ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
LXIII
ВЫПУСК
2



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
1989

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ

ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в 1930 году

Выходит 12 раз в год

Том LXIII Февраль 1989 Вып. 2

Москва

УДК (541.422+539.192):532.6

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНЕЗЕМОВ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Лыгин В. И.

Рассмотрены модели поверхностных структур и воспроизведение ими свойств кремнезема как специфического адсорбента. Установлено соответствие между рассчитываемыми квантово-химическими и спектральными характеристиками моделей. Обсуждены терминальные, геминальные, свободные и образующие взаимную водородную связь гидроксильные группы, их свойства и распределение по поверхности кремнезема. Показано, что конденсация гидроксильных групп при термическом дегидроксилировании приводит к возникновению силоксановых связей различной реакционной способности. Установлено образование различных поверхностных дефектов. Обсуждена роль примесных атомов в изменении свойств центров адсорбции кремнеземов. Рассмотрены акцепторные свойства поверхности, влияние на них химического состава и структурной организации поверхности, а также роль релаксационных процессов в формировании свойств поверхности кремнеземов.

Изучению свойств поверхности кремнеземов посвящено много работ [1]. Однако в большинстве из них, особенно раннего периода, изучались в основном адсорбционные характеристики (изотермы и теплоты адсорбции). Получаемая при этом информация не позволяет делать выводы о природе гетерогенности поверхности и связи ее со строением поверхностных структур. Вместе с тем всевозрастающие потребности создания новых селективных и высокоэффективных поглотителей для очистки выбросов в окружающую среду, адсорбентов и носителей для хроматографии, наполнителей полимерных сред, различных конструкционных материалов, в том числе материалов для микроэлектроники, требуют более детальных сведений о строении поверхности кремнеземов. Несомненный интерес пред-

© Издательство «Наука»,
«Журнал физической химии», 1989 г.

ставляет исследование механизма дегидроксилирования и спекания силикагелей при синтезе кварцевых стекол высокой чистоты.

Значительная информация о свойствах и строении поверхностных структур кремнеземов получена в последнее время спектральными методами, главным образом методом колебательной спектроскопии [2, 3]. Вместе с тем становится все более очевидным, что для объяснения результатов спектрального исследования необходимо применение методов квантовой химии [4]. В последнее время наблюдается неуклонный рост числа работ, посвященных квантово-химическому расчету поверхностных структур кремнеземов [5, 6]. Такие применения квантовой химии основаны, с одной стороны, на использовании достаточно хорошо развитых расчетных полуэмпирических методов, а с другой стороны, на возможности установления корреляции рассчитываемых величин с экспериментальными и использовании экспериментальных данных как на стадии постановки задачи и выбора рассчитываемых моделей, так и на стадии проверки получаемых результатов. При этом анализ строения и свойств поверхности ведется на основе моделей, включающих совокупность отдельных структур (гидроксильные группы, атомы примеси и др.), определяющих свойства кремнезема как специфического адсорбента [1].

В настоящей работе рассмотрены результаты изучения методом инфракрасной спектроскопии и квантовой химии структуры и свойств поверхности кремнезема и их изменение при высокотемпературном дегидроксилировании и легировании кремнезема окислами других металлов.

1. Молекулярные модели поверхностных структур

При квантово-химическом анализе строения поверхности оксидов с ковалентным характером связи широкое распространение получили подходы, основанные на аналогиях с исследованиями молекулярных систем [4–6]. При таком подходе производится расчет молекулярных моделей (кластеров) твердого тела с применением методов, используемых обычно при изучении молекул. В основе таких расчетов кремнеземов лежит факт локальности межатомного взаимодействия [7]. Вследствие этого структурные особенности и свойства отдельных участков поверхности определяются достаточно малыми фрагментами. На обоснованность фрагментарного рассмотрения указывают также факты достаточно хорошего воспроизведения экспериментальных данных при квантово-химическом расчете кластерных моделей оксидов [4–6].

Молекулярные модели (фрагменты) отдельных участков поверхности включают обычно небольшое количество атомов, «вырываемых» из структуры оксида. Для компенсации влияния разорванных связей на электронную структуру выделяемого фрагмента кремнезема они замыкаются обычно на одноорбитальные псевдоатомы (А). Типичный из обычно используемых кластеров, моделирующий участок поверхности и включающий силоксановую связь и гидроксильные группы, представлен на рис. 1. Параметры псевдоатомов подбираются из условий наилучшего воспроизведения электронных характеристик твердого тела (зарядового распределения, ширины запрещенной зоны, эквивалентности связей Si—O и A—O по заселенностям и сохранению sp^3-гибридизации атома кремния). Способы нахождения параметров описаны в [8, 9].

