кристаллов In_2O_3 в среде кристаллов SnO_2 (рис. 1) имеет тот же вид плавной кривой, что и температурная зависимость S для пленок чистого SnO_2 . Очевидно, что ток в этих пленках проходит по нанокристаллам SnO_2 , однако добавки нанокристаллов In_2O_3 приводят к повышению S . Существенно, что влияние In_2O_3 на S таких композитных пленок уменьшается с повышением температуры (рис. 1). При ≥ 19 мас. % In_2O_3 характер температурной зависимости S композитных пленок меняется: происходит падение S с температурой в интервале $250\text{--}400^\circ\text{C}$, наблюдаемое для нанокристаллической пленки чистого In_2O_3 (рис. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что в композитной пленке появляется путь протекания тока по нанокристаллам In_2O_3 . Образуется так называемый бесконечный кластер [11], пронизывающий все пространство пленки между электродами.

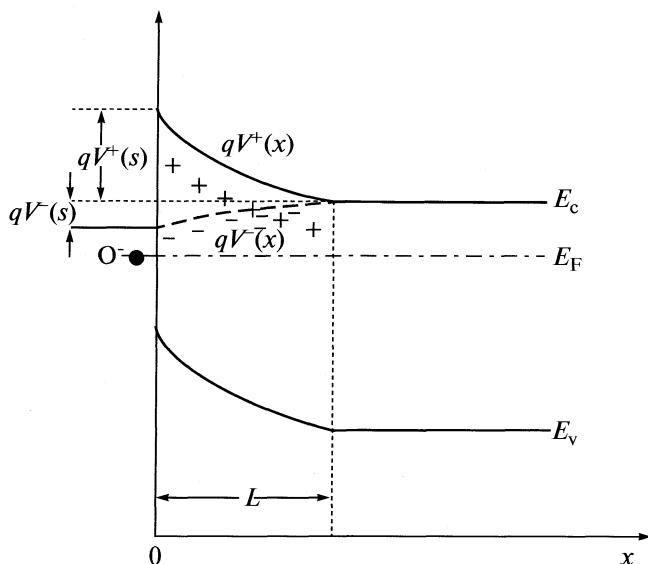


Рис. 2. Электронная структура контактного слоя между частицами SnO_2 , соединенными в наноконтактной пленке с частицами In_2O_3 (см. рис. 3); E_c – дно зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_v – потолок валентной зоны; x – расстояние от плоского контакта между частицами SnO_2 (рис. 3) в направлении, перпендикулярном контактной плоскости. Кривая $qV^+(x)$ характеризует искривление зоны проводимости в результате обеднения контактного слоя электронами под действием хемосорбированных кислородных анионов (например, O^-), а кривая $qV^-(x)$ схематически показывает деформацию зоны проводимости вследствие обогащения контактного слоя электронами, перешедшими в этот слой из частиц In_2O_3 . Величины $qV^+(s)$ и $qV^-(s)$ – значения потенциальных энергий $qV^+(x)$ и $qV^-(x)$ на границе контакта при $x = 0$. Барьер $qV(s)$, определяющий энергию активации проводимости, равен $qV(s) = qV^+(s) - qV^-(s)$.

Следует учитывать, что проводимость In_2O_3 на три порядка выше проводимости SnO_2 , так что частицы In_2O_3 можно рассматривать как квазиметаллические включения в матрице SnO_2 . Согласно теории перколяции, в смеси случайным образом расположенных плотноупакованных металлических и диэлектрических шариков металлическая проводимость появляется при содержании металла ~25 об. % [11], так что полученные экспериментальные данные согласуются с теорией. Падение сопротивления при дальнейшем повышении содержания In_2O_3 в композите обусловлено разветвлением проводящего кластера и увеличением числа путей протекания тока [11].

Для объяснения результатов, полученных в изучаемых сложных системах, содержащих смесь нанокристаллов SnO_2 и In_2O_3 , рассмотрим механизм проводимости в индивидуальных наногранизированных пленках этих металлооксидов. Согласно существующим представлениям [3], проводимость нанокристаллической пленки, состоящей

из металлооксидных частиц, обусловлена переносом электронов между частицами и определяется концентрацией электронов проводимости (n_s) на их поверхности. Хемосорбция молекулярного кислорода из воздуха на поверхности металлооксидных частиц сопровождается захватом электронов полупроводника и образованием локализованных на поверхности кислородных анионов. Вследствие отталкивания электронов проводимости от таких поверхностных анионов прилегающий к поверхности пленки слой частицы толщиной L обедняется электронами и приобретает положительный заряд, компенсирующий отрицательный заряд локализованных поверхностных кислородных анионов (рис. 2).

При этом возникает потенциальный барьер qV_s (здесь q – заряд электрона, V_s – барьер, отнесенный к единице заряда), препятствующий выходу электронов проводимости на поверхность частицы. В результате наблюдается уменьшение n_s и соответствующее резкое снижение проводимости пленки в воздухе по сравнению с ее проводимостью в вакууме или в инертном газе [12]. Величина $n_s = n_0 \exp(qV_s/RT)$, где n_0 – концентрация электронов проводимости в объеме частицы. Высота потенциального барьера qV_s в значительной степени зависит от природы хемосорбированных кислородных частиц и их электронного сродства. Центрами хемосорбции кислорода на поверхности полупроводника являются кислородные вакансии. Кислород хемосорбируется на вакансиях с захватом электрона проводимости, образуя в зависимости от температуры либо молекулярные (O_2^-), либо атомарные O^- анионы, возникающие в процессе каталитической диссоциации кислорода на поверхности полупроводника. При низких температурах преобладают молекулярные анионы. С повышением температуры возрастает количество атомарных анионов.

Поскольку атом кислорода имеет более высокое электронное сродство и прочнее связан с поверхностью, переход от молекулярной хемосорбции к атомарной сопряжен с увеличением равновесной концентрации поверхностных анионных центров. С повышением температуры ускоряются процессы диссоциации кислорода на поверхности. Соответственно возрастает потенциальный барьер переноса электрона, и падает проводимость системы. Температурный интервал, при котором происходит такое изменение природы хемосорбированных кислородных анионов, зависит от природы полупроводника. Так, для SnO_2 уже при 150–200°C весь хемосорбированный кислород находится в атомарной форме [3]. Таким образом, во всем исследованном нами температурном интервале (200–500°C) природа кислородных центров на поверхности SnO_2 сохраняется постоянной. Поэтому температурная зависимость

проводимости такой пленки является аррениусовской с энергией активации 10.8 ккал/моль, которая определяется величиной потенциального барьера переноса электрона между частицами.

Значительно более высокую проводимость (на три порядка величины) In_2O_3 по сравнению со SnO_2 можно объяснить резким уменьшением потенциального барьера перехода электронов между наночастицами. Такая особенность In_2O_3 обусловлена тем, что кислородные вакансии в этом полупроводнике более стабильны по сравнению с SnO_2 [13] и в меньшей степени взаимодействуют с кислородом воздуха. В результате равновесная концентрация хемосорбированных кислородных частиц на поверхности частиц, захватывающих электроны из зоны проводимости полупроводника и, следовательно, величина электростатического барьера для переноса электрона между частицами в In_2O_3 значительно меньше, чем в SnO_2 . К тому же каталитическая активность кислородных вакансий на поверхности частиц In_2O_3 значительно ниже, чем в случае вакансий на поверхности наночастиц SnO_2 . Поэтому при повышении температуры переход от молекулярной хемосорбции кислорода к диссоциативной с соответствующим изменением природы кислородных центров (от O_2^- к O^-) в In_2O_3 , сопровождающийся увеличением сопротивления пленки, происходит в области более высоких температур, чем в SnO_2 .

Как указывалось выше, в пленках SnO_2 в присутствии небольших количеств нанокристаллов In_2O_3 , как и в пленках из чистого SnO_2 , наблюдается плавное изменение сопротивления пленок с температурой. Добавки In_2O_3 увеличивают проводимость, облегчая перенос электронов между нанокристаллами SnO_2 . Этот эффект можно объяснить тем, что при контакте между наночастицами SnO_2 и In_2O_3 в композитной пленке электроны переходят от частиц In_2O_3 с низким электронным сродством к частицам SnO_2 с высоким электронным сродством. В результате происходит соответствующее взаимозаряджение частиц, аналогичное отмеченному в смеси полупроводниковых частиц с дырочной (p) и электронной (n) проводимостью [14]. Композитную пленку из смеси частиц SnO_2 и In_2O_3 можно рассматривать, как систему частиц $n^+ - n^-$ [15].

На рис. 3 перераспределение электронов в такой пленке между In_2O_3 и SnO_2 проиллюстрировано на примере модельной системы, состоящей из двух частиц In_2O_3 , окруженных частицами SnO_2 . За основу взята схема нанокompозитной пленки, представленная в работе [14]. В частицах SnO_2 вблизи контакта с частицей In_2O_3 возникают области отрицательного заряда, показанные на рис. 3, а в частице In_2O_3 — положительный заряд. Потенци-

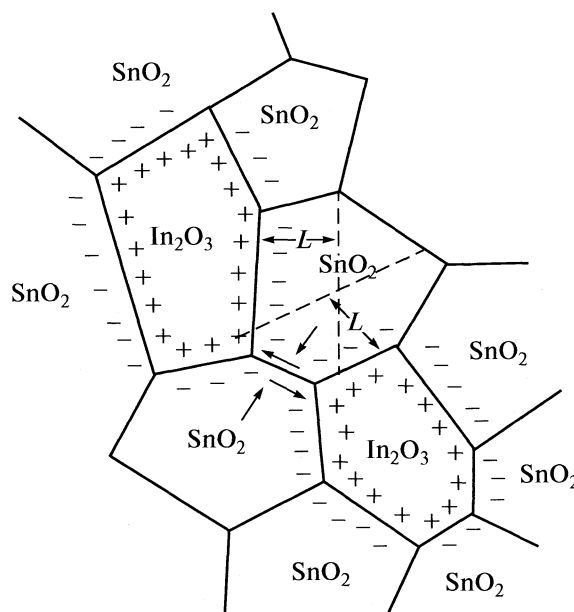


Рис. 3. Схематическое изображение частиц In_2O_3 , окруженных частицами SnO_2 . Показаны объемные заряды, образующиеся в результате выравнивания уровней Ферми в этой системе: положительные — на частицах In_2O_3 и отрицательные — на частицах SnO_2 ; L — толщина слоя объемного заряда. Стрелки показывают изгибы зон с понижением энергии в области обогащенного электронами контактного слоя между частицами SnO_2 , соседствующими с частицами In_2O_3 , в направлениях вдоль и перпендикулярно контакту. Объемные заряды, возникающие вследствие хемосорбции кислорода на поверхности частиц, не обозначены. Подробности — в тексте.

ал отрицательного заряда в частице SnO_2 снижается при увеличении расстояния (x) от контакта, практически обращаясь в нуль при $x = L \approx 8L_D$, где L_D — длина экранирования Дебая для SnO_2 ; $L_D \approx 3$ нм [4, 16]. Таким образом, $L \approx 24$ нм, тогда как средний размер частиц SnO_2 в исследованных пленках составляет 30 нм.

Как видно из рис. 3, контакты между частицами SnO_2 такого размера находятся в сфере действия отрицательного заряда, наведенного электронами, перешедшими в SnO_2 из In_2O_3 . Важно, что в результате обогащения электронами контактного слоя между частицами SnO_2 в нем происходит характерное для обогащенных поверхностных слоев искривление зоны проводимости с понижением энергии (см., например, [15]). На рис. 2 схематически представлен градиент отрицательного заряда перпендикулярно контактной границе (рис. 3). Помимо этого существует градиент отрицательного заряда вдоль границы — от ее центра к концам (рис. 3) — с соответствующим искривлением зоны проводимости. Оба эти эффекта приводят к уменьшению барьера переноса электрона между частицами SnO_2 , соединенными

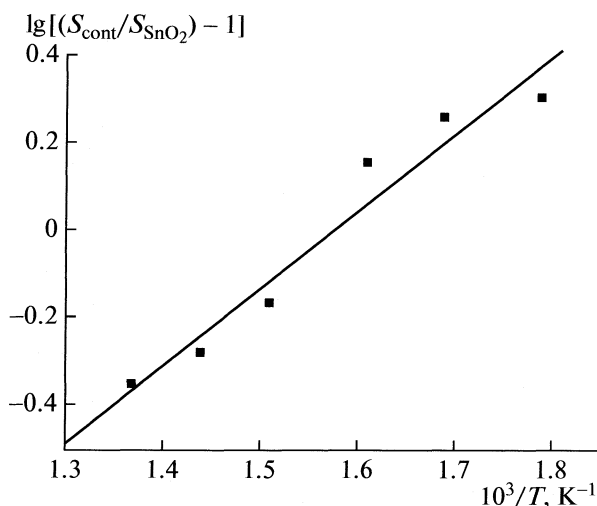


Рис. 4. Влияние температуры на отношение S_{com}/S_{SnO_2} в композитной пленке $SnO_2 + In_2O_3$, содержащей 12 мас. % In_2O_3 .

с частицами In_2O_3 , причем минимального значения барьер достигает на концах контактного слоя SnO_2-SnO_2 , где он смыкается с частицами In_2O_3 (рис. 3).

В том случае, когда отрицательно заряженные частицы SnO_2 образуют бесконечный кластер (см. выше), в композитной $SnO_2 + In_2O_3$ пленке появляются пути проводимости через такие частицы SnO_2 с пониженной энергией активации. Из рис. 1 ясно, что температурная зависимость проводимости композитных пленок не выражается простой аррениусовской кривой. Проводимость этих пленок S_{com} в первом приближении можно представить как сумму проводимостей по параллельным путям через нейтральные частицы SnO_2 (S_0) вдали от контактов с In_2O_3 (I) и через заряженные частицы (S_{ch}), контактирующие с частицами In_2O_3 (II):

$$S_{com} = S_0 + S_{ch} = A_0 \exp(-E_0/RT) + A_{ch} \exp(-E_{ch}/RT),$$

где вследствие малого содержания In_2O_3 величина $A_{ch} \ll A_0$ и $E_{ch} < E_0$. Ясно, что при малом содержании в композите частиц In_2O_3 величина S_0 примерно равна проводимости пленки чистого SnO_2 (S_{SnO_2}). Тогда, заменяя A_0 и E_0 на соответствующие параметры A_{SnO_2} и E_{SnO_2} для чистого SnO_2 , получим

$$(S_{com}/S_{SnO_2}) - 1 \approx (A_{ch}/A_{SnO_2}) \exp(E_{SnO_2} - E_{ch})/RT.$$

Результаты расчета для пленки, содержащей 12% In_2O_3 (рис. 4), показывают, что предложенное описание влияния малых добавок In_2O_3 на проводимость SnO_2 в первом приближении согласуется с экспериментальными данными. Рассчитанное значение E_{ch} составляет ~ 8.2 ккал/моль, т.е. снижено на 2.6 ккал/моль по сравнению с E_{SnO_2} . Отношение

предэкспонентов $A_{ch}/A_{SnO_2} \approx A_{ch}/A_0$, полученное из расчета, составляет ~ 0.0016 . Эта величина соответствует доле частиц SnO_2 , принадлежащих бесконечному кластеру заряженных частиц, обеспечивающему проводимость SnO_2 в рассматриваемой композитной пленке по пути II с пониженной энергией активации. Вследствие очень малой величины отношения A_{ch}/A_0 вклад проводимости по пути II резко уменьшается с повышением температуры: в композитной пленке $SnO_2 + In_2O_3$ с 12% In_2O_3 при температурах выше $500^\circ C$ проводимость по пути II уже почти не влияет на общую проводимость пленки, так что практически весь ток протекает по пути I так же, как в пленке чистого SnO_2 . В пленке же с 6% In_2O_3 влияние переноса электронов от In_2O_3 к SnO_2 на проводимость практически отсутствует во всем изученном температурном интервале. Судя по данным рис. 1, в этой пленке частицы In_2O_3 приводят к незначительному увеличению числа электронов проводимости, но не влияют на энергию активации проводимости.

Как было отмечено выше, температурная зависимость проводимости композитных пленок $SnO_2 + In_2O_3$ с содержанием $In_2O_3 \geq 19$ мас. % свидетельствует о протекании тока по бесконечному проводящему кластеру из нанокристаллов In_2O_3 . В высокотемпературной области от 380 до $500^\circ C$ (когда, вероятно, произошла полная замена молекулярных хемосорбированных анионов O_2^- на атомарные O^-) проводимость чистого нанокристаллического In_2O_3 и композитной нанокристаллической пленки $SnO_2 + In_2O_3$, содержащей 50% In_2O_3 , почти не зависит от температуры. В то же время проводимость пленок, содержащих 19 и 37% In_2O_3 , в этом температурном интервале заметно растет с температурой, причем в пленке с 19% In_2O_3 этот эффект выражен значительно сильнее, чем в пленке с 37% In_2O_3 (рис. 1). Заметим, что температурная зависимость проводимости в указанных пленках отклоняется от аррениусовской. Из полученных данных следует, что нанокристаллическая матрица SnO_2 оказывает влияние на проводимость кластера из нанокристаллов In_2O_3 , находящегося в этой матрице.

Можно указать на два возможных объяснения такого влияния. Прежде всего следует иметь в виду, что перенос электронов от In_2O_3 к SnO_2 , создающий положительные заряды в частицах In_2O_3 , должен вызывать повышение барьера переноса электронов в кластере наночастиц In_2O_3 . По тем же причинам соответствующий отрицательный заряд в частицах SnO_2 , контактирующих с In_2O_3 , понижает барьер переноса электронов между этими частицами. Кроме того, взаимодействие проводящего кластера наночастиц In_2O_3 с окружаю-

щими наночастицами SnO₂ приводит к тому, что движение электрона в проводящем кластере связано с перераспределением зарядов в матрице SnO₂.

Такое перераспределение может стать определяющим для проводимости этого кластера в данной матрице. Отклонение температурной зависимости проводимости от аррениусовской объясняется очевидной неоднородностью системы. По мере увеличения концентрации In₂O₃ в композитной системе растет число проводящих нитей из двух или нескольких соединенных единичных проводящих кластеров In₂O₃ (похожая система медных кластеров в полимерной матрице была описана в работе [17]). Эти нити уже не испытывают существенного влияния окружения SnO₂, и энергия активации проводимости композита с увеличением концентрации In₂O₃ быстро приближается к энергии активации проводимости чистого In₂O₃.

Таким образом, проводимость смешанных композитных пленок SnO₂ + In₂O₃ во многом определяется их составом. При концентрации In₂O₃ до 19 мас. % ток проходит по нанокристаллам SnO₂. При этом добавки In₂O₃ оказывают существенное влияние на проводимость SnO₂ в композитной пленке: в присутствии нанокристаллов In₂O₃ энергия активации переноса электрона между нанокристаллами SnO₂ заметно уменьшается. При более высоких содержаниях оксида индия возникают другие пути прохождения тока через перколяционные кластеры In₂O₃ со значительно более высокой проводимостью по сравнению со SnO₂. Показано, что проводимость этих кластеров в среде SnO₂ намного отличается от проводимости нанокристаллической пленки чистого In₂O₃. Предложены и обсуждены возможные модели проводимости в исследованных системах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов

№ 08-03-00029, № 09-03-00194 и № 09-03-92474-МНКС), контрактом 2.1.1/4240 Минобрнауки и контрактом 02.513.11.3443 Федерального агентства по науке и инновациям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moon W., Yu J., Choi J. // Sensors and Actuators. B. 2002. V. 87. P. 464.
2. Neri G., Bonavita A., Micali G., et al. // Ibid. B. 2008. V. 130. P. 222.
3. Barsan N., Weimar U. // J. Electroceramics. 2001. V. 7. P. 143.
4. Yamazoe N., Shimano K. // Sensors and Actuators. B. 2008. V. 128. P. 566.
5. Moreno M.S., Bibiloni A.G., Massolo C.P. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 2546.
6. Klein A. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 2009.
7. Manoj P.K., Benny J., Vaidyan V.K., Amma D. // Ceramics International. 2007. V. 33. P. 273.
8. Salehi A., Cholizade M. // Sensors and Actuators. B. 2003. V. 89. P. 173.
9. Korotchenkov G., Brinzari V., Cerneavski A. et al. // Ibid. B. 2004. V. 98. P. 122.
10. Korotchenkov G., Brinzari V., Schwank J. et al. // Ibid. B. 2001. V. 77. P. 244.
11. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.
12. Santos J.P., de Agapito J.A. // Thin Solid Films. 1999. V. 338. P. 276.
13. Tanaka I., Mizuno M., Adachi H. // Phys. Rev. B 1997-I, V. 56. № 7. P. 3536
14. Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O., Wurschum R. // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 737.
15. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.
16. Malagu C., Guidi V., Stefancich M. et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 808.
17. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al. // Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 130. 12th ICC. Part B. P. 941.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.128

SYNTHESIS OF WELL-ALIGNED CARBON NANOTUBES
ON THE NH₃ PRETREATMENT Ni CATALYST FILMS

© 2010 Gang Li

Laboratory of Ministry of Education for Conveyance and Equipment, School of Mechanical and Electrical Engineering,
East China Jiaotong University, Nanchang, P.R. China
E-mail: ligang0794@163.com

Received September 05, 2009

Abstract – Well aligned multi-walled carbon nanotubes (CNTs) have been synthesized on large area Ni-deposited SiO₂/Si substrates via the pyrolysis of C₂H₂ using thermal chemical vapor deposition technique at 900°C. We concluded that NH₃ pretreatment was very crucial to control the surface morphology of catalytic metals and thus to achieve the vertical alignment of CNTs. With higher density of the Ni particles, better alignment of the CNTs can be obtained due to steric hindrance effect between neighboring CNTs. The degree of crystallization of the CNTs enhanced with the increase of the NH₃ pretreatment time was investigated by X-ray diffraction and transmission electron microscope studies. Energy dispersive X-ray spectrum analysis revealed that CNTs grew by a tip growth mechanism.

INTRODUCTION

Since the first discovery of carbon nanotubes (CNTs) by Iijima in 1991 [1], they have been promising for many potential technological applications due to their extraordinary chemical and physical properties. Synthesis of carbon nanotubes for mass production has been achieved by several methods such as laser vaporization [2], arc discharge [3, 4] and chemical vapor deposition (CVD) [5–17]. Synthesis of well-aligned CNTs on a large area is inevitably necessary for field emission device applications. Arc discharge and laser vaporization techniques can produce a large amount of CNTs, but it is very difficult to obtain uniform alignment on a large area. The CVD process has been developed for growth of CNTs in well-aligned configurations. Terrones et al. [18] fabricated vertically aligned carbon nanotubes on pulse-laser deposited Co films on silica substrates by means of thermal CVD. Li et al. [19] used a method based on CVD catalyzed by Fe nanoparticles embedded in mesoporous silica and produced large areas of vertically well-aligned long carbon nanotubes. Fan et al. [20] synthesized aligned nanobubes on Fe-patterned porous Si substrates using thermal CVD. However, detailed studies of the effects of the structures of metal films on the growth of nanotubes have not been hitherto performed.

In this article, we report that very uniform, high-density nano-sized catalysts were obtained by NH₃ etching pretreatment from a homogenous Ni layer. Well-aligned, vertically arranged and high density CNTs can be synthesized by thermal CVD on optimally broken catalysts. The objective of this study is to get reproducibly the catalyst nanoparticles not only with

the appropriate size and distribution but also with the high density suitable to promote the growth of densely-packed vertically aligned CNTs suitable for future application.

EXPERIMENTAL

The substrates used in this study are N-type Si (111) wafers coated with SiO₂ by thermal oxidation. The SiO₂ acts as a diffusion barrier between Ni and Si preventing the formation of nickel silicide. Ni catalyst films were deposited by K575X Peltier Cooled High Resolution Sputtering Coater with base pressure <10⁻⁵ mbar (Quorum/Emitech, English). The film thickness was monitored *in situ* by a quartz balance, and calibrated *ex situ* by atomic force microscopy (AFM, Veeco Explorer).

CVD was carried out in a horizontal quartz tube (60 mm in diameter; 1200 mm in length) at atmospheric pressure. The substrates were then cut into small (20 mm × 30 mm). In each experiment, one sample was placed in the middle of the CVD tube. The quartz tube was first purged by N₂ gas for 15 min to exclude air. A constant flow rate of N₂ was maintained while the reaction chamber was then heated up to 600°C, which was held constant in H₂ instead of N₂ and Ni catalyst deoxidized for 60 min. After that, the reaction chamber was continuously heated up to the reaction temperature in hydrogen. Prior to deposition reaction, to form the nanometer-sized catalyst particles required for well-aligned CNTs growth, the Ni catalyst film was pretreated by NH₃ gas, with a flow rate of 100 cm³/min for 10–60 min at a temperature

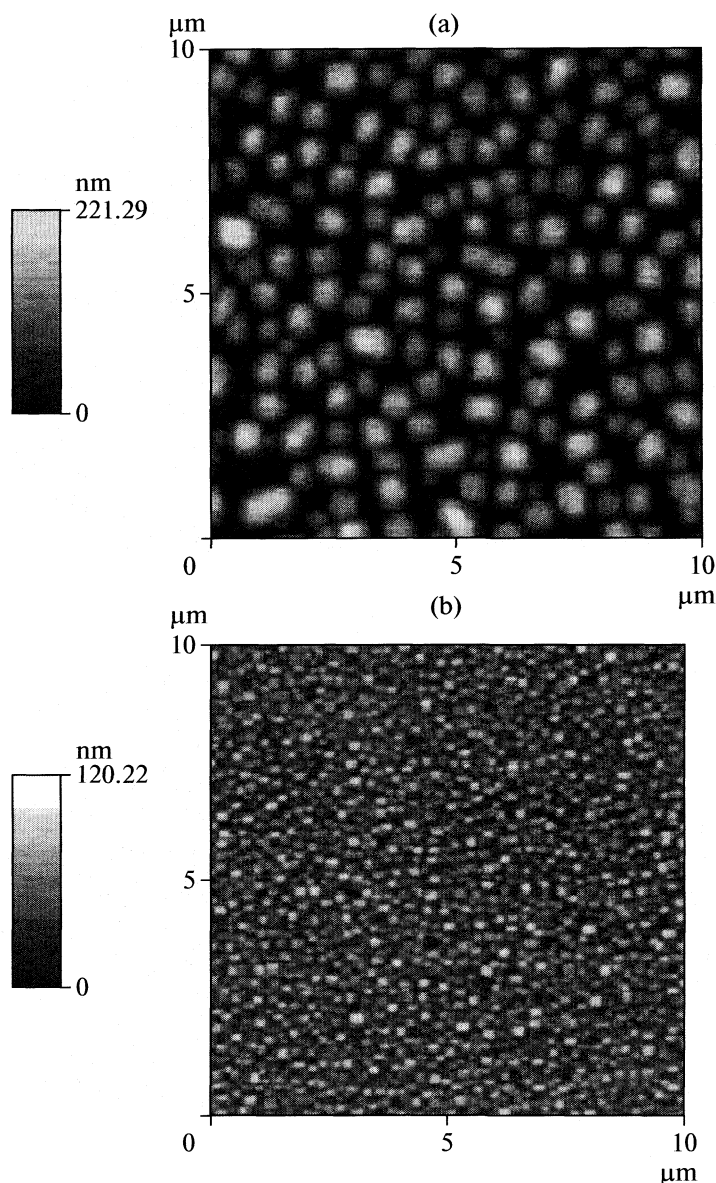


Fig. 1. AFM images for the surface morphology of the Ni catalytic nanoparticles formed on SiO₂/Si substrate from 20 nm Ni film after the heat and NH₃ pretreatment for at 900°C for (a) 20, and (b) 60 min.

range of 800–950°C. After the NH₃ treatment, C₂H₂ gas was introduced into the reaction chamber at a flow of 30 cm³/min at the same temperature as the NH₃ pretreatment. The growth time was varied from 5 to 20 min. Finally, the chamber was slowly cooled down to the room temperature under N₂ ambient after the growth.

As-pretreated Ni catalyst films were characterized by AFM in tapping mode at ambient conditions. The morphology of as-grown CNTs were examined by field emission scanning electron microscope (FESEM, JEOL JSM-7001F). Transmission electron microscope (TEM; JEOL, JEM-2100) was used to investigate the wall structure of an individual CNT and the

crystallinity of the CNTs. To prepare the TEM samples, carbon nanotubes were peeled off by tweezers from the SiO₂/Si substrates and ultrasonicated in ethanol for 45 min to form a well-dispersed solution which was then dropped onto a 3 mm Cu grid coated with a layer of holey carbon. TEM test was performed after the grid was dried in an oven. The chemical compositional analysis of the as-deposited CNTs was carried out by energy dispersive X-ray (EDX, Oxford, Inca Energy 350) spectrum system. X-ray diffraction studies (XRD, X-Ray Diffractometer, D/max 2500 PC, CuK_α radiation) were performed to identify the products and determine their degree of crystallization.

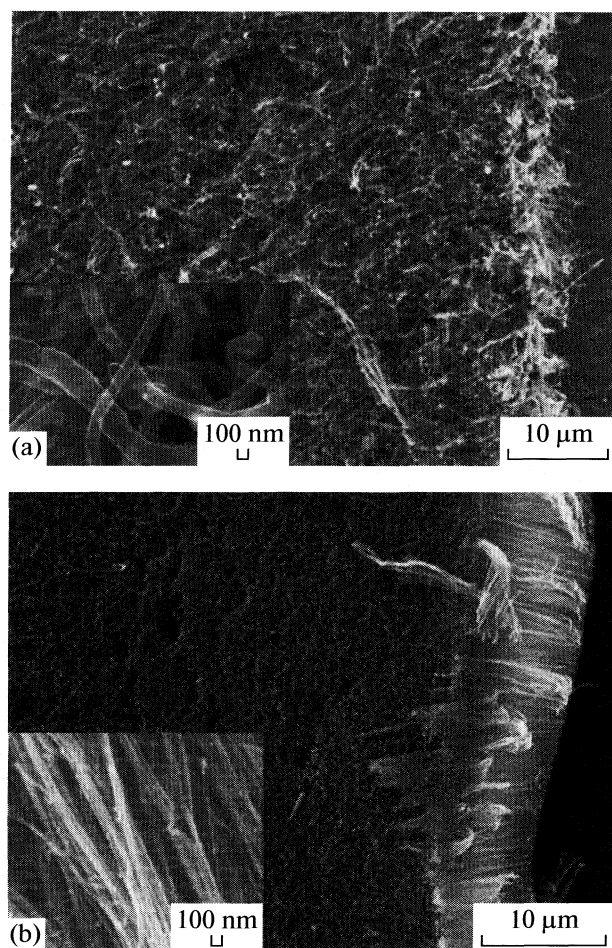


Fig. 2. SEM morphology of the CNTs grown by thermal CVD process on the SiO₂/Si substrates after the NH₃ etching pretreatment of (a) 20, and (b) 60 min. The insets show high magnification cross section views of (a) and (b), respectively.

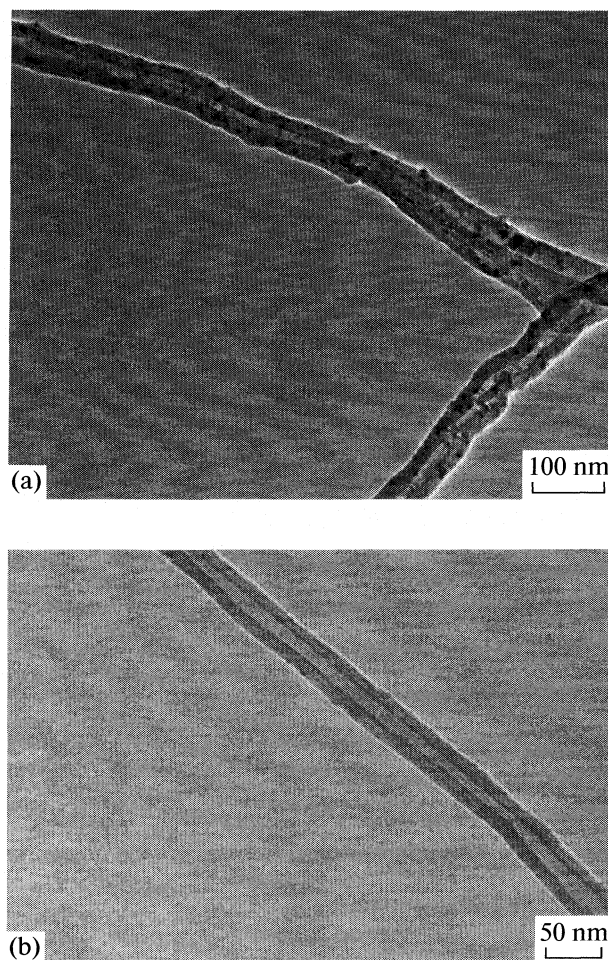


Fig. 3. TEM images of the CNTs grown by thermal CVD process on the SiO₂/Si substrates after the NH₃ etching pretreatment of (a) 20 and (b) 60 min.

RESULTS AND DISCUSSION

AFM images of surface morphology of Ni nanoparticles transported from the Ni films indicate the effect of the pretreatment conditions. Figure 1 is the AFM image in contact mode, which shows the surface morphologies of the 20 nm thickness Ni films prepared at different NH₃ etching treatment conditions. In these cases, the etching treatment time were changed while fixing the flow rate of NH₃ with 100 cm³/min and the etching temperature at 900°C. It is seen that the Ni films breaks into small islands and particles due to surface tension as well as the compressive stress resulting from the mismatch of the thermal expansion coefficients of Ni and SiO₂. The Ni particle size decreases with the increase of the etching treatment time, whereas the particle density increased. Root-mean-square (RMS) roughness was measured over the whole area. According to AFM analysis we can calculate the RMS roughness of Fig. 1a and b, which are 7.449 and 3.126 nm, respectively. The NH₃

etches metal film surface and decreases the surface roughness with the increasing of NH₃ pretreatment time. The Ni particles are uniformly distributed over the whole surface of the substrate as shown in Fig. 1b compared to that shown in Fig. 1a, which is also confirmed by the RMS height in Fig. 1. It is concluded that the size and area density of these nanoparticles depend on the NH₃ etching treatment conditions and the appropriate size distribution and high density of particles can be obtained by prolonging the NH₃ pretreatment time.

Figures 2a, b are SEM micrographs of the CNTs grown on 20 nm thick Ni films with different etching pretreatment time. The C₂H₂ gas for CNTs growth is fixed to the flow rate of 30 cm³/min, for 10 min at 900°C, but the NH₃ pretreatment condition is changed to control the size and number density of the Ni catalytic particles. The edges are peeled off using tweezers to observe and analyze the orientation and physical properties. For the case of NH₃ pretreatment with

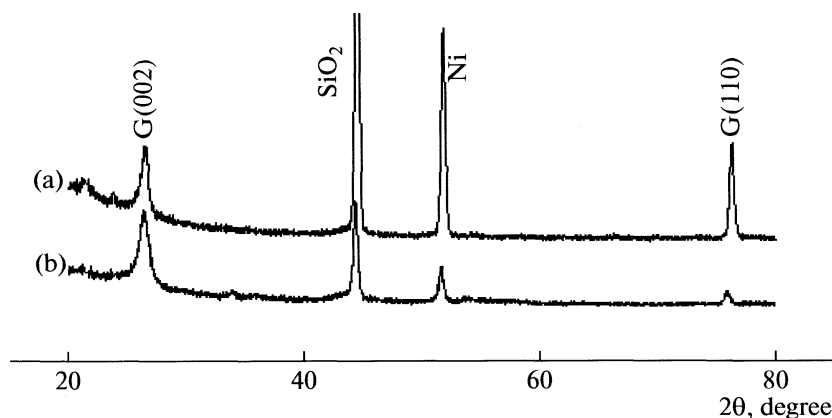


Fig. 4. XRD of the CNTs grown on the substrates after the NH_3 etched at 900°C for (a) 20 and (b) 60 min.

20 min, because of a lower particle density, the nanotube density is also lower and the nanotubes are not strictly oriented vertically as shown in Fig. 2a. When NH_3 pretreatment time prolonged up to 60 min, the nanotubes are oriented perpendicular to the surface of the substrate due to high density of Ni nanoparticles. A single nanotubes has a curly shape as shown in the insets of Fig. 2b. From Fig. 2a and b, we can also deduce that the length of CNTs increase from about 4 to 9 μm . The insets show that the ranges of the diameter of the two kinds of CNTs decrease from 60–250 nm to 20–40 nm with increasing NH_3 pretreatment time.

Since the particle size of catalyst determines the diameter of CNTs, the smaller size of catalytic particles results in a smaller diameter of CNTs. At the same time, when the density of catalytic metal particle increases, the vertical alignment degree of CNTs is significantly enhanced. When the density of CNTs reaches certain high level, the growth in non-vertical direction is prohibited due to the steric hindrance from adjacent CNTs. The vertically aligned CNTs can bundled together by van der Waals force. However when the nanoparticles density is not high enough, the lack of van der Waals interactions between neighboring CNTs results in entangled CNTs, which are observed in Fig 2a. It strongly suggests that the formation mechanism of the vertically aligned CNTs is the steric hindrance between nanotubes, which is invoked by the high number density of Ni particles. The appropriate density of nanoparticles on substrate is crucial in growing vertically aligned CNTs. Without NH_3 pretreatment, the CNTs can grow on the substrate, but not in vertical direction. So a prior NH_3 treatment is necessary to obtain high density of nucleation sites for CNT growth.

Figures 3a, b, respectively, show the TEM images of as-grown CNTs that appeared in the SEM images (Fig. 2a, b). Figure 3a shows that the CNTs grown on the nanoparticles pretreated by NH_3 for 20 min have a

multi-walled structure with a hollow inside and no compartment layer in the tube. But they also have some carbon particles in the walls and in the tube. The graphene sheets indicate waving structure in the short range, revealing poor crystallinity. Figure 3b shows that the CNTs grown on the nanoparticles pretreated by NH_3 for 60 min, which have a graphite wall thickness of 10 nm and a hollow inside of about 10 nm and no compartment layer. The walls and the inside are very clean. Most graphene sheets have straight fringes, revealing a high degree of crystallinity.

Figure 4 shows XRD pattern of as-grown CNTs, corresponding to the pretreatment duration of 20 and 60 min. The sharp peaks at 44° and 52° come from the oxidation of the silicon substrates and Ni films deposited on substrates, and the other peaks lying at 26° and 76° attribute to G(002), G(110), respectively. From Fig. 4 we can see the strong SiO_2 and Ni peaks of the two kinds CNTs were significantly reduced from the NH_3 pretreatment of 20 to 60 min. Thus it may be resulted from the lower number density of the former compared to that of the latter. The G (002) peak enhances and the G (110) peak decreases with the NH_3 pretreatment time. And the G (002) peak corresponds to the graphite structure and d_{002} spacing of 0.337 nm. The appearance of G (110) peak indicates fewer defects in the graphene sheets. The inlayer distance is slightly shorter and slightly larger than that of the standard graphite structure. This result implies that the as-grown films are composed mainly of layered graphite structure, and the degree of crystallization of the CNTs increases with the NH_3 pretreatment time. This is consistent with TEM analysis.

Figure 5 shows a high resolution EDX spectrum of the various sites of aligned CNTs, confirming the chemical composition of the well-aligned CNTs (Fig. 2b). The EDX spectrum in Fig. 5a reveals that the top ends of the well-aligned CNTs were composed

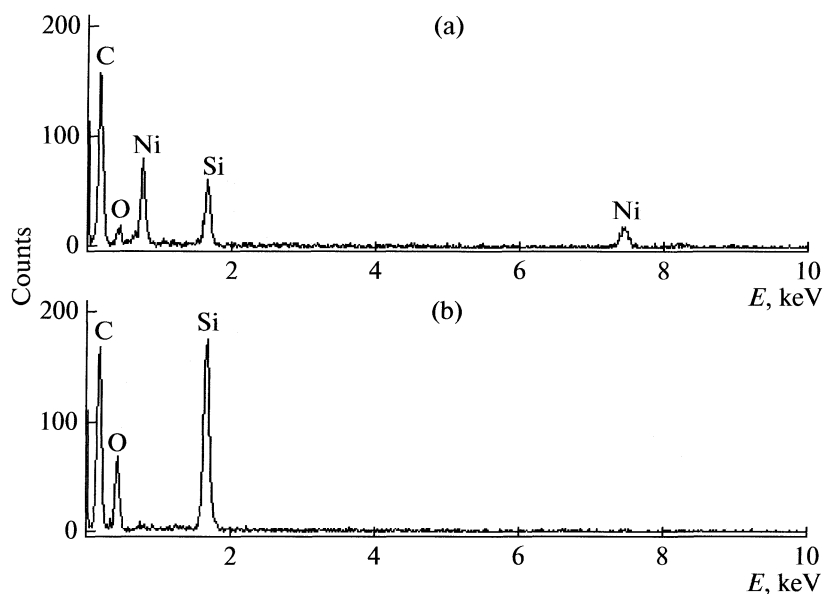


Fig. 5. EDX spectrums of the various sites of the CNTs sample grown on the substrate NH_3 etched at 900°C for 60 min, taken from (a) the top end of the aligned CNTs, (b) the roots of the CNT bundles.

mainly of carbon and a very small amount of Ni metal, oxygen and Si. Note that in the spectrum, the silicon peak comes from the substrate, the oxygen peak comes from the oxidization of the silicon substrates, and the Ni peak comes from the pre-deposited catalyst Ni films on the substrates. Whereas the roots of the CNTs contained no Ni elements other than carbon, oxygen and silicon as shown in Fig. 5b. This result of EDX analysis indicates that the aligned CNTs grew by a tip growth mechanism, i.e. the seeded metal particles were lifted up as the CNTs grew. This may suggest that the NH_3 etching pretreatment weakens the contact force between the catalyst and substrate. Metal nanoparticles are lifted by the carbon source molecule because they are loosely bonded to the substrate. Consequently, the catalyst nanoparticles remains at the tip of the developing nanotube. The result is in a good agreement with FESEM observation. The EDX investigations along the side face of the CNT bundles also indicate that no Ni elements other than carbon, oxygen and silicon are detected.

CONCLUSIONS

We have demonstrated successfully a simple and efficient method for the growth of well-aligned CNT films. It was shown that the homogeneous Ni films were broken up into nanoparticles during the NH_3 pretreatment. Our result indicates that the alignment and density of CNTs can be controlled by adjusting the density of Ni nanoparticles. The size distribution and area density of Ni nanoparticles can be controlled by the NH_3 etching pretreatment conditions. With higher

density of the Ni particles, better alignment of the CNTs can be obtained because of steric hindrance effect between neighboring CNTs. TEM and XRD showed that the degree of crystallization of the as-grown CNTs increases with the NH_3 pretreatment time. The EDX spectrum analysis revealed that CNTs grew by a tip growth mechanism.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the State Key Program of National Natural Science of China under grant No. 30800666.

REFERENCES

1. S. Iijima, *Nature* **56**, 354 (1991).
2. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, D.T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fisher, R.E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
3. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. dela Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature* **388**, 756 (1997).
4. H. Huang, H. Kajiura, A. Yamada, M. Ata, *Chem. Phys. Lett.* **356**, 567 (2002).
5. F.M. Gerald, J.A. Ghristopher, P.C. Nonhlanhla, R.C. Franscious, *J. Mater. Sci.* **43**, 1020 (2008).
6. H.S. Uh, S.W. Ko, J.D. Lee, *Diam. Relat. Mater.* **14**, 850 (2005).
7. Y. Yabe, Y. Ohtake, T. Ishitobi, Y. Show, T. Izumi, *Diam. Relat. Mater* **13**, 1292 (2004).
8. Z. Wang, C.H. Yu, D.C. Ba, J. Liang, *Vacuum* **81**, 579 (2007).

9. J.S. Gao, K. Umeda, K. Uchino, H. Nakashima, K. Muraoka, *Mater. Sci. Eng. A* **352**, 308 (2003).
10. H.C. Wen, K. Yang, K.L. Ou, W.F. Wu, R.C. Luo, C.P. Chou, *Microelectron Eng.* **82**, 221 (2005).
11. C. Muller, S. Hampel, D. Elefant, K. Biedermann, A. Leonhardt, M. Ritschel, B. Büchner, *Carbon* **44**, 1746 (2006).
12. C. Singh, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, *Carbon* **41**, 359 (2003).
13. Y.M. Shin, S.Y. Jeong, H.J. Jeong, S.J. Fum, C.W. Yang, C.Y. Park, Y.H. Lee, *J. Crystal Growth* **271**, 81 (2004).
14. Y. Huh, M.L.H. Green, Y.H. Kim, J.Y. Lee, C.J. Lee, *App. Sur. Sci.* **249**, 145 (2005).
15. H.P. Liu, G.A. Cheng, Y. Zhao, R.T. Zheng, C.L. Liang, F. Zhao, T.H. Zhang, *Surf. Coat. Techn.* **201**, 938 (2006).
16. E. Terrado, E. Muñoz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martínez, *Diam. Relat. Mater.* **16**, 1082 (2007).
17. M.J. Kim, J.H. Choi, J.B. Park, S.K. Kim, J.B. Yoo, C.Y. Park, *Thin. Solid. Films* **435**, 312 (2003).
18. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nature* **388**, 52 (1997).
19. W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, *Science* **274**, 1701 (1996).
20. S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, A.N. Cassell, H. Dai, *Science* **283**, 512 (1999).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.016.5

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЛИСТОВ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ

© 2010 г. Н. В. Сваровская, О. В. Бакина, Е. А. Глазкова, М. И. Лернер, С. Г. Псахье

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики прочности и материаловедения, Томск
E-mail: nvsv@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 11.09.2009 г.

Выделены и охарактеризованы продукты, образующиеся на разных стадиях гидролиза нанопорошка алюминия, полученного методом электрического взрыва в атмосфере азота. Показано, что частицы, образующиеся в процессе гидролиза, имеют морфологию наноллистов толщиной 5–10 нм, агломерированных в объемные структуры размером 0.5–3.0 мкм. Определен фазовый состав продуктов гидролиза.

В настоящее время развитие методов синтеза нановолокон, нанопроволок, нанотрубок, наноллистов сделало возможным получение материалов с новыми микроструктурными характеристиками для различных областей применения. Особенно важно наличие специфической формы частиц, создающих жесткую пространственную структуру с открытой системой пор и большой величиной удельной поверхности при создании адсорбентов и катализаторов [1–3]. В последние годы активно изучаются нановолокнистые адсорбенты – продукты гидролиза нанопорошков алюминия, полученных методом электрического взрыва проводника [4–8]. Определены удельная поверхность, фазовый состав и структура данных адсорбентов в зависимости от характеристик исходного нанопорошка, условий проведения гидролиза и температурной обработки продуктов реакции. Однако экспериментального изучения процесса конверсии частиц нанопорошка алюминия в ходе гидролиза до настоящего времени не проводилось. В то же время эти данные необходимы для понимания механизма образования продуктов гидролиза и эффективного управления процессом получения адсорбента с заданными свойствами. Удобным объектом для таких исследований является электровзрывной нанопорошок алюмонитридной композиции, частицы которого состоят из металлического алюминия, покрытого слоем нитрида алюминия [9]. В настоящее время налажен выпуск нанопорошка алюмонитридной композиции, так как он нашел применение в изготовлении микробиологически активного адсорбента. При этом гидролиз данного нанопорошка, в отличие от нанопорошков алюминия, практически не изучен.

В настоящей работе изучали изменение морфологии, удельной поверхности и фазового состава продуктов гидролиза нанопорошка алюмо-

нитридной композиции в зависимости от глубины протекания реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Для изучения гидролиза использовали нанопорошок алюмонитридной композиции (Al/AlN) с удельной поверхностью 11 м²/г. Состав Al/AlN, по данным рентгенофазового анализа, 35 об. % алюминия и 65 об. % нитрида алюминия. Для сравнительного анализа использовали нанопорошок алюминия (Al), полученный методом электрического взрыва проводника в аргоне, с удельной поверхностью 9 м²/г и содержанием активного металла 98 мас. %. Условия получения продуктов гидролиза с различной степенью превращения приведены в табл. 1. Условная концентрация порошка во всех случаях составляла 25 г/л, температура проведения гидролиза – 60°С.

Характеристики. Фазовый состав продуктов реакции исследовали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) на CuK_α-излучении с использованием баз данных PCPDFWIN.

Таблица 1. Условия получения образцов оксигидроксида алюминия (растворитель: этанол–вода, *c* – концентрация этанола, *τ* – время реакции)

Образец	Порошок	<i>c</i> , мас. %	<i>τ</i> , мин
I	Al/AlN	96	30
II	Al/AlN	86	3
III	Al/AlN	86	10
IV	Al/AlN	48	30
V	Al/AlN	0	30
VI	Al	0	30

Примечание. При получении образцов II и III для прекращения реакции реакционные смеси разбавляли холодным этанолом.