При использовании даже достаточно малых кластеров удается правильно воспроизвести свойства поверхностных структур. В [10] было показано, что если используется один кремнекислородный тетраэдр, несу-

щий гидроксильную группу, и граничные связи замыкаются на атомы водорода, то кислотность такой гидроксильной группы на 8% больше, чем в более протяженном кластере из четырех кремнекислородных тетраэдров. Замена атомов водорода в кластере из одного кремнекислородного тетраэдра на псевдоатомы кремния позволяет уже с минимальным кластером правильно передать свойства поверхностной гидроксильной группы [11]. Расчет кластеров еще большего размера проведен в [12].

Рассчитываются такие модели обычно с применением полуэмпирических квантово-химических методов (например, CNDO/2, MINDO/3, MNDO и др.). В настоящее время разработаны специальные параметризации полуэмпирических методов, ориентированных на достаточно корректное воспроизведение электронной структуры, энергии и геометрии поверхностных структур [13]. Большие надежды для повышения точности рассчитываемых величин связываются с использованием неэмпирических квантово-химических методов. Однако в настоящее время применение их ограничено расчетом кластерных моделей малого размера [14]. Поэтому неэмпирические расчеты целесообразно проводить прежде всего для проверки корректности применения полуэмпирических методов.

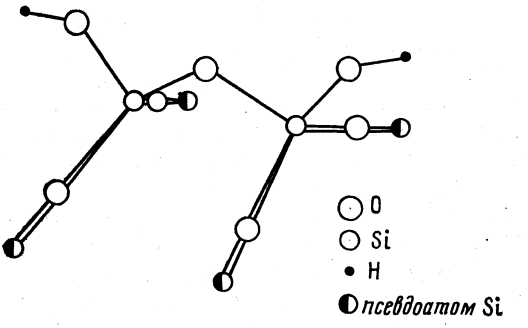


Рис. 1. Модель фрагмента поверхности кремнезема, включающего гидроксильные группы и силоксановую связь

Весьма важен выбор моделей, воспроизводящих поверхностные структуры. Выбор модельных фрагментов поверхности, несущих гидроксильную группу или включающих другие типы дислокационных структур, должен основываться на учете возможно большего числа из всех имеющихся экспериментальных данных и представлений о строении поверхности. Следует отметить, что наиболее доступная и полная информация для выбора моделей поверхностных структур кремнезема может быть получена в настоящее время методом колебательной спектроскопии [2, 3].

Имеется определенная общность в выборе молекулярных моделей при расчете колебательного спектра и квантово-химических характеристик поверхностных структур. Интерпретация колебательного спектра молекул основана на решении задачи о механике колебаний образующих их атомов [15]. В расчетах спектра колебаний дислокаций кремнезема также исходят из молекулярных моделей, включающих ограниченное число атомов его структуры [16]. Отсутствие данных о геометрических параметрах поверхностных структур делает необходимым использование структурных параметров объема. Часто геометрические параметры модельных фрагментов находятся путем оптимизации их структуры.

В случае моделирования перестройки поверхностных структур при дегидроксилировании встает трудная задача учета релаксации окружающей дефект структуры кремнезема. «Сбрасывание» напряжения структуры в месте образования дефекта происходит на протяженные участки кремнезема вокруг дефекта благодаря в основном безбарьерности изменения в интервале 120—180° угла Si—O—Si сетки кремнекислородного остова [7]. В этом случае необходимо использование кластеров большего размера.

Приближенные методы учета релаксации структуры кремнезема при образовании дефекта описаны в [17].

Естественно, что заложенные при формулировке задачи приближения как в выборе моделей поверхности, так и способе расчета делают невозможным получение точных числовых значений квантово-химических характеристик поверхностных структур. Часто к тому же отсутствуют значения параметров поверхностных состояний, с которыми могут быть сопоставлены рассчитываемые характеристики. В связи с этим обычно преследуется цель анализа относительных изменений квантово-химических характеристик в ряду рассчитываемых модельных структур.

Результативность рассматриваемого способа изучения поверхности будет определяться в первую очередь надежностью выбора молекулярных фрагментов (состава и размера фрагментов поверхности и их геометрических параметров) и расчетной схемой (способом учета граничных условий и адекватностью поставленной задаче применяемого метода расчета). Важную роль в установлении правильности применяемого подхода играет корреляция результатов расчета с экспериментальными данными, в нашем случае с результатами исследования поверхности методом колебательной спектроскопии. Для установления корреляционных соотношений со спектральными данными наиболее часто используются заряды на атомах, энергии отрыва протона, заселенности и двухцентровые энергии, характеризующие «прочность» химических связей [6].