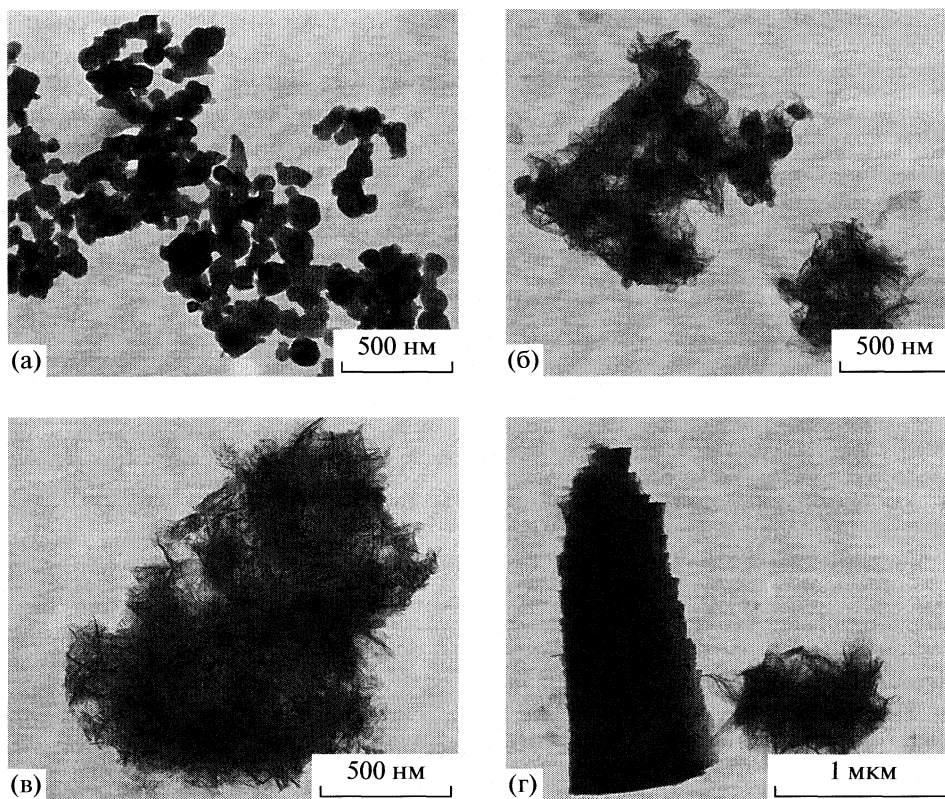


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки нанопорошка Al/AlN на разных стадиях гидролиза.

Удельную поверхность продуктов реакции определяли методом адсорбции азота с расчетом по методу БЭТ на анализаторе удельной поверхности "Сорбтометр М" (Катакон). Морфологию частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JEM-100 CXII (JEOL).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на то, что при получении образца I в реакционной смеси содержалось достаточное количество воды для полного гидролиза нанопорошка, очевидных проявлений гидролиза порошка (выделение пузырьков газа, изменение pH) не наблюдалось. Микроструктура частиц и удельная поверхность не отличались от характеристик исходного нанопорошка (рис. 1а).

Образец II с удельной поверхностью $160 \text{ м}^2/\text{г}$ получен после трех минут протекания гидролиза нанопорошка Al/AlN, сопровождающегося выделением аммиака. Микроструктура продуктов реакции на этой стадии представляет собой систему из частиц нанопорошка Al/AlN, окруженных и соединенных между собой нанолитами толщиной $\sim 5\text{--}10 \text{ нм}$ и шириной до нескольких сотен нанометров (рис. 1б). Структура отдельного нанолита

приведена на рис. 2. На относительно прозрачном нанолите отчетливо видны электронно-плотные участки в виде складок или свернутых в трубку краев нанолита (на рис. 2 указано стрелкой).

Удельная поверхность образца III по сравнению с образцом II увеличилась незначительно и составила $170 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако микроструктура об-

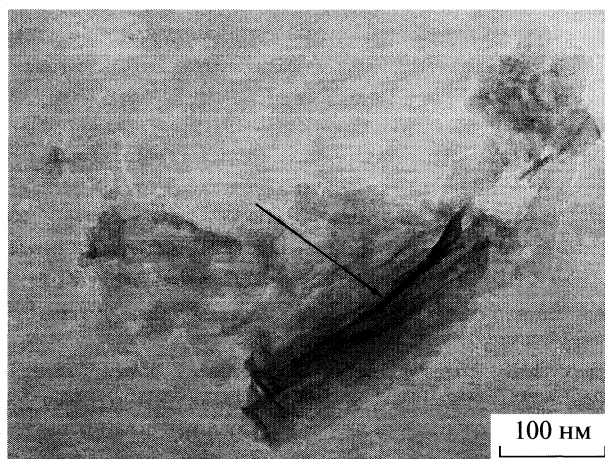


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок нанолита оксигидроксида алюминия.

Таблица 2. Фазовый состав продуктов гидролиза нанопорошка Al/AlN в присутствии этанола (об. %)

Образец	Al	AlN	А	Б
I	36	63	0	1.5
II	35	38	26	1
III	35	23	10	31
IV	31	9	15	45

Обозначения: А – рентгеноаморфная фаза, Б – псевдобемит AlOOH.

разца III соответствует существенно большей глубине протекания реакции. Внутри агломератов нанолистов не обнаружено частиц исходного нанопорошка, однако имеются электронно-плотные области (рис. 1в). Из сравнительного анализа микроструктур образцов II и III можно предположить следующий механизм образования продуктов гидролиза нанопорошка Al/AlN. Реакция нитрида алюминия с водой начинается по всей поверхности наночастицы; по мере того, как толщина слоя продуктов гидролиза достигает 5–10 нм, он отслаивается от частицы в виде нанолиста, вероятно, вследствие термических напряжений, возникающих между продуктами гидролиза и материалом исходной частицы. Нанолисты частично соединены между собой и образуют объемный агломерат вокруг реагирующей наночастицы. По мере углубления реакции размер исходной частицы уменьшается, а плотность агломерата возрастает за счет возникновения новых нанолистов, что затрудняет обнаружение остатков исходных частиц методом электронной микроскопии.

Образец IV, выделенный из реакционной среды после прекращения реакции, состоит из частиц двух видов. Помимо агломератов нанолистов, наблюдавшихся ранее в образце III и имеющих размер 0.5–3.0 мкм, в образце IV обнаружено большое количество частиц размером 2–7 мкм, чаще всего клиновидных, со ступенчатыми краями (рис. 1г). Очевидно, что они формируются из нанолистов за счет их дальнейшей агломерации. Удельная поверхность образца IV составляет 212 м²/г, следовательно, наблюдаемые клиновидные частицы имеют пористую структуру. Возможно, нанолисты располагаются в клиновидной частице по спирали, образуя своего рода свиток, при этом поверхность нанолистов остается доступной для адсорбции.

Удельная поверхность образцов V и VI составила 267 и 252 м²/г соответственно. Микроструктура образцов одинакова и представлена агломератами нанолистов и клиновидными частицами, аналогичными наблюдавшимся в образцах III и IV. Следовательно, формирование продуктов гидролиза в виде нанолистов характерно не только для

нанопорошка Al/AlN, но для нанопорошка Al, и не вызвано проведением гидролиза в присутствии этанола. В явном виде волокнистой структуры, описанной в [4–8], мы не обнаружили. Структуры на электронно-микроскопических снимках продуктов гидролиза нанопорошков Al и Al/AlN, на первый взгляд, представляют собой хаотически расположенные спутанные нановолокна, однако для волокон толщиной менее 10 нм такого легкого элемента, как алюминий, имеют слишком высокий контраст. При детальном рассмотрении видно, что все “волокна” соединены между собой нанолистами, и, вероятно, являются складками, свернутыми в трубку частями нанолиста или фрагментами нанолистов, расположенными под углом к плоскости наблюдения. Возможно, что ранее эти структуры описывали как нановолокнистые.

Агломерация нанолистов в клиновидные частицы происходит только в жидкой среде, так как размер и форма частиц в высушенных осадках не изменяется при длительном (более года) хранении. Электронно-микроскопические исследования образцов V и VI после прокаливании в течение 2 ч при 400 и 900 °С показали, что разрушения нанолистов с образованием нановолокон или частиц другой формы не происходит. Спекания нанолистов с образованием более крупных частиц или увеличения доли клиновидных частиц также не наблюдалось.

Схожие по строению с агломератами нанолистов, но более крупные структуры получали в результате гидролиза при температуре выше 78 °С порошков нитрида алюминия с размером частиц 0.5 и 3–5 мкм [10], однако толщина листов, судя по приведенным электронно-микроскопическим изображениям, составляла 50–60 нм. Вероятно, морфология продуктов гидролиза определяется размером исходных частиц. Следует отметить, что подобные структуры известны и для оксидов других металлов. В литературе описаны нанолисты в виде цветка TiO₂ [11] и 3D-наноструктура в виде цветка Fe₂O₃ [12]. Однако в [11, 12] синтез оксидов осуществлялся из растворов их органических соединений, а не из твердой фазы, как при гидролизе нанопорошков.

Анализ фазового состава образцов I–IV показал, что в присутствии этанола гидролиз нанопорошка Al/AlN протекает до относительно невысокой степени превращения (табл. 2). Торможение реакции происходит, вероятно, за счет заполнения микропор гидратированной оксидной пленки на поверхности частиц спиртом и уменьшения ее диффузионной проницаемости. Подобное явление наблюдалось при гидролизе в присутствии спиртов порошка металлического алюминия [3]. Уменьшение доли этанола в реакционной смеси увеличивает степень превращения нанопорошка.

Первоначально образующиеся в процессе гидролиза оксигидроксиды алюминия имеют рентгеноаморфную структуру, которая быстро кристаллизуется в псевдобемит. Кристаллизация, по всей видимости, сопровождается уменьшением удельной поверхности, так как рост удельной поверхности не пропорционален степени превращения образца и замедляется по мере появления кристаллической фазы в продуктах гидролиза. Образование продуктов реакции из Al/AlN идет сначала за счет уменьшения фазы нитрида алюминия, не затрагивая металлический алюминий, что согласуется с моделью строения частиц нанопорошка алюмонитридной композиции [9]. В первую очередь с водой реагирует внешний слой частицы из нитрида алюминия, в то время как ядро частицы из алюминия не участвует в реакции. После того, как практически весь нитрид алюминия прореагировал, начинается гидролиз алюминия. Образование клиновидных частиц, которое начинается параллельно с образованием новых наноллистов, не сопровождается появлением новой кристаллической фазы. Конечным продуктом гидролиза нанопорошка Al/AlN (образец V) является псевдобемит, что соответствует литературным данным о фазовом составе продуктов гидролиза, полученных при относительно высоких температурах и pH [5, 10].

Таким образом, продукты гидролиза нанопорошков Al и Al/AlN, полученных методом электрического взрыва проводника, представляют собой наноллисты со складчатой структурой толщиной 5–10 нм и шириной до 300 нм, агломерированные в объемные пористые частицы размером 0.5–3.0 мкм. В результате гидролиза нанопорошка Al/AlN при 60°C и pH 9–10 образуется псевдобемит. При старении осадка в водных растворах агломераты наноллистов уплотняются, формируя характерные клиновидные частицы со ступенчатыми боковыми сторонами размером 2–7 мкм. Уменьшения удельной поверхности и изменения фазового состава при этом не происходит. Форма и размеры наноллистов и их агломератов в высушенных осад-

ках стабильны при прокаливании на воздухе до 900°C.

Авторы благодарят заведующего лабораторией электронной микроскопии НПО “Вирион” А.А. Миллера за электронно-микроскопические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт № 02.527.12.9010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 414 с.
2. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
3. Тихов С.В., Романенков В.Е., Садыков В.А. и др. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2004. 205 с.
4. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 4. С. 705.
5. Волкова Г.И., Иванов В.Г., Кухаренко О.А. // Там же. 2006. Т. 14. С. 349.
6. Tepper F., Lerner M., Ginli D. // Bull. Amer. Ceram. Soc., June 2001. P. 57.
7. Яворовский Н.А., Савельев Г.Г., Галанов А.И. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 4. С. 74.
8. Ляшко А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 967.
9. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: Дис. ... докт. техн. наук. Томск, 2007.
10. Fukumoto S., Hookabe T., Tsubakino H. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 2743.
11. Pavasupree S., Ngamsinlapasathian S., Suzuki Y., Yoshikawa S. // J. Nanosci. Nanotech. 2006. V. 6. № 12. P. 3585.
12. By Liang-Shu Zhong, Jin-Song Hu, Han-Pu Liang et al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2436.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 621.3.011.5

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ПОЛИМЕРНОЙ
МАТРИЦЫ (КОЛЛАГЕН, ПОЛИСТИРОЛ)

© 2010 г. Р. А. Али-заде

Национальная академия наук Азербайджана, Институт физики, Баку

E-mail: alizade@lan.ab.az

Поступила в редакцию 23.09.2009 г.

Исследована кинетика поляризации наноконкомпозитов на основе наночастиц магнетита и полимерной матрицы – коллаген и полистирол, размещенных в электрическом поле. Определено время поляризации и деполяризации наночастиц магнетита. Исследована зависимость максимального значения электрического дипольного момента наночастиц магнетита от их размера. Определена диэлектрическая проницаемость наноконкомпозитов: наночастиц магнетита и полимерных матриц коллагена, полистирола.

В последнее время наноконкомпозиты (полимерная матрица, наполненная металлическими наночастицами) широко исследуются и применяются в различных областях науки и техники. Наноконкомпозиты являются одним из интересных и важных объектов для исследования магнитных, электрических и других физических свойств систем наночастиц магнетита и механизмов их намагничивания, поляризации [1–4]. Металлические наночастицы жестко связаны с полимерной матрицей, так что коагуляция наночастиц невозможна. Кроме того, полимерная матрица играет роль поверхностного стабилизатора наночастиц, предотвращающего их от дальнейшего окисления, и такие объекты длительное время могут сохранять свои физические свойства неизменными. Полимерная матрица также определяет структуру образования в ней ансамбля наночастиц: расстояние между металлическими наночастицами, распределение наночастиц по размерам, их форму, упорядоченность размещения и т.д., которые в свою очередь, определяют все свойства самого наноконкомпозита.

Наноконкомпозиты обладают рядом уникальных свойств: суперпарамагнетизм ферромагнитных наночастиц, гигантское магнитное сопротивление, высокий магниторефрактивный эффект, изменение удельного электрического сопротивления в широком интервале, хорошие магнитооптические свойства и т.д. [5–8]. Свойства этих сред зависят от свойств ее компонентов (полимер, металлические наночастицы), от концентрации металлических наночастиц в полимерной матрице, от взаимодействия полимер-матрицы и металлической наночастицы, от распределения металлических наночастиц по размерам, от распределения металлических наночастиц в полимерной

матрице (равномерное и неравномерное). Многие экспериментальные и теоретические работы посвящены исследованию электрических, магнитных, каталитических, диэлектрических свойств наноконкомпозитов [9–15].

В представленной работе исследована поляризация наночастиц магнетита в полимерной матрице (коллаген и полистирол), размещенных во внешнем электрическом поле.

КИНЕТИКА ПОЛЯРИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ
МАГНЕТИТА

Исследованы электрические свойства наноконкомпозитов (НК), полученных на основе наночастиц магнетита и полимерной матрицы–коллаген и полистирол [16–19]. В качестве магнитных наполнителей в НК нами использованы четыре вида образцов наночастиц магнетита, синтезированных в различных несущих средах и имеющих различные средние диаметры: 9.48 ± 0.15 , 7.7 ± 0.15 , 7.3 ± 0.07 и 5.48 ± 0.11 нм [20, 21]. Определение размеров наночастиц до и после их введения в малых концентрациях в полимерную матрицу показало, что они равны [22].

Электрическое поле E_1 в диэлектрике с диэлектрической проницаемостью ϵ , помещенное во внешнее электрическое поле E_0 , равно $E_1 = \epsilon E_0$. Электрическое поле в поре диэлектрика составляет [23]

$$E = (\epsilon + 2) E_1 / 3. \quad (1)$$

Наночастицы магнетита, введенные в электрическое поле, поляризуются. Во время перемещения электрических зарядов образуется ток, который в свою очередь взаимодействует с внешним электрическим полем (закон Био–Савара–Лапласа).

Закон сохранения энергии для процесса поляризации металлической наночастицы, находящейся во внешнем электрическом поле, записывается так:

$$\frac{1}{4\pi} \varepsilon_0 E^2 = \frac{JEt}{4\pi k^3} + \frac{1}{4\pi c} EH,$$

в левой части уравнения – энергия внешнего электрического поля, первый член правой части – тепло, выделяемое при прохождении тока (определяемое законом Джоуля–Ленца), второй член – вектор Умова–Пойнтинга ($H = J/2\pi cr$).

Так как по определению $J = dQ/dt$, то

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\varepsilon_0 E}{3tl/r^3 + 1/2\pi cr}.$$

Для последнего уравнения определили следующие граничные условия:

$$Q|_{t \rightarrow 0} = 0, \quad Q|_{t \rightarrow t_{\max}, E \rightarrow E_{\max}} = Q_{\max}.$$

Решение уравнения:

$$Q = \frac{\varepsilon_0 Er^3}{3l} \ln \left(t + \frac{r^2}{6\pi cl} \right) + \text{const.}$$

Так как по определению дипольный момент $d = Ql$, из последнего уравнения получим выражение для дипольного момента

$$d = \frac{\varepsilon_0 Er^3}{3} \ln \left(t + \frac{r^2}{6\pi cl} \right) + \text{const.}$$

Аналогичные граничные условия определили для дипольного момента наночастиц магнетита:

$$d|_{t \rightarrow 0} = 0, \quad d|_{t \rightarrow t_{\max}, E \rightarrow E_{\max}, l \rightarrow l_{\max}} = d_{\max}.$$

Из первого граничного условия определим значения const и получим выражение для дипольного момента:

$$d = \frac{\varepsilon_0 Er^3}{3} \ln \left(t \frac{6\pi cl}{r^2} + 1 \right). \quad (2)$$

Второе граничное условие используем для определения максимального значения дипольного момента d_{\max} , где $d_{\max} = Ql_{\max}$.

У наночастиц около 30% атомов находится у поверхности [24, 25]:

$$Q = 0.3Q_0N, \quad (3)$$

где N – количество атомов у наночастицы, Q_0 – количество электронов в одном атоме. Связь между количеством атомов и размером наночастицы определили из геометрической конфигурации наночастицы. При последовательном соединении атомов к наночастице при $N = 4$ образуется тетраэдр, при $N = 5$ – битетраэдр, при $N = 6$ –11 атомы расположены на боковых поверхностях битетраэдра, при $N = 12$ –17 – между атомами, расположенными на поверхности битетраэдра [24, 25].

В уравнении член (1) член $t6\pi cl/r^2 \ll 1$, и уравнение (2) допускает разложение [26]

$$d = \frac{\varepsilon_0 Er^3}{3} \left[t \frac{6\pi cl}{r^2} - \frac{1}{2} \left(t \frac{6\pi cl}{r^2} \right)^2 + \dots \right]. \quad (4)$$

Максимальное значение длины диполя (l_{\max}) можно определить из равенства

$$eE_{\max}l_{\max}/2 = A, \quad (5)$$

где A – работа выхода электрона из металла, e – заряд электрона, E_{\max} – максимальное значение электрического поля для достижения максимального значения дипольного момента. Значение работы выхода электрона из металла для наночастиц магнетита $A = 4.5$ эВ [27]. Используя (3)–(5), получим выражения для максимального значения длины диполя (l_{\max}), максимального времени достижения этого значения (t_{\max}) и максимального значения электрического поля для достижения максимального значения дипольного момента (E_{\max}):

$$l_{\max} = \frac{r^2}{6c} \left[\left(\frac{A}{m} \right)^{1/2} \frac{12c}{r^2} - \frac{68.13Q_0e}{\varepsilon_0 r^3 m} \right]^{1/2},$$

$$t_{\max} = \left(\frac{m}{A} \right)^{1/2} \frac{r^2}{6c} \left[\left(\frac{A}{m} \right)^{1/2} \frac{12c}{r^2} - \frac{68.13Q_0e}{\varepsilon_0 r^3 m} \right]^{1/2},$$

$$E_{\max} = \frac{2A}{e} \left\{ \frac{r^2}{6c} \left[\left(\frac{A}{m} \right)^{1/2} \frac{12c}{r^2} - \frac{68.13Q_0e}{\varepsilon_0 r^3 m} \right]^{1/2} \right\}^{-1}.$$

Оценка выражений показала, что при изменении размера наночастиц в интервале [3–15 нм] максимальная длина диполя и максимальное время для достижения максимального значения диполя изменяется в интервалах 0.09–0.5 нм и 0.08–0.47 фс соответственно.

Зависимости длины диполя (l) и времени поляризации (t) от внешнего электрического поля (E) имеют вид

$$l = eEl_{\max}^2/2A, \quad t = l_{\max}(m/A)^{1/2}.$$

Как видно, длина диполя линейно зависит от значения внешнего электрического поля, а время поляризации зависит от размера наночастицы.

На рис. 1а показана зависимость максимального значения электрического дипольного момента наночастицы от размера наночастиц. Как видно, с увеличением размера наночастиц увеличивается максимальное значение дипольного момента. Увеличение размера наночастиц связано с изменением количества молекул магнетита в наночастице, что приводит к изменению центров плотности положительных и отрицательных зарядов (к изменению длины диполя), и увеличивает максимальное значение длины дипольного момента, а следовательно, увеличивается максимальное значение дипольного момента.

На рис. 1б показана зависимость максимального значения дипольного момента от времени. Время поляризации линейно связано с размером наночастиц. С увеличением размера наночастиц растет максимальное время поляризации. Определим электрический ток выражениями: $J = nsve$ и $J = Es/\rho$. Приравняв оба выражения, полу-

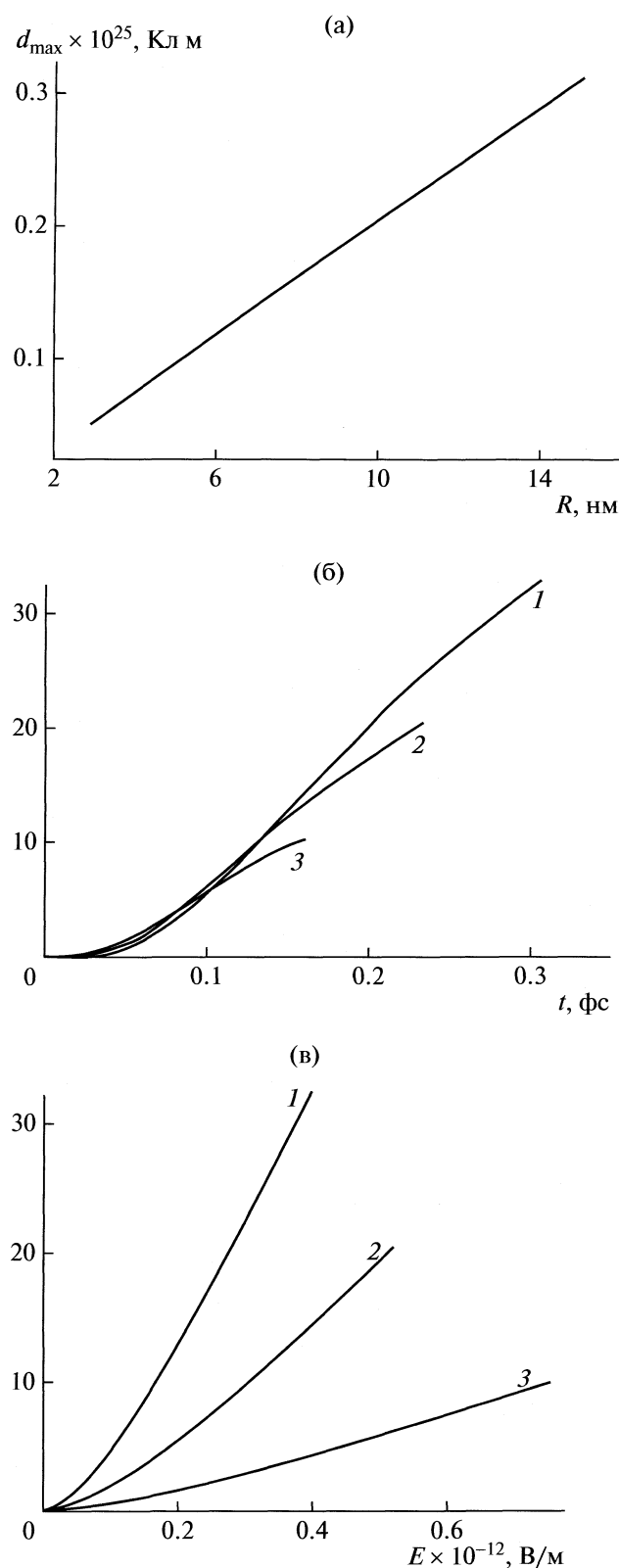


Рис. 1. Зависимости максимального значения дипольного момента от размера наночастиц (а), от времени (б) и от внешнего электрического поля (в) при различном размере наночастиц: 1 – 9.8, 2 – 7.7, 3 – 5.4 нм.

чим $v = E/\rho e$. Как видно, скорость движения электронов в наночастицах постоянна для всех размеров наночастиц и зависит от значения электрического поля, удельного электрического сопротивления металлической наночастицы. С увеличением размера наночастиц увеличивается максимальная длина диполя, следовательно, происходит увеличение максимального времени поляризации: $t = l/v = l(E/\rho e)^{-1}$.

На рис. 1в показана зависимость максимального значения дипольного момента от напряженности внешнего электрического поля. Видно, что с увеличением размера наночастиц достижения максимального дипольного момента уменьшается максимальное значение внешнего электрического поля. Наночастицы с большим размером легко поляризуются, для их поляризации требуются малые внешние поля. Так как с увеличением размера наночастицы связь электрона с ядром ослабевает, они легко перемещаются. Тепловое движение также дезориентирует наночастицу, и наночастицы с маленьким размером более чувствительны к тепловому движению.

Намагничивание сред наночастиц магнетита описывается уравнением Ланжевена, которое также определяет среднее значение максимального магнитного момента наночастиц магнетита по направлению внешнего магнитного поля [28, 29]:

$$m = m_{\max} \left(\operatorname{cth} \left(\frac{mH}{kT} \right) - \frac{1}{mH/kT} \right),$$

здесь $m_{\max} = M_s V$ и при $H \rightarrow \infty$ (иначе $mH/kT \gg 1$) получаем $m = m_{\max}$.

Используя аналогию между электрическими и магнитными параметрами среды, при известном значении максимального электрического дипольного момента можно получить аналогичное уравнение для поляризации металлических наночастиц магнетита во внешнем электрическом поле:

$$P = n d_{\max} \left(\operatorname{cth} \left(\frac{d_{\max} E}{kT} \right) - \frac{1}{d_{\max} E/kT} \right).$$

Приведем форму определения концентрации $n = N/V$ к следующему виду: $n = \varphi/V_0$, где V_0 – объем наночастицы. Используя это, получим

$$P = \varphi \frac{d_{\max}}{V_0} \left(\operatorname{cth} \left(\frac{d_{\max} E}{kT} \right) - \frac{1}{d_{\max} E/kT} \right). \quad (6)$$

На рис. 2а показана поляризация сред наночастиц средним диаметром 5.4 и 9.8 нм. Поляризация нанокомпозитов, содержащих металлические наночастицы малых размеров, выше чем нанокомпозитов, содержащих наночастицы больших размеров. Это объясняется тем, что при данной концентрации в нанокомпозите количество наночастиц с малым размером больше, чем наночастиц с большим размером.

При $d_{\max} E/kT \ll 1$ уравнение (6) допускает разложение [26]:

$$P = \frac{1}{3} \phi \frac{d_{\max}^2 E}{V_0 k T}.$$

Используем определение (1) и $\epsilon_{\text{нк}} = \partial P / \partial E_0$, определим диэлектрическую проницаемость нанокompозита:

$$\epsilon_{\text{нк}} = \frac{\epsilon + 2}{3} \epsilon \left(1 + \frac{1}{3} \frac{\phi d_{\max}^2}{\epsilon_0 V_0 k T} \right). \quad (7)$$

На рис. 2б показаны кривые зависимости диэлектрической проницаемости среды от концентрации наночастиц магнетита в среде. При $\phi = 0$ диэлектрическая проницаемость среды совпадает с диэлектрической проницаемостью пористой полимерной матрицы ($\epsilon_{\text{полистирол}} = 2.52$ [30]). Диэлектрическая проницаемость нанокompозита линейно увеличивается с ростом концентрации наночастиц магнетита в среде. Диэлектрические проницаемости нанокompозита вычислены до концентрации $\phi = 0.03$. При вычислениях диэлектрической проницаемости нанокompозита при концентрациях $\phi > 0.03$ необходимо учитывать взаимодействие электрических диполей наночастиц. Полученный результат согласуется с приведенным в [31].

В выражениях (6) и (7) не было учтено влияние диполь-дипольного взаимодействия на поляризуемость и диэлектрическую восприимчивость нанокompозитов. Концентрация наночастиц, при которой необходимо учитывать их диполь-дипольное взаимодействие, определена из равенства энергии диполь-дипольного взаимодействия ($d_{\max}^2 / \epsilon_0 r^3$) и энергии диполя в электрическом поле ($d_{\max} E$). Предполагая, что каждая наночастица имеет свободный объем, равный $V_0 = 4\pi r^3 / 3$, можно определить минимальное расстояние (или концентрацию), при котором необходимо учитывать диполь-дипольное взаимодействие наночастиц:

$$\phi = \frac{32\pi \epsilon_0 E}{3 d_{\max}} r^3.$$

Для наночастиц среднего размера 9.8 нм, максимальную концентрацию при котором можно не учитывать, диполь-дипольное взаимодействие $\phi = 0.03$. Это согласуется результатами полученными в [32].

Значения тангенса угла потерь для полимерной матрицы и наночастицы магнетита определяются выражением:

$$\frac{\text{tg}\alpha_2}{\text{tg}\alpha_1} = 1 + \frac{1}{3} \frac{\phi d_{\max}^2}{\epsilon_0 V_0 k T}.$$

Как видно, с ростом концентрации наночастиц в полимерной матрице увеличивается значение тангенса угла потерь.

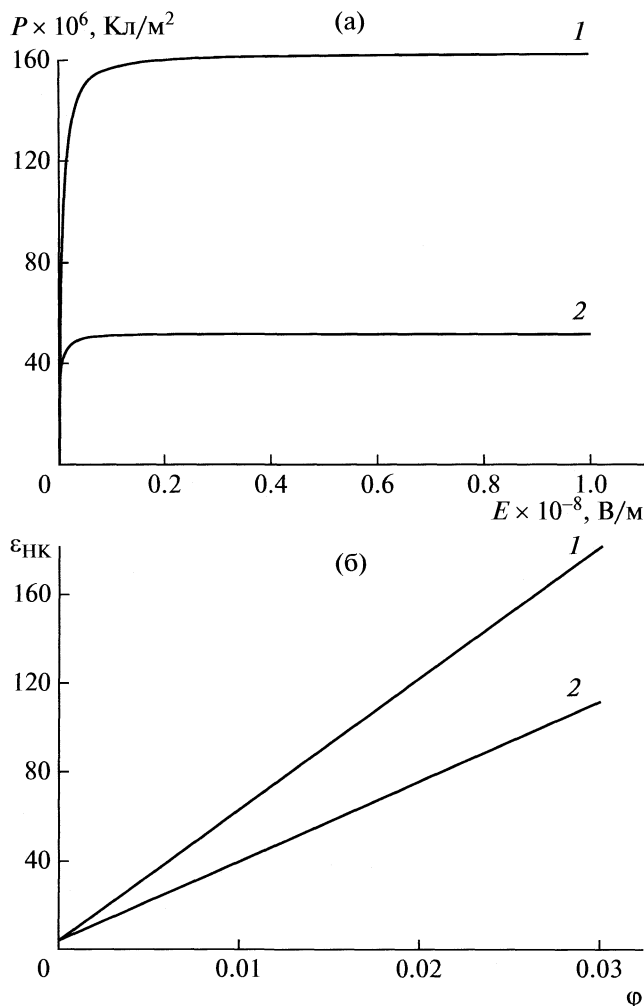


Рис. 2. Поляризуемость нанокompозитов на основе наночастиц магнетита (а) и зависимости диэлектрической проницаемости нанокompозитов на основе полистирола и наночастиц магнетита от ϕ (б), размеры наночастиц: 1 – 5.4, 2 – 9.8 нм.

КИНЕТИКА ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

После снятия электрического поля поляризованная металлическая наночастица начинает деполяризоваться. Скорость изменения электрического заряда дается выражением

$$dQ/dt = -J.$$

Используя закон Ома, силу тока представим в виде

$$J = \frac{Qs}{l^2 \rho}.$$

Решение уравнения при следующих граничных условиях: $Q|_{t \rightarrow 0} = Q_{\max}$, $Q|_{t \rightarrow t_{\max}} = 0$ имеет вид

$$Q = Q_{\max} \exp \left[-\pi \left(\frac{r}{l} \right)^2 \frac{1}{\rho \epsilon_0} t \right].$$

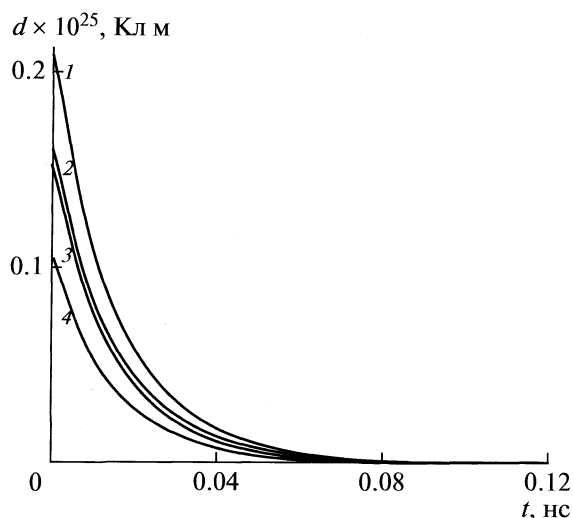


Рис. 3. Зависимости деполяризации наночастицы от времени для наночастиц с различным диаметром: 1 – 9.8, 2 – 7.7, 3 – 7.3, 4 – 5.4 нм.

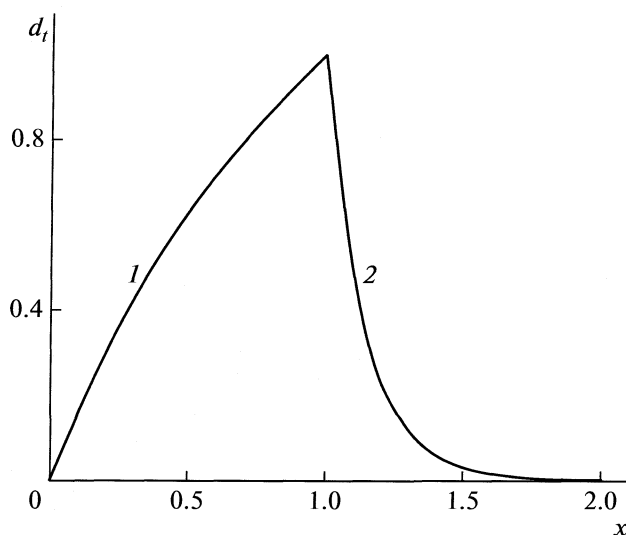


Рис. 4. Зависимости поляризации (1) и деполяризации (2) наночастицы от времени.

Для дипольного момента наночастиц граничные условия аналогичны: $d|_{t \rightarrow 0} = d_{\max}$, $d|_{t \rightarrow t_{\max}} = 0$. Получим выражение для электрического дипольного момента наночастиц магнетита:

$$d = d_{\max} \exp \left[-\pi \left(\frac{r}{l} \right)^2 \frac{1}{\rho \epsilon_0} t \right].$$

На рис. 3 показаны зависимости деполяризации наночастиц магнетита с разными размерами от времени. Так как время поляризации у наночастиц с большим размером больше, чем у наночастиц с маленьким размером, то с уменьшением размера наночастиц магнетита уменьшается время деполяризации наночастиц (рис. 3).

На рис. 4 в безразмерных величинах ($x = t/t_{\max}$, $d_t = d/d_{\max}$) показана зависимость поляризации и деполяризации наночастиц магнетита от времени. Аналогичная зависимость имеется ниже оси абсцисс для отрицательных значений электрического поля. Таким образом, каждая наночастица с определенным размером имеет определенное резонансное время. Из графика, зависимости поляризации и деполяризации от времени, можно определить размер наночастицы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что максимальное значение дипольного момента наночастиц зависит от размера наночастиц. Кинетика поляризации наночастиц магнетита описывается логарифмическим, а деполяризация – экспонентальным законом. Поляризуемость наноконкомпозитов на внешнем электрическом поле соответствует закону Ланжевена для намагничивания сред однодоменных магнитных частиц. При малых концентрациях диэлектрическая проницае-

мость наноконкомпозитов линейно зависит от концентрации наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Румянцева М.Н., Булова М.Н., Чареев Д.А. и др. // Вест. МГУ Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. Т. 5. С. 348.
2. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Высокмолекулярн. соединения. 2003. Т. 45. А. № 8. С. 1308.
3. Никитина Л.В., Миронова Л.С., Корнев К.Г., Степанов Г.В. // Там же. 2004. Т. 46. А. № 3. С. 498.
4. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Кособудский Н.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 35. № 10. С. 80.
5. Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Саттаров О.Э. // Там же. 2003. Т. 29. № 17. С. 8.
6. Kai Liu, Zhao L., Klavins D. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 7951.
7. Волович П.М., Баралье Л., Скворцов З.Н., Траскин В.Ю. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 1. С. 13.
8. Варфоломеев А.Е., Волков А.В., Годовский Д.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 67. № 1. С. 37.
9. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Ростовицкова Т.Н. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 325.
10. Noguez J., Sort J., Langlais V. et al. // Int. J. Nanotechnology. 2005. V. 2. № 1/2, P. 23.
11. Варфоломеев А.Е., Седова М.В. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 63. С. 500.
12. Волков А.Ю., Сальников В.А., Пронин А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 10. С. 515.
13. Иванов В.К., Харченко В.А., Ипатов А.Н., Жижин М.Л. // Там же. Т. 60. № 5. С. 345.
14. Иванов В.К. // Соросовский образовательный журн. 1999. № 8.

15. Мейлихов Е.З. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 8. С. 579.
16. Туркин С.И., Лукин Ю.В., Марквичева Е.А. и др. // Способ получения желатиновых микроносителей для культивирования клеток: А.с. № 1486515. Москва. СССР. // Б.И. 1989. № 22. С. 100.
17. Туркин С.И., Лукин Ю.В., Марквичева Е.А. и др. // Способ получения магнитных микроносителей для культивирования клеток эукариот: А.с. № 1567623. СССР. // Б.И. 1990. № 20. С. 105.
18. Али-заде Р.А. // Неорг. материалы. 2004. Т. 40. № 5. С. 593.
19. Ali-zade R.A. // Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects. 2005. V. 255. P. 111.
20. Буряков А.Н., Грицкова И.А., Зубов В.П. и др. // Способ получения магнитоуполненных полимеров: А.с. 1628478 СССР // Б.И. 1991. № 6. С. 194.
21. Али-заде Р.А., Буряков А.Н., Лукин Ю.В., Зубов В.П. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям. Т. 1. Плес. М., 1988. С. 4.
22. Али-заде Р.А. // Неорг. материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 210.
23. Сивухин Д.В. // Общий курс физики Т. III. Электричество. М.: Наука, 1977. 688 с.
24. Hoare M.R., Pal P. // Adv. Phys. 1971. V. 20. № 84. P. 161.
25. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. // Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
26. Двайт Г.Б. // Таблица интегралов и другие математические формулы М.: Наука, 1983. 176 с.
27. Петров Ю.И. // Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
28. Вонсовский С.В. // Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримангнетиков. М.: Наука, 1971. 1032 с.
29. Ивановский В.И., Черникова Л.А. // Физика магнитных явлений. М.: Изд-во МГУ, 1981. 288 с.
30. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. // Физика полимеров. 1990. С. 429.
31. Ashis Dey, Sukanta De, Amitabha De, De S.K. // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 1277.
32. Мазец И.Е. // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 10. С. 8.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.62:544.778.4:542.943:543.573

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ
АЛЮМИНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

© 2010 г. А. В. Коршунов*, А. П. Ильин*, Н. И. Радишевская**, Т. П. Морозова*

*Томский политехнический университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Томский научный центр,
Отдел структурной макрокинетики, Томск

E-mail: korshunov@tpu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2009 г.

Исследованы закономерности процесса окисления нанопорошков алюминия, полученных методом электрического взрыва проводников, при нагревании в воздухе в условиях линейно возрастающей температуры и в изотермическом режиме. Установлено влияние состава и структуры оксидной оболочки и металлического ядра частиц алюминия на параметры процесса, фазовый состав и морфологию продуктов окисления. Показана зависимость теплового режима реакции от условий термобарометрии, на основе кинетических данных предложено объяснение наблюдаемой зависимости. Проведено моделирование кинетики процесса окисления с учетом функции распределения частиц алюминия по размерам, показано различие структур частиц нанодисперсной и микронной фракций электровзрывного порошка.

Порошки алюминия находят широкое применение в качестве энергетических добавок в твердые топлива и пиротехнические составы, при получении композиционных материалов и интерметаллидов [1, 2]. Повышение активности металлических порошков (пониженные температуры спекания, окисления, воспламенения) при увеличении их дисперсности связывают с проявлением размерного эффекта, обусловленного увеличением доли атомов на поверхности наночастиц. Вместе с тем, взаимосвязь размеров частиц порошков с их реакционной способностью неоднозначна. Так, пассивированные в воздухе нанопорошки Al (НПА), в отличие от нанопорошков ряда других металлов (Fe, Ti), не являются пирофорными и относительно устойчивы к окислению при хранении [2]. В связи с этим изучение характера проявления размерного эффекта в химических процессах представляет несомненный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Работы по изучению процесса окисления НПА немногочисленны, их результаты зачастую противоречивы и не позволяют установить причины отличия свойств НПА от свойств грубодисперсных порошков [2–13]. Прежде всего, это связано с условностью термина “нанопорошки”, которым в литературе принято называть высокодисперсные порошки с некоторой фракцией частиц диаметром 100 нм и менее, доля которой не регламентируется. Так, в [2–9] с использованием метода термогравиметрии показано, что существенное повышение скорости окисления НПА в воздухе в отличие от грубодисперсных порошков наблюдается в интервале температур 450–600°C,

т.е. ниже температуры плавления ($t_{пл} = 660^\circ\text{C}$) Al. Напротив, в [13] с использованием метода масс-спектрометрии единичных частиц найдено, что окисление наночастиц Al (~50 нм), взвешенных в потоке газа, не происходит вплоть до 800°C.

В [2, 5, 13] эффект резкого увеличения скорости окисления НПА при 450–600°C авторы объясняют растрескиванием оксидной оболочки частиц вследствие кристаллизации аморфного оксидного слоя, в [4, 9] – воспламенением образца. По мнению авторов [13], быстрое окисление НПА происходит в момент плавления металла, при этом расширение металлического ядра частиц Al на 12% приводит к росту избыточного давления внутри частиц до 88 тыс. атм, что способствует разрыву оксидной оболочки. С другой стороны, авторы [8] рассматривают математическую модель зависимости $t_{пл}$ наночастиц Al от их диаметра, в которой учитывают толщину поверхностного оксидного слоя, но различие молярных объемов кристаллического и жидкого Al пренебрегают. В [14] предложена усовершенствованная методика расчета, согласно которой, оксидная оболочка частиц Al должна растрескиваться при любых температурах в условиях линейного нагрева.

Анализ литературных данных показывает, что применение подхода, основанного на температурной зависимости характеристик оксидной оболочки, не вносит ясности в понимание характера влияния дисперсности порошков Al на их реакционную способность. Данные о влиянии особенностей структуры частиц Al и их распределения по размерам на кинетику окисления порошков в литературе отсутствуют. В связи с этим цель на-

Таблица 1. Характеристики порошков алюминия

Образец	$s_{уд} \times 10^{-3}$, м ² /кг	d , мкм	d_{max} , мкм	Состав, мас. %		
				Al (металл)	Fe	Zn
АСД-1	0.15	5–40	15	99.70	0.15	0.01
АСД-4	0.36	3–30	8	98.90	0.18	0.01
НПА	10.50	0.08–1.6	0.12	88.20	0.21	0.02

Обозначения: $s_{уд}$ – площадь удельной поверхности, d – диаметр частиц, d_{max} – среднечисловой максимум.

стоящей работы – изучение кинетических закономерностей процесса окисления НПА при нагревании в воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образец НПА (аналог порошка зарубежной марки “Alex”), полученный при помощи метода электрического взрыва проводников (ЭВП) [2]; срок хранения порошка в условно герметичной упаковке составлял 3 мес. В контрольном эксперименте использовали грубодисперсные промышленные порошки Al марок АСД-1 и АСД-4 (производятся путем распыления расплава). Элементный состав образцов изучали с использованием атомно-абсорбционной (АС) спектроскопии (iCAP 6300 Duo) и рентгенофлуоресцентного (РФ) анализа (Quant’X). Дисперсный состав и морфологию образцов изучали при помощи ретрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-5500. Величину площади удельной поверхности измеряли с использованием метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Распределение частиц Al по диаметру определяли при помощи приборов Microsizer-201 и Nanosizer ZS при 25°C в среде этиленгликоля. Структуру и элементный состав поверхностного слоя частиц Al изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения (JEOL JEM-3010 с энергодисперсионным EDS-анализатором). Состояние поверхностного оксидного слоя изучали методом ИК-спектроскопии (FTIR Nicolet 5700). Фазовый состав исходных порошков и продуктов их окисления определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, CuK_{α} -излучение), идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием базы данных PDF-2 [15]. Определение структурных характеристик Al проводили по методикам [16].

Параметры процесса окисления порошков Al при нагревании в атмосфере сухого воздуха определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600. Нагрев навесок ($m_0 = 5–15$ мг) образцов проводили до 1200°C в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрас-

тающей температуре печи со скоростью $v_t = 3–10$ К/мин, а также в изотермических условиях. Объемную скорость потока воздуха ($v_{возд}$) через рабочую зону печи термоанализатора изменяли в интервале 50–200 мл/мин. Изменение массы образца регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0.001 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Усредненные характеристики использованных в работе порошков приведены в табл. 1. Увеличение дисперсности приводит к закономерному росту $s_{уд}$ порошков (табл. 1), хотя величина $s_{уд}$ НПА вследствие их агломерированности сравнительно мала, размеры агломератов НПА составляют 5–20 мкм. Судя по данным РЭМ и ПЭМ, частицы образца АСД-1 имеют форму эллипсоида, частицы АСД-4 и НПА – сферические (рис. 1). Функция распределения частиц по диаметру близка к нормально-логарифмической.

Образец НПА в значительной степени окислен, для него также характерно повышенное содержание примесей Fe и Zn по сравнению с грубодисперсными порошками (табл. 1). Содержание Si во всех образцах близко и составляет в среднем

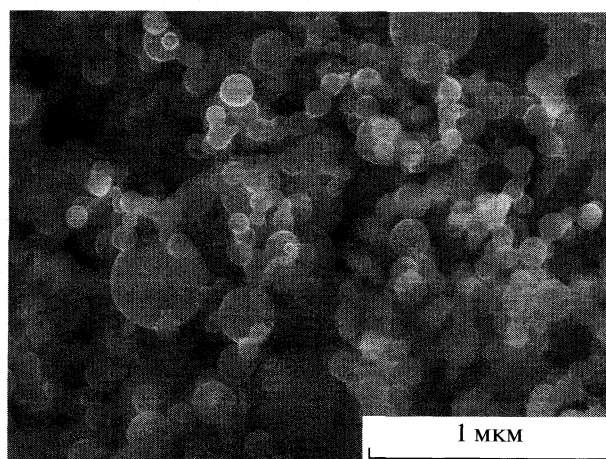


Рис. 1. Микрофотография электровзрывного нанопорошка алюминия.

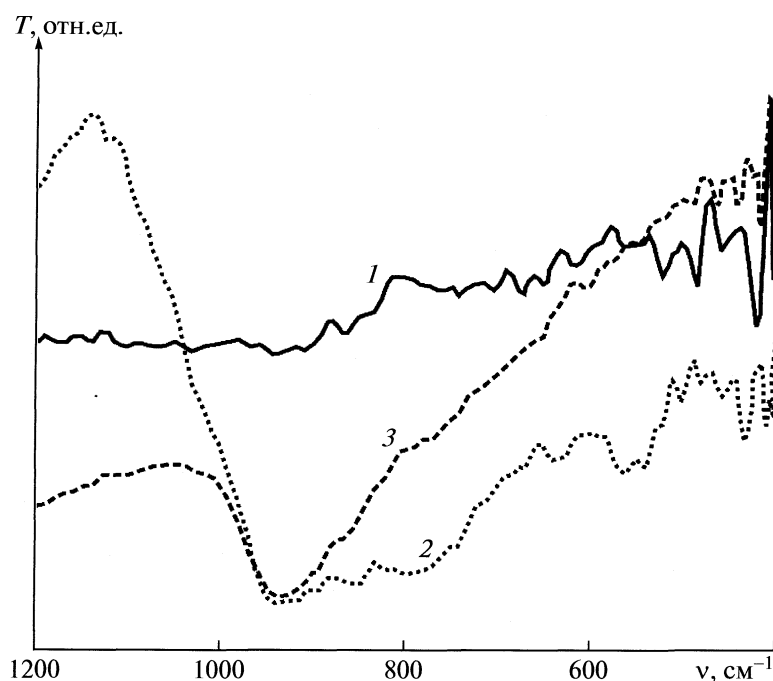


Рис. 2. ИК-спектры порошков алюминия: 1 – АСД-1, 2 – АСД-4, 3 – НПА.

0.018 мас. %. Образец НПА, помимо перечисленных, содержит примесь W (0.02 %), присутствие которого объясняется эрозией электродов установки ЭВП. Сопоставление данных энергодисперсионного анализа, РФ и АС свидетельствует об относительно равномерном распределении примесей Fe и Zn в объеме частиц Al.

Кристаллические фазы оксидов в исследуемых порошках при помощи РФА не фиксируются. Судя по данным ПЭМ высокого разрешения, толщина оксидного слоя частиц Al составляет в среднем 3–10 нм; в целом, частицы грубодисперсных образцов имеют более тонкую оксидную оболочку, чем НПА. В поверхностном слое частиц НПА наблюдаются участки с упорядоченной структурой, межплоскостные расстояния которых (0.22 нм) соответствуют α -Al(OH)₃ – байериту [15]. По данным ИК-спектроскопии, характер координационного окружения атомов Al в оксидном слое образцов различен. Колебаниям связи

Al–O октаэдрически координированных атомов [AlO₆] соответствует набор полос поглощения в области 400–550 см⁻¹ [17], который более характерен для АСД-1 (рис. 2). Это свидетельствует о присутствии в составе оксидного слоя областей упорядочения со структурой α -Al₂O₃. Полосы поглощения малой интенсивности при 773.2 и 751.4 см⁻¹, проявляющиеся в спектрах АСД-4 и НПА, соответствуют колебаниям связей Al–O тетраэдрически координированных атомов алюминия [AlO₄] в γ -Al₂O₃ [17, 18]. Широкие полосы поглощения с максимумами при 936 и ~1270 см⁻¹ (НПА и АСД-4) соответствуют колебаниям связи Al–OH, полосы в области 3640–3800 см⁻¹ – структурным OH-группам [18]. Помимо указанных, в спектрах образцов (в большей степени НПА) присутствуют полосы поглощения при 3280, 3460 и 3550 см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям так называемой межслоевой воды, входящей в состав слоистых гидроксидных форм типа байерита [18].

Таблица 2. Параметры структуры Al-порошков по данным РФА

Образец	$D_{\text{окр}}$, нм	$\Delta d/d$, %	$u^2 \times 10^3$, нм ²
АСД-1	80	0.05	0.97
АСД-4	54	0.08	1.50
НПА	30	0.13	2.53

Обозначения: $D_{\text{окр}}$ – размеры областей когерентного рассеяния, $\Delta d/d$ – микронапряжения, u^2 – среднеквадратичные статические смещения.

По данным РФА, основная кристаллическая фаза исходных порошков – металлический Al с ГЦК-решеткой, параметр которой практически совпадает со стандартным. Усредненные характеристики структуры металлического ядра частиц Al приведены в табл. 2. Согласно данным табл. 2, с увеличением дисперсности образцов происходит значительное уменьшение $D_{\text{окр}}$, а также увеличение микронапряжений ($\Delta d/d$) и статических смещений (u^2) атомов Al относительно положе-

ний равновесия, что свидетельствует о росте разупорядочения на границах областей когерентного рассеяния. Метастабильное состояние интергранулярных областей в НПА, имеющих значительную протяженность по сравнению с грубодисперсными образцами, стабилизируется за счет образования твердых растворов и соединений Al с примесями, повышенное содержание которых характерно для НПА [19] (табл. 1). В целом, высокая степень напряженности структуры частиц электровзрывных порошков Al обусловлена неравновесными (в отличие от АСД) условиями их формирования и является одной из причин повышения их реакционной способности.

Из данных термогравиметрии (рис. 3) следует, что в условиях линейного нагрева прирост массы образцов за счет окисления происходит в две стадии: первая – ниже температуры плавления Al, вторая – выше (табл. 3). При нагреве образцов до $\sim 400^\circ\text{C}$ увеличения их массы за счет окисления практически не происходит. Более того, при повышении температуры до 350°C для НПА и АСД-4 наблюдается некоторое снижение массы (до 1.5%) за счет дегидратации гидроксидов в составе оксидного слоя частиц. Увеличение дисперсности образцов при прочих равных условиях приводит к понижению температуры начала окисления ($t_{\text{н.о}}$), увеличению прироста массы и скорости процесса окисления (v) на первой стадии (табл. 3). В этом отношении поведение НПА принципиально отличается от АСД: увеличение массы НПА в ~ 45 раз, а скорость окисления – более чем на 2 порядка превышают эти параметры для грубодисперсных образцов. Судя по величинам $\Delta m_1/m_0$, при окислении порошков АСД происходит незначительное увеличение толщины оксидной оболочки частиц (без существенного изменения ее структуры), тогда как прирост массы образца НПА составляет $\sim 30\%$ от первоначального значения.

Сопоставление данных ДТА и результатов анализа состава и структуры оксидной оболочки частиц показывает, что между величинами $t_{\text{н.о}}$, $\Delta m_1/m_0$ и содержанием гидроксидов и адсорбированной воды в оксидном слое образцов наблюда-

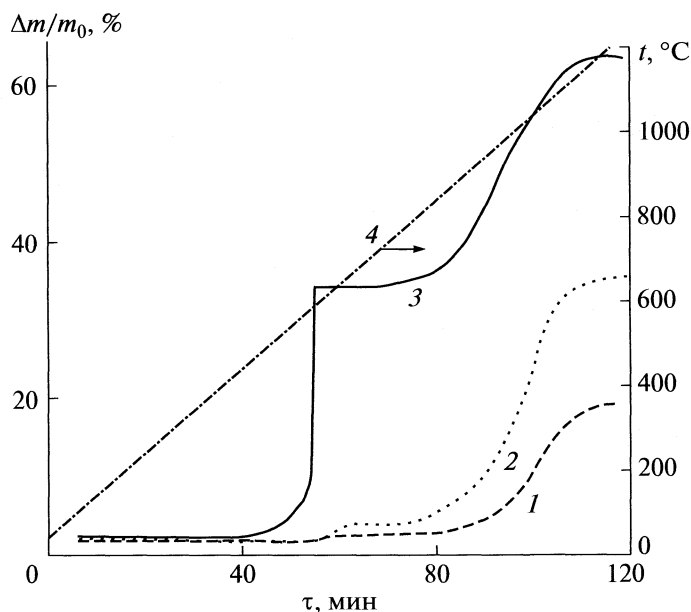


Рис. 3. Изменение массы образцов порошков алюминия (1 – АСД-1, 2 – АСД-4, 3 – НПА) при нагревании в воздухе ($m_0 = 10$ мг, $v_t = 10$ К/мин, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин) и температуры (4) печи термоанализатора.

ется определенная корреляция (табл. 3). Очевидно, что при термическом разложении гидроксидов в составе оксидного слоя НПА происходит значительная деструкция этого слоя, вследствие чего он теряет защитные свойства. В отличие от грубодисперсных образцов, при окислении НПА образуется фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, продукт окисления характеризуется высоким значением $s_{\text{уд}}$ ($\sim 1.6 \times 10^5$ м²/кг), превышающим $s_{\text{уд}}$ исходного образца более чем на порядок (табл. 1).

На второй стадии скорости окисления образцов близки (рис. 3, табл. 3), что объясняется сходством размеров и состоянием частиц (капли расплавленного Al, заключенные в оксидную оболочку). При этом частицы АСД-1, имеющие тонкую оксидную оболочку, в большей степени подвержены коалесценции с образованием отно-

Таблица 3. Параметры процесса окисления порошков Al при нагревании в сухом воздухе ($m_0 = 10$ мг, $v_t = 10$ К/мин, $v_{\text{возд}} = 100$ мл/мин)

Образец	$t_{\text{н.о}}, ^\circ\text{C}$	Первая стадия по ТГ			Вторая стадия по ТГ		
		$t_{\text{max}, 1}, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{max}, 1} \times 10^3, \text{мин}^{-1}$	$\Delta m_1/m_0, \%$	$t_{\text{max}, 2}, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{max}, 2} \times 10^2, \text{мин}^{-1}$	$\Delta m_2/m_0, \%$
АСД-1	570	596	0.98	0.2	1050	1.12	17.5
АСД-4	560	590	3.6	0.7	1022	2.30	33.3
НПА	400	580	1270	33.0	955	1.12	63.0

Обозначения: $t_{\text{н.о}}$ – температура начала окисления.

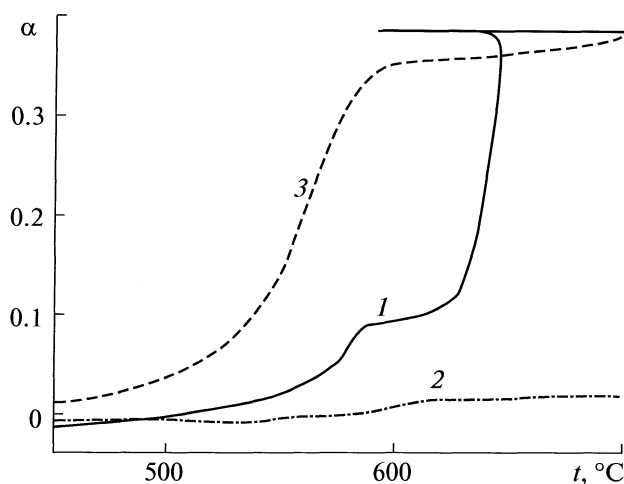


Рис. 4. Зависимости $\alpha = f(T)$ для НПА (1, 2) и АСД-4 (3) ($m_0 = 10$ мг) при различных условиях термогравиметрии: $v_t = 10$ (1, 2) и 3 К/мин (3), $v_{\text{возд}} = 50$ (1), 100 (2) и 200 мл/мин (3).

сительно крупных капель, что обуславливает более низкую степень превращения (α) образца даже при 1200°C (рис. 3, табл. 3). Очевидно, что дисперсность образцов и структура частиц Al уже не определяют закономерности окисления на данной стадии, поэтому более детально будет рассмотрена первая стадия процесса.

Поскольку окисление НПА протекает с большой скоростью и сопровождается выделением большого количества теплоты ($\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1674.86$ кДж/моль), варьирование параметров термогравиметрии (v_t и $v_{\text{возд}}$) позволяет зафиксировать эффект разогревания образца. При $v_{\text{возд}} < 100$ мл/мин и $v_t > 5$ К/мин теплообмен в системе затруднен, при этих условиях на графиках зависимости $\alpha = f(T)$ при $t \approx 580^\circ\text{C}$ фиксируется зигзагообразный участок, обусловленный скачком температуры рабочей термопары (на ~ 40 К) относительно термопары сравнения за счет разогревания образца (рис. 4, кривая 1). При этом основной прирост массы ($\sim 20\%$) происходит за ~ 30 с. По достижении величины $\alpha \approx 0.38$, которая хорошо воспроизводится при изменении массы навески, показания обеих термопар также быстро выравниваются. При $v_t < 5$ К/мин и $v_{\text{возд}} \geq 100$ мл/мин образец не перегревается, и температуры термопар совпадают в ходе всего процесса, ТГ-зависимость на соответствующем участке является монотонной (рис. 4). При этом значения $t_{\text{н.о}}$ и v_{max} несколько уменьшаются. В эксперименте с грубодисперсными порошками подобный эффект проявляется.

В ряде работ [2, 4, 9] были высказаны предположения о возможном разогревании образцов Al и даже их воспламенении в условиях термогравиметрии за счет тепловыделения при окислении, хотя экспе-

риментально эти эффекты зафиксированы не были. Визуальные наблюдения в нашем эксперименте с использованием навесок в интервале 10–500 мг не подтверждают факта воспламенения взятого образца НПА при 580°C . Действительно, в случае воспламенения порошка следовало ожидать намного больших и невоспроизводимых значений α , а также больших температур его перегрева. При выполнении критических условий воспламенения увеличение скорости потока воздуха приводило бы к увеличению скачка температуры [20], а не наоборот (рис. 4). Вероятно, причиной наблюдаемого характера изменения температуры образца служит быстрое окисление частиц наноразмерной фракции, структура которых, а также структура образующегося продукта, определяют протекающие процессы при пренебрежимо малом диффузионном сопротивлении.

С целью обоснования данного предположения была изучена кинетика окисления образца НПА в изотермических условиях. На рис. 5 приведены кинетические кривые процесса окисления НПА для ряда температур. Характерная особенность процесса при данных условиях – отсутствие периода индукции (рис. 5). При нагревании навесок в интервале температур $100 < t < 400^\circ\text{C}$ их масса незначительно уменьшается (до 0.2%). Нагревание образца при 400°C приводит к возрастанию массы навески в среднем на 1.5% (рис. 5), при этом зависимость степени превращения от времени линейризуется в параболических координатах $\alpha^2 = f(\tau)$, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме [21]. Скорость окисления НПА при данной температуре определяется толщиной и структурой оксидной оболочки, поэтому для образцов с различным сроком хранения величина $t_{\text{н.о}}$ и температурный интервал процесса могут различаться.

В интервале температур $450\text{--}500^\circ\text{C}$ окисление протекает более интенсивно, кинетические кривые линейны (рис. 5), период замедления процесса проявляется при больших временах нагрева. Изменение параметров $v_{\text{возд}}$ и m_0 практически не влияет на скорость процесса. Зависимости $\alpha = f(\tau)$ аппроксимируются уравнением сжимающейся сферы [22]:

$$3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k\tau, \quad (1)$$

где k – эффективная константа скорости реакции, мин^{-1} (табл. 4). Наблюдаемый вид зависимости $\alpha = f(\tau)$ свидетельствует о том, что образующийся в ходе окисления частиц НПА оксидный слой не является плотным, и в данном интервале α процесс протекает преимущественно в кинетическом режиме [22].

Выше 500°C скорость окисления НПА значительно возрастает. Существенно, что в этих условиях скорость процесса зависит от величины $v_{\text{возд}}$. Поскольку на данную область температур

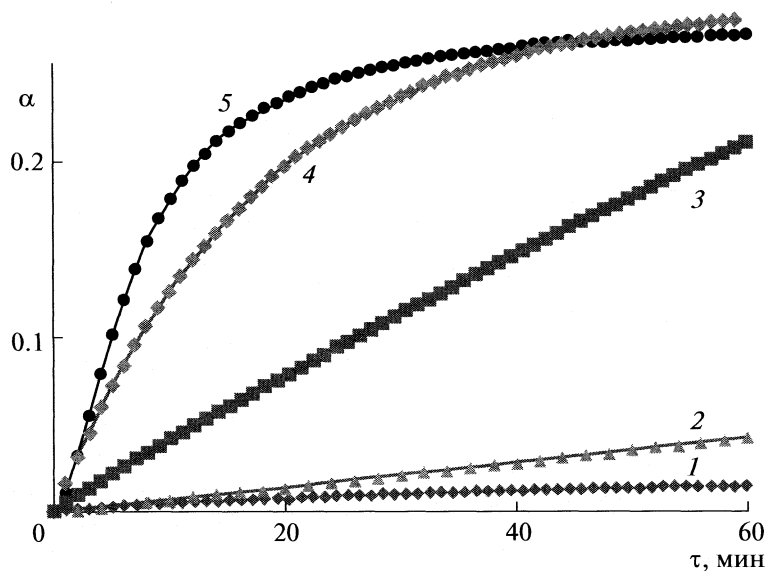


Рис. 5. Зависимости $\alpha = f(\tau)$ окисления НПА при различных температурах изотермической выдержки: 1 – 400, 2 – 460, 3 – 500, 4 – 540, 5 – 540 °C; $v_{\text{возд}} = 100$ (1–4) и 200 мл/мин (5).

приходится максимальные значения скорости реакции (и тепловыделения), низкие значения $v_{\text{возд}}$ как было показано выше для режима линейного нагрева НПА, приводят к разогреванию образца. Так, на рис. 6 изображены зависимости $v = f(\alpha)$ для 540 °C при различных $v_{\text{возд}}$. Видно, что уменьшение $v_{\text{возд}}$ приводит к появлению максимума, тогда как при больших значениях $v_{\text{возд}}$ зависимость практически линейна. С учетом этого для определения кинетических параметров реакции при $t > 500$ °C (табл. 4) использовали данные, полученные при $v_{\text{возд}} = 200$ мл/мин.

Кинетические кривые процесса окисления при $t > 500$ °C имеют вид сигмоиды (рис. 5). Анализ зависимости $\alpha = f(\tau)$ с использованием метода приведенного времени [23] показывает, что процесс окисления, соответствующий линейному участку кривых ($\alpha \leq 0.17$), описывается уравнением (1). В интервале $0.17 < \alpha < 0.22$ процесс подчиняется параболическому закону, при больших степенях превращения зависимость $\alpha = f(\tau)$ становится логарифмической.

Оценку возможного влияния особенностей структуры металлического ядра частиц НПА на процесс зародышеобразования в ходе окисления проводили путем обработки полученных данных с использованием уравнения Ерофеева–Аврами [22]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_{\text{обр}} \tau^n), \quad (2)$$

где $k_{\text{обр}}$ – константа, имеющая смысл скорости образования и роста зародышей фазы оксида, мин^{-1} ; n – параметр размерности реакционного пространства. Эффективную константу скорости зародышеобразования $k_{\text{зар}}$ вычисляли по уравне-

нию $k_{\text{зар}} = nk_{\text{обр}}^{1/n}$ [22]. Параметры процесса зародышеобразования приведены в табл. 5. Постоянство значений $k_{\text{обр}}$ и n для кинетической области ($\alpha \leq 0.17$) показывает, что процесс образования зародышей оксида не отклоняется от экспоненциального закона и удовлетворительно описывается в рамках приближения о постоянстве скорости воспроизводства потенциальных центров зародышеобразования и независимом росте зародышей [22]. Поскольку $n \rightarrow 1$ (табл. 5), образование зародышей локализовано преимущественно в интергранулярных областях металлического ядра частиц НПА; в процессе роста зародыши не перекрываются с формированием сплошного слоя продукта, а образуют кристаллиты конечных размеров [24]. Очевидно, что диффузионное сопротивление такого слоя мало, и он не оказывает существенного влияния (до определенных значений α) на ход процесса в целом.

Таблица 4. Кинетические параметры процесса окисления НПА

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	α	$k \times 10^3, \text{ мин}^{-1}$
460	0–0.04	0.7
480	0–0.12	1.5
500	0–0.21	4.0
520	0–0.17	8.0
540	0–0.14	13.0

Примечание. Значение $E_a = 182 \pm 5$ кДж/моль.

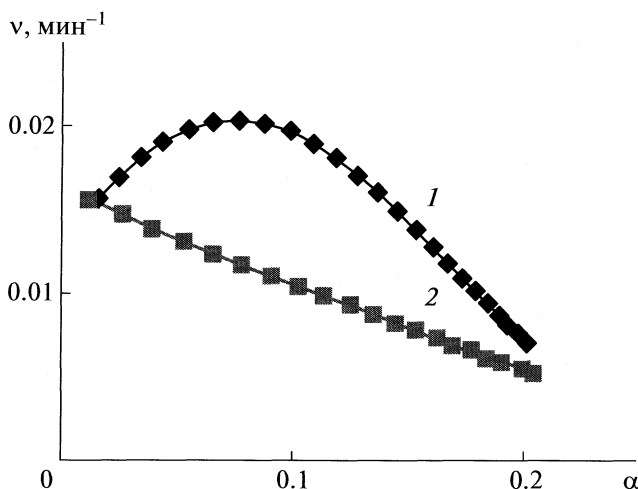


Рис. 6. Зависимости скорости окисления НПА при 540°C от степени превращения ($m_0 = 10$ мг) при различных скоростях потока воздуха: 1 – 100, 2 – 200 мл/мин.

При $n = 1$ уравнение (2) преобразуется в уравнение [22]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_1\tau), \quad (3)$$

где k_1 – эффективная константа скорости реакции первого порядка, мин^{-1} . Аппроксимация экспериментальных данных с использованием уравнений (1) и (3) дает эквивалентный результат, значения констант k и k_1 близки. Таким образом, в изученном температурном интервале процесс окисления НПА не лимитируется зародышеобразованием и может рассматриваться как реакция первого порядка, протекающая с образованием на поверхности частиц Al рыхлого слоя продукта, не обладающего значительным диффузионным сопротивлением.

Эффективную энергию активации E_a процесса окисления определяли по зависимости $\ln k - 1/T$. Величина E_a , найденная для изотермических условий (табл. 4), несколько меньше полученной по методу Ньюкирка [25] с использованием неизотермических данных ($E_a' \approx 200$ кДж/моль) при одинаковых значениях $v_{\text{возд}}$. Из этого следует, что в режиме линейного нагрева и при низких величинах v , все же не удается избежать некоторого перегрева образца НПА. Значение $E_a' =$

Таблица 5. Параметры процесса зародышеобразования при окислении НПА

$t, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{обр}}, \text{мин}^{-1}$	n	$k_{\text{зар}}, \text{мин}^{-1}$
460	0.0005	1.10	0.001
500	0.0048	0.96	0.003
540	0.0130	0.99	0.014

$= 200$ кДж/моль использовали для численной оценки критерия воспламенения образца НПА по уравнению [20]:

$$\theta = (T_n - T_g) E_a' / RT_g^2, \quad (4)$$

где θ – безразмерный параметр разогрева поверхности образца; T_n и T_g – температуры соответственно поверхности и газа, К. С учетом фиксируемого в неизотермических условиях скачка температуры образца $\Delta T = (T_n - T_g) \approx 40$ К (рис. 4) при $T_g = 853$ К параметр θ составляет 1.3, тогда как критическим условием воспламенения для реакций первого порядка является $\theta > 4$ [20]. Из результатов расчета следует, что в условиях термогравиметрии переход процесса из кинетического режима во внешнедиффузионный не происходит (в отличие, например, от Mg [23, 26]), величина T_n за счет теплового эффекта окисления НПА не превышает критическую температуру воспламенения.

Значение α_{max} для НПА, не превышающее 35–38% при различных режимах нагрева (рис. 4, 5), свидетельствует, с одной стороны, об определенной доле частиц мелкой фракции в данном образце, с другой – о возможном различии структуры частиц мелкой и крупной фракций. Для определения влияния дисперсного состава НПА на величину α было проведено моделирование зависимости $\alpha = f(\tau)$ для различных температур изотермической выдержки на основе уравнения (1) с учетом логнормальной функции распределения частиц [23]:

$$f_g(r) = \frac{r^2}{2r_g^3} \exp\left(-\frac{r}{r_g}\right), \quad (5)$$

где $f_g(r)$ – функция (массовая) распределения частиц, мкм^{-1} ; r_g – радиус частиц, составляющих среднемассовый максимум, $r_g = 0.25$ мкм; r – радиус частиц, принимающий значения 0.04–0.80 мкм. Величина α (для сферических частиц) связана с функцией (5) посредством уравнения [23]:

$$\alpha = 1 - \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} f_g(r) \left(1 - \frac{(kr_g\tau)^3}{r^3} + \frac{3(kr_g\tau)^2}{r^2} - \frac{3kr_g\tau}{r}\right) dr, \quad (6)$$

где r_{min} и r_{max} – радиусы наиболее мелких и крупных частиц, мкм; k – эффективная константа скорости реакции, мин^{-1} . Интегрирование уравнения (6) позволяет рассчитать величину α для образца с заданной функцией распределения. Расчетные и экспериментальные зависимости α от приведенного времени τ_α для ряда температур показаны на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что для области температур $t < 500^\circ\text{C}$ эти зависимости практически совпадают, для $t = 540^\circ\text{C}$ – расходятся. Наблюдаемое расхождение расчетной и экспериментальной зависимостей подтверждает преимущественное окис-

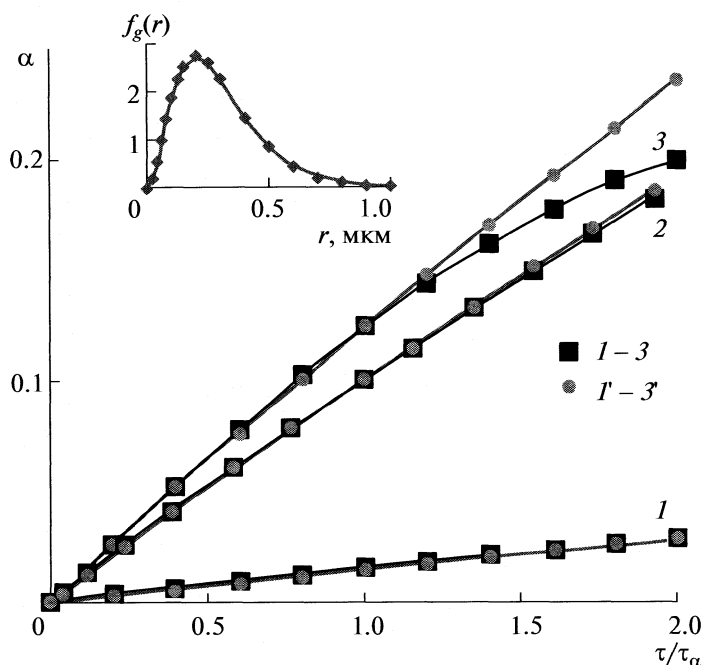


Рис. 7. Экспериментальные ($I-3$) и расчетные ($I'-3'$) зависимости степени превращения НПА от приведенного времени при различных температурах: $1 - 460$, $2 - 500$, $3 - 540^\circ\text{C}$ (на врезке – график функции распределения частиц НПА).

ление частиц наноразмерной фракции за счет более быстрого продвижения реакционного фронта [23]. Это различие, в свою очередь, связано с неоднотипностью структуры наиболее мелких и наиболее крупных частиц образца. Поскольку РФА позволяет определить только усредненные характеристики структуры частиц (табл. 2), очевидно, что частицы НПА диаметром ~ 100 нм имеют намного более дефектную структуру в отличие частиц диаметром порядка 1.5 мкм, структура которых, как это косвенно следует из формально-кинетических данных, приближается к таковой для грубодисперсных образцов.

Сопоставление ТГ-кривых (рис. 4, 5) позволяет выявить на них участки со значениями α от 0 до 0.1 (окисление частиц мелкой фракции с наибольшей кривизной поверхности) и от 0.1 до ~ 0.35 (интенсивное окисление частиц с размерами в окрестности среднемассового максимума). Определение верхнего предела интеграла в уравнении (6) позволяет оценить размеры частиц, преимущественно окисляющихся при заданных значениях α : первому интервалу соответствует фракция с $d = 80-300$ нм, второму – фракция с $d = 300-900$ нм. По-видимому, найденное значение $d = 900$ нм соответствует верхнему пределу диаметра частиц НПА, которые еще обладают метастабильной наноструктурой и подвергаются окислению в интервале температур $450-600^\circ\text{C}$. Результаты расчета размеров частиц хорошо согласуются с данными РЭМ (рис. 8): на микрофо-

тографии видны частицы Al крупной фракции, не подвергшиеся полному окислению при прокаливании образца НПА при 500°C в течение 1 ч. Продукт окисления – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – образуется в виде пластинчатых (игольчатых) кристаллитов, что объясняет высокие значения $s_{\text{уд}}$ продуктов прокалывания НПА, а также согласуется с полученными кинетическими данными.

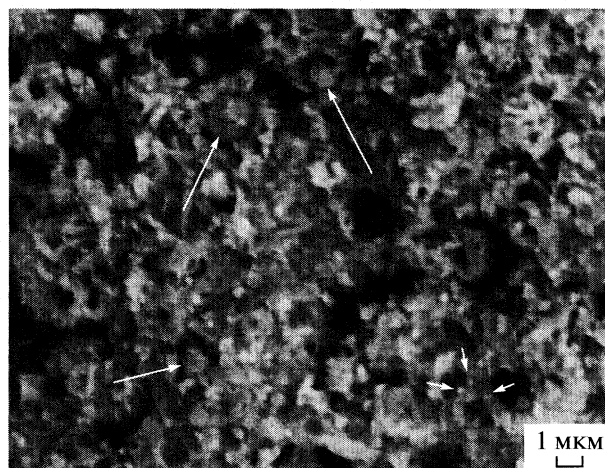


Рис. 8. Микрофотография продукта прокалывания НПА в воздухе при 500°C (1 ч); стрелками показаны полностью окислившиеся частицы крупной фракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что окисление электровзрывных нанопорошков алюминия, в отличие от грубодисперсных микронных порошков, при нагревании в воздухе в интервале 450–600°C протекает в кинетическом режиме. Скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка, эффективная энергия активации процесса составляет 182 ± 5 кДж/моль. Повышение реакционной способности нанопорошков алюминия, помимо размерного фактора, обусловлено увеличением содержания гидроксидов в составе оксидной оболочки и повышением степени дефектности структуры металлического ядра частиц.

Показано, что морфология продукта окисления нанопорошков алюминия (γ -Al₂O₃), который образуется в виде рыхлого слоя на поверхности частиц алюминия и состоит из пластинчатых (игольчатых) кристаллитов, способствует протеканию процесса окисления при минимальном диффузионном сопротивлении. Данные электронно-микроскопического изучения продуктов окисления нанопорошков согласуются с результатами расчета параметров процесса зародышеобразования, из которых следует, что в ходе роста зародыши фазы γ -Al₂O₃ не перекрываются и не образуют сплошной слой, а формируются в виде кристаллитов конечных размеров.

Экспериментально изучен эффект перехода процесса окисления нанопорошков алюминия из квазиизотермического режима в неизотермический при определенных параметрах термогравиметрии (скорость изменения температуры печи термоанализатора, скорость потока воздуха). На основе численной оценки критерия воспламенения и результатов моделирования кинетики реакции с учетом функции распределения частиц по размерам сделан вывод, что наблюдаемый эффект обусловлен быстрым окислением частиц нанодисперсной фракции, протекающим в отсутствие диффузионного торможения. Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию при создании системы аттестации нанопорошков металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-08-12077-офи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications / Ed. by O.D. Neikov, S.S. Nabouchenko, and G. Dowson. N. Y. etc.: Elsevier, 2009. 621 p.
- Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 154 с.
- Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Латош И.Н. и др. // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 5. С. 68.
- Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. ... канд. хим. наук. / Томск: Томский политехн. ин-т, 1988. 155 с.
- Eisenreich N., Fietzek H., del Mar Juez-Lorenzo M. et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 3. P. 137.
- Pivkina A., Streletskii A., Kolbanev I. et al. // J. Mat. Sci. 2004. V. 39. P. 5451.
- Kwon Y.-S., Gromov A.A., Strokova J.I. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 5558.
- Trunov M.A., Umbrajkar S.M., Schoenitz M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 26. P. 13094.
- Trunov M.A., Schoenitz M., Zhu X., Dreizin E.L. // Combustion and Flame. 2005. V. 140. P. 310.
- Mench M.M., Kuo K.K., Yen C.L., Lu Y.C. // Combust. Sci. and Tech. 1998. V. 135. P. 269.
- Morgan A.B., Wolf J.D., Gulians E.A. et al. // Thermochemical Acta. 2009. V. 488. № 1–2. P. 1.
- Eisenreich N., Fietzek H., del Mar Juez-Lorenzo M. et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 3. P. 137.
- Rai A., Lee D., Park K., Zachariah M. // J. Phys. Chem. B. V. 108. № 39. P. 14793.
- Шевченко В.Г., Булатов М.А., Кононенко В.И. и др. // Порошковая металлургия. 1988. № 2. С. 1.
- PDF 2 Database, 1996. International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, Pennsylvania, USA.
- Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
- Современные физические методы в геохимии / Под ред. В.Ф. Барабанова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 391 с.
- Волкова Г.И., Иванов В.Г., Кухаренко О.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 427.
- Wolf D. Grain Boundaries in Nanocrystalline Materials / Handbook of Materials Modeling. N. Y. etc.: Springer, 2005. P. 2055.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
- Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 428 с.
- Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
- Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
- Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: Изд-во МГУ, 1986. 263 с.
- Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
- Гольдшлегер У.И., Амосов С.Д. // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 3. С. 28.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 53.091:549.6

МЕХАНОСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА МЕТАСИЛИКАТАМИ
МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

© 2010 г. А. М. Калинин, Е. В. Калининна

Российская академия наук, Кольский научный центр, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты
E-mail: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 15.04.2009 г.

Проведено сравнительное изучение процессов, протекающих при механической активации силикатов $M\text{SiO}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) в центробежно-планетарной мельнице в атмосфере углекислого газа ($p(\text{CO}_2) = 10^5$ Па). Установлено, что взаимодействие диоксида углерода с силикатами имеет характер глубокой механосорбции, при которой происходит массивное проникновение молекул газа в объем частиц и их “растворение” в структурно разупорядоченной силикатной матрице в виде искаженных CO_3^{2-} -ионов, индивидуальные карбонатные фазы при этом не образуются. Показано, что поглощающая способность силикатов в отношении диоксида углерода возрастает в ряду $\text{SrSiO}_3 > \text{CaSiO}_3 > \text{MgSiO}_3$. Вычислены коэффициенты механосорбции углекислого газа K_{MC} для силикатов Mg, Ca и Sr согласно предложенной ранее кинетической модели. Обнаружена линейная зависимость $\lg K_{MC}$ от значений $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакций трансформации силикатов в соответствующие карбонаты.

Ранее обнаружено, что механическая активация (МА) ряда силикатов и сложных оксидов в присутствии углекислого газа сопровождается процессом массивного проникновения диоксида углерода в структурно нарушенную силикатную (оксидную) матрицу в виде искаженных карбонатных групп [1–3]. Данный эффект получил название эффекта глубокой механосорбции углекислого газа. Показано, что при этом образуется аморфное вещество, подобное измельченным карбонатсодержащим силикатным стеклам, получаемым закалкой силикатных расплавов, в которых был растворен диоксид углерода при высоких температурах ($\sim 1500^\circ\text{C}$) и давлениях (~ 1 ГПа). Сформулированы условия проявления эффекта глубокой механосорбции CO_2 , исходя из термодинамических характеристик взаимодействия соединений с углекислым газом и их физико-химических свойств [4]. Механизм образования карбонатсодержащей стеклоподобной фазы, вероятно, тесно связан с процессами возникновения дефектов структуры и пластического течения [5–9]. Ускоренному транспорту диоксида углерода в объем частиц, по-видимому, способствуют деформационное перемешивание компонентов системы на молекулярном уровне, а также диффузия по межкристаллитным границам, плотность сети которых растет с увеличением продолжительности МА [7].

В [10] исследовано механически индуцированное взаимодействие углекислого газа с волластонитом $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (псевдоволластонитом), для ко-

торого вычислены кинетические параметры механосорбции CO_2 согласно предложенной модели [11]. В развитие проводимых исследований в данной работе изучена механосорбция диоксида углерода синтетическими энстатитом MgSiO_3 (в форме протоэнстатита) и силикатом стронция SrSiO_3 . Указанные силикаты образуют ряд, на котором можно проследить влияние природы катиона двухвалентного металла на исследуемый процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MgSiO_3 и SrSiO_3 синтезировали с использованием механохимического метода [12]. В качестве исходных веществ брали MgO , SrCO_3 и аморфный SiO_2 (все реактивы квалификации “х.ч.”). Перед проведением синтеза карбонат стронция высушивали при 200°C в течение 24 ч, оксид магния и кремнезем прокаливали 12 ч при 1000°C . Стехиометрические смеси компонентов для каждого соединения обрабатывали в планетарной мельнице АГО-2 [8] при центробежном факторе 40 g в течение 5 мин. Отношение массы стальных шаров диаметром 5 мм к массе смеси составляло 20. Механически обработанные смеси прокаливали сначала 8 ч при 900°C , затем 12 час при 1300°C . Полученный спек растирали в механической ступке Fritsch Pulverisette 2 в течение 10 ч и прокаливали при 1300°C . Для обеспечения полноты протекания синтеза растирание в механической ступке и прокаливание спеков при 1300°C повторяли 8 раз. Согласно данным рентгенофазового анали-

Таблица 1. Степени карбонизации C (мас. % CO_2) и удельные поверхности ($s_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) образцов MSiO_3 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) в зависимости от продолжительности механоактивации ($\tau_{\text{МА}}$) и дозы подведенной энергии (D)

$\tau_{\text{МА}}$, мин	D , кДж/г	MgSiO_3		CaSiO_3		SrSiO_3	
		C	$s_{\text{уд}}$	C	$s_{\text{уд}}$	C	$s_{\text{уд}}$
1	1.80	0.63	5.5	0.88	4.0	1.11	4.2
2	3.80	1.02	6.1	1.80	4.8	2.04	3.1
6	12.8	2.26	6.8	4.04	4.2	4.72	1.7
10	23.1	3.08	5.7	5.73	2.6	6.82	1.6
20	53.1	5.06	4.6	9.44	2.0	10.8	1.4
30	89.1	6.19	4.1	12.3	2.4	13.6	1.3

за (РФА) и кристаллооптического анализа, полученные вещества однофазны и представляют собой MgSiO_3 в форме протоэнстатита [13] и метасиликат стронция в форме $\alpha\text{-SrSiO}_3$ [14].

МА силикатов проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при $p(\text{CO}_2) \approx 10^5$ Па и центробежном факторе 40 g по методике, изложенной в [10]. ИК-спектры снимали в таблетках бромид калия на спектрометре UR-20, РФА проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение) при скорости съемки 2 град/мин. Содержание CO_2 в образцах определяли объемным методом [15] с помощью анализатора АН-7529 по следующей методике. Навеску образца прокачивали в печи при 1200°C . Выделившийся углекислый газ поглощался в электрохимической ячейке раствором хлорида стронция, вызывая его подкисление. Полученный раствор нейтрализовался при протекании тока через ячейку в результате восстановления ионов водорода. Содержание CO_2

определяли по количеству электричества, затраченного для нейтрализации. Погрешность определения CO_2 не превышала 2–3 отн. %. Удельную поверхность измеряли по низкотемпературной сорбции и последующей тепловой десорбции азота (одноточечный метод) на установке FlowSorb II 2300 (Micromeritics).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены экспериментальные значения степени карбонизации метасиликатов магния и стронция (C , мас. % CO_2 в образце) вместе с полученными ранее данными для волластонита в ходе механической обработки в мельнице в идентичных условиях [10]. Значения C определяли по результатам анализа на диоксид углерода в МА-образцах за вычетом небольших количеств CO_2 (<0.05 мас. %), присутствовавших в исходных силикатах за счет поверхностной сорбции.

Мольные отношения $\text{CO}_2/\text{MSiO}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) представлены на рис. 1 как функции продолжительности МА и дозы подведенной механической энергии (количества энергии, приходящегося на единицу массы обрабатываемого силиката). Доза энергии не прямопропорциональна продолжительности МА, поскольку в ходе эксперимента проводили отбор проб для анализа, т.е. количество силиката в мельнице уменьшалось [10, 11]. Результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют о закономерном возрастании поглощающей способности силикатов в отношении диоксида углерода в ряду $\text{SrSiO}_3 > \text{CaSiO}_3 > \text{MgSiO}_3$ в соответствии с основностью металлов, определяемой положением в периодической системе. Из данных рис. 1 данных следует, что для изученных соединений кинетические кривые имеют подобный вид, причем мольные отношения $\text{CO}_2/\text{MSiO}_3$ в ряду $\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Sr}$ приблизительно соответствуют пропорции 1 : 2 : 3. Другими словами, после деления отношений $\text{CO}_2/\text{MSiO}_3$ для магния, кальция и стронция на 1, 2 и 3 соответственно все три нормированные таким образом кривые поглощения

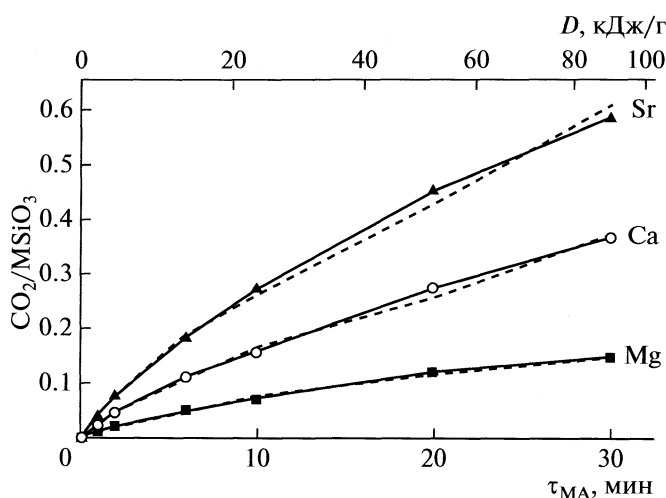


Рис. 1. Мольное отношение $\text{CO}_2/\text{MSiO}_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) в зависимости от продолжительности МА в атмосфере CO_2 и дозы подведенной энергии. Пунктирная линия соответствует расчетным данным.

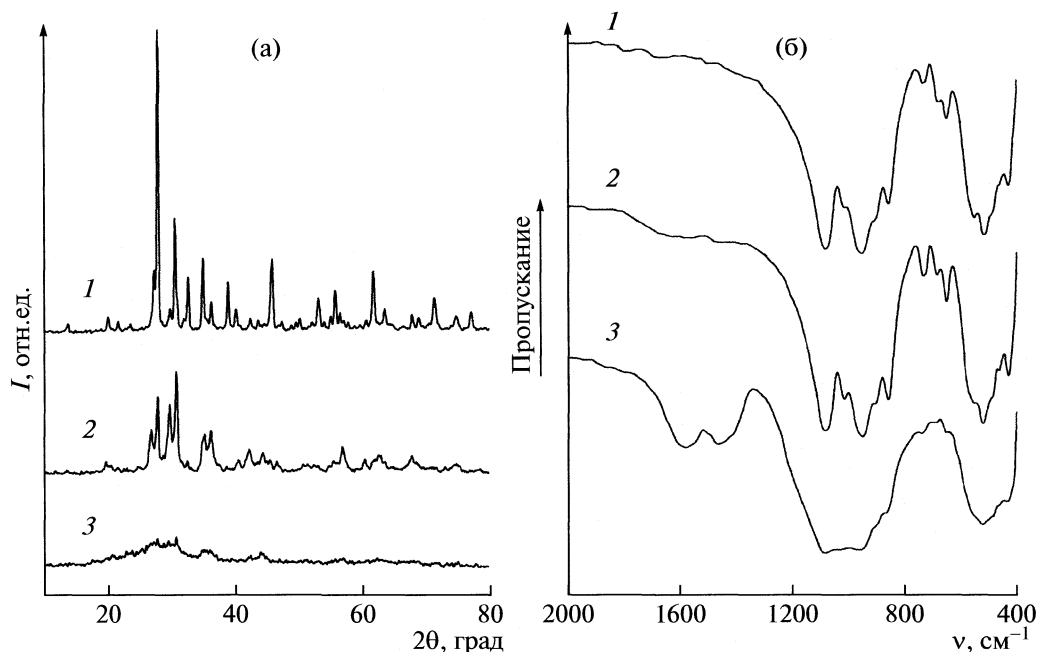


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов MgSiO_3 : 1 – исходный, 2 и 3 – после 2 и 30 мин МА в CO_2 соответственно.

CO_2 почти совпадают. Косвенно это указывает на сходность механизма поглощения углекислого газа силикатами. Для более строгого рассмотрения необходимо также учитывать изменение удельной поверхности порошков силикатов в ходе МА (см. ниже).

Структурно-химические изменения силикатов при МА по данным РФА и ИК-спектроскопии рассмотрим на примере энстатита (рис. 2). Механическая обработка энстатита в CO_2 в течение 30 мин приводит к его практически полной аморфизации (рис. 2а, кривая 3). Изменения в дифрактограммах волластонита [10] и силиката стронция (не приведена) в ходе МА имеют аналогичный характер. Сглаживание полос в ИК-спектре (рис. 2б, кривая 3) в области $1200\text{--}700\text{ см}^{-1}$, отвечающих колебаниям кремнекислородных тетраэдров в решетке минерала [16], свидетельствует о существенных структурных нарушениях в МА-образце, что согласуется с данными рентгеновской дифракции (рис. 2а). МА энстатита в атмосфере углекислого газа в согласии с ранее полученными результатами [1, 2, 10] приводит к появлению в ИК-спектре дублета в области 1500 см^{-1} , соответствующего ν_3 антисимметричным валентным колебаниям CO_3^{2-} -иона. Интенсивность карбонатного дублета закономерно возрастает с увеличением продолжительности МА по мере накопления в образце силиката поглощенного CO_2 (рис. 1). Форма и причины расщепления этой карбонатной полосы обсуждены в [1–3, 10].

Степень карбонизации МА-энстатита после 30 мин активации в углекислом газе равна 6.19 мас. % CO_2 (табл. 1), что соответствует ~ 12 мас. % MgCO_3 . Аналогичные значения для волластонита составляют 12.3 мас. % CO_2 (28 мас. % CaCO_3), для силиката стронция – 13.6 мас. % CO_2 (46 мас. % SrCO_3). Как и в случае волластонита и других Ca, Mg-содержащих силикатов [1, 2, 10], существенная карбонизация MgSiO_3 и SrSiO_3 протекает на фоне общей аморфизации минералов и не сопровождается появлением в дифрактограммах рефлексов карбонатов, т.е. протекает по типу глубокой механосорбции. Ранее на примере Ca-содержащих силикатов показано, что большие количества углекислого газа, поглощенного силикатами при МА, не приводят к образованию аморфного карбоната кальция и не могут быть объяснены поверхностной хемосорбцией CO_2 [17–19]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что поглощение диоксида углерода силикатами при МА сопровождается массивованным внедрением молекул углекислого газа в объем структурно разупорядоченных частиц с образованием искаженных карбонатных групп. Индивидуальные карбонатные фазы при этом не образуются.

На рис. 3 и в табл. 1 приведены удельные поверхности $s_{\text{уд}}$ образцов МА-силикатов в зависимости от продолжительности механической обработки в углекислом газе и дозы подведенной энергии. Следует отметить, что для исследованных силикатов кривые $s_{\text{уд}}$, как и зависимости

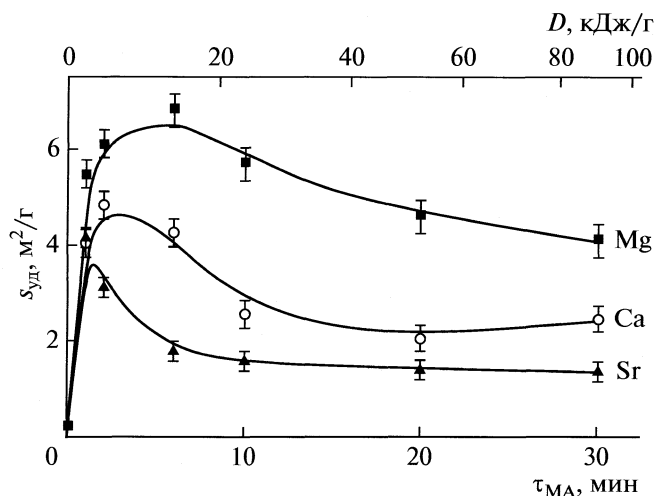


Рис. 3. Удельная поверхность образцов MSiO_3 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) в зависимости от продолжительности МА в атмосфере CO_2 и дозы подведенной энергии.