Так, в [6] установлена более удовлетворительная корреляция между частотами и двухцентровыми энергиями связей по сравнению с часто используемыми в спектроскопии корреляционными соотношениями между частотами и характеристиками, отражающими индукционное влияние заместителей. Эта корреляционная зависимость использована в [18] для интерпретации спектра гидридов на поверхности кремнезема. В [19] для интерпретации спектра используются корреляционные зависимости между рассчитанными значениями заселенностей связи и частотами. Удается сопоставлять частоты, рассчитанные в гармоническом приближении и с учетом масштабирующего множителя, и экспериментальные частоты валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп кремнеземов [9]. В [20] сопоставляется экспериментально полученное и рассчитанное соотношение интенсивностей полос поглощения колебаний молекул в адсорбционном комплексе.

Однако следует еще раз подчеркнуть для успеха расчетной работы значение правильности выбора моделей поверхностных структур на основе данных всех имеющихся экспериментальных методов. Справедливо сделанное в [4] заключение, что «Решающее значение для расчета поверхности твердых тел в первую очередь имеет выбор «интуитивной» модели, а не применяемые далее квантово-химические аппроксимации». В этом отношении рассматриваемый подход, характеризующийся установлением адекватности модели и объекта, можно рассматривать как вычислительный эксперимент на основе теории квантовой химии, обобщающий и дополняющий результаты экспериментального исследования поверхности.

2. Гидроксилированная поверхность кремнезема

Поверхность высокодисперсных кремнеземов покрыта гидроксильными группами, образующимися в процессе синтеза силикагелей при конденсации молекул ортокремниевой кислоты для тетраэтоксисилана или высокотемпературном гидролизе $SiCl_4$ [21]. Вывод о наличии гидроксильных

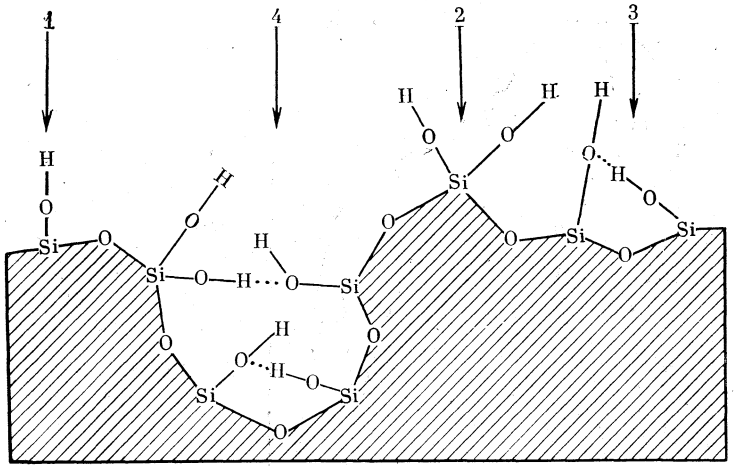


Рис. 2. Схема строения поверхности силикагеля. Терминальные (*1*), геминальные (*2*), образующие друг с другом водородную связь на поверхности (*3*) и внутри микропор (*4*) гидроксильные группы

групп на поверхности был сделан первоначально на основании исследований потери воды при прокаливании силикагелей [22]. В дальнейшем это предположение было подтверждено в многочисленных исследованиях гидроксильного покрова кремнеземов методом инфракрасной спектроскопии [2, 3].

Считается [23, 24], что адсорбированные молекулы воды удаляются после длительной откачки кремнезема, не содержащего ультрапор, при 25° С. Обычно применяемая откачка в вакууме при 200° С ускоряет процесс десорбции молекул воды, в основном не затрагивая поверхностных гидроксильных групп кремнезема.

Поверхностные гидроксильные группы замыкают связи поверхностных тетраэдров, не включенных в кремнекислородную сетку объема кремнезема. Поверхностные тетраэдры могут нести одну (тип 1— терминальные), две (тип 2— геминальные) гидроксильные группы (рис. 2). В процессе синтеза кремнезема часть гидроксильных групп может вступать друг с другом в водородную связь и остается на поверхности (тип 3) и внутри ультрапор (тип 4) силикагелей в связанном состоянии (рис. 2). Возможность существования на поверхности свободных и образующих между собой водородную связь гидроксильных групп следует также из представлений о кристаллитной структуре поверхности кремнеземов [25, 26]. Из рассмотрения строения кристалла кристобалита следует, что в случае существования на поверхности кремнеземов участков со структурой грани 111 β-кристобалита гидроксильные группы находятся в свободном состоянии, а в случае участков со структурой грани 100 они могут образовывать водородную связь [6, 26]. Соотношение числа свободных и связанных гидроксильных групп зависит от способа получения кремнезема. В случае кремнеземов пирогенного происхождения (аэросилы) вследствие большей упорядоченности структуры поверхности основная часть гидроксильных групп находится в свободном состоянии. Существование большего количества связанных гидроксильных групп в случае силикаге-