$\text{CO}_2/\text{MSiO}_3$ (рис. 1), имеют сходный вид. При этом по степени диспергирования по сравнению с поглощающей способностью в отношении CO_2 исследуемые минералы образуют обратный ряд: наибольшая удельная поверхность соответствует энстатиту, наименьшая — силикату Sr. По-видимому, это связано с различной пластичностью частиц силикатов, что подтверждается данными по твердости минералов. Согласно [20], твердость MgSiO_3 , CaSiO_3 и SrSiO_3 по шкале Мооса составляет 5.5–6.0, 4.5–5.0 и 3.5 соответственно. Для силикатов магния и кальция приведены экспериментальные данные, для силиката стронция — значение, вычисленное по кристаллохимическим характеристикам соединения [20]. Не исключено также, что наблюдаемые отличия в $s_{\text{уд}}$ могут быть связаны с различной степенью молекулярно плотной агрегации частиц, которая обычно усиливается с увеличением продолжительности МА [5, 6].

С использованием полученных данных по степени механически индуцированного поглощения углекислого газа метасиликатами магния, кальция и стронция, а также изменения удельной поверхности образцов в ходе МА (табл. 1), в рамках полуэмпирической кинетической модели [11] можно рассчитать коэффициенты механосорбции, которые характеризуют способность минерала (сорбента) объемно поглощать CO_2 в ходе МА. Кинетическая модель [11] предложена на основе использования двух систем координат, которые отвечают двум главным типам процессов, сопровождающих механохимическую реакцию — тепловым и нетепловым. Термически активируемые химические реакции и диффузия относятся к тепловым процессам. Диспергирование твердого тела с образованием свежей поверхности, возникнове-

ние и миграция структурных дефектов, пластическая деформация и деформационное перемешивание компонентов системы являются нетепловыми процессами, поскольку протекают в результате затраты механической энергии [7, 21].

Соотношение вкладов этих двух типов процессов может меняться в зависимости от природы реагентов, вида и энергонапряженности механической обработки, а также других факторов. Для тепловых процессов координатами реакции являются время и скорость, для нетепловых — доза затраченной энергии D и энергетический выход G , равный отношению количества прореагировавшего вещества к дозе энергии. Оценить, какой из двух указанных типов процессов вносит преимущественный вклад, можно на основе экспериментальных данных по затратам энергии, площади поверхности контакта реагентов и степени протекания реакции. Для системы твердое тело — газ с использованием этих величин вычисляют среднее число монослоев молекул газа n_m , прошедших через единицу площади поверхности сорбента за счет поглощения дозы D (кДж/г твердого вещества) [21]:

$$n_m = G_0 D / N_s,$$

где G_0 — число молей газа, прошедших в объем твердой фазы через единицу площади при подводе единицы дозы механической энергии (моль г/(кДж м²)); N_s — поверхностная концентрация адсорбированных молекул газа (моль/м²).

По данным табл. 1, а также площади, приходящейся на одну адсорбированную молекулу CO_2 (21.6×10^{-20} м² [22]), легко оценить, что при продолжительности МА 20 мин ($D = 53.1$ кДж/г) число монослоев CO_2 , поглощенных порошками силикатов магния, кальция и стронция, приблизительно составляет 30, 90 и 145 соответственно. Эти величины в сравнении с аналогичными данными, например, для механохимического взаимодействия металлического циркония с CO [21, 23], свидетельствуют о существенном вкладе диффузионных процессов в механосорбцию углекислого газа силикатами. Ниже приведены рассчитанные параметры механосорбции углекислого газа на основе как традиционного, так и энергетического подхода.

Из представленных на рис. 3 данных отчетливо видно, что для всех изученных силикатов после 2 мин обработки в мельнице начальный рост удельной поверхности вследствие усиления процессов агрегации, действия других факторов резко замедляется. Затем, пройдя через максимум, величина $s_{\text{уд}}$ плавно снижается. При этом существенных изменений в зависимости степени карбонизации не наблюдается (рис. 1), что указывает на смену характера взаимодействия силиката с CO_2 после 2 мин МА.

Кинетические уравнения [11] выведены с учетом выделения двух режимов механически индуцированного взаимодействия твердого тела с газом – раскалывания и трения [24]. На начальном этапе МА механическая энергия преимущественно расходуется на диспергирование с образованием свежей поверхности, на активных центрах которой хемосорбируются молекулы газа (режим раскалывания). Скорость поглощения газа в режиме раскалывания прямопропорциональна скорости образования активных центров и, следовательно, скорости роста поверхности. По мере увеличения общей поверхности частиц s возрастает доля активных центров, возникающих за счет трения поверхности частиц (режим трения). В режиме трения скорость поглощения зависит от величины s , а не от ее производной по времени, как в режиме раскалывания [24].

В наших экспериментах первоначально при продолжительности МА менее 2 мин в условиях быстрого роста $s_{уд}$ (рис. 3) поглощение CO_2 происходит в режиме раскалывания и частично трения. Затем в условиях высокой энергонапряженности механических воздействий в планетарной мельнице, как отмечено выше, существенно усиливается агрегация частиц. Агрегация тесно связана с процессом пластического течения, в ходе которого интенсивно образуются и мигрируют структурные дефекты, при этом заметно возрастает реакционная способность твердого тела [8, с. 35]. Появление и перемещение структурных дефектов, с одной стороны, приводят к увеличению концентрации активных поверхностных центров, а с другой – ускоряет проникновение адсорбированных молекул диоксида углерода в объем частиц.

Таким образом, при продолжительности МА более 2 мин поглощение CO_2 силикатом и сложным оксидом определяется трением и пластическим течением, а также, в согласии с приведенными выше количественными оценками, диффузионными процессами. Скорость поглощения CO_2 зависит в этом случае от площади поверхности контакта твердого тела и газа s . Исходные уравнения для расчета коэффициентов механосорбции, полученные на основе диффузионных законов Фика в приближении полуограниченного твердого тела, представляются в виде [11]:

$$dM/d\tau = K_{MC}(s^2/M), \quad (1)$$

$$dN/dD = K_{MC}^{эн} s^2/qN. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) K_{MC} – коэффициент механосорбции, $г^2 м^{-4} мин^{-1}$; $K_{MC}^{эн}$ – коэффициент механосорбции в энергетическом выражении, $моль^2 м^{-4} кДж^{-1}$; M – масса углекислого газа ($г$), поглощенного силикатом за время τ (мин); s – общая поверхность порошка сорбента, $м^2$; N – количество моль поглощенного CO_2 на 1 $г$ силиката;

q – масса силиката, $г$; D – доза энергии $кДж/г$. Следует отметить, что уравнения (1) и (2) справедливы для режима трения и пластического течения, т.е. при $\tau(МА) > 2$ мин.

Из уравнения (1) следует, что, если поверхность сорбента $s = const$, то

$$M/s \sim \tau^{1/2}.$$

В частности, такая зависимость была обнаружена при исследовании объемной механосорбции инертных газов никелем (трибодиффузии) [5, с. 287]. Коэффициент пропорциональности в этом случае должен быть связан с коэффициентом механически индуцированной диффузии или трибодиффузии [5]. При обсуждении возможности расчета коэффициентов трибодиффузии по уравнению, аналогичному уравнению (1), в [5, с. 287] отмечается, что время τ можно рассматривать, с одной стороны, как общую продолжительность МА, а с другой – только как суммарное время ударов шаров в мельнице о поверхность обрабатываемого вещества. Вопрос о том, учитывать или не учитывать периоды “отдыха” между механическими воздействиями при анализе вклада диффузии в процессы, происходящие при МА смесей на основе металлических порошков, обсуждается также в дискуссионных статьях [25, 26]. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что, по-видимому, нельзя считать, что в стадии “отдыха” механохимические процессы заморожены [26].

В нашем случае коэффициенты механосорбции в уравнениях (1) и (2) являются некоторыми эффективными величинами, безусловно, связанными с коэффициентами диффузии. В [11] обнаружена корреляция между коэффициентами механосорбции углекислого газа силикатами и коэффициентами диффузии CO_2 в силикатных расплавах аналогичного состава при высоких температурах и давлениях. Расчет же коэффициентов диффузии в механохимических процессах – очень сложная задача. Он возможен, вероятно, на основе детального анализа динамики деформационно-структурных, транспортных и химических изменений в каждой конкретной системе и более тонкого разграничения соответствующих вкладов нетепловых и тепловых процессов.

В ходе интенсивной механической обработки в планетарной мельнице в атмосфере CO_2 деформатность структуры силикатов постоянно нарастает (рис. 2), что приводит к ускорению процесса проникновения углекислого газа в объем частиц и соответственно к росту коэффициентов механосорбции. В первом приближении принято, что K_{MC} и $K_{MC}^{эн}$ линейно зависят от продолжительности МА и дозы энергии соответственно:

$$K_{MC}(\tau) = k_0 + k\tau,$$

$$K_{MC}^{эн}(D) = k_0^{эн} + k^{эн}D,$$

Таблица 2. Значения коэффициентов b_i ($i = 0, 1, \dots, 4$) и параметров $k_0, k, k_0^{\text{ЭН}}, k^{\text{ЭН}}$ кинетической модели механосорбции CO_2 [11] метасиликатами магния, кальция и стронция

Коэффициент	MgSiO ₃	CaSiO ₃	SrSiO ₃
$b_0, \text{м}^4 \text{г}^{-2}$	-3.4227	3.3631	0.09001
$b_1, \text{м}^4 \text{г}^{-2}$	48.8002	23.2045	18.3056
$b_2, \text{мин}^{-1}$	0.16529	0.25916	0.74813
$b_3, \text{м}^4 \text{г}^{-2}$	5.19379	-4.32289	0.60193
$b_4 \times 10^2, \text{мин}^{-1}$	0.000006	1.46	9.2036
$k_0 \times 10^6, \text{г}^2 \text{м}^{-4} \text{мин}^{-1}$	0.42 ± 0.04	-9.1 ± 0.9	6.1 ± 0.6
$k \times 10^6, \text{г}^2 \text{м}^{-4} \text{мин}^{-2}$	0.18 ± 0.02	4.4 ± 0.4	11 ± 1
$k_0^{\text{ЭН}} \times 10^{11}, \text{моль}^2 \text{м}^{-4} \text{кДж}^{-1}$	2.0 ± 0.2	0.42 ± 0.4	73 ± 7
$k^{\text{ЭН}} \times 10^{11}, \text{моль}^2 \text{м}^{-4} \text{кДж}^{-2} \text{г}$	0.073 ± 0.007	2.3 ± 0.2	5.6 ± 0.6

Таблица 3. Значения коэффициентов механосорбции углекислого газа ($K_{\text{МС}}, \text{г}^2 \text{м}^{-4} \text{мин}^{-1}$) для MSiO_3 ($M = \text{Mg, Ca, Sr}$) при различной продолжительности механоактивации ($\tau_{\text{МА}}$)

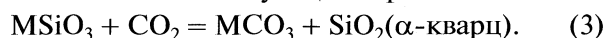
$\tau_{\text{МА}}, \text{мин}$	MgSiO ₃	CaSiO ₃	SrSiO ₃
6	1.47×10^{-6}	1.74×10^{-5}	0.719×10^{-4}
10	2.18×10^{-6}	3.51×10^{-5}	1.16×10^{-4}
20	3.94×10^{-6}	7.94×10^{-5}	2.25×10^{-4}
30	5.70×10^{-6}	12.4×10^{-5}	3.35×10^{-4}

где $k_0, k, k_0^{\text{ЭН}}$ и $k^{\text{ЭН}}$ – параметры, методика расчета которых с учетом изменения удельной поверхности силикатов и отбора проб в ходе эксперимента описана в [11]. В табл. 2 представлены значения параметров механосорбции $k_0, k, k_0^{\text{ЭН}}$ и $k^{\text{ЭН}}$ для силикатов магния, стронция, а также для волластонита по данным [11]. Кроме того, в табл. 2 приведены необходимые для вычисления параметров механосорбции промежуточные коэффициенты модели b_i ($i = 0, 1, \dots, 4$), рассчитываемые по экспериментальным зависимостям величины $s_{\text{уд}}^2/C$ от продолжительности МА и дозы энергии [11].

Расчет степени карбонизации C для изученных силикатов в точках отбора проб (6, 10, 20 и 30 мин МА) с использованием вычисленных параметров (табл. 2) показал, что среднеквадратическое отклонение вычисленных значений от экспериментальных составило 0.05, 0.24 и 0.20 мас. % CO_2 для $\text{MgSiO}_3, \text{CaSiO}_3$ и SrSiO_3 соответственно. Это свидетельствует о достаточной точности описания кинетики механосорбции углекислого газа. Согласование эксперимента и расчета в области режима трения и пластического течения (2–30 мин

МА) иллюстрирует также рис. 1. Из данных табл. 1 можно рассчитать, что средний энергетический выход механосорбции углекислого газа возрастает от силиката магния к силикату стронция и лежит в интервале 0.02–0.06 моль(CO_2)/МДж.

В табл. 3 приведены вычисленные по данным табл. 2 значения коэффициентов механосорбции CO_2 $K_{\text{МС}}$ при различной продолжительности механоактивации MSiO_3 ($M = \text{Mg, Ca, Sr}$) в атмосфере CO_2 . Из данных табл. 3 видно, что коэффициенты механосорбции углекислого газа, как и степени карбонизации (рис. 1), изменяются в последовательности $\text{SrSiO}_3 > \text{CaSiO}_3 > \text{MgSiO}_3$. Значения $K_{\text{МС}}$ для волластонита на порядок больше, чем для энстатита, коэффициенты механосорбции силиката стронция и волластонита различаются в меньшей степени. Представляет интерес сопоставить полученные результаты с термодинамическими характеристиками реакций трансформации силикатов в соответствующие карбонаты:



Вычисленные по данным [27] значения $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции (3) для силикатов магния, кальция и стронция составляют -12.3, -41.4 и -52.7 кДж/моль соответственно. На рис. 4 значения $\lg K_{\text{МС}}$ при различной продолжительности МА представлены в зависимости от $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции (3) для соответствующего силиката. Как следует из рис. 4, для исследованного ряда соединений величины $\lg K_{\text{МС}}$ с большой степенью точности линейно зависят от изменения энергии Гиббса реакции (3). Аналогичная зависимость наблюдается для $\lg K_{\text{МС}}^{\text{ЭН}}$ (не приведена).

Этот результат в известной степени неожидан. Во-первых, реакции (3) можно рассматривать как достаточно грубое приближение исследуемого процесса глубокой механосорбции углекислого газа силикатами. Как отмечено выше, продуктом механохимического взаимодействия MSiO_3 с CO_2 является стеклоподобная карбонатно-силикатная фаза. Индивидуальные карбонаты и кремнезем при этом не образуются. Кроме того, величины $\Delta_r G_{298}^\circ$ характеризуют энергетические изменения при протекании термически активируемых реакций (3), связаны с равновесным давлением CO_2 в системе при стандартной температуре согласно соотношению $\Delta_r G_{298}^\circ = R \times 298.15 \ln p(\text{CO}_2)$ и совсем не учитывают специфики механохимических реакций. Известно, например, что для карбонатов двухвалентных металлов ряды давлений CO_2 при термическом и трибохимическом равновесиях совершенно не согласуются [5, стр. 124]. Допуская возможность случайного характера весьма точных линейных зависимостей, пред-

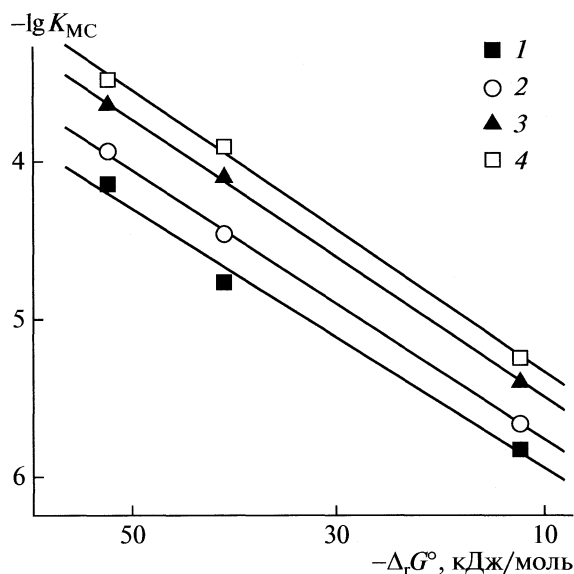


Рис. 4. Зависимости $\lg K_{MC}$ от величин $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакций трансформации силикатов Mg, Ca и Sr в соответствующие карбонаты. Значения $\lg K_{MC}$ соответствуют 6 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 мин МА в CO_2 (4).

ставленных на рис. 4, следует признать, что, возможно, они все же отражают важную роль, которую играют тепловые процессы при механосорбции углекислого газа изученными силикатами.

Авторы благодарят рецензента за ценные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32198), гранта "Ведущие научные школы" №НШ-4383.2006.3 и регионального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Forsling W., Makarov V.N. // *Int. J. Miner. Process.* 2001. V. 61. № 4. P. 273.
2. Калинин А.М., Политов А.А., Болдырев В.В. и др. // *Докл. АН.* 2001. Т. 378. № 2. С. 233.
3. Калинин А.М. // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 2. С. 331.
4. Калинин А.М., Калинин Е.В., Залкинд О.А., Макарова Т.И. // *Коллоидн. журн.* 2008. Т. 70. № 1. С. 39.
5. Хайнике Г. *Трибохимия.* М.: Мир, 1987. 582 с.
6. Ходаков Г.С. // *Коллоидн. журн.* 1994. Т. 56. № 1. С. 113.
7. Бутягин П.Ю. // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
8. Аввакумов Е.Г. *Механические методы активации химических процессов.* Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
9. Болдырев В.В. // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 3. С. 203.
10. Калинин А.М., Калинин Е.В., Залкинд О.А. // *Коллоидн. журн.* 2009. Т. 71. № 2. С. 194.
11. Калинин А.М. // Там же. 2009. Т. 71. № 2. С. 202.
12. Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.А. // *Хим. технология.* 2002. № 5. С. 6.
13. Smith J.V. // *Acta Crystallogr.* 1959. V. 12. Part 7. P. 515.
14. Machida K., Adachi G., Shiohawa J. et al. // *Ibid.* 1982. V. 38B. № 2. P. 386.
15. Дымов А.М. *Технический анализ.* М.: Металлургия, 1964. 335 с.
16. Плюснина И.И. *Инфракрасные спектры минералов.* М.: Изд-во МГУ, 1977. 173 с.
17. Kalinkin A.M., Politov A.A., Boldyrev V.V. et al. // *J. Mater. Synt. Proc.* 2002. V. 10. № 1. P. 59.
18. Калинин А.М., Калинин Е.В., Васильева Т.Н. // *Коллоидн. журн.* 2004. Т. 66. № 2. С. 190.
19. Калинин А.М., Калинин Е.В., Залкинд О.А., Макарова Т.И. // *Неорган. материалы.* 2005. Т. 41. № 10. С. 1218.
20. Поваренных А.С. *Твердость минералов.* Киев: Изд-во АН УССР, 1963. 304 с.
21. Бутягин П.Ю. // *Коллоидн. журн.* 1997. Т. 59. № 4. С. 460.
22. McLellan A.L., Harnsberger H.F. // *J. Colloid. Interface Sci.* 1967. V. 23. P. 577.
23. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю., Леонов А.В. // *Коллоидн. журн.* 1996. Т. 58. № 2. С. 248.
24. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. // *Кинетика и катализ.* 1980. Т. 21. № 3. С. 770.
25. Васильев Л.С., Ломаева С.Ф. // *Коллоидн. журнал.* 2003. Т. 65. № 5. С. 697.
26. Бутягин П.Ю. // Там же. 2003. Т. 65. № 5. С. 706.
27. Yokogawa H. // *J. Nat. Chem. Lab. Ind.* 1988. V. 83. Spec. Issue. P. 27.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 543.544

**АДСОРБЦИЯ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА И 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА
НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ**

© 2010 г. В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев

Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева
E-mail: varf2@ssau.ru

Поступила в редакцию 28.08.2009 г.

Изучена адсорбция молекул бензилового спирта и 1-фенилэтанола на графитированной термической саже при 300 К. Молекулярно-статистическим методом определены термодинамические характеристики адсорбции стабильных в газовой фазе и в адсорбированном состоянии конформеров. Проведена оптимизация геометрии молекул методами MP2 и B3LYP с базисным набором 6-311++G(d,p). Установлены два типа взаимодействий $\text{CH}\cdots\text{O}$ и $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$ при адсорбции бензилового спирта методом PBE0/6-31G(d). В 1-фенилэтаноле внутримолекулярные взаимодействия сохраняются.

В продолжение исследований влияния внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) на адсорбцию ароматических спиртов [1] в настоящей работе рассмотрено влияние взаимодействий $\text{OH}\cdots\pi$ и $\text{CH}\cdots\text{O}$ на геометрическую структуру молекул бензилового спирта и 1-фенилэтанола в силовом поле графитированной термической сажи (ГТС).

Изучение адсорбционных свойств молекулы 1-фенилэтанола с двумя типами ВМВС представляет самостоятельный интерес, связанный с влиянием водородной связи на конформацию в адсорбированном состоянии. Из литературы [2, 3] известно, что в самой устойчивой конформации 1-фенилэтанола вычисленные разными методами торсионные углы $\tau(\text{C}_{\text{ortho}}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\alpha}-\text{O})$ и $\tau(\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\alpha}-\text{O}-\text{H})$ находятся в диапазонах 34–43 и 54–55 град соответственно. Аналогичные углы самой стабильной конформации бензилового спирта, где группа OH направлена к бензольному кольцу и образует с π -электронами ВМВС, принимают значения 22–57 и 54–59 град [4–8]. Широкий диапазон рассчитанных значений угла внутреннего вращения τ_1 связан с использованием различных базисных наборов при оптимизации *gauss*-конформации бензилового спирта. Не все из них корректно описывают влияние водородной связи на геометрию молекулы. От выбора исходной стабильной конформации зависят барьеры вращения (ΔE) и возможность их преодоления за счет теплоты (q), выделяемой при адсорбции. Это вносит определенный вклад в термодинамические характеристики адсорбции (ТХА).

Таким образом, многочисленные литературные экспериментальные и теоретические данные [4–15] показывают, что конформационное предпочтение и вращение “волчков” бензилового

спирта и его аналогов не были однозначно определены. В ряде работ [7, 8, 11, 14] отмечается, что бензиловый спирт очень гибкая молекула и целое конформационное пространство вокруг связей $\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\alpha}$ и $\text{C}_{\alpha}-\text{O}$ легко доступно. По нашему мнению, это позволяет предположить, что и в молекуле бензилового спирта возможно взаимодействие $\text{CH}\cdots\text{O}$, которому способствует поле ГТС. Объяснение такому внутримолекулярному эффекту следует искать в уникальности происхождения собственных конформационных переходов для каждого устойчивого конформера. Наиболее стабильные конформации молекулы бензилового спирта находятся в *gauss*- и *anti*-форме [1, 5].

Известно, что на поверхности ГТС адсорбционные процессы сопровождаются образованием и разрывом водородных связей. При адсорбционном равновесии может произойти усиление внутримолекулярного взаимодействия между $\text{C}_{\text{ortho}}-\text{H}$ и кислородом гидроксильной группы OH . Это возможно в том случае, когда молекула принимает конформацию, которая будет стабилизироваться за счет межмолекулярной водородной связи (ММВС) с π -электронами ГТС [1] или этому будет способствовать большая теплота адсорбции.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для расчета ТХА молекул бензилового спирта и 1-фенилэтанола использована автоматизированная система [16], в обновленной версии которой появилась возможность точно выбрать ракурс для наблюдения за расположением молекулы и отдельных ее фрагментов относительно поверхности сорбента (рис. 1). Это важно для установления факта межмолекулярного взаимодействия на основании не только рассчитанных расстояний $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$, но и учета направленности

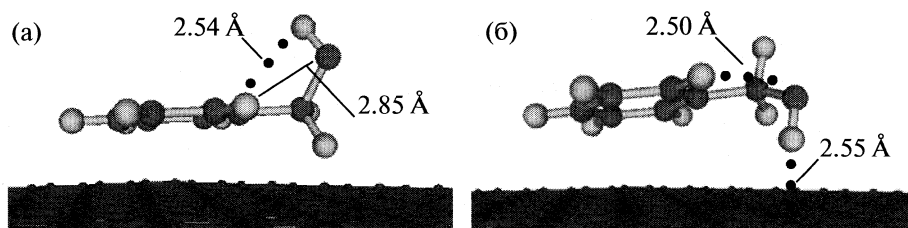


Рис. 1. Конформационные изомеры бензилового спирта: а – конформер I_{BC} с $VMBC\ OH \cdots \pi_{BK}$; б – конформер I'_{BC} с $VMBC\ CH \cdots O$ и $MMBC\ OH \cdots \pi_{TC}$.

группы OH (угол отклонения от прямой при формировании водородной связи [1]). В случае соблюдения критериев образования водородной связи по направленности, когда угол отклонения от прямой не более 90 град [17, 18], и расстоянию между донором электронов и водородом, которое должно быть меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, мы вводили поправки в ТХА, рассчитанные для конкретной конформации.

Расчет ТХА, основанный на молекулярно-статистической теории адсорбции, проведен для всех значений углов внутреннего вращения τ_1 , τ_2 как описано в работах [19, 20]. Значения параметров атом-атомных потенциалов атомов водорода, углерода и кислорода приведены в работе [1].

При анализе полученных данных выяснилось, что в узком диапазоне варьирования углов внутреннего вращения в области наиболее устойчивых конформаций, значения констант Генри и теплот адсорбции изменяются незначительно. Найденные литературные данные по торсионным углам стабильных конформеров также различаются на несколько градусов. Учитывая эти

два обстоятельства, для построения сравнительных схем, отражающих вероятные переходы из одного конформационного состояния в другое, мы осуществляли расчеты с шагом 10 град.

В настоящей работе для определения геометрических параметров стабильных конформеров бензилового спирта и 1-фенилэтанола (табл. 1) была проведена их оптимизация методами $MP2/6-311++G(d,p)$ и $V3LYP/6-311++G(d,p)$. В обсуждении результатов приводятся величины, рассчитанные методом $MP2$, в скобках указаны величины, рассчитанные методом $V3LYP$. Из-за большой разницы в оптимизированных геометриях бензилового спирта, термодимические расчеты проводили как методом $V3LYP/6-311++G(d,p)$, так и методом $MP2/6-311++G(d,p)$. Изменение энтальпии (ΔH) молекулы 1-фенилэтанола определили методом $V3LYP/6-311++G(d,p)$. Нахождение барьеров вращения и построение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли с использованием метода $V3LYP/6-311++G(d,p)$.

Для подтверждения геометрии молекулы бензилового спирта в адсорбированном состоянии, полученной путем сравнения разницы теплот ад-

Таблица 1. Геометрические параметры стабильных конформеров молекул бензилового спирта и 1-фенилэтанола, оптимизированные методами $MP2$, $V3LYP$, $PBE0$, и рассчитанные ТХА

Параметр	I_{BC}	II_{BC}	$I_{1-ФЭ}$	$II_{1-ФЭ}$	I_{BC}	II_{BC}	$I_{1-ФЭ}$	$II_{1-ФЭ}$	I'_{BC}
	MP2				V3LYP				PBE0
τ_1 , град	58.3	60.6	45.5	37.7	49.2	21.4	43.4	29.3	26.0
τ_2 , град	52.8	-173.3	53.1	-170.3	56.0	-169.4	55.0	-172.8	62.7
r_1 , Å	2.54	—	2.54	—	2.61	—	2.58	—	2.63
\angle_1 , град	107	—	107	—	109	—	109	—	111
r_2 , Å	2.85	2.81	2.67	2.49	2.76	2.41	2.67	2.43	2.50
\angle_2 , град	92	94	88	86	89	82	87	84	83
ΔE , кДж/моль	0	5.0	0	5.8	0	4.9	0	5.6	0.6
ΔH_{300K} , кДж/моль	0	2.9	—	—	0	4.2	0	5.0	—
q , кДж/моль	50.2	52.0	49.1	58.0	49.6	55.8	49.2	58.6	50.6
$\ln K_1$ [см ³ /м ²]	5.95	6.75	5.99	8.32	5.86	7.75	6.03	8.51	6.30

Обозначения: r_1 – расстояние от водорода гидроксильной группы до бензольного кольца; \angle_1 – угол отклонения связи $OH \cdots \pi_{BK}$ от прямой; r_2 – расстояние от $H(C_{ortho})$ до кислорода; \angle_2 – отклонение валентного угла $C_{ortho}H \cdots O$ от прямой.

сорбции с барьерами вращения во всем диапазоне возможных переходов, была проведена оптимизация конформера I_{BC} на фрагменте ГТС методом RVE0/6-31G(d). За фрагмент ГТС принималась структура из 19 гексагональных ароматических колец, состоящая из 54 атомов C_{sp^2} и 18 атомов Н. Функционал RVE0 является одним из наиболее качественных подходов, позволяющих рассчитывать структурные и энергетические свойства больших систем [21, 22].

Расчеты проводили с использованием программы для квантово-химических расчетов PC GAMESS [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время проявление внутримолекулярных эффектов при адсорбции на ГТС мало описано даже в теоретических исследованиях. Изучение влияния водородных связей при адсорбции ароматических спиртов важно для выяснения частных особенностей отдельного класса соединений, с одной стороны, а с другой — это важно для дальнейшего изучения свойств самой водородной связи.

Известно, что прочность водородной связи в соединениях одного класса зависит, в случае внутримолекулярной связи, от конфигурации замыкаемого ею цикла [1, 24]. Прочность водородной связи $OH \cdots \pi$ отражают значения сдвига частот колебаний $\Delta\nu = \nu_{CB} - \nu_H$. По литературным данным [2, 14, 25, 26] разность соответствующих частот составляет в 1-фенилэтаноле $\Delta\nu(OH) = 11 \text{ см}^{-1}$, в бензиловом спирте $\Delta\nu(OH) = 20 \text{ см}^{-1}$. Характер различий между образующимися пятичленными кольцами и вызывающие их причины следующие. В 1-фенилэтаноле и бензиловом спирте с ВМВС $OH \cdots \pi$ в одинаковом по величине цикле угол отклонения от прямой равен 107 (109) град, длина связи $OH \cdots \pi$ составила 2.54 (2.58) Å и 2.54 (2.61) Å соответственно (табл. 1). При этом различия в торсионных углах τ_1 существенны. Более сильное внутримолекулярное взаимодействие в бензиловом спирте определяется беспрепятственным выходом гидроксильной группы из плоскости бензольного кольца с торсионным углом $\tau_1 = 58.3$ (49.2) град. В молекуле 1-фенилэтанола группа CH_3 располагается перпендикулярно плоскости бензольного кольца и не позволяет гидроксильной группе занять наиболее выгодное положение. Значение угла τ_1 уменьшается до 45.5 (43.4) град. Такое понижение сказывается только на направленности OH -группы относительно π -электронов бензольного кольца.

По данным работы [2] в газовой фазе и разбавленном растворе CCl_4 1-фенилэтанол существует преимущественно как *gosh*-конформер ($I_{1-ФЭ}$), стабилизированный внутримолекулярными вза-

имодействиями $OH \cdots \pi$ и $CH \cdots O$, с малым количеством *анти*-конформера ($II_{1-ФЭ}$). *Анти*-конформация стабилизирована только связью $CH \cdots O$ и менее устойчива, чем *gosh*-форма. По нашим расчетам разница между $I_{1-ФЭ}$ и $II_{1-ФЭ}$ составила 5.0 кДж/моль (табл. 1).

Конформационные свойства бензинового спирта и возможности для внутримолекулярного образования водородной связи в этой молекуле были предметом отдельных спектроскопических исследований [14, 15, 26–30]. Молекулярная структура и конформация бензинового спирта были также изучены дифракцией электронов в газовой фазе [5]. В этих работах установлено преобладание *gosh*-конформации с ВМВС по сравнению со свободной молекулой. Интерпретация данных [27] для бензинового спирта показала наличие в смеси конформеров со свободной гидроксильной группой (35%) и с группой OH , связанной связью $OH \cdots \pi$ (65%). Энергия стабилизации из-за внутримолекулярного образования водородной связи составила 2.0 ± 0.8 кДж/моль [28]. В температурном диапазоне 293–301 К теплота образования такой связи в разбавленном растворе CCl_4 равна 2.71 кДж/моль [1]. Наши расчеты (табл. 1) показали, что для бензинового спирта геометрические параметры стабильных конформеров, рассчитанные методом MP2, хорошо согласуются с экспериментально полученными [5]. Нами найдено $\Delta H_{300 \text{ К}}$, которое подтверждает, что конформация молекулы с ВМВС I_{BC} на 2.9 кДж/моль энергетически выгоднее конформации II_{BC} ее не образующей.

Для ясности возможных конформационных переходов в силовом поле сорбента мы использовали контурные карты (рис. 2). На рис. 2 представлена ППЭ бензинового спирта и 1-фенилэтанола, как функция от двугранных углов τ_1 и τ_2 . В энергетических минимумах находятся стабильные конформеры I (I_{BC} , $I_{1-ФЭ}$) и II (II_{BC} , $II_{1-ФЭ}$). Из зависимости теплоты адсорбции от торсионных углов видно, что энергетически выгодные конформеры в газовой фазе, не оптимальны при адсорбции. В силовом поле ГТС они будут стремиться к увеличению энергии взаимодействия с поверхностью сорбента, претерпевая конформационные изменения.

Сравнивая двумерные контурные карты изменения теплоты адсорбции при варьировании углов с ППЭ можно рассмотреть все возможные конформационные переходы с учетом тепловых флуктуаций kT . При адсорбции молекулы 1-фенилэтанола конформеры I и II, реализуя переходы P и N, стремятся перейти в конформеры I' и II', соответственно. Конформер II' энергетически выгоднее конформера I'. За счет тепловых флуктуаций возможен переход O, но на соотношение

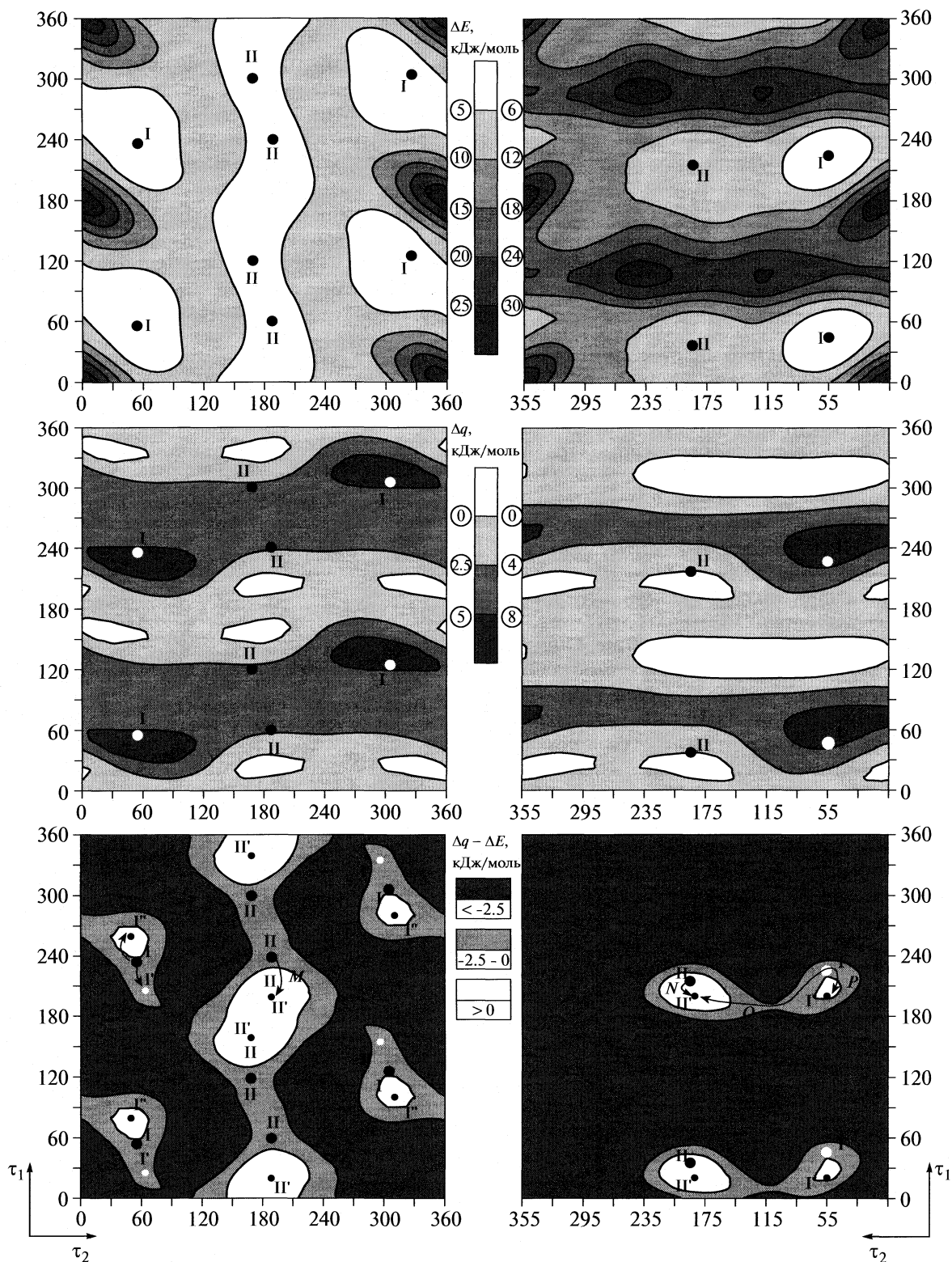


Рис. 2. Поверхность потенциальной энергии (ΔE), разница теплот адсорбции (Δq) и их сравнение с учетом kT ($\Delta q - \Delta E$) для молекул бензилового спирта (слева) и 1-фенилэтанола (справа).

конформеров I' и II' он сильно не повлияет, так как вероятность перехода не велика, а выигрыш в энергии не значителен.

Данные полученные для конформера II бензилового спирта четко показывают переход M. Конформер I стремится перейти в конформер I'. Пе-

Таблица 2. Рассчитанные значения относительной энергии, теплоты адсорбции и константы Генри для стабильных в силовом поле ГТС конформеров молекул бензилового спирта и 1-фенилэтанола

Конформация	ΔE	q	$\ln K_1$ [см ³ /м ²]
	кДж/моль		
II _{BC}	5.8	55.7	7.74
I _{1-ФЭ}	0.4	53.5	7.12
II _{1-ФЭ}	6.1	58.7	8.53

переход K характерен для высоких температур в отсутствие заметного влияния водородной связи на адсорбционные свойства молекул. Переход L обусловлен стабилизацией конформера I' ММВС. В работе [1] мы предположили, что при расстояниях меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов появится возможность образования ММВС с π -электронами ГТС. Однако при расчете теплоты адсорбции методом молекулярно-статистической теории [20] влияние этого факта не учитывается. Для определения возможности перехода L нами проведена оптимизация конформера I на фрагменте ГТС методом РВЕ0/6-31G(d) (табл. 1). Расчет подтвердил наше предположение. О наличии ММВС свидетельствует направленность ОН-группы к поверхности сорбента и благоприятное для образования связи ОН... π _{ГТС} расстояние Н...С_{ГТС}, равное 2.55 Å. Кроме того, в силовом поле сорбента энергетический вклад в стабилизацию конформера I' вносит внутримолекулярное взаимодействие СН...О.

В пользу образования связи СН...О в молекуле бензилового спирта свидетельствует уменьшение расстояния r_2 с 2.85 до 2.50 Å (рис. 1). При образовании ММВС группой ОН бензилового спирта с поверхностью ГТС меняется угол τ_1 до 26 град, а τ_2 до 63 град (табл. 1) и ВМВС ОН... π рвется. Кислород, у которого есть неподеленная пара электронов, направляет электронную плотность к бензольному кольцу, приводя к сильному сокращению расстояния до Н(С_{ortho}) и изменению угла С_{ortho}–Н–О. Такое предпочтение структуры I' _{BC} становится благоприятно для внутримолекулярного взаимодействия СН...О. Кроме того, в силовом поле сорбента при формировании ММВС конформер делает как бы свой собственный переход, который стабилизирует конформацию с ВМВС СН...О. Угол отклонения от прямой уменьшается до 83 град. Это приводит к увеличению теплоты образования водородной связи для пятичленного внутримолекулярного кольца.

Таким образом, в бензиловом спирте разрушение ВМВС ОН... π _{БК} и образование связей ОН... π _{ГТС} и СН...О приведет к росту $\ln K_1$ до 6.30 (табл. 1). В поле ГТС *анти*-конформер принимает более плос-

кую форму. Расчетное значение константы Генри соответствует $\ln K_1 = 7.74$ (табл. 2). При адсорбции молекулы 1-фенилэтанола внутримолекулярные взаимодействия сохраняются. В области локальных минимумов происходят конформационные изменения. Значения констант Генри составляют 7.12 для *гош*-формы и 8.53 для *анти*-формы (табл. 2).

В заключение отметим, что полученные результаты вычислений, позволили получить важную информацию о структурно-энергетических характеристиках молекул бензилового спирта и 1-фенилэтанола в адсорбированном состоянии. Предложенные в работе сравнительные схемы (рис. 2) показали возможность учета влияния барьеров вращения и водородных связей на геометрию молекулы. До настоящего времени такие сравнения не проводились.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В., Буряк А.К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1033.
2. Shin-ya K., Sugeta Y., Shin S. et al. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 8598.
3. Le Barbu K., Lahmani F., Mons M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 4684.
4. Dessent C.E.H., Geppert W.D., Ullrich S., Muller-Dethlefs K. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 375.
5. Traetteberg M., Oestensen H., Seip R. // Acta Chem. Scand. A 1980. V. 34 A. P. 449.
6. Sebbar N., Bockhorn H., Bozzelli J.W. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 10. P. 2233.
7. Mons M., Robertson E.G., Simons J.P. // Ibid. 2000. V. 104 (7). P. 1430.
8. Glaser R., Nichols G.R. // J. Org. Chem. 2000. V. 65. P. 755.
9. Schaefer T., Sebastian R., Peeling J. et al. // Can. J. Chem. 1989. V. 67. P. 1015.
10. Im H.-S., Bernstein E.R., Secor H.V., Seeman J.I. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 4422.
11. Guchhait N., Ebata T., Mikami N. // Ibid. 1999. V. 121. P. 5705.
12. Mons M., Robertson E.G., Snoek L.C., Simons J.P. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 310. P. 423.
13. Iro M., Hirota M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54. P. 2093.
14. Oki M., Iwamura H. // Ibid. 1959. V. 32. P. 950.
15. Abraham R.J., Bakke J.M. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 2947.
16. Зеленко Л.С., Варфоломеева В.В., Кузнецов В.Ю. и др. // Вестн. СГАУ. 2008. № 1. С. 208.
17. Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Springer-Verlag, 1991. P. 569.
18. Grabowski S.J. Hydrogen Bonding – New Insights. Springer, 2006. P. 520.
19. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.

20. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
21. *Ernzerhof M., Scuseria G.E.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 5029.
22. *Фирсов Д.А., Толмачев А.М., Фролов В.В., Егоров Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2258.
23. *Granovsky A.A.* URL [http: classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html)
24. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. 558 с.
25. *Joris L., von R. Schleyer P., Gleiter R.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 2. P. 327.
26. *Варфоломеева В.В., Терентьев В.А.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 12. С. 1999.
27. *Campbell D.I., Eglinton G., Raphael R.A.* // J. Chem. Soc. B. 1968. P. 338.
28. *Lutskii A.E., Granzhan V.A., Shuster Y.A., Zaitsev P.M.* // Zh. Prikl. Spektrosk. 1969. V. 11. P. 913.
29. *Granzhan V.A., Shuster Y.A., Barba N.A. et al.* // Zh. Prikl. Spektrosk. 1974. V. 20. P. 473.
30. *Oki M., Iwamura H., Urushidara I.* // Bull Chem. Soc. Japan. 1958. V. 31. P. 796.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ НА НАНОПОРИСТОМ
СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

© 2010 г. Б. Р. Сайфутдинов*, В. А. Даванков**, М. М. Ильин**, С. В. Курбатова*

*Самарский государственный университет

**Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва
E-mail: sayf_br@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2009 г.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии изучены закономерности сорбции производных 5-тетразола, 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина из растворов различного состава на нанопористом сверхсшитом полистироле. Показано влияние природы гетероатома на сорбцию этих гетероциклов. Обсуждена роль различных типов межмолекулярных взаимодействий в сорбции исследованных веществ из растворов на нанопористом сверхсшитом полистироле в квазинормально-фазовом и обращенно-фазовом вариантах жидкостной хроматографии.

Преимущества сверхсшитых полистирольных сорбентов перед модифицированными кремнеземами, получившими наибольшее распространение в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), такие как механическая прочность, химическая устойчивость, возможность реализации на них как квазинормально-фазового (КНФ), так и обращенно-фазового (ОФ) режимов хроматографирования и пр., делают перспективным применение этих сорбентов в качественном и количественном анализе сложных смесей веществ [1, 2]. Очевидно, что для широкого использования данных сорбентов необходимо иметь представление о механизмах сорбции на них молекул соединений различных классов. В [3–5] приведены результаты исследования сорбционного и хроматографического поведения замещенных бензолов, полициклических ароматических соединений и производных пиримидина на сверхсшитых полистиролах. При этом отмечена высокая селективность распределения ароматических соединений и, кроме того, предполагается, что наряду с дисперсионными и ориентационными (ван-дер-ваальсовыми) взаимодействиями вклад в удерживание неопредельных соединений вносят межмолекулярные взаимодействия (ММВ) между π -системами молекул сорбатов и сверхсшитого полистирольного сорбента (π - π -взаимодействия) [6, 7]. Однако не до конца изученным остается вопрос о роли таких взаимодействий при реализации на данном сорбенте КНФ- и ОФ-режимов ВЭЖХ. Между тем, в связи с возможностью выбора в качестве сорбатов гетероциклов с разными гетероатомами, на наш взгляд, весьма перспективным представляется использование данных соединений в качестве моделей для исследо-

вания вклада π - π -взаимодействий и образования π - d - и π - n -комплексов с участием ароматических фрагментов молекулы сорбата и сорбента в общий механизм сорбции.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей сорбции производных некоторых ароматических гетероциклов из растворов на нанопористом сверхсшитом полистироле методом ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбатов в данной работе были выбраны фенол-, гетарил- и циклогексилзамещенные 5-тетразолы, 1,3,4-оксадиазолы и 1,2,4,5-тетразины (табл. 1, 2), синтезированные по методике [8]. Структура исследованных соединений подтверждена данными ИК-, ЯМР ^1H - и ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе “Цвет-Яуза” (НПО “Химавтоматика”) с УФ-спектрофотометрическим детектором. Производные тетразола и 1,3,4-оксадиазола детектировали при длине волны 254 нм; производные 1,2,4,5-тетразина – при 280 нм. Изучение сорбционного поведения 1,2,4,5-тетразинов и 1,3,4-оксадиазолов осуществляли в ОФ- (элюент: смесь ацетонитрил–вода (4 : 1 по объему)) и КНФ- (элюент: смесь гексан–метилхлорид– n -пропанол (7 : 2 : 1 по объему)) вариантах ВЭЖХ. Производные тетразола элюировали подвижной фазой ацетонитрил–вода–уксусная кислота (4 : 1 : 0.1 по объему). Дегазирование приготовленных подвижных фаз осуществляли воздействием на них ультразвука и пропусканием гелия. Объемный расход элюента составлял 0.5 мл/мин. Использовали

Таблица 1. Факторы удерживания производных 1,2,4,5-тетразина и 1,3,4-оксадиазола в квазинормально-фазовой и обращенно-фазовой ВЭЖХ на нанопористом сверхсшитом полистироле

№	Соединение	Структурная формула	k	
			КНФ	ОФ
1	3,6-Дифенил-1,2,4,5-тетразин		1.27	19.17
2	3,6-Ди(тиенил-2)-1,2,4,5-тетразин		2.15	17.78
3	3,6-Ди(селенофенил-2)-1,2,4,5-тетразин		2.59	29.41
4	3,6-Бис[5-ди(тиенил-2,2')]-1,2,4,5-тетразин		5.86	—
5	2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол		0.87	7.80
6	2-(Тиенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол		1.11	7.69
7	2,5-Ди(тиенил-2)-1,3,4-оксадиазол		1.29	6.04
8	2-(Селенофенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол		1.20	7.96
9	2-Фенил-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол		0.60	6.34
10	2-(Тиенил-2)-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол		0.67	6.08
11	2-Фенил-5-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазол		0.88	6.04
12	2-(Тиенил-2)-5-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазол		1.05	5.85
13	2-(Селенофенил-2)-5-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазол		1.23	6.91
14	2-Фенил-5-(4-хлорфенил)-1,3,4-оксадиазол		1.02	10.27
15	2-(Тиенил-2)-5-(4-хлорфенил)-1,3,4-оксадиазол		1.24	9.94
16	2-(4-Бромфенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол		1.13	13.41

Таблица 1. Окончание

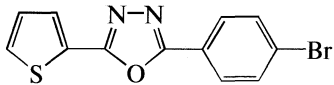
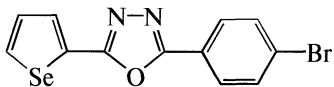
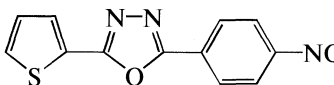
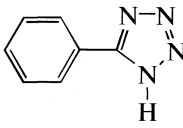
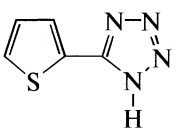
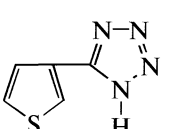
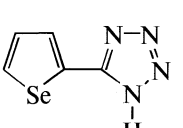
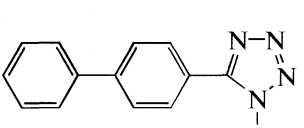
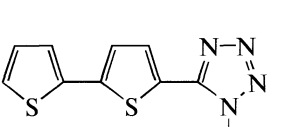
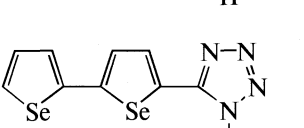
№	Соединение	Структурная формула	k	
			КНФ	ОФ
17	2-(4-Бромфенил)-5-(тиенил-2)-1,3,4-оксадиазол		1.39	13.24
18	2-(4-Бромфенил)-5-(селенофенил-2)-1,3,4-оксадиазол		1.57	14.83
19	2-(4-Нитрофенил)-5-(тиенил-2)-1,3,4-оксадиазол		2.41	7.25

Таблица 2. Факторы удерживания 5-замещенных тетразолов на сверхсшитом полистироле (элюент – смесь ацетонитрил–вода–уксусная кислота (4 : 1 : 0.1 по объему))

№	Вещество	Структурная формула	k
20	5-Фенилтетразол		0.62
21	5-(Тиенил-2)тетразол		0.71
22	5-(Тиенил-3)тетразол		0.73
23	5-(Селенофенил-2)тетразол		0.85
24	5-(4-Дифенил)тетразол		2.26
25	5-[5-Ди(тиенил-2,2')]тетразол		2.69
26	5-[5-Ди(селенофенил-2,2')]тетразол		3.75

хроматографическую колонку длиной 150 мм, внутренним диаметром 4.6 мм, наполненную немодифицированным гидрофобным нанопористым сверхсшитым полистирольным сорбентом; степень сшивки 150%, размер частиц 3.2 мкм. Растворы сорбатов готовили растворением индивидуальных веществ в соответствующей подвижной фазе; объем вводимой пробы составлял 10 мкл.

Хроматографическое удерживание гетероциклов характеризовали величиной фактора удерживания k [9] (табл. 1, 2). Объем подвижной фазы в колонке принимали равным объему удерживания нитрита натрия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбция в жидкостной хроматографии определяется, как известно [10], совокупностью различных межмолекулярных взаимодействий (ММВ) молекул сорбата как с молекулами компонентов раствора, так и с поверхностью сорбента. Так, в нормально-фазовой ВЭЖХ на полярном силикагеле удерживание осуществляется за счет специфических взаимодействий с сорбентом, а в ОФ-режиме на неполярных фазах — посредством неспецифических дисперсионных и гидрофобных взаимодействий [9, 11]. В связи с тем, что в отличие от силикагеля полистирол является неполярной стационарной фазой, его сочетание с неполярными элюентами было названо квазинормально-фазовой хроматографией. Кроме того, отличительная особенность жидкостной хроматографии соединений, содержащих кратные связи, на сверхсшитых полистиролах заключается в появлении (наряду с указанными типами ММВ) вклада специфических π -взаимодействий сорбат-сорбент [7]. Использование в качестве сорбатов гетероциклов с различной природой гетероатома и разных по своей полярности элюентов, на наш взгляд, может позволить оценить соотношение вкладов указанных типов ММВ в общий механизм сорбции из растворов на нанопористом сверхсшитом полистироле.

В табл. 1 представлены значения факторов удерживания производных 1,2,4,5-тетразина и 1,3,4-оксадиазола в КНФ- и ОФ-режимах ВЭЖХ. Как видно, сорбция изученных соединений при элюировании смесью гексан-метилентхлорид-н-пропанол возрастает в ряду циклогексил-, фенил-, тиенил-, селенофенилзамещенных сорбатов. Большее удерживание гетероциклов с ароматическими заместителями по сравнению с циклогексилсодержащими соединениями (сорбаты № 9, 10) объясняется, по-видимому, дополнительным вкладом в удерживание сорбатов № 1–8 и 11–19 π - π -взаимодействия между π -системами ароматического фрагмента молекул сорбатов и сверхсшитого полистирола. Максимальным значением фактора удерживания в КНФ-варианте ВЭЖХ

характеризуется 3,6-бис[5-ди(тиенил-2,2')]-1,2,4,5-тетразин (сорбат № 4), содержащий наибольшее среди изученных гетероциклов число π -электронов и, следовательно, более склонный по сравнению с другими сорбатами к π - π -взаимодействиям с сорбентом (π -стэкинг). При этом большие величины k для тиенил- и селенофенилзамещенных соединений по сравнению с фенилзамещенными аналогами, вероятно, обусловлены еще и дополнительным взаимодействием неподеленной электронной пары (n -электроны) или вакантной d -орбитали гетероатома с π -системами сверхсшитого полистирола.

В ряду галогензамещенных 1,3,4-оксадиазолов (сорбаты № 11–18) факторы удерживания возрастают при переходе от фтор- к хлор- и бромзамещенным гетероциклам, что, вероятно, также обусловлено наличием взаимодействия между неподеленной электронной парой или вакантной d -орбиталью атомов брома и хлора и π -системами сверхсшитого полистирола. В пользу предположения об участии вакантной d -орбитали галогена во взаимодействии с сорбентом свидетельствуют большие величины k для хлор- (вещества № 14, 15) и бромсодержащих (вещества № 17–19) гетероциклов, в то время как фторзамещенные сорбаты (вещества № 11–13) удерживаются практически одинаково с незамещенными фенил-1,3,4-оксадиазолами (вещества № 5, 6, 8) (табл. 1).

Большое значение фактора удерживания 2-(4-нитрофенил)-5-(тиенил-2)-1,3,4-оксадиазола (сорбат № 19), по-видимому, объясняется участием кратной связи —N=O нитрогруппы в π - π -взаимодействии с ароматическими фрагментами сверхсшитого полистирола, а также возможным образованием комплексов с переносом заряда между данным сорбатом и π -системой сорбента за счет семиполярной связи $\text{—N}^+\text{—O}^-$ нитрогруппы гетероцикла [12].

Таким образом, в КНФ-варианте ВЭЖХ производных 1,2,4,5-тетразина и 1,3,4-оксадиазола определяющее влияние на факторы удерживания оказывает способность молекул сорбатов вступать в специфические π - π -взаимодействия со сверхсшитым полистиролом, а также, вероятно, наличие в молекулах аналитов гетероатомов, содержащих неподеленные электронные пары или вакантные орбитали, способные участвовать в образовании π - n - или π - d -комплексов сорбат-сорбент.

Важным шагом на пути к пониманию механизма сорбции в ОФ ВЭЖХ на сверхсшитом полистироле, по нашему мнению, является сопоставление величин удерживания сорбатов на этом сорбенте и на классическом октадецилсиликагеле. Ранее [13] нами было изучено хроматографи-

ческое поведение исследованных в настоящей работе гетероциклов в условиях ОФ ВЭЖХ на модифицированном C_{18} -кремнеземе. Следует отметить, что для кремнезема логарифмы факторов удерживания хорошо коррелируют с величинами ван-дер-ваальсова объема молекул и их липофильностью. Напротив, в ОФ ВЭЖХ на сверхсшитом полистироле подобные закономерности не наблюдаются. Вероятно, это – следствие существенного вклада специфических π -взаимодействий с сорбентом в удерживание ароматических гетероциклов, в отличие от ОФ-хроматографии на октадецилсиликагеле, где удерживание обусловлено исключительно неспецифическими дисперсионными взаимодействиями веществ с сорбентом и гидрофобными взаимодействиями в элюенте [9, 13].

Наибольшим удерживанием в ОФ ВЭЖХ на октадецилсиликагеле характеризуются циклогексилзамещенные гетероциклы, а среди соединений, содержащих ароматический заместитель, удерживание уменьшается в ряду: фенил–селенофенил–тиенил [13]. Закономерности сорбции на сверхсшитом полистироле в ОФ-условиях отличны от хроматографии на привитом C_{18} -сорбенте (табл. 1). Так, наибольшими факторами удерживания на сверхсшитом полистироле характеризуются селенофенилзамещенные сорбаты (вещества № 3, 8, 13, 18). Несколько меньшие значения k характерны для фенилзамещенных гетероциклов (сорбаты № 1, 5, 11, 14, 16); промежуточные значения фактора удерживания имеют тиенилсодержащие соединения (сорбаты № 2, 6, 7, 12, 15, 17, 19). Наименьшими среди производных 1,3,4-оксадиазола величинами k характеризуются циклогексилзамещенные гетероциклы (сорбаты № 9, 10). Малое удерживание циклогексилзамещенных сорбатов на сверхсшитом полистироле объясняется, по-видимому, неплоским строением этого заместителя и отсутствием конформационной гибкости звеньев данного сорбента в отличие от алкильных цепей октадецилированного кремнезема [13].

Большее по сравнению с фенилсодержащими гетероциклами удерживание селенофенилзамещенных сорбатов в ОФ ВЭЖХ на сверхсшитом полистироле, вероятно, обусловлено образованием лабильных комплексов с переносом заряда с участием π - и/или n -электронов сорбата и π -системой сорбента даже при элюировании полярной подвижной фазой ацетонитрил–вода. Однако в этих ОФ-условиях, в отличие от КНФ-режима хроматографирования, на сверхсшитом полистироле тиенилзамещенные сорбаты удерживаются меньше соответствующих фенилзамещенных гетероциклов. По-видимому, это – следствие большей полярности тиенилсодержащих соединений по сравнению с фенилсодержащими, приводящей к большей интенсивности ММВ молекул этих сорбатов с полярным водно-ацетонитриль-

ным элюентом и, как следствие, к их меньшему удерживанию [13].

Следует также отметить, что как в ОФ ВЭЖХ на модифицированном кремнеземе, из водно-ацетонитрильного элюента на сверхсшитом полистироле наибольшим удерживанием (вероятно, благодаря интенсивным гидрофобным взаимодействиям в растворе) характеризуются неполярные производные 1,2,4,5-тетразина, в то время как высокополярные 5-замещенные тетразолы (вследствие наличия в их составе пиррольного атома водорода, обладающего кислотными свойствами [14]) удерживаются лишь при элюировании подвижной фазой, содержащей уксусную кислоту, подавляющую диссоциацию связи N–H тетразольного фрагмента сорбатов [13, 14] (табл. 2).

Таким образом, закономерности сорбции изученных гетероциклов на сверхсшитом полистироле в условиях ОФ ВЭЖХ отличны от характерных для октадецилсиликагеля. По-видимому, данное обстоятельство указывает на наличие специфических π -взаимодействий сорбат–сорбент, интенсивность которых сравнима или превосходит интенсивность дисперсионных взаимодействий. Однако в ОФ-варианте ВЭЖХ на сверхсшитом полистироле необходимо учитывать сольватацию молекул сорбатов ацетонитрилом, приводящую к меньшей устойчивости π -комплексов сорбат–сорбент. В наиболее чистом виде влияние специфических π -взаимодействий между молекулами исследованных гетероциклов и сверхсшитым полистиролом на удерживание проявляется в КНФ-режиме ВЭЖХ при элюировании малополярной подвижной фазой [7], в то время как в полярных растворителях в ОФ-режиме π -взаимодействия функционируют наряду с дисперсионными, гидрофобными и сольватационными взаимодействиями, вследствие чего их суммарное влияние на удерживание зависит от свойств всей хроматографической системы в целом.

Влияние гетероатома на сорбцию в ряду производных 5-тетразолов в ОФ-условиях идентично таковому в КНФ-режиме ВЭЖХ производных 1,2,4,5-тетразинов и 1,3,4-оксадиазолов (табл. 2). Так, селенофенилзамещенные тетразолы удерживаются на сверхсшитом полистироле больше соответствующих тиенилзамещенных, которые, в свою очередь, сорбируются прочнее фенилсодержащих сорбатов.

Сравнение хроматографического поведения исследованных соединений на C_{18} -сорбенте и нанопористом сверхсшитом полистироле в ОФ ВЭЖХ показывает, что величины удерживания на последнем значительно больше (табл. 1, 2) [13]. Данный факт, по-видимому, можно объяснить как большей удельной поверхностью нанопористого сверхсшитого полистирола по сравнению с кремнеземным сорбентом, так и дополнительным (наряду с дисперсионными взаимодействия-

ми с сорбентом, имеющими место в ОФ ВЭЖХ на C_{18}) вкладом в сорбцию изученных веществ специфических π - π -, π - d - и π - n -взаимодействий между сорбатом и ароматическими фрагментами сверхсшитого полистирола.

Анализ удерживания исследованных гетероциклов приводит к выводу об отсутствии эксклюзионных эффектов при их сорбции на данном нанопористом сверхсшитом полистироле, так как в целом закономерности их удерживания соответствуют известным принципам молекулярной ВЭЖХ [9, 10]. Впрочем, изученные производные 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина имеют близкие ван-дер-ваальсовы объемы $V \sim 640$ – 740 \AA^3 [13] и близкие размеры поперечных сечений.

Изучение механизмов сорбции из растворов и механизмов хроматографического удерживания в ВЭЖХ наряду с аналитическими приложениями имеет самостоятельную эвристическую ценность [15]. На рис. 1 представлены корреляции между факторами удерживания в КНФ- и ОФ-вариантах ВЭЖХ для гетарил- и фенилзамещенных гетероциклов. Обычно подобные взаимозависимости хроматографических параметров исследуют для определения степени термодинамической близости процессов в двух системах [9]. Наличие корреляционной зависимости в случае сверхсшитого полистирольного сорбента свидетельствует о подобии механизмов сорбции в КНФ- и ОФ-режимах ВЭЖХ, которое можно интерпретировать как проявление специфических π -взаимодействий с участием π -систем сорбента в обеих хроматографических системах.

Тем не менее, как следует из рис. 1, гетарил- (сорбаты № 2, 3, 6–8, 12, 13, 15, 17, 18) и фенилпроизводные (сорбаты № 1, 5, 11, 14, 16) изученных гетероциклов сорбируются по различным механизмам, так как точки на графиках, соответствующие данным группам сорбатов, линейризируются в различных координатах. Это обстоятельство, на наш взгляд, служит дополнительным аргументом в пользу предположения о возможном вкладе в удерживание гетарилзамещенных сорбатов (кроме π - π -взаимодействия) также образования комплексов с переносом заряда с участием неподеленной электронной пары или вакантной d -орбитали гетероатома и π -систем нанопористого сверхсшитого полистирола.

На рис. 2 приведен пример хроматографического разделения некоторых 1,3,4-оксадиазолов и 3,6-ди(тиенил-2)-1,2,4,5-тетразина. Как видно из хроматограммы, 3,6-ди(тиенил-2)-1,2,4,5-тетразин (сорбат № 2) удерживается дольше других, вероятно, вследствие сильной сорбции данного гетероцикла благодаря интенсивным гидрофобным взаимодействиям между этим неполярным сорбатом и полярным элюентом.

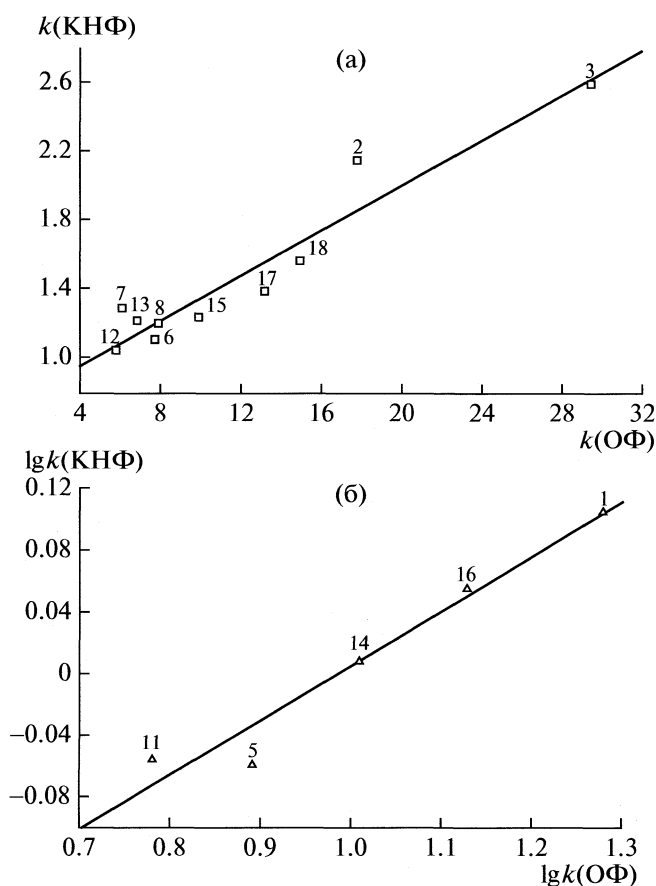


Рис. 1. Корреляция между величинами удерживания гетарил- (а) и фенилзамещенных (б) 1,2,4,5-тетразинов и 1,3,4-оксадиазолов в КНФ- и ОФ-режимах ВЭЖХ.

Таким образом, при условии стерической доступности объема пор для молекул сорбатов сильное влияние на сорбцию ароматических гетероциклов из растворов на нанопористом сверхсшитом полистироле оказывает наличие в молекулах сорбатов центров, способных вступать в специфические π -взаимодействия с ароматическими фрагментами сорбента. Они ярко проявляются в неполярных подвижных фазах КНФ ВЭЖХ и в значительной мере определяют селективность разделений в полярных подвижных фазах ОФ ВЭЖХ. Заметную роль также играет и природа компонентов раствора, специфически взаимодействующих с молекулами гетероциклов.

Авторы выражают искреннюю признательность ведущему научному сотруднику кафедры органической химии Самарского государственного технического университета А.В. Юдашкину за любезно предоставленные образцы изученных в работе соединений.

Данная работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП "Научные и научно-

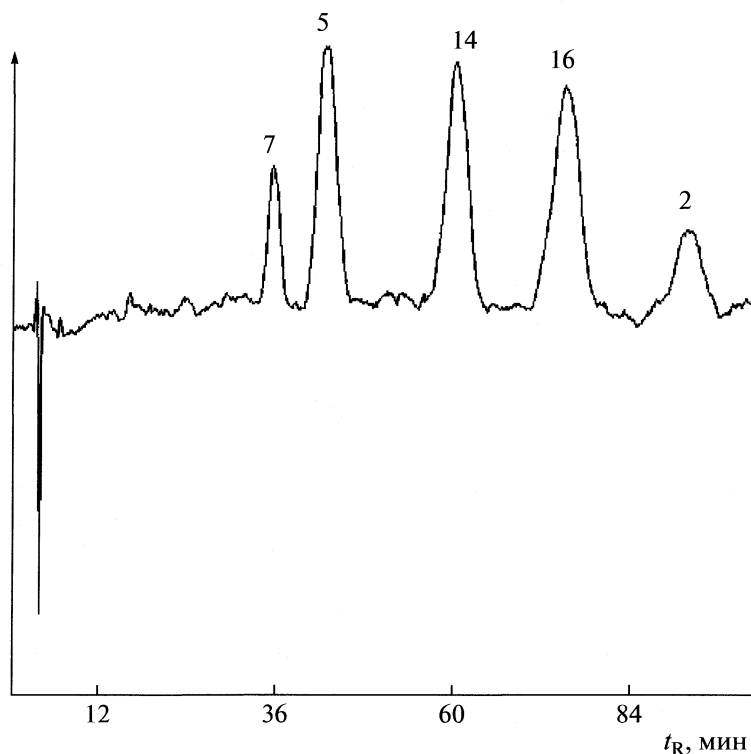


Рис. 2. Разделение смеси некоторых ароматических гетероциклов в ОФ ВЭЖХ на сверхсшитом полистироле: подвижная фаза — смесь ацетонитрил—вода (4 : 1 по объему).

педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* // *React. & Funct. Polym.* 2006. V. 66. P. 768.
2. *Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L.* // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 965. P. 65.
3. *Sychov C.S., Ilyin M.M., Davankov V.A., Sochilina K.O.* // *Ibid.* 2004. V. 1030. P. 17.
4. *Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O.* // *Ibid.* 2003. V. 987. P. 67.
5. *Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф.* // Тез. докл. Междунар. конф. “Физико-химические основы новейших технологий XXI века”. М., 2005. Т. 1. Ч. 1. С. 184.
6. *Podlesnyuk V.V., Hradil J., Králová E.* // *React. & Funct. Polym.* 1999. V. 42. P. 181.
7. *Sychov C.S., Davankov V.A., Proskurina N.A., Mikheeva A.Ju.* // *LC-GC-Europe.* 2009. V. 22. № 1. P. 20.
8. *Ключникова О.А., Юдашкин А.В.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 53.
9. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* *Высокоэффективная жидкостная хроматография.* Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
10. *Киселев А.В.* *Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии.* М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
11. *Родникова М.Н.* // *Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе.* М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 151.
12. *Реутов О.А., Куриц А.Л., Бутин К.П.* *Органическая химия.* М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 567 с.
13. *Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р., Ларионов О.Г., Мешковая В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 3. С. 557.
14. *Джоуль Дж., Миллс К.* *Химия гетероциклических соединений.* М.: Мир, 2004. 728 с.
15. *Snyder L.R.* *Principles of Adsorption Chromatography.* N. Y.: Marcel Dekker, 1968. 413 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.214:546.11

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФОРМ ВОДОРОДА, АДсорБИРОВАННЫХ
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ

© 2010 г. А. В. Барбов, М. В. Шепелев, Д. В. Филиппов, М. В. Улитин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: physchem@isuct.ru

Поступила в редакцию 29.10.2009 г.

Проведено исследование влияния природы и состава растворителей на термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода на никеле. Показано, что закономерности адсорбции могут быть описаны в рамках термодинамической модели поверхности с дискретной неоднородностью для трех индивидуальных форм адсорбированного водорода. Определены термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на пористом никеле из водных растворов гидроксида натрия, диметилфосфамида, метанола и этанола.

Закономерности адсорбции водорода на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе, в частности никеля, обсуждаются во многих работах [1–3]. Однако, данных о состоянии водорода, адсорбированного на поверхности металлов в растворах недостаточно, а при описании адсорбции в жидкофазных процессах чаще всего используют выводы и обобщения, полученные для газовой фазы, что не всегда корректно [4]. При этом одним из центральных вопросов при решении поставленных задач является вопрос о состояниях и реакционной способности адсорбированного водорода. Данные литературы свидетельствуют, что водород адсорбируется на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе в нескольких индивидуальных адсорбционных формах различных по типу и энергии связи адсорбата с поверхностью [1–6]. На никеле при атмосферном давлении и температурах, близких к 298 К, вероятнее всего образование трех индивидуальных форм [7, 8].

Проведенные ранее исследования [7–10] показали, что влияние растворителя на закономерности адсорбции водорода на поверхности металлов и катализаторов гидрогенизации обусловлено количественным перераспределением величин адсорбции индивидуальных форм адсорбата, связанных каталитически активной поверхностью. Данный вывод является общим и служит теоретической основой для регулирования адсорбционных свойств поверхности переходных металлов по отношению к водороду действием растворителя и научно-обоснованного выбора жидкофазных каталитических систем. Однако, такой подход возможен только в том случае, если известны характеристики индивидуальных форм водорода,

которые можно определить на основании соответствующей эксперименту адсорбционной модели.

В настоящей работе представлены данные о расчетах термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода на поверхности пористого никеля из водных растворов гидроксида натрия, диметилфосфамида, метанола и этанола. Расчеты выполнены на основании результатов проведенных ранее адсорбционных, калориметрических и потенциометрических измерений при температуре 303 К [7–11]. Удельная поверхность и пористость никеля, получаемого выщелачиванием никель-алюминиевого сплава по методике [12], равны $90 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.45 \pm 0.05 \text{ см}^3/\text{см}^3$ соответственно, а максимум распределения пор по радиусу составил 20 Å.

Для описания адсорбции водорода на металлах в растворах использована термодинамическая модель поверхности с дискретной неоднородностью [13], учитывающая возможность образования в поверхностном слое ограниченного числа индивидуальных форм адсорбирующихся веществ. Основные положения предложенной модели применительно к адсорбции водорода на поверхности переходных металлов можно сформулировать следующим образом.

1. На поверхности переходных металлов и катализаторов гидрогенизации существует лишь ограниченное число типов активных центров, доступных для водорода. Активные центры различаются природой адсорбционной связи между молекулами водорода и поверхностными атомами металла, структурой и энергетическими ха-

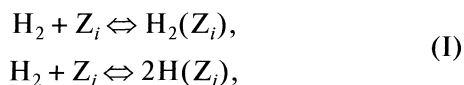
раактеристиками образовавшегося адсорбционно-го комплекса.

2. Адсорбционный комплекс водород – активный центр данного типа выступает как индивидуальная форма адсорбированного водорода. Каждая индивидуальная форма водорода характеризуется предельной адсорбцией $a_{m_i,j}$, стандартной теплотой $\Delta_a H_{i,j}^\circ(\text{H}_2)$ и энтропией $S_{i,j}^\circ(\text{H}_2)$ адсорбции. Термодинамические характеристики процессов адсорбции индивидуальных форм водорода определяются количеством центров $i(j)$ -того типа, энергией и структурой образующихся адсорбционных комплексов.

3. При температуре T и давлении водорода P на всех активных центрах поверхности устанавливается адсорбционное равновесие. Общие термодинамические характеристики адсорбции – величины, теплоты и энтропии адсорбции рассчитываются по соответствующим характеристикам индивидуальных форм адсорбированного водорода с использованием правила аддитивности.

4. Адсорбция водорода протекает в мономолекулярном адсорбированном слое. Емкость монослоя на поверхности металлов определяют предельные адсорбции на каждом типе активных центров.

Данные литературы [5, 6] и потенциометрические измерения [8] свидетельствуют, что в условиях эксперимента при температурах, близких к 298 К, на поверхности пористого никеля адсорбированы три индивидуальные формы водорода, которые можно соотнести с молекулярной двухцентровой α_1 -формой и атомарными – одноцентровой γ - и многоцентровой β_2 -формами. В рамках стехиометрической теории [14] адсорбцию водорода на металлах независимо от природы объемной фазы можно представить в виде схемы:



где $\text{Z}_{i,j}$ – активные центры поверхности металла $i(j)$ -того типа, состоящие из одного атома никеля; $\text{H}_2(\text{Z}_{i,j})$, $\text{H}(\text{Z}_{i,j})$ – молекулярная и атомарная формы адсорбированного водорода соответственно.

Используя приведенные выше допущения, для идеального адсорбционного слоя, можно получить уравнения для расчета величин адсорбции $a(P)$, интегральных энтропий $\Delta_a S(\text{H}_2)$ и дифференциальных теплот $\Delta_a H(\text{H}_2)$ адсорбции водорода при разных значениях давлений:

$$a(P) = \sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i P}{1 + b_i P} + \sum_{j=n-m}^n \frac{a_{m_j} (b_j P)^{1/2}}{1 + (b_j P)^{1/2}}, \quad (1)$$

$$\Delta_a S(\text{H}_2) = \sum_{i=1}^m \int_0^{a_i(P)} \bar{S}_{a_i}(\text{H}_2) da_i(P) + \sum_{j=n-m}^n \int_0^{a_j(P)} \bar{S}_{a_j}(\text{H}_2) da_j(P), \quad (2)$$

$$\Delta_a H(\text{H}_2) = \left[\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} \Delta_a H_i(\text{H}_2) + \sum_{j=n-m}^n \frac{1}{2(b_j P)^{1/2}} \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + (b_j P)^{1/2})^2} \Delta_a H_j(\text{H}_2) \right] \left/ \left[\sum_{i=1}^m \frac{a_{m_i} b_i}{(1 + b_i P)^2} + \sum_{j=n-m}^n \frac{1}{2(b_j P)^{1/2}} \frac{a_{m_j} b_j}{(1 + (b_j P)^{1/2})^2} \right] \right. \quad (3)$$

Здесь и далее индексы i и j соответствуют молекулярным и атомарным формам адсорбата соответственно, $b_{i,j}$ – адсорбционные коэффициенты индивидуальных форм адсорбированного водорода, n и m – число индивидуальных форм.

Таким образом на основе модели поверхности с дискретной неоднородностью разработан комплекс вычислительных программ, позволяющий рассчитывать термодинамические характеристики процесса адсорбции индивидуальных форм водорода – величины адсорбции $a_{m_i,j}$ адсорбционные коэффициенты $b_{i,j}$, теплоты адсорбции $\Delta_a H(\text{H}_2)$. Для решения систем уравнений (1)–(3) использованы методы многомерной оптимизации, в том числе метод минимизации суммы квадратов отклонений и усовершенствованный метод Ньютона, основанный на решении систем

трансцендентных уравнений. Для проверки воспроизводимости результатов опытов использовался критерий Фишера.

Расчеты термодинамических параметров адсорбированного водорода проводили следующим образом:

– оценивали воспроизводимость результатов адсорбционно-калориметрических опытов по критерию Фишера;

– определяли коридор погрешностей эксперимента и формировали массив данных по зависимостям величин адсорбции водорода от давления адсорбата в системе и теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности пористого никеля с учетом погрешностей измерений;

– в случае использования водных растворов диметилформамида, метанола и этанола при адсорбционно-калориметрических измерениях ва-

Таблица 1. Термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля из газовой фазы

P_{H_2}	θ_{H_2}	$a_{m_{i,j}}$, см ³ /г Ni		$\Delta a_{m_{i,j}}$, см ³ /г Ni	$-\Delta_a H(H_2)$, кДж/моль		$\Delta(\Delta_a H(H_2))$, кДж/моль
		опыт	расчет		опыт	расчет	
3.67×10^{-1}	0.99	56.11	53.97	2.53	34.5	36.96	2.46
2.46×10^{-1}	0.96	54.20	53.36	1.14	36.7	36.72	0.02
1.65×10^{-1}	0.91	52.30	52.51	0.51	36.4	36.24	0.16
6.72×10^{-2}	0.84	48.02	49.43	1.43	41.5	35.98	5.52
7.44×10^{-3}	0.68	37.56	36.49	2.01	47.8	39.79	8.01
5.51×10^{-3}	0.63	36.13	34.89	1.11	47.6	41.10	6.50
3.02×10^{-3}	0.60	33.28	32.13	1.87	50.9	46.00	4.90
1.36×10^{-3}	0.51	29.47	29.17	0.17	54.9	54.26	0.64
9.11×10^{-4}	0.47	26.52	27.85	0.85	55.1	58.84	3.74
4.09×10^{-4}	0.42	23.85	25.24	1.24	57.7	64.16	6.46
2.88×10^{-4}	0.39	22.68	24.06	1.56	58.4	65.68	7.28
1.50×10^{-4}	0.36	20.50	21.76	1.26	64.9	67.09	2.19
7.12×10^{-5}	0.31	17.99	18.94	1.44	66.4	68.52	2.12
2.75×10^{-5}	0.27	14.82	15.30	0.20	67.3	70.09	2.79
1.36×10^{-5}	0.23	12.48	12.74	0.26	69.1	71.15	2.05

Обозначения: P_{H_2} – относительное давление, θ – условная степень заполнения, $a_{m_{i,j}}$ – величина адсорбции, $\Delta a_{m_{i,j}}$ – погрешность, $\Delta_a H(H_2)$ – теплота адсорбции, $\Delta(\Delta_a H(H_2))$ – погрешность.

рыировали теплоты адсорбции для индивидуальных форм α_1 -, γ -, β_2 -адсорбированного водорода, равных соответственно 20–40, 60–100 и 125–250 кДж/моль [6, 15];

– фиксировали общее число форм адсорбированного водорода и число диссоциативных форм;

– проводили поиск оптимальных параметров форм адсорбированного водорода указанными выше методами;

– проверяли адекватность экспериментальных и расчетных данных с использованием критерия Фишера.

Для оценки возможностей и адекватности модели поверхности с дискретной неоднородностью были проведены расчеты термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля из газовой фазы [16]. Некоторые данные расчетов представлены в табл. 1.

Из результатов расчетов следует, что полученные значения предельных адсорбций, теплот адсорбции индивидуальных форм водорода хорошо согласуются с наиболее надежными результатами исследований адсорбции водорода на поверхности никеля и никелевых катализаторов из газовой фазы. Доля α_1 -слабосвязанной молекулярной формы водорода в общем количестве адсорбированного водорода составила 42%, что согласуется

с данными для никеля, полученными методом термодесорбции [5]. Адсорбционные коэффициенты форм $b_{i,j}$ самой слабосвязанной 50.2 ± 2.5 и прочносвязанной $(3.02 \pm 0.15) \times 10^6$, соответствуют ранее рассчитанному минимальному и максимальному $b_{i,j}$ по изотермам Ленгмюра и Темкина [10], а теплоты адсорбции водорода индивидуальных форм аналогичны данным [7, 10].

Проведенные потенциометрические исследования [8] в водных растворах гидроксида натрия показали, что на кривых титрования скелетного никеля в водном растворе присутствуют два скачка, отвечающие областям значений pH 8–11 и 12–13, которые соответствуют равновесным переходам индивидуальных форм водорода в поверхностном слое и подтверждает вывод о существовании равновесия в растворах между тремя индивидуальными формами адсорбированного водорода. Результаты адсорбционных, калориметрических и потенциометрических измерений в водных растворах гидроксида натрия позволили рассчитать термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, которые представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что результаты адсорбционно-калориметрического и потенциометрического методов согласуются между собой. Таким образом, было выяснено, что модель по-

Таблица 2. Термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля из растворов

рН раство- рителя	Адсорбционно-калориметрический метод			Потенциометрический метод		
	α -	γ -	β_2 -	α -	γ -	β_2 -
Предельные величины адсорбции форм ($a_{m,i,j}$, см ³ H ₂ /г Ni)						
5	2.5 ± 0.1	5.2 ± 0.6	7.5 ± 0.3	2.5 ± 0.2	6.9 ± 0.2	5.4 ± 0.5
6	2.4 ± 0.1	7.0 ± 0.4	8.0 ± 0.4	2.2 ± 0.2	7.0 ± 0.2	6.1 ± 0.5
10	1.5 ± 0.1	6.7 ± 0.4	10.4 ± 0.5	1.6 ± 0.3	6.5 ± 0.1	10.8 ± 0.5
11	1.5 ± 0.1	6.2 ± 0.3	10.2 ± 0.5	1.4 ± 0.1	6.3 ± 0.1	10.3 ± 0.5
12	1.6 ± 0.1	6.0 ± 0.3	9.7 ± 0.5	1.3 ± 0.2	6.0 ± 0.1	9.9 ± 0.5
13	1.6 ± 0.1	6.9 ± 0.3	7.9 ± 0.4	1.4 ± 0.2	6.5 ± 0.2	7.7 ± 0.5
14	1.8 ± 0.1	6.5 ± 0.3	7.3 ± 0.4	1.7 ± 0.2	6.3 ± 0.2	7.0 ± 0.4
Адсорбционные коэффициенты форм $b_{i,j}$						
5	302 ± 33	$(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(8.9 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	283 ± 39	$(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(9.9 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
6	312 ± 34	$(3.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(9.2 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	287 ± 39	$(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(9.9 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
10	352 ± 39	$(4.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(10.2 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	355 ± 39	$(4.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(10.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
11	362 ± 40	$(4.6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(10.5 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	345 ± 39	$(4.8 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(10.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
12	348 ± 17	$(4.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(10.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	341 ± 39	$(4.8 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(10.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
13	389 ± 20	$(4.9 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(11.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	361 ± 20	$(4.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(10.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
14	403 ± 20	$(5.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(11.5 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	401 ± 48	$(5.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(10.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$

верхности с дискретной неоднородностью может быть использована для описания закономерностей адсорбции и определения термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе из растворов.

Экспериментальные данные по теплотам адсорбции водорода на пористом никеле в водных растворах диметилформамида, метанола, этанола [7] и предложенная термодинамическая модель адсорбции на поверхности с дискретной неоднородностью позволили провести расчеты термодинамических характеристик процесса адсорбции индивидуальных форм водорода. Результаты расчетов представлены в табл. 3 и на рисунке.

Из данных рисунка следует, что расчетные и экспериментально измеренные величины удельно-тепловыделительной способности, а погрешность в отклонениях не превышала 6–7%. Отклонения между расчетными и опытными значениями теплот адсорбции водорода из растворов метанола, этанола и ДМФА несколько выше, чем для водно-щелочных растворов и газовой фазы [7, 17], что связано с особенностями расчетов термодинамических характеристик индивидуальных форм водорода.

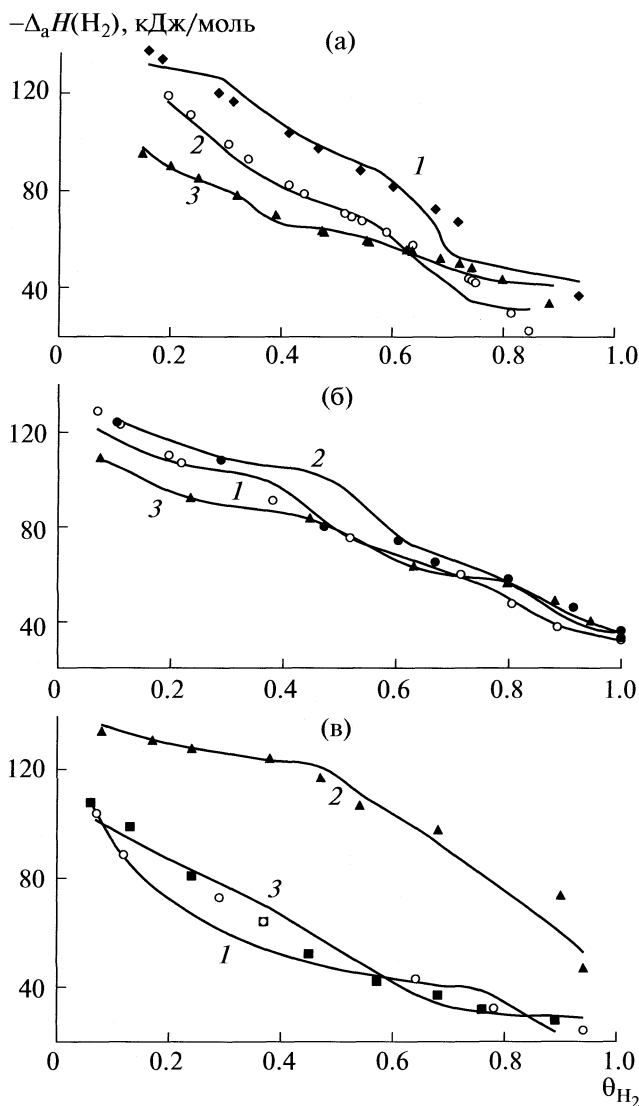
Результаты проведенных расчетов показали следующее. Наиболее прочносвязанная β_2 -форма водорода адсорбируется на поверхности никеля с теплотой адсорбции $-(138-160)$ кДж/моль и адсорбционным коэффициентом $(9-50) \times 10^5$. Самое

высокое содержание данной формы $a_{m,i,j} - 9-10$ см³ H₂/г Ni — наблюдалось в воде и водных растворах гидроксида натрия, а также в водных растворах метанола и диметилформамида с низкой и высокой соответственно концентрацией органического компонента — 14 и 10 см³ H₂/г Ni, а самое низкое — ~ 3 см³ H₂/г Ni — в водных растворах алифатических спиртов и диметилформамида с низкой концентрацией органических компонентов.

Теплоты адсорбции β_2 -формы адсорбированного водорода в растворах близки по величине значениям суммарных $\Delta_a H(H_2)$ на поверхности пористого никеля при степенях заполнения, стремящихся к нулю, что согласуется с данными [5, 6] и свидетельствует о преимущественной адсорбции прочносвязанного водорода в этих условиях. Самые высокие значения предельной адсорбции от 12 до 14 см³ H₂/г Ni γ -формы, с теплотами адсорбции $-(50-90)$ кДж/моль, характерно для водных растворов метанола, а самые низкие от 1 до 4 см³ H₂/г Ni — для водных растворов диметилформамида. Предельные адсорбции α -формы зависят от природы и состава растворителя. Наиболее высокие величины $a_{m,i,j}$ с теплотами адсорбции $-(16-37)$ кДж/моль характерны для метанола — 11.1 см³ H₂/г Ni — и его водных растворов — до 15.1 см³ H₂/г Ni при $x_2 = 0.9$ мол. доли, а также в водных растворах этанола и диметилформамида с низкой концентрацией органического компо-

Таблица 3. Термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля из водных растворов метанола, этанола и ДМФА

x_2	Формы водорода	$a_{m_{i,j}}$, см ³ /г Ni	$b_{i,j}$	$-\Delta_a H_{i,j}^{\circ}(\text{H}_2)$, кДж/моль
Бинарный водный раствор метанола				
0.28	α_1	1.9 ± 0.1	20.0 ± 1.0	20.9 ± 1.0
	γ	8.3 ± 0.4	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$	71.3 ± 3.6
	β_2	14.1 ± 0.7	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^6$	151.4 ± 7.6
0.48	α_1	4.9 ± 0.2	25.0 ± 1.3	24.9 ± 1.2
	γ	11.8 ± 0.6	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^4$	62.5 ± 3.1
	β_2	10.4 ± 0.5	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^6$	149.5 ± 7.5
0.78	α_1	9.3 ± 0.5	20.0 ± 1.0	30.1 ± 1.5
	γ	11.8 ± 0.6	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$	56.5 ± 2.8
	β_2	4.4 ± 0.2	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^6$	152.5 ± 7.7
0.90	α_1	15.1 ± 0.8	19.0 ± 1.0	39.1 ± 2.0
	γ	14.0 ± 0.7	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$	62.5 ± 3.1
	β_2	5.3 ± 0.3	$(2.7 \pm 0.1) \times 10^6$	151.3 ± 7.6
Бинарный водный раствор этанола				
0.28	α_1	7.2 ± 0.4	48.0 ± 2.4	32.2 ± 1.6
	γ	10.2 ± 0.5	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^3$	63.3 ± 3.2
	β_2	3.1 ± 0.2	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^6$	142.5 ± 7.1
0.48	α_1	9.9 ± 0.6	19.0 ± 1.0	29.5 ± 1.5
	γ	5.9 ± 0.3	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^3$	60.2 ± 3.0
	β_2	4.7 ± 0.2	$(2.9 \pm 0.1) \times 10^6$	152.9 ± 7.6
0.78	α_1	9.0 ± 0.5	18.0 ± 0.9	29.0 ± 1.5
	γ	6.0 ± 0.3	$(7.5 \pm 0.4) \times 10^3$	55.6 ± 2.3
	β_2	5.3 ± 0.3	$(3.1 \pm 0.2) \times 10^6$	150.8 ± 7.6
0.90	α_1	7.1 ± 0.4	7.0 ± 0.4	25.5 ± 1.3
	γ	8.0 ± 0.4	$(8.3 \pm 0.41) \times 10^3$	54.1 ± 2.7
	β_2	5.1 ± 0.3	$(3.2 \pm 0.2) \times 10^6$	149.5 ± 7.5
Бинарный водный раствор ДМФА				
0.14	α_1	12.5 ± 0.7	165.0 ± 8.3	20.1 ± 1.0
	γ	1.0 ± 0.1	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$	89.0 ± 4.5
	β_2	3.0 ± 0.2	$(4.0 \pm 0.2) \times 10^6$	159.0 ± 8.0
0.30	α_1	9.2 ± 0.5	20 ± 1.0	36.9 ± 1.8
	γ	3.1 ± 0.2	$(9.0 \pm 0.5) \times 10^3$	72.3 ± 3.6
	β_2	5.6 ± 0.3	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^6$	150.5 ± 7.7
0.48	α_1	5.3 ± 0.3	45.0 ± 2.3	25.1 ± 0.8
	γ	4.0 ± 0.2	$(8.1 \pm 0.5) \times 10^3$	60.0 ± 2.0
	β_2	9.5 ± 0.5	$(4.0 \pm 0.2) \times 10^6$	156.0 ± 7.8



Зависимости теплот адсорбции водорода ($\Delta_a H(\text{H}_2)$) от степени заполнения поверхности пористого никеля (θ_{H_2}) из водных растворов метанола (а), этанола (б) с x_2 : 1 – 0.28; 2 – 0.48; 3 – 0.90 и ДМФА (в) с x_2 : 1 – 0.14; 2 – 0.30; 3 – 0.48. Точки на графиках – экспериментальные данные, линии – расчетные величины.

нента – 11–12 см³ H₂/г Ni. По всей видимости, данное состояние отвечает слабой молекулярной неионизированной форме водорода мостиковой структуры.

Проведенные исследования свидетельствуют, что емкость монослоя поверхности пористого никеля при адсорбции из растворов в общем случае понижается по сравнению с емкостью монослоя в газовой фазе. Данный факт доказывал конкурентный характер адсорбции между водородом и растворителем, вследствие сольватации поверхности металла компонентами объемной фазы. Уменьшение емкости монослоя протекает в ре-

зультате снижения величин предельных адсорбций α - и γ -форм водорода, в то время как абсолютное количество β_2 -формы не изменяется или возрастает в растворах. Под влиянием природы растворителя энергия связи активных центров поверхности никеля со слабосвязанными α - и γ -формами водорода ослабевает, о чем свидетельствуют теплоты адсорбции $\Delta_a H_{i,j}^\circ(\text{H}_2)$ и адсорбционные коэффициенты $b_{i,j}$ в газовой и жидкой фазах. Так, величины теплот адсорбции α - и γ -форм водорода при переходе из газовой фазы к растворителям уменьшаются соответственно с 34 до 16–29 кДж/моль и с 67 до 49–65 кДж/моль, а адсорбционные коэффициенты изменяются незначительно.

Таким образом, природа и состав бинарных растворителей оказывают существенное влияние на закономерности адсорбции водорода поверхностью пористого никеля. Результаты исследования адсорбции водорода свидетельствуют о том, что под действием растворителя изменяются термодинамические характеристики индивидуальных форм адсорбата – величины адсорбции $a_{m,j}$, адсорбционные коэффициенты $b_{i,j}$ и теплоты адсорбции $\Delta_a H_{i,j}^\circ(\text{H}_2)$ – вследствие количественного перераспределения между формами адсорбированного водорода, вызванного смещением поверхностных равновесий. Интенсивность такого перераспределения определяется не только кислотно-основными свойствами бинарных растворителей алифатический спирт – вода, но и особенностями их структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. С. 38.
2. Бабенкова Л.В., Благовещенская И.Н. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 14. С. 947.
3. Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы – катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1970. С. 45, 143.
4. Якубенко Э.Ф., Юкельсон И.И., Подвязкин Ю.А. // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1972. Т. 2. С. 116.
5. Бабенкова Л.В., Попова Н.М., Благовещенская И.Н., Тюленева Л.В. // Тр. Ин-та орган. катализа и электрохимии АН КазССР. 1975. Т. 10. С. 71.
6. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 9, 261.
7. Улитин М.В., Барбов А.В., Лефедова О.В., Гостикин В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 7. С. 62.
8. Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В., Барбов А.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 880.

9. Лукин М.В., Барбов А.В., Улитин М.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1089.
10. Улитин М.В., Барбов А.В., Панкратьев Ю.Д., Логинов С.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 329.
11. Улитин М.В., Гостикин В.П. // Там же. 1985. Т. 59. № 9. С. 2266.
12. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалохин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
13. Клячко А.Л. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 91. № 15. С. 1218.
14. Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 2022.
15. Бабенкова Л.В., Найдина И.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 7. С. 578.
16. Шепелев М.В., Барбов А.В., Улитин М.В., Денисов С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 8. С. 25.
17. Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Королева Н.Г. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 915.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723+518.5

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА КОМПОЗИТНОМ
СОРБЕНТЕ В ПРИСУТСТВИИ НЕСОРБИРУЮЩИХСЯ
КОМПОНЕНТОВ

© 2010 г. Б. Н. Окунев, Н. М. Воскресенский, А. П. Громов, Л. И. Хейфец

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

E-mail: heifets@tech.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 03.11.2009 г.

Проведена предварительная математическая обработка экспериментальных данных по динамике адсорбции паров воды на композитном адсорбенте. Построена аппроксимационная зависимость изменения давления паров воды от времени. Получено аналитическое выражение, описывающее изменение средней температуры зерен адсорбента от времени эксперимента в зависимости от давления паров воды и предложена асимптотическая аппроксимационная формула. Показано, что в рассматриваемой системе, как в динамике изменения давления, так и при изменении средней температуры зерен существуют, по крайней мере, две «диффузионных» стадии, причем характерные времена «диффузионных» стадий монотонно возрастают с увеличением доли несорбируемого компонента в газовой фазе системы.

В данной работе использованы результаты экспериментальных исследований по адсорбции водяных паров на композитном адсорбенте, представляющем собой силикагельную матрицу, в поры которой импрегнирован хлорид кальция [1]. Принципиальная схема установки и подробное описание экспериментов даны в [2]. Резервуар объемом 30 л, наполненный чистым паром или в смеси с инертным компонентом (воздухом или водородом), соединен с измерительной ячейкой, объем которой много меньше объема резервуара. В измерительной ячейке на подложке расположен слой зерен адсорбента. В течение всех экспериментов в резервуаре и ячейке поддерживалась постоянная температура (60°C). Для инициирования

адсорбционного процесса подложка с сорбентом быстро охлаждалась до 35°C и регистрировалась зависимость изменения во времени давления $P(t)$ в газовой фазе в резервуаре. Эксперимент проводился до установления постоянного давления в системе P_∞ .

Для математического анализа была выбрана серия из девяти экспериментов: один — для чистых паров воды и по четыре — для смесей паров воды с несорбируемыми компонентами (воздухом и водородом) с разными парциальными давлениями инертных компонентов (0.37; 1, 4.8 и 14.3 мбар) [2].

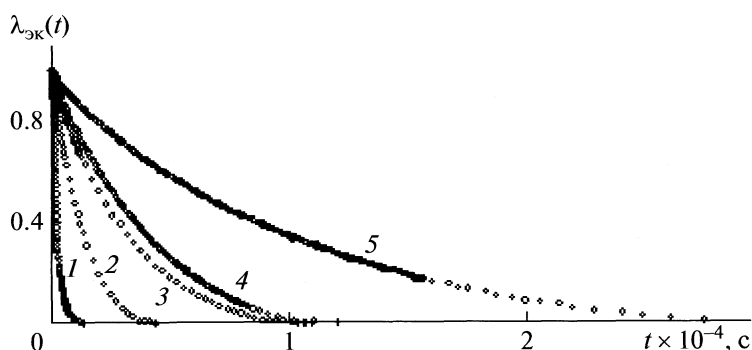


Рис. 1. Экспериментальные кривые изменения безразмерного давления паров воды от времени: 1 — чистый водяной пар; 2–5 — смесь водяного пара с несорбирующимся компонентом; 2 и 3 — инертный компонент — водород; 4 и 5 — инертный компонент — воздух; $P_{in} = 4.8$ (2, 4) и 14.3 мбар (3, 5).

Таблица 1. Экспериментальные данные и значения параметров аппроксимации (2) изменения давления паров воды в газовой фазе

№	P_{in} , мбар	$P_w(0)$, мбар	$P_{w,\infty}$, мбар	K_p	a_p^{-1} , с	b_p^{-1} , с	Crit	θ	σ
чистый пар									
1	0	10.28	7.51	0.402	272	106	0.038	0.999	0.015
несорбируемый компонент – воздух									
2	0.37	10.32	7.54	0.56	297	1164	0.0017	0.999	0.0042
3	1.0	10.29	7.50	0.48	610	1954	0.0023	0.999	0.0042
4	4.8	10.22	7.41	0.52	1535	5636	0.0097	0.999	0.0067
5	14.3	10.25	7.46	0.47	4127	14980	0.014	0.999	0.0067
несорбируемый компонент – водород									
6	0.37	10.12	7.37	0.053	356	71.4	0.001	0.999	0.0029
7	1.0	10.09	7.32	0.16	453	602	0.0037	0.999	0.0058
8	4.75	10.08	7.30	0.55	423	1875	0.002	0.999	0.0035
9	14.3	10.18	7.36	0.56	944	4615	0.0139	0.999	0.0091

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1 в виде зависимостей безразмерного давления паров воды от времени t

$$\chi_{эк}(t) = (P_w(t) - P_{w,\infty}) / (P_w(0) - P_{w,\infty}), \quad (1)$$

где $P_w(t) = P(t) - P_{in}$ – текущее давление водяного пара; $P_w(0) = P(0) - P_{in}$ – давление пара в начале эксперимента; $P_{w,\infty} = P_{\infty} - P_{in}$ – давление пара в конце эксперимента; P_{in} – парциальное давление несорбирующегося компонента. Из приведенных на рис. 1 экспериментальных зависимостей видно, что присутствие несорбирующего компонента значительно уменьшает скорость адсорбции, причем это влияние зависит от типа инертного компонента: воздух влияет гораздо сильнее, чем водород. Объяснить это можно двумя факторами: меньшей молекулярной массой водорода и более высокой его подвижностью.

Для изучения закономерностей динамики адсорбции паров воды в газовой фазе в ходе экспериментов была предложена аппроксимационная формула, описывающая изменение безразмерного давления паров воды в газовой фазе

$$\chi(t) = (1 - K_p)e^{-a_p t} + K_p e^{-(b_p t)^2}. \quad (2)$$

Временные масштабы a_p^{-1} , b_p^{-1} характеризуют диффузионные сопротивления в задаче. Параметры

формулы (2) определяли, минимизируя на трехмерном многообразии (K, a_p, b_p) величину Crit [3]:

$$\text{Crit} = \sum_{i=1}^n [\chi_{эк}(t_i) - \chi(t_i)]^2,$$

где $\chi_{эк}(t_i)$ и $\chi(t_i)$ – массивы экспериментальных и теоретических значений; n – число экспериментальных точек в каждом из экспериментов. Для оценки адекватности модели использовали часто применяемый критерий – корреляционное отношение [4]

$$\theta = \left(1 - \text{Crit} / \sum_i (\chi_{эк}(t_i) - \bar{\chi}_{эк})^2 \right)^{1/2},$$

где $\bar{\chi}_{эк} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \chi_{эк}(t_i)$ – среднее значение. Среднюю абсолютную погрешность оценивали как

$$\sigma = (\text{Crit}/n)^{1/2}.$$

В табл. 1 приведены экспериментальные величины P_{in} , $P_w(0)$, $P_{w,\infty}$ и параметры аппроксимационных зависимостей (2), рассчитанные для всех девяти опытов. Приведенные значения корреляционного отношения θ очень близки к 1, что дает основание считать предложенную модель (2) адекватной. Найденная средняя относительная погрешность модели, которая оценивается величиной $100\% \times \sigma / \bar{\chi}(t_i)$, составляет для всех экспе-

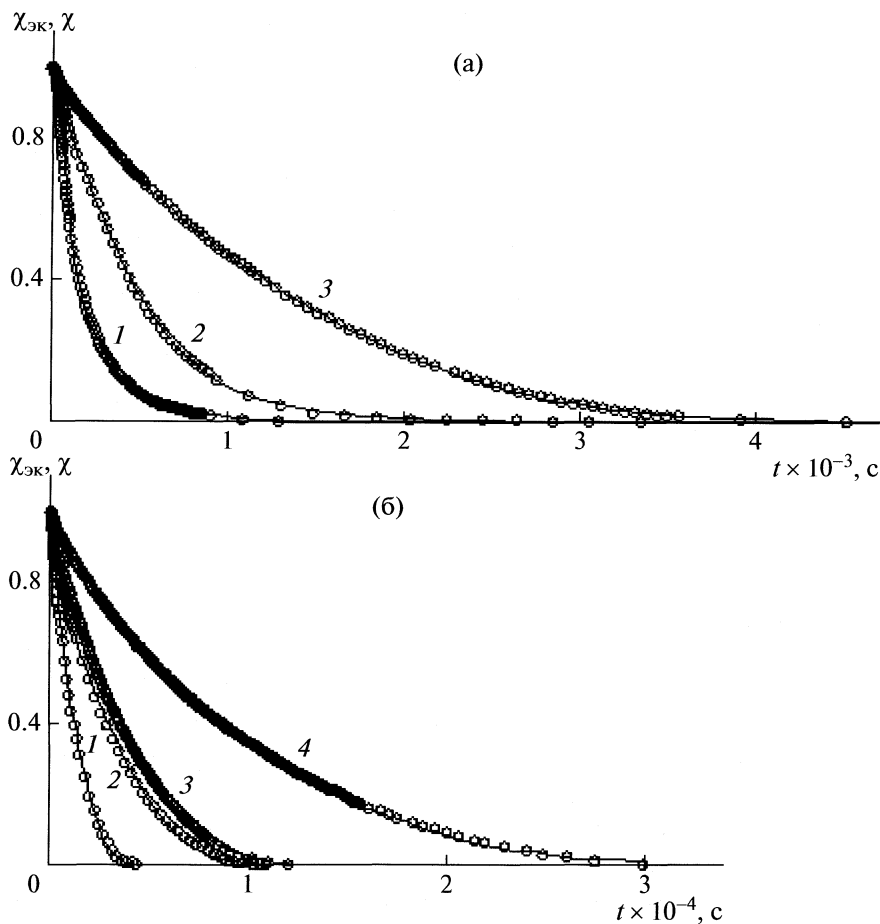


Рис. 2. Зависимости безразмерного давления паров воды от времени, экспериментальные кривые (точки) и аппроксимационные кривые (2) (линии): а – для чистого водяного пара (1), в присутствии инертного компонента: водорода (2), воздуха (3) при $P_{\text{in}} = 1$ мбар; б – в присутствии инертного компонента: водорода (1, 2), воздуха (3, 4); $P_{\text{in}} = 4.8$ (1, 3), 14.3 мбар (2, 4).

риментов 1–2% и близка к средней величине экспериментальной погрешности [2], что также свидетельствует об удовлетворительной точности модели.

На рис. 2 представлены экспериментальные кривые и аппроксимационные зависимости (2). Из проведенных расчетов можно сделать вывод, что в системе существуют, по крайней мере, две “диффузионных” стадии, причем характерные времена “диффузионных” стадий монотонно возрастают с увеличением доли несорбируемого компонента в газовой фазе системы.

Далее правомерно предположить, что в каждый момент времени среднее парциальное давление водяных паров в газовой фазе установки равно среднему парциальному давлению пара в грануле адсорбента. Тогда, исходя из экспериментально полученных зависимостей давления водяного пара от времени, можно получить формулу, описывающую изменение средней температуры гранулы адсорбента от времени. Поскольку исследуе-

мая система замкнута, общая масса воды в системе сохраняется, т. е.

$$\frac{P_w(t)V}{RT_g} + m(t) = \frac{P_w(0)V}{RT_g} + m(0) = M_w, \quad (3)$$

где $M_w = \text{const}$ – суммарное количество воды в эксперименте; $m(t)$ – текущее адсорбированное количество воды в молях; $m(0)$ – количество адсорбированной воды в начале эксперимента при давлении $P_w = P_w(0)$ и температуре зерен $T_s(0) = T_g = 60^\circ\text{C}$; T_s – средняя температура зерен адсорбента; $V = 30$ л – объем газовой фазы; T_g – температура газовой фазы, поддерживаемая постоянной в течение всего эксперимента и равная 60°C .

Используя принцип локального равновесия, текущее количество адсорбированной воды на композитном адсорбенте можно определить из универсальной функции адсорбции, представ-

ленной на рис. 3, которая показывает связь влажности сорбента N , моль воды/моль соли, и потенциала Поляни F , Дж/моль

$$F = RT_3 \ln \frac{P_s(T_3)}{P_w} = RT_3 \ln P_s(T_3) - RT_3 \ln P_w, \quad (4)$$

в любой момент времени при температуре, равной температуре зерна адсорбента T_3 ; $P_s(T_3)$ – равновесное давление паров воды при температуре T_3 . Представленная на рис. 3 зависимость получена в результате обработки нескольких сотен экспериментов по адсорбционному равновесию для разных условий [5].

Для всей рассматриваемой серии экспериментов начальное давление $P_w(0)$ можно считать одинаковым (≈ 10.2 мбар). Начальная температура зерен, $T_3(0) = 60^\circ\text{C}$, следовательно, $P_s(60^\circ\text{C}) = 199.2$ мбар [5]. Поэтому из (4) получаем $F(0) = 8220$ Дж/моль. В соответствии с рис. 3, этому значению соответствует $N(0) \approx 2.1$. При дальнейших расчетах начальную величину влажности сорбента $N(0)$ для всех экспериментов будем считать равной 2.1. В экспериментах используется 0.42 г адсорбента с 33%-ным содержанием соли CaCl_2 . Значит, количество соли в сорбенте $M_c = 0.00126$ моль, а $m(0) = 0.00126N(0) = 0.0027$ моль. Используя (3), получаем соотношение

$$\begin{aligned} N(t) &= \frac{1}{M_c} \left(M_w - \frac{P_w(t)V}{RT_g} \right) = \\ &= \frac{m(0)}{M_c} + \frac{V}{M_c RT_g} (P_w(0) - P_w(t)) = \\ &= 2.1 + 0.86(P_w(0) - P_w(t)), \end{aligned} \quad (5)$$

связывающее влажность сорбента $N(t)$ (моль воды/моль соли) с начальным и текущим давлениями паров воды в газовой фазе.

Рассмотрим выражение для потенциала Поляни (4). Второе слагаемое в правой части формулы в интервале экспериментальных температур $308 \text{ K} < T_3 < 333 \text{ K}$ достаточно надежно аппроксимируется линейным выражением (значения $P_s(T_3)$ рассчитывали по известной формуле Антуана [6])

$$T_3 \ln P_s(T_3) = 20.938 T_3 - 5209.4. \quad (6)$$

Зависимость $N(F)$ для каждого из экспериментов можно аппроксимировать с достаточной точно-

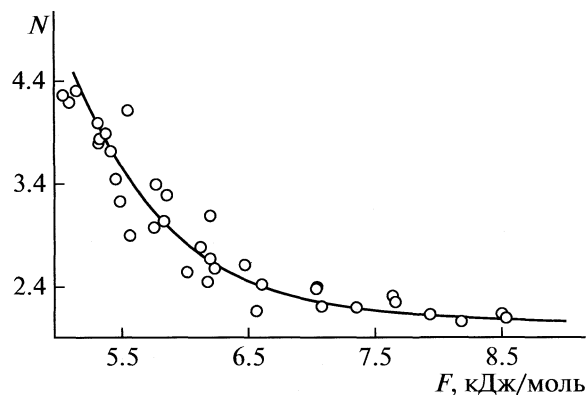


Рис. 3. Фрагмент экспериментальной универсальной функции адсорбции для рабочей области значений N (моль воды/моль соли), F (точки) и аппроксимационная зависимость (7) (линия) для эксперимента № 4 (см. табл. 1).

стью функцией

$$N(F) = A + (N_\infty - A) \times \exp[-0.0013(F(P_w, T_3) - F_\infty)], \quad (7)$$

где A выбирается так, чтобы $N(0) = 2.1$ для каждого из экспериментов, т.е.

$$A = \frac{2.1 - N_\infty \exp[-0.0013(F(0) - F_\infty)]}{1 - \exp[-0.0013(F(0) - F_\infty)]}.$$

Здесь N_∞ – влажность сорбента в конце каждого из экспериментов, определяемая из выражения (5) при $P_w(t) = P_{w,\infty}$; F_∞ и $F(0)$ – значения потенциала Поляни (4) для конечных экспериментальных точек: $F(0) = 333 R \ln(P_s(333)/P_w(0))$, $F_\infty = 308 R \ln(P_s(308)/P_{w,\infty})$, где $P_s(333) = 199.2$ и $P_s(308) = 55.6$ мбар [5]. Как пример на рис. 3 представлена аппроксимационная зависимость (7) (линия) для эксперимента № 4 (см. табл. 1).

Теперь, приравнивая два выражения для N (5) и (7), получаем

$$2.1 + 0.86(P_w(0) - P_w) = A + (N_\infty - A) \times \exp[-0.0013(F(P_w, T_3) - F_\infty)]$$

Откуда

$$\begin{aligned} F(P_w, T_3) &= F_\infty - \frac{1}{0.0013} \times \\ &\times \ln \left[\frac{2.1 + 0.86(P_w(0) - P_w) - A}{N_\infty - A} \right]. \end{aligned}$$

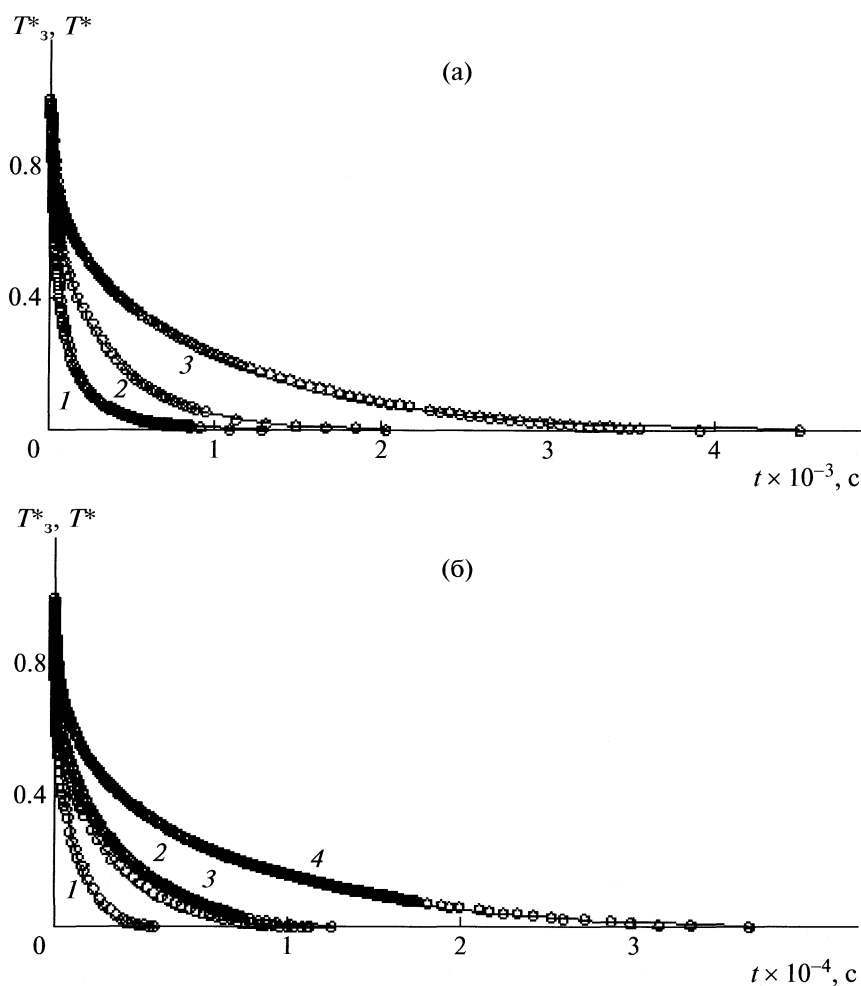


Рис. 4. Зависимости безразмерной средней температуры зерен сорбента от времени, рассчитанные по формуле (8) (точки) и аппроксимационные зависимости (9) (линии): а – для чистого водяного пара (1), в присутствии инертного компонента ($P_{\text{in}} = 1$ мбар): 2 – водорода, 3 – воздуха; б – в присутствии инертного компонента: водорода (1, 2) и воздуха (3, 4); $P_{\text{in}} = 4.8$ (1, 3) и 14.3 мбар (2, 4).

Используя (3) и (5), окончательно имеем

$$T_3 = \left\{ F_\infty + R \times 5209.4 - \frac{1}{0.0013} \times \right. \\ \left. \times \ln \left[\frac{2.1 + 0.86(P_w(0) - P_w) - A}{N_\infty - A} \right] \right\} / R(20.938 - \ln P_w). \quad (8)$$

В формуле (8) температура адсорбента, выраженная в градусах Кельвина, изменяется от начальной температуры эксперимента $T_3(t=0) = 333$ К до конечной $T_\infty = 308$ К, а давление паров воды в газовой фазе от $P_w(0)$ до $P_{w,\infty}$ (см. табл. 1).

На рис. 4 представлены зависимости средней температуры зерен (8), рассчитанные из экспериментальных данных по изменению давления паров воды (точки). Необходимые величины

для расчета приведены в табл. 1 и 2. При анализе этих зависимостей выражение (8), полученное из физико-химических соображений, для безразмерной температуры $T_3^* = [T_3(t) - 308]/(333 - 308)$ можно аппроксимировать линейной комбинацией экспоненциальных функций, по аналогии с аппроксимацией кривых отклика по давлению

$$T^*(t) = (1 - K_T)e^{-at} + K_T e^{-bt}. \quad (9)$$

Величины CrIt , θ и σ определяются так же, как и для случая аппроксимации экспериментальных кривых изменения давления и свидетельствуют об адекватности предложенной модели. На рис. 4 представлены также и аппроксимационные зависимости (9) для соответствующих кривых T_3^* . Значения рассчитанных параметров модели (9) для всех экспериментов приведены в табл. 2. По-

Таблица 2. Значения параметров аппроксимационной зависимости (9)

№	P_{in} , мбар	K_T	a_p^{-1} , с	b_p^{-1} , с	Crit	θ	σ
чистый пар							
1	0	0.82	333	63	0.1	0.998	0.024
несорбируемый компонент – воздух							
2	0.37	0.38	600	37	0.0035	0.999	0.0061
3	1.0	0.36	948	55	0.0089	0.999	0.0081
4	4.8	0.31	2644	72	0.055	0.999	0.0158
5	14.3	0.37	7013	220	0.096	0.998	0.0173
несорбируемый компонент – водород							
6	0.37	0.48	314	30	0.0027	0.999	0.0049
7	1.0	0.41	399	40	0.0086	0.999	0.0087
8	4.75	0.34	874	43	0.0079	0.999	0.0079
9	14.3	0.35	2159	75	0.0121	0.999	0.0121

лученные результаты (см. рис. 4 и табл. 2) вновь указывают на присутствие в системе, по крайней мере, двух стадий.

Таким образом, проведенная предварительная обработка результатов экспериментов по динамике сорбции паров воды на композитном адсорбенте показывает, что в системе существуют, по крайней мере, две “диффузионно-контролируемые” стадии, характерные времена которых возрастают с увеличением долей инертного компонента в газовой смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г., Токарев М.М.* Композитные сорбенты “соль в пористой матрице”: синтез, свойства, применение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008.
2. *Glaznev I.S., Aristov Yu.I.* // Int. J. Heat&Mass Transfer. 2008. V. 51. № 25–26. P. 5823.
3. *Бельнов В.К.* Статистические методы оценки параметров математических моделей химических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1991.
4. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985.
5. *Aristov Yu.I.* // J. Chem. Eng. Jpn. 2007. V. 40. № 13. P. 1242.
6. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК
НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТА В ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

© 2010 г. А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва
E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22.07.2009 г.

Исследовано влияние условий получения полимерных монолитов на основе этиленгликольдиметакрилата на свойства монолитных капиллярных колонок для газовой хроматографии. Установлено, что продолжительность полимеризации, температура синтеза и состав полимеризационной смеси оказывают сильный эффект на динамические и хроматографические свойства колонок. Сделан вывод, что монолитные капиллярные колонки, получаемые при оптимальных условиях синтеза, характеризуются значениями высоты эквивалентной теоретической тарелки на уровне 30–40 мкм, что значительно меньше этой же величины для традиционных полых капиллярных колонок аналогичного диаметра.

Макропористые полимерные монолиты в последние годы находят все большее применение в качестве стационарных фаз в хроматографии. Наибольшее распространение монолитные колонки получили в жидкостной хроматографии, хотя известно, что первые монолитные колонки были получены для газовой хроматографии (ГХ) [1, 2] в начале 70-х годов прошлого столетия. В последние годы предпринимались попытки приготовления монолитных стационарных фаз для ГХ на основе различных полимеров, которые были, однако, не очень успешны. Лишь в 90-х годах принципиальная возможность использования монолитных колонок в современной ГХ была показана в работе Швеца и др. [3]. Тем не менее, полученные результаты были заметно хуже, чем разделения на классических капиллярных колонках. В то же время эта работа позволила продемонстрировать высокую термическую и механическую стабильность монолитов на основе дивинилбензола (ДВБ) в ГХ.

Полимеры и сополимеры на основе дивинилбензола хорошо известны в хроматографии в качестве стационарных фаз. В работах [4–6] нами описаны получение и исследование монолитных капиллярных колонок на основе ДВБ, обладающих высокой прочностью монолитного слоя и обладающих высокой удельной эффективностью при разделении в ГХ. С целью расширить круг полимеров, используемых в качестве монолитных стационарных фаз в ГХ, мы провели исследование другого, широко используемого в жидкостной хроматографии (ЖХ), полимера, получаемого на основе мономера этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА). Полимер на основе ЭДМА обладает

заметно меньшей гидрофобностью, чем полимер на основе ДВБ, что может потенциально обеспечить иные селективности разделения в ГХ, чем при использовании монолита на основе ДВБ. В данной публикации приведены результаты наших исследований по оптимизации условий синтеза монолитных колонок на основе ЭДМА с целью достижения оптимальной структуры монолитной стационарной фазы, обеспечивающей оптимальные разделяющие свойства монолитных капиллярных колонок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Полимеризационная смесь состояла из мономера ЭДМА, инициатора 2,2'-азобис(диизобутиронитрил) и порообразователя (смесь додеканола и толуола в соотношении 52 : 8), приобретенных у фирмы "Merck" (Германия). Все реагенты имели квалификацию "ч.д.а." и использовались без дополнительной очистки. Газы, использовавшиеся при хроматографических разделениях, имели чистоту не ниже "четырёх девяток". Для удаления следов воды их, перед подачей в прибор, пропускали через колонку с молекулярными ситами.

Получение монолитной колонки. Кварцевые капилляры с внутренним диаметром 100 мкм и внешним 350 мкм предварительно промывали 1%-ным водным раствором плавиковой кислоты, затем ацетоном, после чего силанизировали. С этой целью капилляры заполняли 30 мас. % раствором 3-(триметилсилил) пропилметакрилата в ацетоне и выдерживали раствор внутри капилляра в течение суток. После этого капилляр промывали аце-

тоном и сушили в потоке гелия. Силанизированный капилляр использовали затем для синтеза монолитного сорбента.

Полимеризационную смесь готовили растворением инициатора (2,2'-азодиизобутиронитрил) в количестве 1 мас. % от массы мономера и порообразователя. Приготовленной смесью под вакуумом заполняли капиллярную колонку и концы запаивали. Полимеризацию проводили при определенной температуре в течение определенного времени, которые приведены в таблице. По окончании полимеризации колонку промывали метиловым спиртом и сушили в потоке гелия при 120°C в течение часа.

Определение пористости монолитных капиллярных колонок. Пористость (долю свободного объема внутри колонки) определяли гравиметрическим методом. Колонку продували гелием, заполняли четыреххлористым углеродом и взвешивали на аналитических весах. Затем четыреххлористый углерод удаляли из колонки, продувая через нее гелий при повышенной температуре, и пустую колонку снова взвешивали. Из полученных данных пористость колонки (ε , %) рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{4(M_2 - M_1)}{\rho \pi D^2 L} \times 100, \quad (1)$$

где M_2 — масса капиллярной колонки, заполненной четыреххлористым углеродом, г; M_1 — масса капиллярной колонки после продувки гелием (г), ρ — плотность четыреххлористого углерода 1.594 г/см³; D — внутренний диаметр капилляра (см); L — длина капилляра (см). Относительная погрешность измерений составляла не более 5%. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Определение проницаемости монолитных колонок. Проницаемость колонки в хроматографии определяется как коэффициент пропорциональности в известном уравнении Пуазейля—Дарси, которое описывает движение флюида через пористый слой. При использовании сжимаемой подвижной фазы уравнение имеет следующий вид [7]:

$$\Delta p j' = \frac{L \eta \bar{u}}{B_0}, \quad (2)$$

где Δp — перепад давления на колонке, j' — фактор сжимаемости Халаша, η — вязкость подвижной фазы; \bar{u} — средняя линейная скорость подвижной фазы (см/с), B_0 — проницаемость колонки (см²); L — длина колонки (см).

Среднюю скорость \bar{u} движения газа-носителя в колонке находили по времени выхода неудерживаемого сорбата (метана), как описано нами ранее [8]. Полученные результаты представлены в таблице.

Хроматографические измерения. Газохроматографические измерения проводили на газовом

хроматографе ЛХМ-8МД, модифицированном для работы при повышенном давлении, как это описано в работе [8]. В качестве тестовой смеси использовали смесь углеводов C_1 — C_4 . Измерения проводили при 80 и 120°C. Эффективность колонок оценивали по высоте эквивалентной теоретической тарелке, ($V_{ЭТТ}$, H). Число теоретических тарелок N рассчитывали по известному соотношению [7]:

$$N = 5.54(t_R/\sigma_{1/2})^2,$$

где t_R — время элюирования сорбата (с), $\sigma_{1/2}$ — ширина пика на полувысоте в единицах времени (с). Сбор и обработку данных проводили с помощью программного обеспечения “ЭкоХром” (БойСофт, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Динамические свойства монолитных капиллярных колонок. В таблице представлены данные по проницаемости (B_0) и пористости (ε) монолитных капиллярных колонок на основе этиленгликоль-диметакрилата. Как видно из таблицы пористость монолитной колонки колеблется от 40 до 84%. Исходная смесь для полимеризации содержала 30–39% этиленгликоль-диметакрилата. В случае 100% конверсии мономера в монолит и при полном удалении порообразователя из полученной пористой структуры, и без учета возможной контракции объема полимера по сравнению с объемом использованного мономера, пористость колонки должна была бы находиться в пределах 61–70%. То, что в большинстве случаев наблюдается повышенная пористость (таблица), свидетельствует о том, что в выбранных условиях полимеризации не весь мономер превращается в монолитный блок.

Возможно, в процессе полимеризации образуются отдельные частицы олигомеров, не закрепленные в общей структуре монолита, а также не связанные со стенками капилляра. Во время промывки капилляра органическими растворителями эти частицы удаляются из колонки и, как следствие этого, увеличивают пористость монолита. Сравнивая монолитные капиллярные колонки на основе этиленгликоль-диметакрилата с изученными ранее монолитными колонками на основе силикагеля [8] и дивинилбензола [5] можно отметить, что колонки на основе этих полимеров обладают заметно большей пористостью, чем монолитные колонки на основе ЭДМА.

Наиболее высокой пористостью среди сравниваемых колонок обладают колонки на основе силикагеля, которые, тем не менее, оказывают заметное сопротивление потоку газа-носителя и их проницаемость варьируется в пределах от 1.5×10^{-9} до 2.5×10^{-9} см² [8]. Проницаемость монолитных колонок на основе ДВБ имеет более широкий

Условия полимеризации и свойства полученных монокристаллических капиллярных колонок

Колонка	Длина колонки, см	Условия полимеризации, %			ε , %	$B_0 \times 10^{-9}$, см^2	\bar{u} , мм/с	H , мм	p , атм	t_R , с
		t , °С	τ , мин	[мономер], %						
Газ-носитель – азот, температура колонки – 120°C										
1	46.5	75	60	30	41.3	4.57	–	–	–	–
2	52.2	75	180	30	72.0	1.0	–	–	–	–
3	53.0	75	60	38	40.6	0.06	–	–	–	–
4	52.5	75	60	37	–	0.07	4.7	0.14/0.08	87.0	1050/1317
5	44.0	75	60	35	56.7	0.31	24.0	0.14/0.05	91.9	129/156
6	44.2	75	60	34	48.6	0.40	22.1	0.19/0.06	61.7	189/233
7	41.8	75	60	33	65.2	0.9	29.9	0.33/0.10	38.6	129/159
8	45.1	77	60	35	52.0	0.26	19.0	0.15/0.05	90.0	198/242
9	42.3	75	60	35	49.1	0.38	19.5	0.10/0.05	70.3	162/198
10	35.5	65	60	35	73.4	12.8	–	–	–	–
11	47.1	75	60	35	69.6	0.31	14.6	0.11/0.06	65.5	255/312
12	35.8	68	60	35	79.3	–	–	–	–	–
13	37.3	64	60	35	84.4	15.4	–	–	–	–
14	37.4	70	300	35	69.8	1.2	–	–	–	–
15	37.7	70	180	35	–	–	–	–	–	–
16	43.6	75	90	35	63.4	0.5	28.7	0.32/0.08	58.7	137/169
17	46.9	70	45	35	–	3.6	43.8	0.51/0.25	13.5	38.4/45.1
18	47.0	70	75	35	–	–	32.9	0.68/0.26	15.1	77.6/93.2
19	45.2	73	60	38	61.2	–	24.2	0.11/0.05	82.3	98/118
20	43.8	75	60	39	63.6	–	–	–	–	–
Газ-носитель – азот, температура колонки – 80°C										
21	44.9	75	60	35	–	0.5	24.2	0.30/0.12	60.7	379/496
22	51.4	75	60	36	40.4	0.13	8.1	0.11/0.05	86.7	471/573
23	46.3	70	60	35	74.7	1.83	20.4	0.78/0.27	12.6	435/574
24	46.0	73	60	35	63.5	0.71	19.4	0.34/0.11	32.0	543/716
25	44.3	70	30	35	80.6	5.34	25.9	1.11/0.53	5.4	114/145
26	47.2	70	90	35	72.2	1.61	27.6	1.25/0.63	19.8	308/419
27	41.2	70	120	35	68.1	1.7	14.4	0.89/0.42	9.2	921/1219
28	37.1	70	45	35	76.6	3.3	27.5	1.14/0.49	7.4	143/184
29	45.6	70	50	35	81.8	3.4	17.7	1.18/0.53	5.6	322/418
30	46.0	70	130	35	70.1	1.8	13.7	1.56/0.47	8.3	932/1211
Газ-носитель – диоксид углерода, температура колонки – 120°C										
31	50.7	75	60	35	–	0.143	18.6	0.08/0.04	61.7	78/89
32	49.5	77	60	35	58.1	0.20	12.9	0.05/0.03	83.9	91/106
33	50.6	79	60	35	77.6	0.12	10.3	0.03/0.03	119.1	95/102
34	51.4	75	60	36	67.1	0.1	6.7	0.12/0.07	71.3	627/767
35	24.7	79	60	35	77.6	0.12	15.8	0.06/0.04	85.0	39/45
36	26.0	79	60	35	77.6	0.12	14.5	0.05/0.03	85.0	43/48
37	47.1	75	60	35	69.6	0.32	21.2	0.04/0.03	80.1	51/59
38	42.3	75	60	35	49.1	0.38	22.7	0.07/0.05	57.4	51/58

Обозначения: H – минимальное значение высоты, эквивалентное теоретической тарелке (ВЭТТ); \bar{u} – оптимальная скорость, отвечающая минимуму на кривой Ван-Деемтера, p – давление на входе в колонку, при котором наблюдается минимум на кривой Ван-Деемтера; t_R – время удерживания сорбата при скорости газа-носителя 25 см/с. В числителе – данные для *изо*-бутана, в знаменателе – для *n*-бутана.

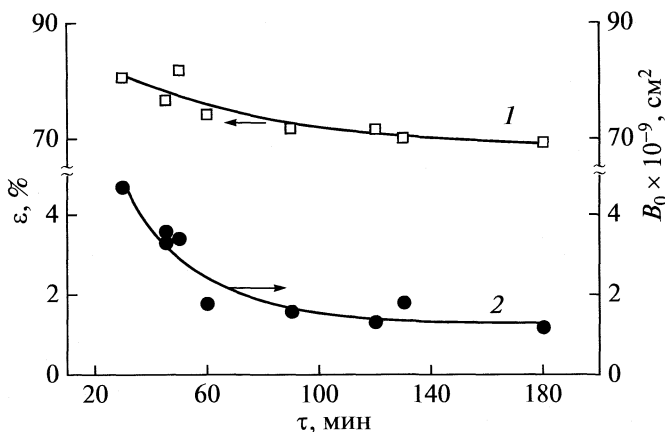


Рис. 1. Изменение пористости (1) и проницаемости (2) монолитной колонки в зависимости от продолжительности полимеризации монолита (τ). Температура синтеза монолита 70°C . Содержание мономера в смеси 35%.

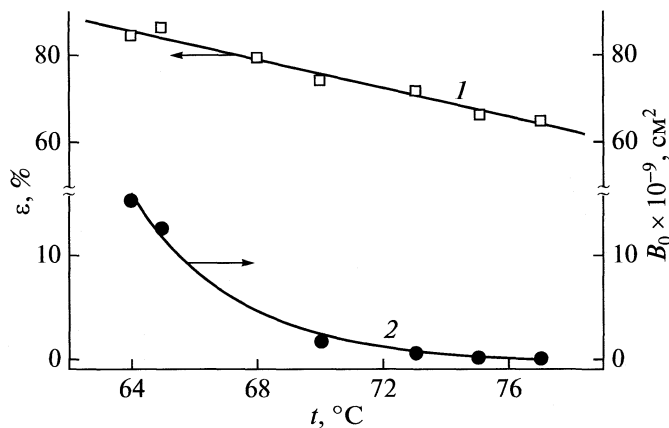


Рис. 2. Изменение пористости (1) и проницаемости (2) монолитной колонки в зависимости от температуры полимеризации монолита t , $^\circ\text{C}$. Продолжительность полимеризации 60 мин. Содержание мономера в полимеризационной смеси 35%.

диапазон от 0.1×10^{-9} до $6.4 \times 10^{-9} \text{ см}^2$. [5]. Проницаемость колонок на основе ЭДМА лежит в пределах от 0.07×10^{-9} до $1.83 \times 10^{-9} \text{ см}^2$, хотя их пористость, как отмечалось выше, ниже, чем у колонок на основе монолитов другого типа. Это наблюдение можно объяснить тем, что, как следует из рис. 1, с увеличением времени полимеризации проницаемость колонок на основе ЭДМА уменьшается, причем в интервале от 30 до 70 мин. Уменьшение происходит довольно резко, а при дальнейшем увеличении продолжительности полимеризации уменьшение уже незначительно.

Следует заметить, что проницаемость колонки не является ее средней характеристикой и сильно зависит от локальных неоднородностей в структуре монолита. Достаточно образования в одном месте плотного участка, как вся колонка может стать непроницаемой для газа-носителя. Поскольку для монолита на основе ЭДМА все же удается наблюдать корреляцию проницаемости со временем полимеризации, то, вероятно, монолит на основе ЭДМА менее подвержен влиянию вышеуказанных факторов и его структура более однородна.

Влияние температуры полимеризации монолита на пористость и проницаемость колонок представлено на рис. 2. Как видно из рис. 2, с увеличением температуры полимеризации монолита пористость и проницаемость колонок уменьшаются. Так, при увеличении температуры с 64 до 77°C пористость уменьшается в 1.3 раза, а проницаемость снижается в 77 раз. Столь же сильный эффект на пористость и проницаемость колонок оказывает состав полимеризационной смеси. Так, при изменении содержания мономера в полимеризационной смеси на несколько процентов (рис. 3) проницаемость падает почти в 4 раза, пористость — на 25%.

Таким образом, как и в случае монолитных колонок на основе ДВБ изученных нами ранее [5], параметры синтеза оказывают сильное влияние на динамические параметры колонки. Проницаемость и пористость колонки резко меняются даже при небольшом изменении температуры синтеза или состава полимеризационной смеси. Это указывает на необходимость строгого контроля условий синтеза, для того чтобы получить колонки оптимальной структуры, которая должна быть выбрана на основе разделяющих свойств колонки.

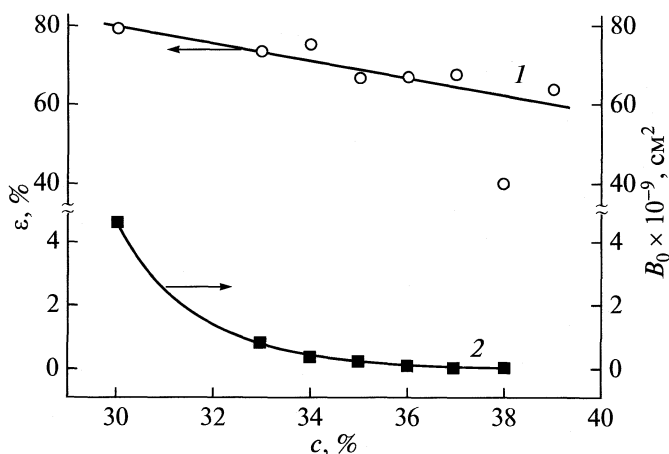


Рис. 3. Изменение пористости (1) и проницаемости (2) в зависимости от содержания мономера в полимеризационной смеси (c , %). Температура полимеризации 75°C .

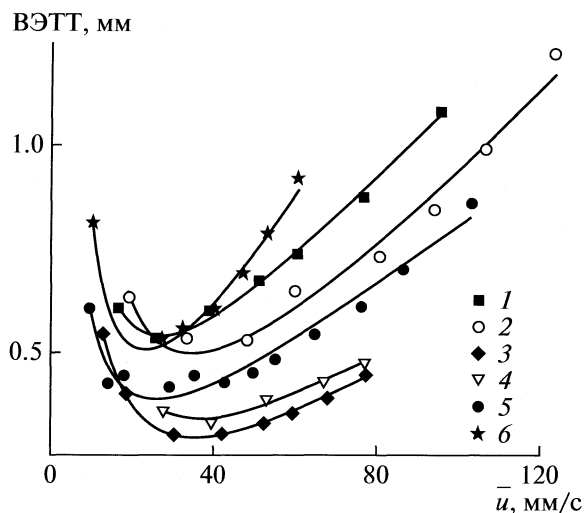


Рис. 4. Зависимости ВЭТТ от средней линейной скорости газа-носителя монолитных колонок, полученных при различном времени полимеризации: 30 (1), 45 (2), 60 (3), 90 (4), 120 (5), 130 мин (6).

Влияние условий синтеза на разделяющие свойства монолитных капиллярных колонок

Оценка разделяющей способности полученных колонок проведена на примере разделения пятикомпонентной смеси легких углеводородов C_1-C_4 (метан, этан, пропан, *n*-бутан, *изо*-бутан). Для двух сорбатов изобутана и *n*-бутана построены кривые Ван-Деемтера, которые, как известно [7], показывают зависимость ВЭТТ от средней линейной скорости подвижной фазы:

$$H = A + B/\bar{u} + C\bar{u},$$

здесь H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (мм), A , B и C — константы, отражающие вклад в размывание пика: качества заполнения колонки сорбентом (A), диффузии сорбата в подвижной фазе (B) и кинетики массообмена между стационарной и подвижной фазами (C). Полученные результаты приведены на рис. 4. Известно, что кривые Ван-Деемтера демонстрируют минимум ВЭТТ при оптимальной скорости потока газа-носителя. Как видно из рис. 4, с увеличением продолжительности полимеризации величина минимальной ВЭТТ сначала уменьшается (колонки 25 \rightarrow 28 \rightarrow 23 в таблице), а затем вновь возрастает (колонки 26 \rightarrow 27 \rightarrow 30 в таблице). Таким образом, оптимальное время полимеризации при синтезе колонок лежит в интервале от 60 до 90 мин.

Значительное влияние на разделяющие свойства колонки оказывает температура полимеризации. Так, колонки, приготовленные при 64–69°C (таблица, колонки 10, 12, 13, 20), показали очень плохие разделяющие свойства, они оказались не способны разделить тестовую смесь углеводородов и, поэтому, кривые Ван-Деемтера для них не

были построены. В то же время эти колонки обладают высокой проницаемостью (таблица), что свидетельствует о наличии широких транспортных каналов. При повышении температуры полимеризации до 75–79°C наблюдается возрастание эффективности, но одновременно падает проницаемость колонок. Все наблюдаемые изменения происходят в очень узком интервале температур (<6°C). По-видимому, это связано с изменением пористой структуры полимерного монолита при изменении температуры синтеза (высокая чувствительность структуры макропористых полимеров к температуре синтеза отмечена в литературе [9]).

Столь же большое влияние, как и температура, на эффективность колонок оказывает состав полимеризационной смеси. Так, при увеличении количества ЭДМА в полимеризационной смеси от 33 до 35% минимальное значение ВЭТТ уменьшается в 2 раза (колонки 7 и 8 в таблице), а уменьшение доли ЭДМА в смеси до 30% (колонки 1 и 2 в таблице) приводило к получению неработоспособных колонок, на которых не удавалось разделить тестовую смесь. В результате повышения количества ЭДМА в полимеризационной смеси (колонка 20 в таблице) до 39% получена очень плотная колонка, на которой неудерживаемый компонент метан не удалось элюировать с колонки за приемлемое время даже при входном давлении ~ 100 атм.

Для практического применения необходимо получить колонку как с наивысшей эффективностью (минимальной ВЭТТ), так и с приемлемой проницаемостью, чтобы разделение можно было провести за разумное время. Но четкой корреляции между проницаемостью колонки и ее эффективностью наблюдать не удается. Как видно из таблицы для колонок с минимальной ВЭТТ (для *n*-бутана) ниже 50 мкм значения проницаемости отличаются в 2–3 раза. Это объясняется тем, что проницаемость всей колонки, как мы уже отмечали выше, определяется ее проницаемостью в самом узком месте, тогда как ВЭТТ является усредненной характеристикой колонки.

С точки зрения выбора оптимальных условий получения монолитных капиллярных колонок более информативной является зависимость эффективности от условий синтеза. Эта зависимость приведена на рис. 5 для двух сорбатов *n*-бутана и *изо*-бутана. Для обоих сорбатов наблюдается минимум ВЭТТ в пределах времени полимеризации 60–90 мин. Следует отметить, что для линейного сорбата (*n*-бутан) эта зависимость имеет значительно менее ярко выраженный характер, нежели для разветвленного изомера. По-видимому, это объясняется изменением структуры монолита в процессе полимеризации.

Увеличение времени полимеризации монолитов (см. рис. 1) приводит к увеличению количе-

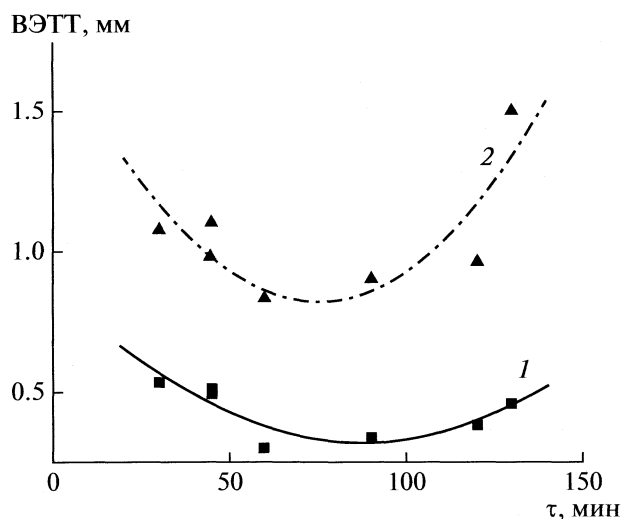


Рис. 5. Зависимости минимальной ВЭТТ монолитной колонки от продолжительности синтеза монолита. Сорбаты: *n*-бутан (1) и *изо*-бутан (2).

ства монолита в колонке. Из литературы известно [10, 11], что средний размер пор при этом уменьшается. Очевидно, совместное действие этих факторов приводит к затруднению массообмена со

стационарной фазой и, такое затруднение для разветвленного сорбата выражено сильнее, чем для линейного сорбата.

В оптимальных условиях синтеза, можно приготовить достаточно эффективные монолитные колонки и на основе ЭДМА, которые, по своей селективности оказываются комплементарными к монолитным колонкам на основе ДВБ и силикагеля (рис. 6). Как видно из рис. 6, этан и этилен не разделяются на полярных колонках на основе силикагеля или ЭДМА, но разделяются на неполярной колонке на основе ДВБ. В то же время ацетилен, который плохо отделяется от этана на неполярной колонке, прекрасно разделяется с ним на полярных колонках (пики 2 и 4). Интересно также отметить, что наиболее сильное удерживание сорбатов наблюдается на колонке на основе ЭДМА, несмотря на то, что разделение на ней проводится при более высокой температуре, чем на других колонках (рис. 6). Это может указывать на более высокоразвитую внутреннюю поверхность у монолита на основе ЭДМА, чем у монолитов на основе силикагеля (наименьшее удерживание) или ДВБ.

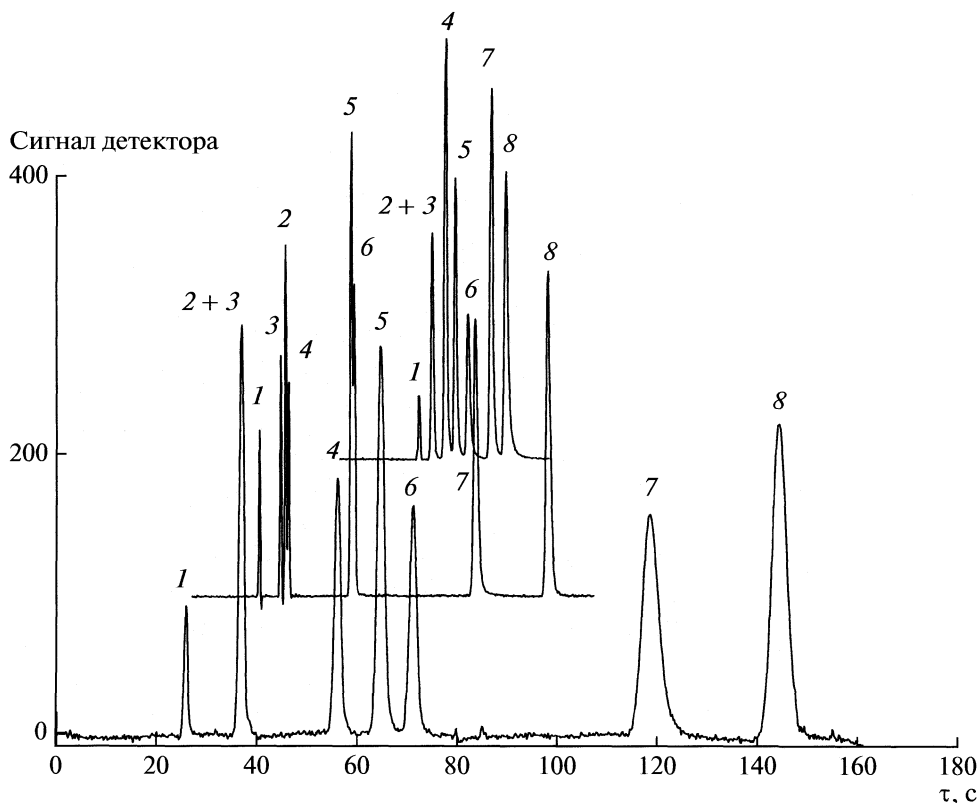


Рис. 6. Разделение смеси легких углеводородов на монолитных капиллярных колонках на основе силикагеля (верхняя хроматограмма), ДВБ (средняя хроматограмма) и ЭДМА (нижняя хроматограмма). Газ-носитель — диоксид углерода; температура колонки: силикагель — 60°C, ДВБ — 80°C, ЭДМА — 120°C; сорбаты: метан (1), этан (2), этилен (3), ацетилен (4), пропан (5), пропилен (6), бутан (7), 2-метилпропан (8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ross W.D., Jefferson R.T.* // *J. Chromatogr. Sci.* 1970. V. 8. P. 386.
2. *Schnecko H., Bliieber O.* // *Chromatographia.* 1971. V. 4. P. 109.
3. *Peters C., Sves F., Frechet J.M.* // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. P. 1169.
4. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П. и др.* // Высокмолекуляр. соединения. Сер. А. Т. 48. № 8. С. 1373.
5. *Козин А.В., Королев А.А., Ширяева В.Е. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 512.
6. *Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 7. С. 1291.
7. *Ettre L., Hinshow J.* // *Basic Relationships of Gas Chromatography.* Cleveland: Advanstar, 1993.
8. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 543.
9. *Sves F., Frechet J.M.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 9. P. 7580.
10. *Hahn R., Jungbauer A.* // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 908. № 1–2. P. 179.
11. *Ghose S., Cramer S.M.* // *Ibid.* 2001. V. 928. № 1. P. 13.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 537.11

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

© 2010 г. Д. А. Медведев, Т. А. Журавлева, А. А. Мурашкина, В. С. Сергеева, Б. Д. Антонов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

E-mail: dimonmedv@rambler.ru

Поступила в редакцию 01.10.2009 г.

Исследованы фазовый состав, температурный коэффициент линейного расширения, электропроводность (в интервале температур 600–900°C и парциальных давлений кислорода 10^{-5} –0.21 атм) твердооксидных материалов на основе кобальтита гадолиния-бария, допированного 3d-элементами $\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$, Me = Cu, Fe; $x = 0.0, 0.2, \dots, 2.0$. С помощью метода рентгенофазового анализа установлены области гомогенности образцов. Показано, что температурный коэффициент линейного расширения кобальтита уменьшается с увеличением содержания концентрации меди или железа. Установлено, что электропроводность $\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ уменьшается при увеличении x . Сделан вывод, что при уменьшении $p(\text{O}_2)$ электропроводность образцов сначала уменьшается, а затем выходит на горизонтальное “плато”.

Двойные перовскиты состава $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R – редкоземельный элемент), так же называемые фазами “112”, в последнее время привлекают повышенное внимание из-за возможности их применения в электрохимических устройствах: в среднетемпературных топливных элементах в качестве катодных материалов, совместимых с электролитами на основе оксида церия и оксида циркония [1, 2], церата бария [3], галлата лантана-стронция [4], а так же в качестве мембран для сепарации воздуха [5, 6] и др. Кристаллическая структура этих оксидов может рассматриваться как слоистый кристалл $\text{A}'\text{A}''\text{B}_2\text{O}_6$, в котором элементарная ячейка стандартной структуры перовскита повторяется и состоит из последовательных слоев $[\text{CoO}_2]$ – $[\text{BaO}]$ – $[\text{CoO}_2]$ – $[\text{RO}_6]$ [7].

Фазы “112” имеют аномальный интервал кислородной нестехиометрии, зависящий от условий синтеза материала, окружающей среды, природы входящих в структуру атомов [8]. Величина кислородной нестехиометрии зависит от валентного состояния кобальта и изменяется от $\delta = 0$ (50% Co^{3+} и 50% Co^{2+}), $\delta = 0.5$ (100% Co^{3+}) до $\delta = 1$ (50% Co^{3+} и 50% Co^{4+}) [9, 10], оказывая влияние на кристаллические, физико-химические, электрические свойства. Установлено, что интервал изменения δ при одинаковых парциальных давлениях кислорода зависит от типа редкоземельного элемента в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) [7, 11, 12]; кислородная нестехиометрия увеличивается с уменьшением радиуса иона R^{3+} .

Известно, что введением добавок в различные структурные позиции базисного состава можно также изменять уровень кислородной нестехиометрии. Авторы [13, 14] исследовали влияние за-

мещения железом и медью на кристаллические и термоэлектрические свойства $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Установлено, что замещение кобальта другими переходными элементами может увеличивать кислородопроницаемость [7], что является главной характеристикой твердооксидной мембраны; а так же уменьшать температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) кобальтита, что важно при использовании его в качестве катодного материала в твердооксидном топливном элементе [8]. В данной работе синтезированы и изучены кобальтиты гадолиния-бария, допированные переходными 3d-элементами в позицию кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ приготовлены стандартным твердофазным методом. Стехиометрическую смесь BaCO_3 , Gd_2O_3 , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO смешивали и синтезировали при температурах 950–1050°C на воздухе (скорость нагревания 300 К/ч, время выдержки – 10 ч при 950 и 1000°C) с промежуточной механоактивацией. После предварительного синтеза порошки растирали в агатовой ступке в среде ацетона (ОП-2 ОСЧ 9-5) в течение 30 мин и добавляли 4% раствор каучука СКН26-М (растворитель – смесь ацетона и бензина в соотношении 3 : 2). Полученную смесь разливали на фторопластовую подложку. Из высушенной пленки, используя вальцовый станок, формировали пластины, из которых вырезали бруски размером $20 \times 5 \times 1$ мм³. Выжигание органической связки проводили на воздухе при нагреве со скоростью 1 К/мин до 600°C (без изотерми-

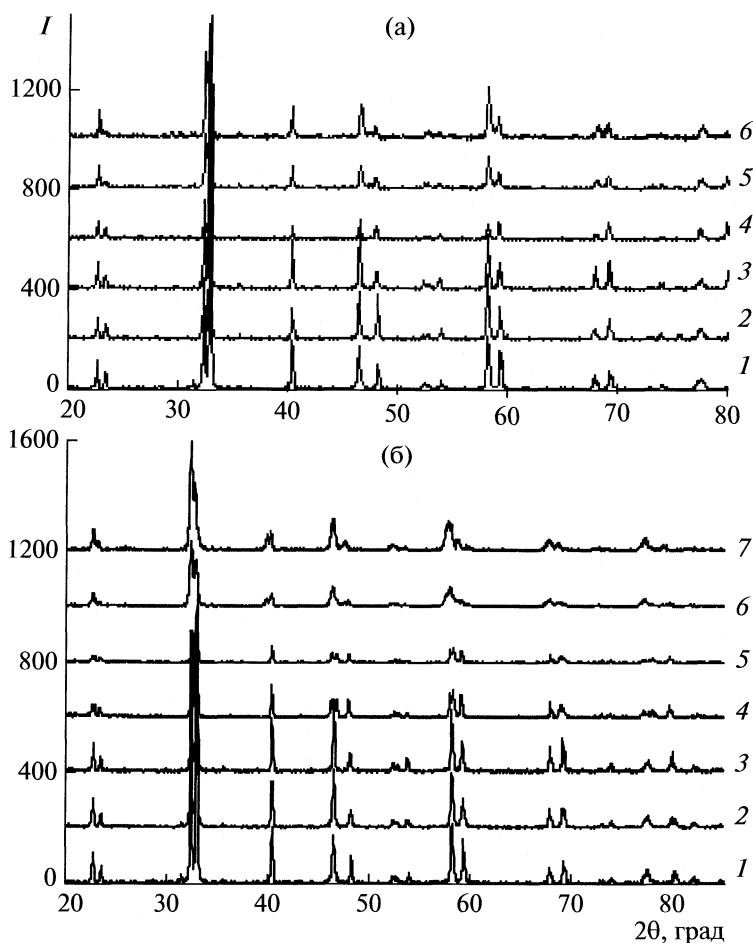


Рис. 1. РФА синтезированных и спеченных образцов $\text{Ba}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$; Me = Cu (а), Fe (б), $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6), 1.2 (7); I – интенсивность.

ческой выдержки); затем образцы нагревали до 1150°C (с медью – до 1075°C) со скоростью 5 K/мин и спекали при этой температуре в течение 10 ч на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили в CuK_α -излучении (дифрактометр DMAX-2500, Rigaku Co. Ltd., Japan). По данным РФА уточнены значения параметров элементарной ячейки. Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ и парциальных давлений кислорода $10^{-6}\text{--}0.21\text{ атм}$. Температурный коэффициент линейного расширения образцов изучали в интервале температур $20\text{--}900^\circ\text{C}$ на воздухе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным РФА (рис. 1), ряд твердых растворов $\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ образуется при $x \leq 1.0$ для Me = Cu и $x \leq 1.2$ для Me = Fe. При малых концентрациях допантов образцы имеют орторомбическую структуру (пр. гр. $Pmmm$), при $x \geq 0.8$ – тетра-

гональную (пр. гр. $P4/mmm$). Значения параметров ячейки и ее объем приведены в таблице. Объем ячейки для $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ близок к объему ячейки, полученному в [8]. При увеличении x объем элементарной ячейки образцов увеличивается. Подобная зависимость наблюдается для систем $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ [13] и $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ [5] с увеличением концентрации железа. Как видно из данных исследований, степень внедрения железа при прочих равных условиях зависит от природы редкоземельного металла: для $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ однофазность наблюдается при $x \leq 0.24$, для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ – при $x \leq 0.80$. Увеличение параметров ячейки можно связать с размерным фактором. Известно, что радиусы ионов допантов ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645\text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.730\text{ \AA}$) имеют больший размер, чем радиус иона кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0.610\text{ \AA}$).

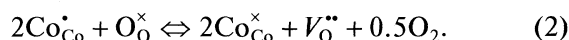
Температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса представлены на рис. 2. Как видно из графиков, электропроводность образцов уменьшается с увеличением кон-

центрации меди или железа в кобальтите, что коррелирует с данными других авторов [13–15]. Положительный наклон кривых (уменьшение электропроводности с увеличением температуры) свидетельствует о том, что исследуемые материалы в данном интервале температур обладают металлическим типом проводимости.

Согласно литературным данным [13, 16], в кобальтите гадолиния-бария дырочный характер проводимости связан с появлением Co^{4+} , который образуется по реакции диспропорционирования:



Резкое уменьшение электропроводности с увеличением температуры (при $x < 1.00$) может быть связано с образованием большого количества кислородных вакансий и уменьшением дырочной доли проводимости по уравнению:



Для $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ электропроводность с увеличением температуры уменьшается в большей степени, тогда как для $\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ при $x > 1.0$ кривая проводимости изменяется незначительно. Уменьшение угла наклона кривых на температурной зависимости электропроводности, возможно, связано с изменением типа проводимости с металлического на полупроводниковый [13]. Для базисного состава электропроводность изменяется на 47% в интервале температур 600–900°C, для $\text{BaGdCo}_{1.0}\text{Cu}_{1.0}\text{O}_{5+\delta}$ – 11%, $\text{BaGdCo}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_{5+\delta}$ – на 17%.

Изотермы электропроводности от парциального давления кислорода при 900°C приведены на рис. 3. Наблюдаемые зависимости электрических свойств кобальтитов могут быть объяснены процессами взаимодействия дефектов. При высокой температуре в находящемся в равновесии с газовой фазой оксиде можно предположить не-

Параметры элементарной ячейки $\text{Ba}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Me = Fe				
0.0 [8]	3.911(5)	3.878(5)	7.503(3)	114.36
0.0	3.902(7)	3.889(1)	7.548(1)	114.56
0.2	3.891(2)	3.863(2)	7.630(2)	114.70
0.4	3.901(4)	3.860(3)	7.658(1)	115.33
0.6	3.908(2)	3.841(2)	7.697(1)	115.55
0.8	3.860(7)	3.860(7)	7.759(2)	115.65
1.2	3.871(2)	3.871(2)	7.762(1)	116.33
Me = Cu				
0.2	3.905(3)	3.883(1)	7.570(9)	114.81
0.4	3.908(4)	3.887(8)	7.572(7)	115.07
0.6	3.908(5)	3.888(2)	7.580(3)	115.20
0.8	3.907(8)	3.907(8)	7.585(3)	115.84
1.0	3.908(2)	3.908(2)	7.593(3)	116.04

сколько доминирующих процессов дефектообразования.

При понижении давления кислорода в кристалле кобальтита появляются кислородные вакансии. Компенсация положительного заряда вакансии идет за счет уменьшения концентрации дырок по уравнению (2). Поэтому следует ожидать, что электропроводность кобальтитов с понижением парциального давления кислорода от атмосферного будет падать.

Из рис. 2, 3 видно, что допирование железом и медью существенно понижает электропроводность базового кобальтита ($x = 0.0$). Понижение электропроводности при замещении кобальта на 3d-элементы можно объяснить следующим образом. В $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ кобальт за счет процесса диспропорционирования (1) находится в различ-

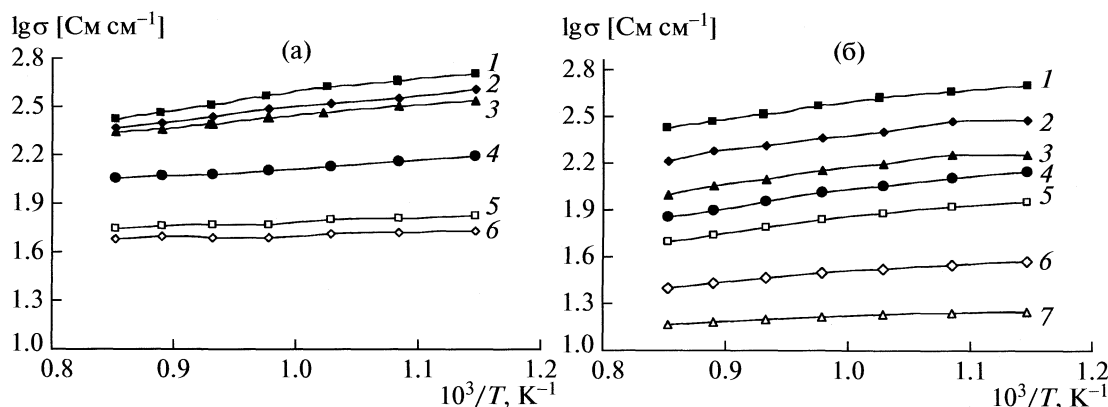


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности на воздухе ($p(\text{O}_2) = 0.21$ атм) $\text{Ba}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$; Me = Cu (а), Fe (б). Обозначения см. рис. 1.

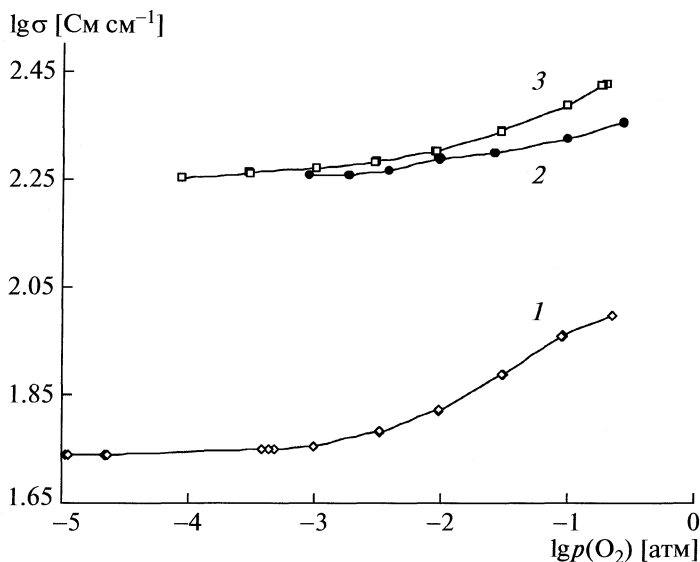


Рис. 3. Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода $\text{BaGdCo}_{1.6}\text{Me}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ при 900°C : 1 – $\text{Me} = \text{Fe}$, 2 – $\text{Me} = \text{Cu}$, 3 – $\text{Me} = \text{Co}$.

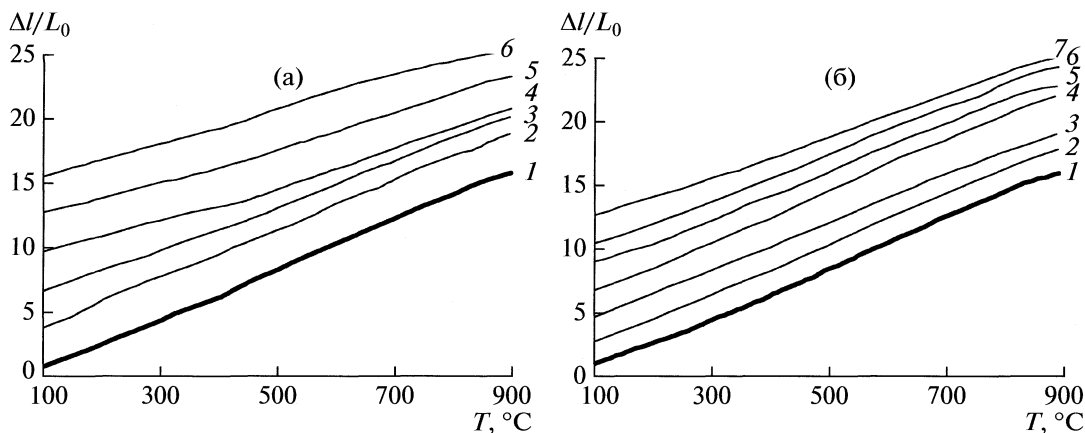
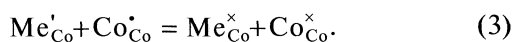


Рис. 4. Температурные зависимости удлинения кобальтитов $\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (а – $\text{Me} = \text{Cu}$, б – $\text{Me} = \text{Fe}$) в температурном интервале $100\text{--}900^\circ\text{C}$. Обозначения см. рис. 1.

ных степенях окисления. Перенос электронов и дырок осуществляется по прыжковому механизму между соседними позициями кобальта $\text{Co}'_{\text{Co}}-\text{O}^\times-\text{Co}^\times_{\text{Co}}$ или $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}}-\text{O}^\times-\text{Co}^\times_{\text{Co}}$, находящихся внутри октаэдров CoO_6 и пирамид CoO_5 [13, 16, 17]. Локализация заряда связана с локальной поляризацией кристалла, образованием $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}}$. Атомы допанта, внедренные в подрешетку кобальта, являются ловушками электронных носителей и тормозят движение заряженных частиц по кристаллу:



Термическое расширение кобальтитов, допированных медью и железом, показано на рис. 4.

Коэффициенты термического расширения рассчитаны в температурных интервалах от ~ 20 до 900°C на воздухе (рис. 5). ТКЛР $\text{BaGdCoO}_{5+\delta}$ в высокотемпературной области равен $19.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что согласуется с литературными данными для $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [18] и $\text{BaSmCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [19]. Как видно из таблицы, допирование меди или железа приводит к уменьшению ТКЛР образцов до $15.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{BaGdCo}_{1.0}\text{Cu}_{1.0}\text{O}_{5+\delta}$ и $16.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{BaGdCo}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_{5+\delta}$.

Таким образом, в настоящей работе исследовано влияние допирования меди и железа на фазовый состав, температурный коэффициент линейного расширения и электропроводность $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. По данным РФА ряд твердых растворов

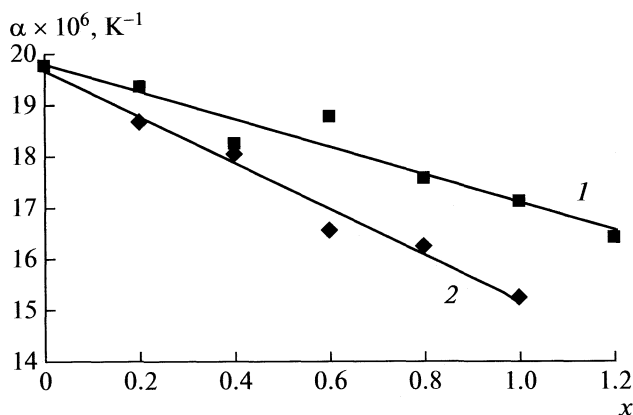


Рис. 5. Концентрационная зависимость ТКЛР $\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$: 1 – Me = Fe; 2 – Me = Cu.

$\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ образуется при $x \leq 1.0$ для Me = Cu и $x \leq 1.2$ при Me = Fe. При относительно низких концентрациях ($0 \leq x < 0.8$) кобальтиты кристаллизуются в орторомбическую структуру, тогда как при $x \geq 0.8$ – в тетрагональную. При увеличении x объем элементарной ячейки соединений, допированных железом, увеличивается. Для кобальтитов, допированных медью, объем ячейки изменяется незначительно. Электропроводность образцов уменьшается с увеличением концентрации меди или железа в кобальтите. При 600°C электропроводность базисного кобальтита составляет 502.35, 17.76 и 53.81 См/см для $\text{BaGdCo}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{BaGdCo}_{1.0}\text{Cu}_{1.0}\text{O}_{5+\delta}$ соответственно.

Характерный наклон кривых зависимостей электропроводности от температуры в координатах Аррениуса свидетельствует о том, что исследуемые материалы в данном интервале температур обладают металлическим типом проводимости. Вместе с тем, для образцов с $x \leq 1.0$ зависимость электропроводности от температуры менее выражена, это может быть связано с изменением типа проводимости с металлического на полупроводниковый. Уменьшение электропроводности исследуемых материалов при переходе к восстановительной атмосфере может быть объяснено процессами взаимодействия дефектов. Допирование меди или железа приводит к уменьшению терми-

ческого коэффициента линейного расширения образцов до $15.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{BaGdCo}_1\text{Cu}_1\text{O}_{5+\delta}$ и $16.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{BaGdCo}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_{5+\delta}$.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Пикаловой, Е.В. Никитиной и С.А. Войтукевич за помощь в обсуждении результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarancón A., Skinner S.J., Chater R.J. et al. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 3175.
2. Liu Y. // J. Alloys Compd. 2009. V. 477. P. 860.
3. Hibino T., Hashimoto A., Suzuki M., Sano M. // J. Electrochemical Society. 2002. V. 149. P. 1503.
4. Peña-Martínez J., Tarancón, Marrero-López D. et al. // Fuel Cell 08. 2008. V. 5. P. 351.
5. Tsipis E.V., Kharton V.V. // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1367.
6. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M. et al. // J. Membrane Science. 2008. V. 320. P. 13.
7. Akahoshi D., Ueda Y. // J. Solid State Chemistry. 2001. V. 156. P. 355.
8. Dasgupta T., Sumithra S., Umarji A.M. // Bull. Mater. Sci. 2008. V. 31. P. 859.
9. Vogt T., Woodward P.M., Karen P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2969.
10. Suard E., Fauth F., Caignaert V. et al. // Phys. Rev. B. 2000, V. 61. R11871.
11. Maignan A., Martin C., Pelloquin D. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247.
12. Streule S., Podlesnyak A., Mesot J. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 3317.
13. Zhang X., Hao H., He Q., Hu X. // Physica B. 2007. V. 394. P. 118.
14. Zhang X., Hao H., Hu X. // Ibid. 2008. V. 403. P. 3406.
15. Kopcewicz M., Khalyavin D.D., Troyanchuk I.O. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 479.
16. Zhou Q., He T., Ji Y. // J. Power Sources. 2008. V. 185. P. 754.
17. Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Mitberg E.B. et al. // J. Solid State Chemistry. 2003. V. 172. P. 1.
18. Li N., Lu Z., Wei B. et al. // J. Alloys Compounds. 2008. V. 454. P. 274.
19. Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O. // Solid State Ionics. 1997. V. 100. P. 283.

УДК 541(14+64):535.37:547.391

ЭФФЕКТ КОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ Eu(III) и Tb(III)

© 2010 г. Н. В. Петроченкова*, А. Г. Мирочник**, П. А. Жихарева**, В. Е. Карасев**

* Морской государственный университет им. Г.И. Невельского, Владивосток

** Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток
E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 2.09.2009 г.

Изучено влияние ионов-соактиваторов Y(III) и Gd(III) на интенсивность люминесценции Eu(III) и Tb(III) в разнометальных комплексах мономерного и полимерного строения. Обнаружено, что изоморфное замещение ионов Eu(III) и Tb(III) ионами Y(III) и Gd(III) в макромолекулярных комплексах приводит к сенсбилизации люминесценции ионов Eu(III) и Tb(III). Предложен механизм колюминесценции, связанный с переносом заряда и участием орбиталей лигандов и вакантных орбиталей ионов Eu(III) и Tb(III) и соактиваторов.

Исследование механизма переноса энергии и электрона в соединениях лантанидов имеет как теоретическое значение (изучение закономерностей миграции энергии) так и прикладное (увеличение эффективности конверсии солнечной энергии). В последние годы проводятся интенсивные исследования эффекта колюминесценции (интенсификация люминесценции лантанидного иона путем введения иона-соактиватора) [1–4]. Сравнительный анализ литературных данных о механизмах сенсбилизации люминесценции лантанидных ионов ионами-соактиваторами показывает, что одним из эффективных путей интенсификации $f-f$ -переходов лантанидного иона может быть перенос электрона с участием $O2p$ -, $N2p$ -орбиталей лигандов и вакантных делокализованных $5d$ -, $6p$ -орбиталей лантанидного иона и соактиватора [5]

Возможность варьирования люминесцентных свойств разнометальных лантанидных комплексов различного строения (островная структура, димеры, полимеры) при изоморфном введении различных ионов-соактиваторов открывает перспективный путь получения более эффективных люминофоров. Большой интерес представляют работы, в которых отмечено сенсбилизующее действие иона Y(III) при его изоморфном замещении в соединениях лантанидов [6, 7]. Следует отметить, что если сенсбилизующую роль Gd(III) в интенсификации люминесценции Eu(III) и Tb(III) можно объяснить взаимным расположением энергетических уровней ионов (первый возбужденный уровень гадолиния лежит выше метастабильных уровней 5D_0 Eu(III) и 5D_4 Tb(III)), то сенсбилизующую роль Y(III) (отсутствует $4f$ -оболочка), La(III) (отсутствует $4f$ -оболочка) и Lu(III) ($4f$ -оболочка полностью заполнена) объяснить сложнее [8].

В настоящей работе изучено влияние ионов-соактиваторов Y(III) и Gd(III) на интенсивность люминесценции Eu(III) и Tb(III) в разнометальных комплексах различного строения: метакрилаты состава $Ln_xY_{1-x}M_3$ ($Ln = Eu(III)$ и $Tb(III)$), макромолекулярные комплексы Eu(III) и Tb(III) состава $Ln_xY_{1-x}-MM$, где MM – сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата, $Ln = Eu, Tb$; макромолекулярные комплексы Eu(III) состава $Eu_xLn_{1-x}-A$, где A – сополимер акриловой кислоты и этилметакрилата, $Ln = Y, Gd, Tb$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры MM и A, разнометальные комплексы состава $Ln_xY_{1-x}M_3$, $Ln_xY_{1-x}-MM$ и $Eu_xLn_{1-x}-A$ получали по методикам [9, 10]. Содержание кислоты в сополимере рассчитанное по содержанию карбоксильных групп (мол. %): в MM – 15.9, в A – 19.7. Содержание Ln(III) определяли весовым методом, прокаливая навеску вещества до постоянной массы оксида Ln(III). В случае разнометальных соединений содержание Eu(III) или Tb(III) и второго лантанида определяли согласно [9].

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции при 300 К регистрировали на установке, собранной на базе спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МДР-23, источником возбуждения служили лампы ДРШ-250 и “Tungstam-2500”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены значения относительной интенсивности ($I_{\text{люм}}$) линии $^5D_0-^7F_2$ -перехода иона европия(III) ($\lambda_{\text{люм}} = 615$ нм) и линии $^5D_0-^7F_5$ иона тербия(III) ($\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм) от содержания иона-соактиватора (Y(III) и Gd(III)) в комплек-

сах. Как видно из данных табл. 1, изоморфное замещение Eu(III) и Tb(III) в метакрилатах ионо-соактиватором Y(III) приводит к заметному уменьшению интенсивности люминесценции лантанидного иона. Действительно, при двухкратном разбавлении Eu(III) и Tb(III) ионом Y(III) величина $I_{\text{люм}}$ комплекса уменьшается на 70 и 80% соответственно.

Как показали данные РСА [11], в исследуемых метакрилатах европия (III) и тербия(III) расстояния Ln–Ln равны 4.026(6) и 4.011(3) Å соответственно, что близко к минимальному расстоянию Eu–Eu (3.7 Å) в соединениях европия(III) [12]. Известно, что при расстояниях Ln–Ln \sim 4 Å доминирующую роль в процессе переноса энергии играет электронно-обменный механизм [13]. Наличие минимального расстояния Ln–Ln (4 Å) в исследуемых разнометальных комплексах, с одной стороны, могло бы способствовать эффективной сенсбилизации люминесценции лантанидных ионов ионо-соактиватором. С другой стороны, наличие минимального расстояния Ln–Ln и относительно высокая концентрация ионов Eu(III) и Tb(III) в комплексах может способствовать эффективному концентрационному тушению люминесценции (КТЛ), и соответственно при “разбавлении” исходных комплексов нелюминесцирующим ионом Y(III) могло бы наблюдаться разгорание фотолюминесценции комплексов.

Действительно, обмен энергией между 4f-электронами Eu(III) и Tb(III) может приводить к миграции возбуждения и КТЛ, при котором вероятность излучательных переходов мала по сравнению с вероятностью безызлучательного рассеяния возбуждения [14, 15]. Однако, как показывают данные табл. 1, “разбавление” метакрилатов Eu(III) и Tb(III) ионом Y(III) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции комплексов, свидетельствуя об отсутствии КТЛ в исходных лантанидных комплексах. С другой стороны, полученные данные указывают и на отсутствие эффективного механизма возбуждения люминесценции в соединениях европия и тербия с переносом заряда по схемам [5]: $O2p^64f^6 \xrightarrow{h\nu} O2p^54f^7 \rightarrow O2p^64f^{6*}$, и $O2p^64f^8 \xrightarrow{h\nu} O2p^54f^9 \rightarrow O2p^64f^{8*}$.

В отличие от метакрилатов изоморфное замещение ионов Eu(III) и Tb(III) ионом Y(III) в комплексах состава $Ln_xY_{1-x}-MM$ приводит к сенсбилизации люминесценции лантанидного иона (табл. 1). Максимальный эффект колюминесценции наблюдается в разнометальных комплексах $Eu_{0.7}Y_{0.3}-MM$ и $Tb_{0.5}Y_{0.5}-MM$ (табл. 1).

Известно, что полимерная природа макромолекулярного лиганда может способствовать появлению в объеме полимера более высокой локальной концентрации его функциональных групп и

Таблица 1. Интенсивность люминесценции Eu(III) и Tb(III) ($I_{\text{люм}}$, %) в разнометальных комплексах с иттрием

x	Ln = Eu	Ln = Tb	Ln = Eu	Ln = Tb
	$Ln_xY_{1-x}M_3$		$Ln_xY_{1-x}-MM$	
1.0	100	100	100	100
0.3	39	17	82	–
0.5	32	18	46	120
0.7	27	28	159	–

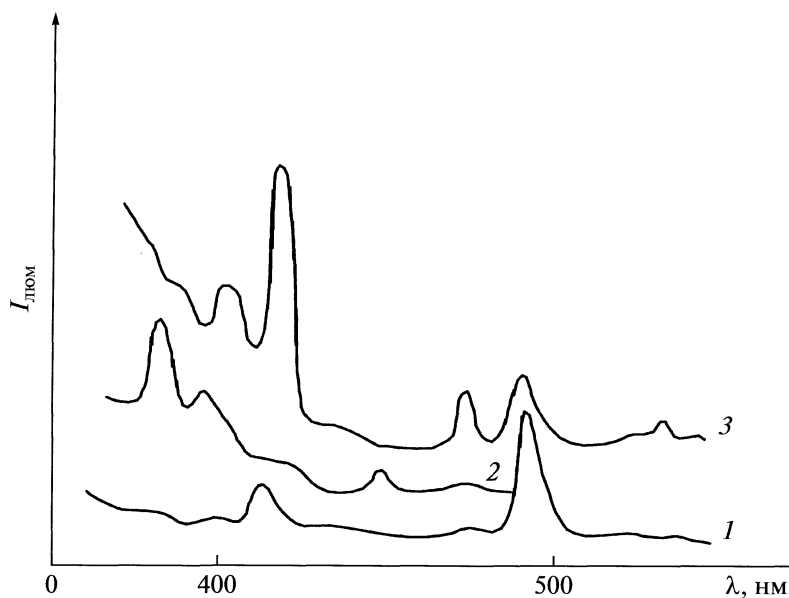
Таблица 2. Интенсивность люминесценции Eu(III) ($I_{\text{люм}}$, %) в комплексах $Eu_xLn_{1-x}-A$ (Ln = Y, Gd, Tb)

x	Y	x	Gd	x	Tb
0.8	52	0.7	310	1.0	100
0.7	118	0.6	327	0.6	327
0.6	173	0.5	210	0.5	310
0.5	108	0.4	250	0.4	284
0.4	153	0.3	203	0.3	245

ионов (формированию ионных агрегатов) в комплексах с сополимерами и обуславливать более эффективный обмен энергией между ионами [16]. Можно предположить, что введение в состав сополимера MM некоординирующего метилметакрилата обуславливает появление в объеме полимера повышенной локальной концентрации функциональных групп метакриловой кислоты и ионов лантанидов и иттрия. Это может привести к появлению дополнительного канала возбуждения люминесценции лантанидных ионов по механизму переноса заряда. При этом промежуточным звеном могут быть O2p-орбитали лиганда и нижние вакантные 5d, 6s-, 6p-орбитали соседних группировок европия, тербия и иона иттрия [5, 8].

Из табл. 2 видно, что в разнометальных ММК $Eu_xLn_{1-x}-A$ (Ln = Y(III), Gd(III), Tb(III)) также наблюдается солюминесценция (максимальная при x = 0.6), которая может быть обусловлена как рассмотренным выше механизмом обмена энергией (в случае с ионами иттрия), так и взаимным расположением энергетических уровней ионов лантанидов [14]. Действительно, первые возбужденные уровни гадолиния ($^6P_{7/2}$) и тербия (5D_4) лежат выше метастабильного уровня 5D_0 европия, что способствует эффективному переносу энергии возбуждения.

Анализ спектра возбуждения люминесценции комплекса Tb–A (рисунок) показывает, что основные пики, относящиеся к штарковским переходам иона тербия $^5D_3, ^5G_6, ^5G_3, ^5D_4 \leftarrow ^7F_6$, расположены в области 350–470 нм и перекрываются рядом пиков, соответствующих штарковским пе-



Спектры возбуждения люминесценции полимерных комплексов Eu–A (1), Tb–A (2), Eu_{0,5}Tb_{0,5}–A (3).

реходам иона европия. Заметное увеличение относительной интенсивности пиков в области 370–470 нм в спектре возбуждения разнометалльного макромолекулярного комплекса в сравнении со спектром Eu–A (рисунок) может свидетельствовать о наличии эффективной передачи энергии возбуждения с Tb(III) на Eu(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00761).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wu X., Wang Y.B., Sun S.N. et al.* // *Analytical Letters*. 2004. V. 37. № 13. P. 2739.
2. *Свешникова Е.Б., Дударь С.С., Ермолаев В.Л.* // *Оптика и спектроскопия*. 2006. Т. 100. № 4. С. 913.
3. *Свешникова Е.Б., Дударь С.С., Шабля А.В., Ермолаев В.Л.* // Там же. 2006. Т. 101. № 4. С. 555.
4. *Дударь С.С., Ермолаев В.Л., Шабля А.В.* // Там же. 2007. Т. 102. № 4. С. 587.
5. *Губанов В.А., Ивановский А.Л., Рыжков М.В.* *Квантовая химия в материаловедении*. М.: Наука, 1987. 336 с.
6. *Bames M.D., Mehta A., Thundat T. et al.* // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 26. P. 6099.
7. *Hong G.Y., Jeon B.S., Yoo Y.K., Yoo J.S.* // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 11. P. H161.
8. *Danielmeyer H.G.* // *J. Luminescence*. 1976. V. 12–13. P. 179.
9. *Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 6. С. 1425.
10. *Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е.* // *Высокомолекуляр. соединения*. 1999. Т. 41. А. № 10. С. 1642.
11. *Петроченкова Н.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е.* // *Координац. химия*. 2002. Т. 28. № 1. С. 67.
12. *Buijs M., Blasse G.* // *J. Luminescence*. 1988. V. 39. № 1. P. 323.
13. *Dexter D.L.* // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. P. 836.
14. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* *Редкоземельный зонд в химии и биологии*. М.: Наука, 1980. 350 с.
15. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* *Люминесценция и ее измерения*. М.: Изд-во МГУ, 1989. С. 159–172.
16. *Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е.* *Макромолекулярные металлохелаты*. М.: Химия, 1991. 304 с.

УДК 544.163.3

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВЫСОКОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА В ДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

© 2010 г. В. В. Королев*, И. М. Арефьев*, Т. Н. Ломова*, М. Е. Клюева*, **,
А. Г. Захаров*, Д. В. Королев*

* Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

** Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: vvk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 05.11.2009 г.

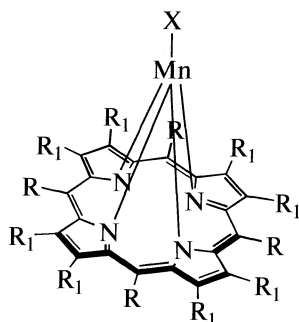
Микрокалориметрическим методом при температуре 298 К, в магнитных полях 0–1.0 Тл определены магнитотепловые свойства высокоспиновых комплексов (2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфинато)хлоромарганца(III), (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)хлоромарганца(III), (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)бромомарганца(III), (ацетато)(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)марганца(III) в виде 6%-ных водных суспензий. Установлено, что при наложении магнитного поля температура систем увеличивается, что приводит к положительным значениям магнитокалорического эффекта, тем более высоким, чем выше индукция магнитного поля. Показано, что зависимости теплоемкости твердых частиц комплексов от величины индукции магнитного поля имеют экстремальный характер, причем в полях выше 0.6 Тл численное значение теплоемкости меньше такового в нулевом поле. Рассмотрены закономерности динамики численных значений изменения энтальпии и изменения магнитной энтропии марганцевых комплексов при наложении возрастающего магнитного поля, а также закономерности влияния ацидолиганда в пентакоординационных комплексах на их магнито-тепловые свойства.

Высокоспиновое состояние атома марганца в комплексах с циклическими тетрапиррольными лигандами надежно подтверждается измерением магнитной восприимчивости их твердых образцов или растворов. Так эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эф}}$) порфириновых комплексов марганца(II) составляет 5.9–6.6, а марганца(III) – наиболее устойчивой формы ароматического макрогетероциклического комплекса – 4.8–5.0 $\mu_{\text{В}}$ [1, 2]. Наличие парамагнитных свойств используется при изучении и создании строительных блоков молекулярных магнетиков на основе марганец-порфиринов и их тетраазатетрабензоаналогов – фталоцианинов [3, 4]. Металлопорфирин в таких материалах находится либо в виде комплексного катиона в составе координационного соединения с переносом заряда, либо в виде свободного радикала с неспаренным электроном на макроцикле. Примером могут служить соответственно координационные полимеры на основе тетра-*мезо*-замещенных тетрацианоэтенида порфириномарганца(III) [5, 6] $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}]^+[\text{TCNE}]^{\cdot-}$ и окисленные дифталоцианины трехзарядных катионов металлов, как InPc_2^{\cdot} [7]. Измерения магнитной восприимчивости

демонстрируют для поликристаллов этих соединений типичное кюри-вейсовское поведение.

Авторы настоящей работы наличие парамагнитных свойств у ароматических макрогетероциклических комплексов марганца впервые использовали для измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ), теплоемкости комплексов в магнитных полях и определения на их основе термодинамических параметров твердых частиц комплексов в составе 6%-ной суспензии в воде – изменения энтальпии и изменения магнитной энтропии в процессе намагничивания [8]. Исследования проведены на примере (2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфинато)хлоромарганца(III) (1).

В настоящей работе исследования продолжены с целью установления влияния модификаций структуры макроциклического комплекса марганца(III) на магнитотепловые и термодинамические свойства. Изучены комплексы (ацетато)(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)марганец(III)(2), (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)-хлоромарганец(III)(3), (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)бромомарганец(III), (4).



R = H, R₁ = Et, X = Cl; (Cl)MnOEP (1)

R = Ph, R₁ = H, X = AcO; (AcO)MnTPP (2)

R = Ph, R₁ = H, X = Cl; (Cl)MnTPP (3)

R = Ph, R₁ = H, X = Br; (Br)MnTPP (4)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов. Комплексы **2** и **3** с 5,10,15,20-тетрафенилпорфином (H₂TPP) получены реакцией координации готового макроциклического лиганда, комплекс **4** — реакцией замещения ацидолиганда в соединении **2**.

(Ацетато)(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)марганец(III). Синтез проводили реакцией H₂TPP с Mn(AcO)₂ в кипящем ДМФА. Реакцию заканчивали после исчезновения в электронном спектре поглощения (ЭСП) реакционной смеси полос поглощения порфирина (λ_{\max} (lg ϵ) 648 (3.65), 592 (3.75), 551 (3.89), 516 (4.26), 420 (5.43), 373 (4.37)). Комплекс выделяли вакуумной отгонкой ДМФА и очищали, дважды хроматографируя на колонке из оксида алюминия (II степени активности по Брокману) с использованием хлороформа. ЭСП комплекса **2** в хлороформе (λ_{\max} (lg ϵ) 618 (3.97), 584 (3.94), 527 (3.70), 480 (4.98), 427 (3.48), 403 (3.61), 377 (3.69), 350 (плечо), 273 (4.28)). ИК-спектр в KBr, ν , см⁻¹: 453 ($\nu_{\text{Mn-N}}$), 680, 703, 753 ($\nu_{\text{C-H}}$, Ph), 802 ($\nu_{\text{C-H}}$, Pyr), 1007, 1033 ($\nu_{\text{C-C}}$, $\delta_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{C-N}}$, Pyr), 1068, 1107, 1152, 1174 ($\delta_{\text{C-H}}$, Ph), 1337 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1438 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1484, 1559, 1573, 1597 ($\nu_{\text{C=C}}$, Ph), 1540 (колебания пиррольного кольца), 1625 (O—C—O) 3050, 3083 ($\nu_{\text{C-H}}$, Ph). ¹H ЯМР-спектр в CDCl₃ (внутренний стандарт ГМДС) серия уширенных размытых сигналов, типичных для парамагнитных комплексов, в области -30 + 0.6 м. д.

(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)хлоромарганец(III). Комплекс синтезирован аналогично соединению **2** из MnCl₂. Видимая область ЭСП комплекса **3** в хлороформе (λ_{\max} (lg ϵ) 616 (3.03), 582 (4.00), 524 (3.81), 478 (4.98), 402 (4.64).

(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)бромомарганец(III). 5 мл насыщенного раствора соединения **2** в ледяной AcOH вносили в 1 л H₂O при 323 К, добавляли при перемешивании 200 мл 1н. раствора KBr и выдерживали 15 мин, продолжая перемешивание. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе.

Видимая область ЭСП комплекса в хлороформе (λ_{\max} (lg ϵ) 616 (3.05), 583 (3.00), 528 (2.88), 478 (3.81), 402 (3.53).

Измерение МКЭ и теплоемкости водных суспензий высокоспиновых комплексов марганца проводили на автоматизированной микрокалориметрической установке [9]. Измерительная микрокалориметрическая ячейка с изотермической оболочкой помещалась в межполюсной зазор электромагнита, колебание температуры в термостатируемом пространстве калориметрической ячейки во время проведения калориметрического опыта составляло $\pm 0.0002^\circ$. Чувствительность установки составляла 2×10^{-5} К, погрешность измерения магнитокалорического эффекта и теплоемкости $\pm 2\%$.

По определению магнитокалорический эффект представляет собой изменение температуры магнетика при наложении магнитного поля [10]. Связь МКЭ с теплоемкостью, производной намагниченности по температуре и магнитным полем отражает уравнение

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \Delta H, \quad (1)$$

где ΔT — магнитокалорический эффект, $C_{H,p}$ — теплоемкость при постоянном магнитном поле и давлении, $(\partial M / \partial T)_{H,p}$ — производная намагниченности по температуре при постоянном магнитном поле и давлении, T — температура, ΔH — изменение магнитного поля.

Поскольку исследуемые системы являются гетерогенными, то удельную теплоемкость твердой фазы водной суспензии рассчитывали, как аддитивную величину, равную сумме теплоемкостей компонентов суспензии с учетом их концентраций:

$$C_{p \text{ сус}} = C_{p \text{ тв}} \omega_{\text{тв}} + C_{p \text{ вода}} \omega_{\text{вода}}, \quad (2)$$

$$C_{p \text{ тв}} = (C_{p \text{ сус}} - C_{p \text{ вода}} \omega_{\text{вода}}) / \omega_{\text{тв}}, \quad (3)$$

где $C_{p \text{ тв}}$, $C_{p \text{ сус}}$ и $C_{p \text{ вода}}$ — удельные теплоемкости твердой фазы, суспензии и воды соответственно; $\omega_{\text{тв}}$ и $\omega_{\text{вода}}$ — массовые доли твердой фазы и воды в суспензии соответственно.

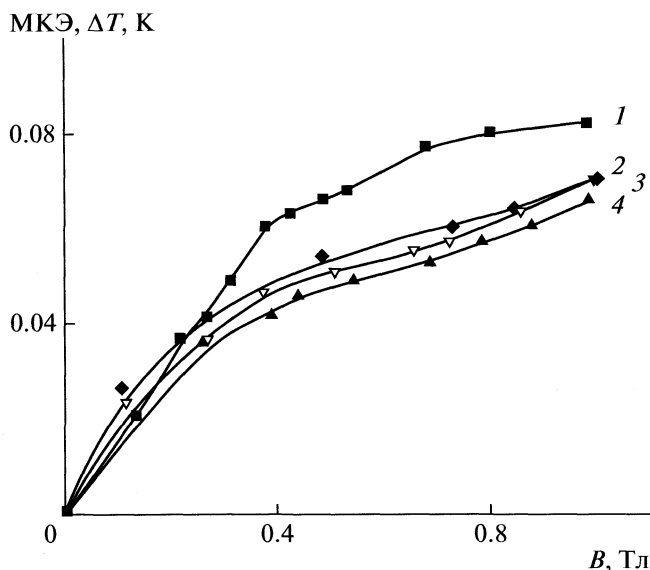


Рис. 1. Зависимости МКЭ комплексов (Cl)MnOEP (1), (Cl)MnTPP (2), (Br)MnTPP (3) и (AcO)MnTPP (4) в водной суспензии от величины индукции магнитного поля (B) при 298 К.

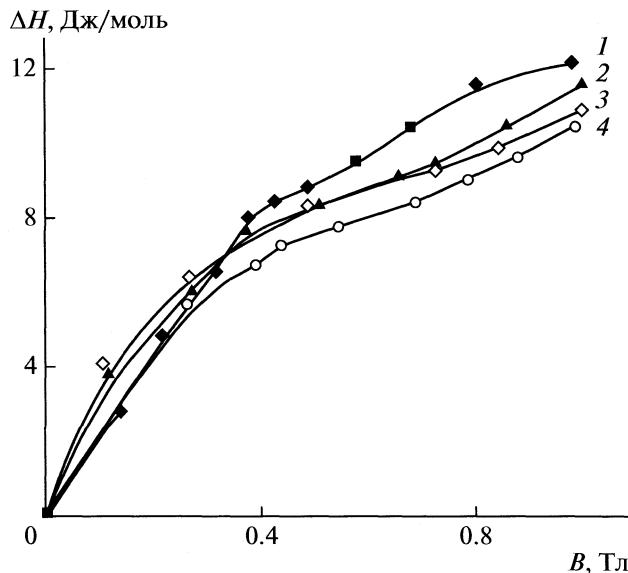


Рис. 2. Зависимости изменения энтальпии марганцевых комплексов (Cl)MnOEP (1), (Br)MnTPP (2), (Cl)MnTPP (3) и (AcO)MnTPP (4) в водной суспензии от величины индукции магнитного поля при температуре 298 К.

Изменения магнитной части теплоемкости ΔC_M при изменении поля $\Delta H = H_2 - H_1$ ($H_1 = 0$) и изменения магнитной части энтропии магнетика (ΔS_M) определяли по уравнениям

$$\Delta C_M = C_p(H) - C_p(0), \quad (4)$$

$$\Delta S_M = -\Delta C_M \Delta T / T, \quad (5)$$

где $C_p(H)$ и $C_p(0)$ — теплоемкости магнетика в магнитном поле и в нулевом поле, ΔT — магнитокалорический эффект, T — температура.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение МКЭ в магнитных материалах чрезвычайно важно для решения фундаментальных проблем магнетизма и физики твердого тела. Интерес к изучению МКЭ связан с возможностью получения информации о природе магнитного упорядоченного состояния. При наложении на магнетик магнитного поля также происходит изменение теплоемкости — важнейшего параметра, необходимого для расчета многих термодинамических величин, в частности, для расчета изменения магнитной энтропии [11–13].

В настоящей работе МКЭ определен экспериментально, а удельные теплоемкости частиц высокоспиновых комплексов марганца рассчитаны с использованием уравнения (3). Оба этих параметра использованы для расчета изменения магнитной части энтропии ΔS_M . При наложении магнитного поля на вещество, обладающее магнитными свойствами, изменяется только магнит-

ная часть теплоемкости, тогда как решеточная и электронная теплоемкость остаются неизменными [14], что позволяет рассчитать значения изменения магнитной части теплоемкости ΔC_M при изменении поля (уравнение (4)). С использованием уравнений (1), (4) и соотношения Максвелла по уравнению (5) получены значения изменения магнитной части энтропии магнетика ΔS_M .

Сравнивая подъем температуры в результате магнитокалорического эффекта и Джоулево тепло калибровочного нагревателя (с учетом поправок на теплообмен в калориметрическом опыте), рассчитывали изменение энтальпии высокоспиновых комплексов марганца в магнитных полях 0–1 Тл.

На рис. 1 и 2 приведены полевые зависимости МКЭ и изменения энтальпии при намагничивании марганцевых комплексов 1–4. Из рис. 1 видно, что магнитокалорический эффект для всех марганцевых комплексов положителен во всем диапазоне магнитных полей и нелинейно возрастает при увеличении магнитного поля. Таким образом, при наложении магнитного поля в адиабатических условиях твердые частицы комплексов будут нагреваться, что приведет к увеличению температуры в системе. Такое поведение МКЭ связано с наличием у марганцевых комплексов парамагнитных свойств.

Наибольшее значение МКЭ проявляется у (Cl)MnOEP (рис. 1, кривая 1). Значения МКЭ для (Cl)MnTPP и (Br)MnTPP в большинстве случаев ниже, чем для (Cl)MnOEP, и мало отличаются

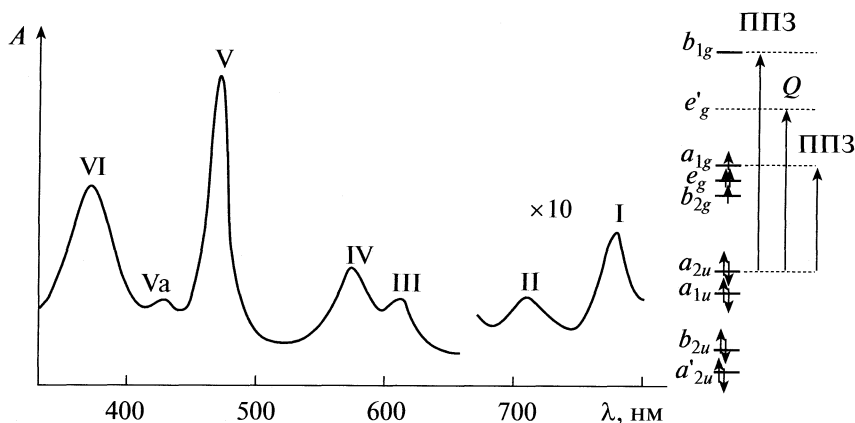


Рис. 3. Характерный электронный спектр поглощения марганец(III)порфиринов, относительная диаграмма энергий орбиталей и отнесение основных полос поглощения (Q -полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов (0–0) и (0–1) III и IV, ПЗ – полосы переноса заряда $\pi \rightarrow d$ I, II и V и Va).

между собой (рис. 1, кривые 2, 3). Сравнивая эти значения, можно заключить, что на магнитокалорический эффект оказывает влияние природа заместителя в макроцикле, а влияние природы ацидолиганда менее существенно. Самые маленькие значения МКЭ наблюдаются для комплекса **2** с ацетатным ацидолигандом в координационной сфере. При сопоставлении динамики величин изменения энтальпии (ΔH_{enth}) при намагничивании марганцевых комплексов **1–4** (рис. 2) наблюдаются те же закономерности.

Изменение соотношения численных значений ΔH_{enth} комплексов H_2OEP и H_2TRP на противоположное при 0.2–0.5 Тл может служить указанием на упорядоченное состояние комплексов в более высоких полях с учетом различающихся возможностей формирования структур у комплексов двух лигандов. Плоская структура макроцикла в H_2OEP и его комплексах (например, с медью(II)) [15] сменяется на гофрированную при переходе к комплексам H_2TRP (например, к комплексу (Cl)MnTRP) [1, 16].

Чувствительность МКЭ к природе комплекса (рис. 1) объясняется, по-видимому, различиями во взаимном расположении энергий d -орбиталей в поле макроциклического и ацидолигандов. В высокоспиновых порфириновых комплексах марганца с конфигурацией $d_{xy}(d_{xz}d_{yz})^2d_{z^2}$ четыре неспаренных электрона расположены выше по энергии, чем занятые молекулярные π -орбитали a_{1u} и a_{2u} и занимают, по одному, четыре орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} и d_{z^2} (рис. 3, составленный по данным работы [1]).

Переход от комплекса октаэтилпорфина (**1**) к аналогичному комплексу тетрафенилпорфина (**3** и **4**) выражается в дестабилизации ВЗМО a_{1u} и a_{2u} и понижении ее заселенности. Это следует из

сравнения соответствующих параметров полос в ЭСП переходов с этих орбиталей на НВМО $Q(0–0)$ (полоса III на рис. 3) и переноса заряда $\pi \rightarrow d$ (полоса V на рис. 3) (экспериментальная часть, [17]). Полосы претерпевают батохромный сдвиг с 590 и 473 нм у комплекса **1** до 616 и 478 нм у комплексов **3** и **4**, а их интенсивность в большинстве случаев падает ($\lg \epsilon$ указанных полос поглощения у комплекса **1** равен соответственно 3.76 и 4.68 [17]). Поскольку возможен также перенос заряда с ВЗМО a_{1u} и a_{2u} на d -орбитали π -симметрии (d_{xz} , d_{yz} и d_{z^2}), на которых находятся неспаренные электроны, МКЭ оказывается чувствительным к изменению макроцикла в комплексе с октаэтилпорфина на тетрафенилпорфин.

Дальнейший батохромный сдвиг, но уже при росте интенсивности, претерпевают указанные полосы поглощения при переходе от галогенидных ацидолигандов к ацетатному в составе комплексов тетрафенилпорфина, т.е. при переходе от комплексов **3** и **4** к комплексу **2**. Это может означать рост деформации макроцикла (батохромный сдвиг) из-за более прочного удерживания (гиперхромный сдвиг) бидентатно координированного ацетат-иона в координационной сфере и передачи дополнительной электронной плотности через металл (орбиталь d_{z^2}) на макроциклический лиганд (орбитали d_{xz} , d_{yz}). Чувствительность разности энергий d_{xz} , $d_{yz} - d_{z^2}$ к природе аксиального лиганда хорошо известна из ЭПР исследований металлопорфиринов [18, 19]. По этой причине МКЭ становится чувствительным к природе лиганда X^- , а его значение тем меньшим, чем прочнее взаимодействие по аксиальной оси (с ацидолигандом).

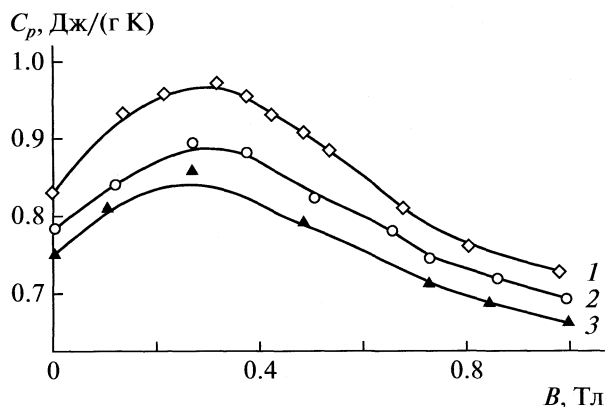


Рис. 4. Зависимости удельной теплоемкости комплексов (Cl)MnOEP (1), (Br)MnTPP (2), (Cl)MnTPP (3) от величины индукции магнитного поля при 298 К.

На рис. 4 представлены зависимости удельной теплоемкости марганцевых комплексов от величины индукции магнитного поля, свидетельствующие о наличии сильного влияния последнего на измеряемый параметр комплексов в твердом состоянии. Для всех комплексов эти зависимости имеют экстремальный характер с максимумом в области 0.2–0.4 Тл. В высоких магнитных полях удельная теплоемкость становится ниже удельной теплоемкости в нулевом поле.

Уменьшение удельной теплоемкости в магнитных полях с индукцией $B > 0.4$ Тл можно объяснить уменьшением магнитной составляющей теплоемкости комплексов в твердом состоянии вследствие магнитного упорядочения системы. (Зависимости магнитной составляющей теплоемкости марганцевых комплексов от величины индукции магнитного поля аналогичны зависимостям, представленным на рис. 4; их можно получить, найдя ΔC_M как разность удельной теплоемкости в данном поле и удельной теплоемкости в нулевом поле). Поскольку при наложении магнитного поля магнитная часть теплоемкости уменьшается, уменьшается и общая теплоемкость системы.

На рис. 5 представлены зависимости изменения магнитной энтропии марганцевых комплексов от величины индукции магнитного поля. Из рис. 5 видно, что зависимость ΔS_M от величины магнитного поля экстремальна. Такое поведение можно объяснить экстремальной зависимостью изменения магнитной части теплоемкости ΔC_M от величины магнитного поля. По-видимому, характер изменения ΔS_M связан с большим (по сравнению с МКЭ) влиянием величины ΔC_M в области магнитных полей, в которых наблюдается максимум теплоемкости.

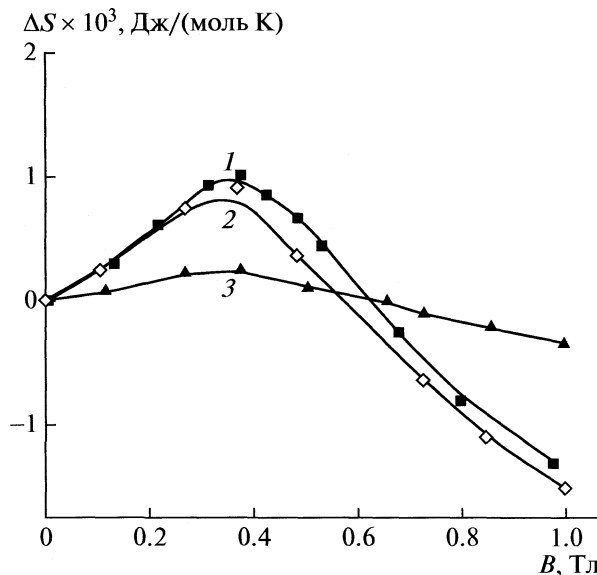


Рис. 5. Зависимости изменения магнитной энтропии комплексов (Cl)MnOEP (1), (Cl)MnTPP (2), (Br)MnTPP (3) от величины индукции магнитного поля при 298 К.

Таким образом, определена теплоемкость твердых частиц комплексов (X)MnTPP в магнитном поле. Теплоемкость комплексов сильно зависит от величины магнитного поля. Полевые зависимости теплоемкости комплексов марганца имеют максимум в средних полях, величина которого зависит от электронной природы заместителей в макроциклическом лиганде и, в меньшей степени, координированных ацидолигандов в составе комплексов. Зависимости изменения магнитной энтропии ΔS_M от магнитного поля имеют максимум в полях 0.2–0.4 Тл. Высота максимума также связана с модификациями в структуре макроцикла и координационного центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boucher L.J. // *Coord. Chem. Rev.* 1972. V. 7. P. 289.
2. Walker F.A. // *The Porphyrin Handbook* / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. N.Y.: Acad. Press, 2000. V. 5. P. 81.
3. Miller J.S., Calabrese J.C., McLean R.S., Epstein A.J. // *Adv. Mater.* 1992. V. 4. P. 498.
4. Miller J.S., Vazquez C., Calabrese J.C. et al. // *Ibid.* 1994. V. 6. P. 217.
5. Böhm A., Vazquez C., McLean R.S. et al. // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. P. 3083.
6. Brandon E.J., Arif A.M., Burkhart B.M., Miller J.S. // *Ibid.* 1998. V. 37. P. 2793.
7. Janczak J., Kubiak R., Jezierski A. // *Ibid.* 1995. V. 34. P. 3505.
8. Klyueva Marija E., Korolev Victor V., Arefyev Igor M., Lomova Tatyana N. // *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, 2008. V 12. P. 584.

9. *Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 380.
10. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
11. *Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 548.
12. *Королев В.В., Арефьев И.М., Рамазанова А.Г.* // Там же. 2007. Т. 81. № 6. С. 1085.
13. *Королев В.В., Арефьев И.М., Рамазанова А.Г.* // Журн. "Российские нанотехнологии". 2007. Т. 2. № 1. С. 59.
14. *Карлин Р.* Магнетохимия. М.: Мир, 1989. 400 с.
15. *Клюева М.Е., Ломова Т.Н., Сулова Е.Е., Семейкин А.С.* // ТЭХ. 2003. Т. 39. С. 299.
16. *Noard J.L.* // Porphyrins and Metalloporphyrins / Ed. by K.M. Smith. Amsterdam: Elsevier, 1975. P. 317.
17. *Korolev V.V., Klyueva M.E., Arefyev I.M. et al.* // Macroheterocycles. 2008. V. 1. № 1. P. 68.
18. *Lin W. C.* // Inorg. Chem. 1976. V. 15. № 5. P. 1114.
19. *Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.* Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982. 167 с.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 536.62

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ
ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

© 2010 г. Е. В. Григорова, Л. П. Бондарева, А. В. Каданцев, Ю. А. Бывальцев,
В. В. Хрипушин, Т. С. Корниенко

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: elengrigor@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.7.2009 г.

Создана калориметрическая установка для измерения тепловых эффектов химических реакций в растворах. Установка изготовлена по классической схеме герметичного жидкостного калориметра, работающего в изопериболическом режиме, имеет термометрическую чувствительность 10^{-4} К и калориметрическую чувствительность 10^{-2} Дж. Точность работы калориметра проверена по теплотам растворения хлорида калия. Определены мольные интегральные энтальпии растворения глицерина в воде при 298 К.

Калориметрию от других методов исследования отличает возможность проводить измерения в момент протекания реакции, поэтому определенными энтальпий реакций прямым калориметрическим измерением точнее результатов косвенных методов. Кроме того, калориметрические данные можно использовать для расчета констант равновесия в реакциях [1, 2].

Нами создана калориметрическая установка с компьютерным управлением, работающая в режиме off-line и предназначенная для измерения тепловых эффектов реакций в растворах. Основными конструктивными компонентами установки, определяющими ее главные технические характеристики — термометрическую и калориметрическую чувствительность — являются калориметри-

ческая ячейка и термостат изотермической оболочки.

Ультратермостат калориметра изготовлен на основе жидкостной изотермической оболочки с проточным теплообменником, снабженным блоком измерительных схем, блоком выведения на рабочий режим и электронным регулятором температуры [3]. Колебания температуры в изотермической оболочке после установления режима автоматического регулирования не превышали $\pm 5 \times 10^{-3}$ К в течение 10 мин (рис. 1). Погрешность в измерении температуры калориметра, обусловленная такими колебаниями, ниже чувствительности калориметра и составляет 10^{-6} К.

В центре изотермической оболочки закреплена цилиндрическая латунная хромированная калориметрическая ячейка 1 (рис. 2) с герметично

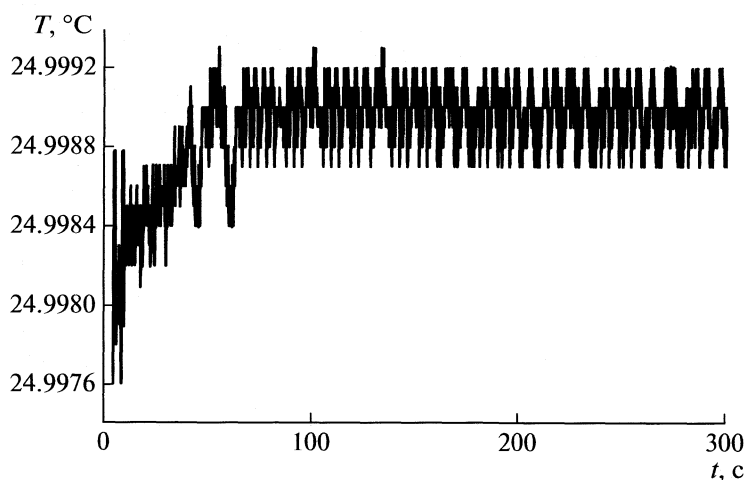


Рис. 1. Изменение температуры в калориметрической ячейке при термостатировании.

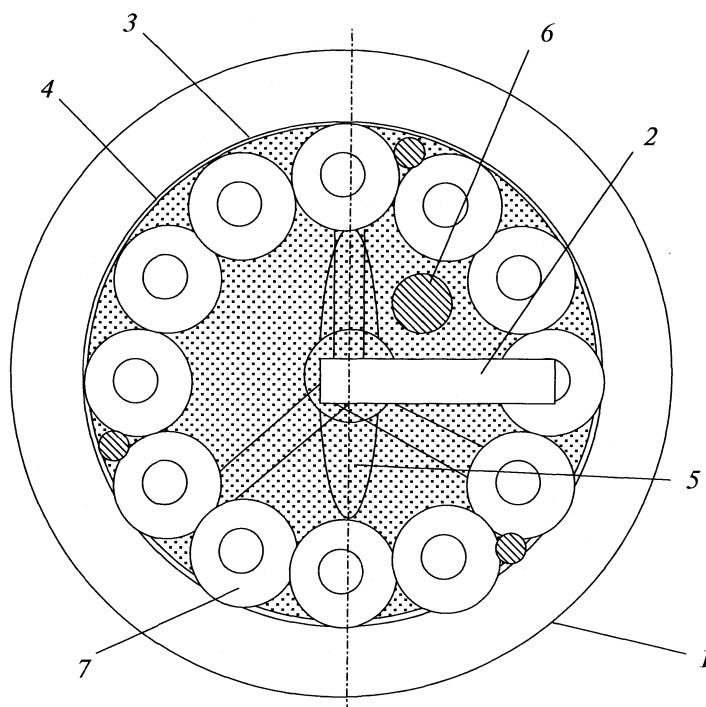


Рис. 2. Схема калориметрической ячейки.

закрывающейся крышкой, через отверстие в которой выходит верхний конец устройства для разбивания ампул 2 (рис. 2). В стенке ячейки имеется боковой отвод для вывода проводов, связывающих калориметрический сосуд с внешними цепями электрической схемы калориметра. В центре ячейки находится медный цилиндрический стакан 3 с плотно входящим в него герметично закрывающимся калориметрическим сосудом 4, изготовленным из стали марки X18H9T. Перемешивание жидкости в сосуде осуществляется турбинной магнитной мешалкой 5, расположенной в его нижней части в специальном каркасе и состоящей из оси, цилиндрического плоского постоянного магнита, заключенного в чехол из нержавеющей стали и 12-тилопастной турбинки из того же материала толщиной 0.1 мм. Ось вверху и внизу имеет цапфы диаметром 0.14 мм, которые опираются на часовые рубиновые камни с подпятниками. На крышке калориметрического сосуда смонтированы штуцер заправки калориметрического сосуда раствором, устройство последовательного разбивания стеклянных ампул и нагреватель для калибровки калориметра 6, представляющий собой стержень из нержавеющей стали с бифилярно намотанным константановым проводом в двойной изоляции, помещенный внутрь тонкостенной гильзы. Нагреватель соединен с источником тока и измерительной схемой при помощи четырехштыкового разъема, ответная часть которого прикреплена к внутренней по-

верхности калориметрической ячейки. Подобная конструкция нагревателя обеспечивает надежный тепловой контакт с жидкостью в калориметрическом сосуде и точное соответствие выделившейся на нем теплоты количеству измеренной электрической энергии.

Химическая реакция инициируется путем разбивания ампул с последующим перемешиванием. Устройство последовательного разбивания стеклянных ампул состоит из съемной кассеты на 12 ампул (7, рис. 2) объемом 0.8 см³ каждая, расположенных по окружности, приспособления для разбивания ампул 2 и устройства позиционирования бойка над выбранной ампулой. Конструкция многоампульного устройства позволяет при одинарном снаряжении и термостатировании калориметра измерять тепловой эффект различных химических процессов с поэтапным добавлением реагента в калориметрическую жидкость, например, растворения кристаллического вещества от разбавленных растворов до насыщения.

Принципиальное отличие от установок, описанных в [3, 4], — объединенная цифровая автоматизированная схема измерения температуры и калибровки калориметра [5], выполненная в виде двух блоков. Вследствие использования двухблочной схемы уменьшается воздействие помех, создаваемых цифровой частью, на схемы первого блока.

Основу измерительной части электрической схемы (рис. 3) составляет 24-хразрядный аналого-

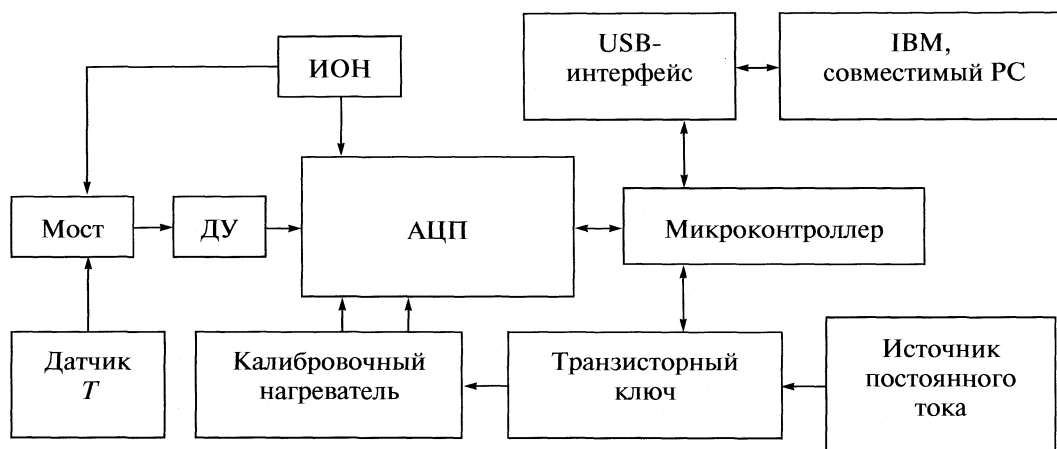


Рис. 3. Электрическая блок-схема калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой.

цифровой преобразователь (АЦП) с тремя независимыми дифференциальными входами, предназначенный для высокоточного измерения сигналов соответствующих температуре калориметрического сосуда, напряжению и току калибровочного нагревателя. В измерительном блоке установлены: дифференциальный усилитель (ДУ), увеличивающий разрешающую способность канала измерения температуры; прецизионный источник опорного напряжения (ИОН), формирующий высокостабильное опорное напряжение, которое подается на мостовой датчик температуры (мост) и АЦП. Мостовой датчик температуры генерирует дифференциальный сигнал, соответствующий текущей температуре калориметрического сосуда. Измерительным элементом является датчик температуры (Датчик T), состоящий из трех последовательно соединенных одинаковых секций, состоящих из медной отожженной проволоки, закрепленных на цилиндрической стенке калориметрического сосуда и находящихся в хорошем тепловом контакте друг с другом. Зависимость сопротивления (R , Ом) от температуры (t , °C) в интервале от 0 до +30°C описывается уравнением $R = 0.5524t + 150.45$, измерения текущей температуры и ее запись производится с точностью ± 0.00005 К.

Основу калибровочной части схемы составляет калибровочный резистивный нагреватель, расположенный внутри калориметрического сосуда и предназначенный для выделения тепла в режиме калибровки. Сигнал напряжения, пропорциональный току, протекающему через нагреватель, формируется датчиком тока, представляющим собой резистор с низким температурным коэффициентом сопротивления. Для устранения электрических помех эта часть схемы помещена в корпус из нержавеющей стали и закреплена на изотермической оболочке калориметра совместно с калориметрической ячейкой. Во втором блоке установлены: транзисторный ключ, подающий

напряжение на нагреватель, расположенный в калориметрической ячейке, в режиме калибровки; микроконтроллер; USB-интерфейс; источник постоянного тока для формирования необходимых напряжений питания электрической схемы. Микроконтроллер реализует все необходимые алгоритмы работы калориметра и формирует результат для передачи в персональный компьютер. USB-интерфейс предназначен для организации двунаправленного обмена между электрической схемой калориметра и персональным компьютером (ЭВМ совместимы с PC).

Измерительная схема калориметра управляется с клавиатуры персонального компьютера, команды и выполняемые действия высвечиваются на экране монитора. При включении микроконтроллера и персонального компьютера автоматически создается файл для сохранения результатов текущего опыта, запускается измерительная часть электрической схемы и проводится запись температурного хода калориметрического опыта. В установленном испытателем момент с клавиатуры компьютера включается калибровочная схема калориметра, и в ячейку поступает заданное количество теплоты, которое рассчитывается в программе калибровки по интегральному закону Джоуля–Ленца. Запись температурного хода калибровочного опыта продолжается и после окончания подачи теплоты. Данные калориметрического и калибровочного опытов сохраняются в разных файлах и используются для определения теплового значения калориметра и теплового эффекта изучаемого химического процесса.

Для проверки надежности, воспроизводимости и определения систематических ошибок в работе калориметра были проведены измерения тепловых эффектов растворения хлорида калия (“ос. ч.”) при 25°C. В таблице представлены концентрационные зависимости энтальпий растворения хлорида калия, полученные в настоящей рабо-

Интегральная теплота растворения ($\Delta_s H$, кДж/моль) хлорида калия в воде при 298 К (I – по нашим данным, II – [6]) (m – моляльность KCl)

m	I	II	$\delta_x, \%$
0.01	17.41	17.39	0.11
0.02	17.44	17.44	0.00
0.05	17.49	17.51	0.11
0.10	17.54	17.55	0.06
0.20	17.58	17.57	0.06
0.30	17.56	17.55	0.06
0.40	17.51	17.50	0.06
0.50	17.45	17.43	0.11

те и приведенные в справочной литературе [6]. Установлено, что погрешность величин интегральных энтальпий растворения составляет 0.05–0.12% в интервале концентраций 0–0.5 моль/кг.

Описанная калориметрическая установка использована для определения мольных интегральных энтальпий растворения простейшей алифатической аминокислоты глицина (Reanal) при 298 К. В предварительно взвешенную ампулу помещали известное количество глицина (Gly) для обеспечения концентрации раствора в интервале от 0.005 до 0.045 моль/кг, после чего ампулу повторно взвешивали, запаивали и закрепляли с помощью держателей в кассете, прикрепленной к крышке калориметрического сосуда. В калориметрический сосуд вносили 100 ± 0.05 см³ дистиллированной воды, герметично закрывали калориметрический сосуд крышкой и помещали в гнездо калориметрической ячейки. Устройство

для разбивания ампул устанавливали в начальное положение, термостатировали калориметрическую ячейку и измеряли тепловой эффект растворения глицина в воде. Тепловой эффект разбивания ампулы определяли в холостых опытах.

На рис. 4 сопоставлены полученные значения мольных интегральных энтальпий растворения глицина с величинами, определенными на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200, используемом длительное время в Воронежской государственной технологической академии [7], а также измеренными в калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой [8]. Полученные в настоящем исследовании значения энтальпии растворения глицина в воде на 1–2% выше, чем в [7]. Занижение интегральных энтальпий растворения, измеренных на МИД-200, обусловлено, вероятно, контактом аминокислоты и паров воды при термостатировании микрокалориметра, так как для глицина характерна повышенная гидратация. В области средней активности воды глицин поглощает 5.0 моль H₂O/моль Gly.

Таким образом, применение описанного калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой позволяет расширить диапазон и увеличить надежность измеряемых тепловых эффектов химических процессов за счет повышения разрешающей способности термометра сопротивления, калибровки калориметрического сосуда по задаваемому количеству теплоты, а также упростить операции по сбору, хранению и обработке данных по ходу калориметрического опыта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
2. Калориметрия. Теория и практика / Пер. с англ. В. Хеммингер, Г. Хене, М.: Химия, 1990. 176 с.
3. Бывальцев Ю.А., Куличенко С.И., Перельгин Б.Г. и др. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. Вып. 148. С. 93.
4. Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
5. Каданцев А.В., Бондарева Л.П., Гайдин А.А. и др. Цифровая автоматизированная схема измерения температуры и тепловой калибровки калориметра переменной температуры. Пат. 2377512 РФ, МПК G 01 K 19/00. Б.И. 2009. № 36.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. 8-е изд. Л.: Химия, 1983. С. 46.
7. Черенкова Ю.А. Равновесие и кинетика сорбции алифатических аминокислот из водных растворов на клиноптилолитовом туфе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2008. 22 с. (<http://www.aspirant.vsu.ru/ref.php?cand=1342>).
8. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 436.

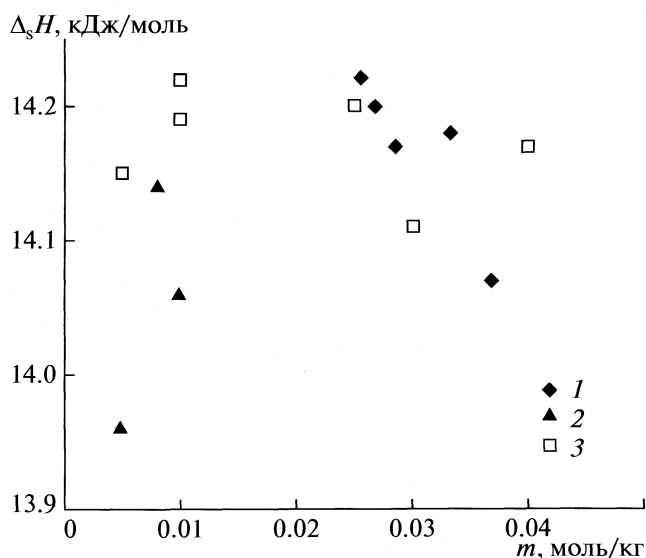


Рис. 4. Интегральная теплота растворения глицина ($\Delta_s H$) в воде при 298 К: 1 – данные [7], 2 – [6], 3 – настоящая работа.

УДК 541.128 УДК 541.12

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ОЦЕНКИ МИНИМАЛЬНОГО РАЗМЕРА РАВНОВЕСНОЙ ФАЗЫ

© 2010 г. Ю. К. Товбин

ГНЦ Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва
E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 26.10.2009

Обсужден вопрос об универсальности оценки минимального размера малых частиц, обладающих свойствами равновесной фазы. Рассмотрены капли жидкости, находящиеся в паровой фазе, и жидкость, находящаяся в пористых телах. Получено, что размеры термодинамически устойчивых жидких капель и размеры пор, в которых происходит расслоение флюида на две фазы, близки между собой. Сделано предположение о наличии тех же минимальных размеров частиц, обладающих свойствами равновесных фаз и для магнитных материалов. Приведены примеры экспериментальных данных, подтверждающие это предположение.

Вопрос о нижней границе размеров существования равновесных фаз имеет важное значение в описании и интерпретации экспериментальных данных на микро-уровне, так как он определяет тип уравнений, которыми следует пользоваться при расчете термодинамических характеристик (напомним, что само понятие “фаза” является термодинамическим [1]). Существуют три типа экспериментальных данных, в которых вопрос о минимальном размере фазы играет ключевую роль: 1) формирование новой фазы в процессе конденсации пара, в которых вводится понятие критического зародыша [1–3]; 2) капиллярная конденсация в узких порах, в которых при уменьшении размера ширины пор исчезает адсорбционно-десорбционный гистерезис [4–6]; и 3) спонтанное намагничивание частиц малого размера, в которых при уменьшении размеров кристаллитов пропадает гистерезис намагниченности [7].

С точки зрения статистической теории [8–11] фазовых переходов первого рода имеется взаимоднозначное соответствие между фазовым поведением жидких расслаивающихся систем и спонтанной намагниченностью магнитных материалов, имеющих спин $1/2$. В частности, теория фазовых переходов [9–11] приписывает им одинаковые критические показатели в окрестности критической точки.

В данной работе обсуждаются последние результаты, полученные в молекулярной теории парожидкостного равновесия, относящиеся к жидким каплям, находящимся в паровой фазе [12–14], и к жидкости, находящейся в пористых телах [15], а также экспериментальные данные, относящиеся к размерной зависимости спонтанной намагниченности магнитных материалов [7, 16–20]. Обсуждение проводится с точки зрения сопостав-

ления величин минимального размера частиц, обладающих свойствами равновесной фазы, в этих трех системах.

Рассматриваемые системы обладают одним общим свойством – кооперативное поведение молекул или спинов. 1) Свободная капля существует только за счет межмолекулярного взаимодействия – это чисто кооперативное свойство. 2) Расслаивающаяся простая (низкомолекулярная) жидкость, находящаяся в ограниченном объеме поры, распадается на две фазы: пара и жидкости. Характерной особенностью таких систем является то, что поверхностный потенциал быстро убывает по нормали от стенки поры к ее центральной части. Ограничение объема стенками пор влияет только на пристеночную область, в которой перед капиллярной конденсацией молекул в центральной части поры, формируется два плотных молекулярных монослоя. Такой потенциал не может вызывать конденсацию в центральной части, если нет кооперативного поведения самих молекул. 3) Малые частицы существуют за счет взаимодействия между атомами твердого тела. Спин-спиновые взаимодействия реализуются при фиксированном распределении атомов внутри частиц. Они зависят от размера и формы атомной подсистемы, включая зависимость от свойства границы малой частицы. Число атомов в частице должно быть достаточно большим, чтобы обеспечить существование спонтанной намагниченности спиновой подсистемы. Если частица однородна в своей центральной части, то поведение спиновой подсистемы эквивалентно поведению молекул внутри центральной части поры.

Свободная капля. В работах [12, 13] показано, что область применимости термодинамики ограничи-

вается каплями размером не менее чем $R_f \sim 60\lambda$, где λ — среднее расстояние между молекулами или параметр решеточной структуры, $\lambda = 1.12\sigma$, где σ — размер твердой сферы сферической молекулы, который фигурирует в потенциале Леннарда-Джонса. “Оставшаяся” область размеров R от λ до R_f представляет собой достаточно широкий диапазон, поэтому вопрос состоит в том: какие капли в этом диапазоне следует отнести к молекулярным ассоциатам ($R < R_0$), а какие — к жидкой фазе ($R > R_0$). Традиционная оценка критического зародыша R_L через уравнение Лапласа (в виде $R_L = 2\sigma/(p_{\text{жид}} - p_{\text{пар}})$) относится к метастабильным каплям [1–3] и не применима для равновесных капель.

Молекулярная теория капель [12], находящихся в паровой фазе, показала, что с уменьшением размера капли наблюдается уменьшение величины поверхностного натяжения [13, 14]. Расчет проводится при условии равенства химического потенциала жидкости в капле химическому потенциалу пара при данной температуре T , что обеспечивает строгое соответствие расчета с понятием равновесия системы. При этом выполняется равенство давления внутри жидкой капли и в паре, причем последнее давление представляет собой давление насыщенного пара при заданной температуре T .

Теория [12–14] обеспечивает расчет поверхностного натяжения капли $\sigma(R)$ произвольного радиуса R и позволяет ответить на поставленный вопрос о минимальном размере фазы R_0 . Условие $\sigma > 0$ означает отсутствие самопроизвольного увеличения поверхности, что является признаком термодинамической стабильности капли как самостоятельной фазы. Поэтому капли с $\sigma < 0$ следует трактовать, как неустойчивые частицы с точки зрения двухфазного равновесия, и они должны быть отнесены к молекулярным ассоциатам. Условие $\sigma = 0$ определяет потерю термодинамической устойчивости капли. Значение радиуса капли $R_0 = R(\sigma = 0)$, при котором выполняется данное равенство, принимается за нижнюю границу существования жидкой фазы.

При размерах капли $R > R_0$ имеем двухфазную систему, поэтому, фактически, величиной R_0 ограничена возможность введения понятия и расчета однофазного химического потенциала на традиционных кривых $\mu(T)$ для двух сосуществующих фаз [1–3, 21]. Это следует из того, что прямой контакт этих фаз является обязательным условием двухфазного сосуществования молекул [21]. В свою очередь, молекулярные ассоциаты от димера до капель размером $R < R_0$ могут существовать длительное время как результат динамического процесса образования и распада ассоциатов, но им нельзя приписывать свойства равновесной фазы и равновесного поверхностного натяжения.

Упрощенная аналитическая оценка дала наименьшее значение R_0 равное 7λ . Расчеты по полной модели [14] показали несколько большие значения R_0/λ от 8 до 12 в зависимости от структуры межфазной границы, т.е. $R_0 \sim 10\lambda$.

Жидкость в порах. Условия расслаивания флюида в узких щелевидных, цилиндрических, глобулярных и других типах пор в широком диапазоне температур проанализированы в работе [22]. Особое значение имеет описание экспериментальных данных по капиллярной конденсации ряда адсорбированных молекул в длинных каналах МСМ-41 [23], которые обладают квазиодномерными свойствами при размерах $R_c^* < 6.5-7\lambda$. Аналогичные результаты получены для каналов других сечений [15].

Знание R_c^* позволяет найти радиус сферической поры R_s^* , содержащей то же самое количество молекул [15], которое находится в ограниченном участке канала радиуса R_c^* длиной L^* , если считать, что кооперативные свойства молекул бесконечного канала аппроксимируются этим участком. Аппроксимация достигается при условии $2/L < \delta_1^*$, где δ_1^* — числовой критерий, отвечающий выполнению данной аппроксимации. По своему смыслу и размерности величина δ_1^* отвечает величине равной $1/R_c^*$ [15]. В итоге получено, что минимальная критическая длина канала $L^* = 2R_c^*$ [15]. Откуда следует минимальный объем сферической поры R_s^* равный $R_0 = R_s^* \sim 10\lambda$.

Следовательно, начало формирования равновесной жидкой фазы в паре и расслаивания флюида в ограниченных объемах пористых систем разной геометрии происходит при одинаковом наименьшем размере новой фазы: $R_0 \sim 10\lambda$ (или ~ 4 нм для атомов Ar).

Намагниченность микрокристаллов. Используя аналогию [8–11] между поведением жидкости в порах и намагниченностью малых кристаллов магнитных веществ (металлы Fe, Ni и Co), обсудим ряд экспериментальных данных по влиянию размера микрокристаллов на возможность появления спонтанной намагниченности [16–20]. Признаком спонтанной намагниченности является существование петли гистерезиса при наложении внешнего магнитного поля. Петля исчезает при повышении температуры и/или уменьшении размера микрокристалла, переходящего в парамагнитное состояние, поэтому картина полностью аналогично адсорбционному гистерезису.

В работе [16] получены нанопроволоки ферромагнитных металлов Fe, Co, и Ni в пористых матрицах окиси алюминия с диаметрами каналов от 5 до 40 нм. Ход гистерезисных кривых намагниченности зависит от диаметра канала. Получаемые

нанопроволоки являются поликристаллическими. Наименьшие размеры кристаллов составляли несколько нанометров. На кристаллах больших размеров наблюдается гистерезис. Если бы проволоки были однородными по длине, то такие системы были бы аналогом капиллярной конденсации в МСМ-41 или для системы более крупных пор. Отмечается [16], что с уменьшением размера пор в системе заметно увеличиваются флуктуации.

Изучение порошков Fe привело к оценке размера частиц, в которых появляется гистерезис намагниченности, превышающих 5 нм [6], что отвечает условию $R_0 \sim 10\lambda$, где $\lambda = 0.26$ нм – размер кристаллической решетки Fe. Для порошка Co, используемого в качестве катализатора, получены оценки размеров частиц по переходу из парамагнитного состояния в ферромагнитное от 7 до 8 нм [17, 18], что при $\lambda = 0.25$ нм отвечает значениям R_0 от 14λ до 16λ . В работе [19] с кластерами Ni в очень узких каналах углерода, не превышающих 2.5 нм, зафиксировано наличие только парамагнитных состояний кластеров. Эти примеры хорошо согласуются с результатами капиллярной конденсации в узкопористых системах.

Однако, в общем случае, в магнитных системах возможно более сложные ситуации, когда появляется магнетизм, обусловленный совместными свойствами внедренных кластеров металла и исходной матрицы, как это имеет место в системе кластеров Pd в углеродной матрице [20]. Такие ситуации в капиллярной конденсации не реализуются. Тем не менее, анализ молекулярных моделей [12–15] показывает, что значения $R_0 > 10\lambda$ наблюдаются и для первых двух типов жидкостных систем.

1) Для капель значения R_0 сильно зависят от температуры. Значения R_0 увеличиваются до 15λ как в случае понижения температуры до температуры плавления (из-за уменьшения числа межфазных монослоев и сложности согласования дискретности вещества со сферической геометрией капли), так и в случае ее повышения (увеличение кинетической энергии молекул и требует большего количества вещества, чтобы скомпенсировать этот рост). Сама область критических температур всегда является особым случаем (в ней R_0 достигает 25λ).

2) Оценки для R_c^* зависят от типа потенциала взаимодействия молекул со стенками поры. Расчеты показывают [15], что если поверхностный потенциал стенки связывает молекулы более сильно, а убывает он менее быстро, чем для адсорбции аргона и азота, то перед капиллярной конденсацией в центральной части поры должно сформироваться три поверхностных монослоя. Это резко меняет соотношение между центральной и приповерхностными областями поры, что увеличивает величину R_c^* до полутора раз в зави-

симости от типа упаковки молекул и геометрии пор. Максимальное значение R_0 , пересчитанное на объем сферы не превосходит 15λ , точно такое увеличение R_0 дают указанные выше оценки для магнитных систем, для которых эти отклонения связаны с неточностью учета полидисперности порошков, состояния окисленности металлов, несферичностью формы, и т.д.

Таким образом, сопоставляя минимальные размеры термодинамически устойчивых жидких капель и размеры пор, в которых происходит расщепление флюида на две сосуществующие фазы, а также данные по гистерезису спонтанной намагниченности микрокристаллов можно сделать вывод о существовании универсальной величины объема атомов/молекул, которая отвечает условию реализации равновесной фазы.

Учитывая взаимоднозначные связи между жидкими и магнитными системами, имеющими спин $1/2$, с бинарными растворами [8–10], можно перенести универсальность минимального значения величины R_0 и на них.

Проведенный анализ [12–15] показывает, что использование термодинамических подходов к описанию малых частиц с размером < 20 нм является неправомерным. В результате такого анализа вместо равновесных характеристик системы искомые параметры моделей отражают неконтролируемый вклад неравновесных эффектов, что затрудняет молекулярный анализ экспериментальных данных. Тем более, такая проблема возникает при рассмотрении размеров малых частиц меньших, чем обсуждаемые в данной работе минимальные оценки размеров существования равновесных фаз $R_0 \sim 10\lambda$.

Автор благодарен за полезные обсуждения магнитных свойств малых частиц П.А. Чернавскому и А.М. Данишевскому.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00035а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1945. 592 с.
3. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
4. Дубинин М.М. // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 3.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
6. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов, Новосибирск: Наука, 1999.
7. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.

8. *Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.
9. *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
10. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
11. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
12. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.
13. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2010. Т. 84. № 4. С. 797.
14. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 663.
15. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Там же. 2008. № 1. С. 18.
16. *Zeng H., Skomski R., Menon L. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 134426.
17. *Чернавский П.А.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 3. С. 19.
18. *Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V. et al.* // Applied Catalysis A: 2006. V. 306. P. 108.
19. *Федосюк В.М., Данишевский А.М., Курдюков Д.А. и др.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 9. С. 1667.
20. *Шанина Б.Д., Данишевский А.М., Вейнгер А.И. и др.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. № 4. С. 711.
21. *Ландау Л.Л., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. С. 316.
22. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 10. С. 1805.
23. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834.

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-gan.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, подписанные подписи (на отдельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. **На полях каждого рисунка** должны быть поставлены фамилия первого автора и номер рисунка.

Занумерованные **формулы** обязательно печатаются с красной строки, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки.

Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ^{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)

Ключевые слова

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 высылаются **корректура**. Корректура 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 высылаются электронная версия **оттисков** статьи при наличии электронного адреса.

Порядок выплаты авторского гонорара по "Журналу физической химии"

1. Выплаты гонорара производятся в операционной кассе КБ "Евротраст" ЗАО г. Москва, расположенной по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

3. Гонорар можно получать по доверенности.

Правила по подготовке электронной версии материалов

При представлении статьи в редакцию необходимо приложить идентичную электронную версию (дискету). Если в результате рецензирования статья потребует значительной правки, авторы вместе с исправленным вариантом статьи должны представить соответствующий вариант электронной версии.

Для качественной и оперативной связи автору необходимо сообщить редакции свой e-mail.

В состав электронной версии статьи должны входить файл, содержащий текст статьи, и файл(ы), содержащий(е) иллюстрации. Если текст статьи вместе с иллюстрациями выполнен в виде одного файла, то необходимо дополнительно представить файлы с иллюстрациями.

К комплекту файлов должна быть приложена опись (в виде файла), в которой обязательно должны быть указаны формат диска, операционная система, название текстового редактора, имена файлов, название журнала, название статьи, фамилия и инициалы авторов.

Файлы могут передаваться как на 3.5" дискетах, ZIP, CD, так и по электронной почте. Дискеты могут быть отформатированы как в формате IBM PC, так и в Apple Macintosh. Во избежание технических неполадок запись на диске рекомендуется тестировать и проверять на вирусы.

При подготовке текста следует придерживаться следующих требований:

представлять основной текст статьи в формате Microsoft Word for Windows;

при наборе использовать стандартные Windows TrueType шрифты (например, Times New Roman, Courier New, Arial и т.п.);

использовать стандартный размер шрифта - 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.