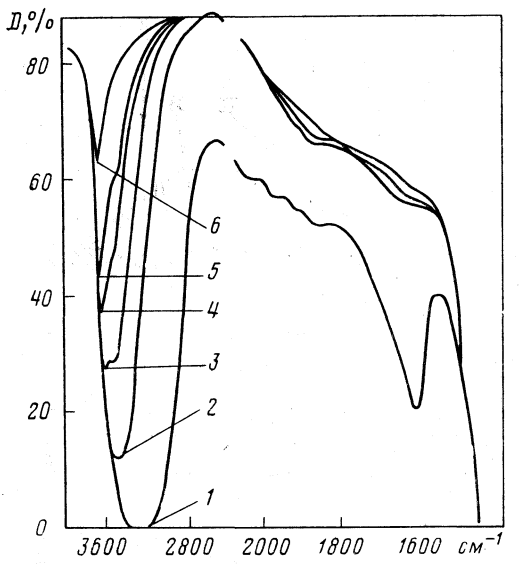


Рис. 3. Спектр МНПВО пленки силикагеля, полученной путем гидролиза $SiCl_4$ на призме из кремния исходной (*1*) и после обработки в вакууме при 110 (*2*), 185 (*3*), 250 (*4*), 300 (*5*) и 400° С (*6*)

ля может быть обусловлено развитой микроструктурой его поверхности (рис. 2).

Эти представления о строении поверхности различных кремнеземов находят подтверждение при исследовании инфракрасного спектра поверхностных гидроксильных групп. В спектре аэросила и силикагеля, особенно после откачки в вакууме при температурах выше 600° С, наблюдается узкая полоса поглощения валентных колебаний свободных гидроксильных групп при 3750 $см^{-1}$. После обработки кремнезема при более низких температурах к этой полосе поглощения примыкает размытая полоса поглощения в области образующих друг с другом водородную связь поверхностных групп [2]. Указанная полоса интенсивнее и имеет большую ширину в случае силикагеля [2], что отчетливо проявляется в спектре ультрапористой пленки силикагеля (рис. 3), полученной на поверхности кремневой призмы МНПВО гидролизом пара $SiCl_4$ [27]. В спектре можно выделить полосу поглощения 3750 $см^{-1}$ свободных гидроксильных групп, поглощение в области 3700—3650 $см^{-1}$ гидроксильных групп, образующих друг с другом водородную связь на поверхности и внутри микропор. Микропоры имеют диаметр не больше 4,7 Å, поскольку такой силикагель адсорбирует молекулы воды и не адсорбирует молекулы этилового спирта.

Энергия водородной связи между взаимодействующими гидроксильными группами зависит от расстояния между ними и взаимной ориентации. В спектре силикагеля, полученного гидролизом тетраэтоксисилана, выделены полосы свободных силанольных групп (3750 $см^{-1}$) и полосы связанных силанольных групп (3630, 3470 и 3260 $см^{-1}$), отстоящих друг от друга на 3,0; 2,8 и 2,7 Å [28]. Особенно много связанных водородной связью гидроксильных групп, в том числе находящихся на поверхности и в объеме, имеется в образцах силикагеля, подвергнутых гидротермальной обработке [29].

До сих пор не получено однозначного ответа о преимущественном вступлении в реакцию свободных и связанных гидроксильных групп. В [30] считается, что свободные гидроксильные группы более реакционноспособны, в то время как в [31] отмечается, что связанные гидроксиль-

ные группы обладают большей реакционной способностью. Квантово-химический расчет показывает, что реакция метоксилирования связанных силанольных групп менее выгодна, чем метоксилирование свободных групп [17]. Реакция метоксилирования связанной гидроксильной группы, протон которой участвует в образовании водородной связи, сильно затруднена. Часто недоступность поверхностных гидроксильных групп для реакции обусловлена стерическими препятствиями, например отталкиванием привитых метильных групп при модифицировании поверхности $SiCl(CH_3)_3$ [32].

Свободные гидроксильные группы обладают слабой кислотностью. Об этом свидетельствуют данные как неэмпирических [33], так и полуэмпирических [10] расчетов. О слабой кислотности свободных поверхностных гидроксильных групп свидетельствует малое смещение их полосы поглощения при адсорбции молекул оснований [2, 3].

В инфракрасном спектре не удается четко различить полосы поглощения валентных колебаний терминальных и геминальных гидроксильных групп [2]. Квантово-химические расчеты указывают на близость частот колебаний этих групп [9]. Различить поверхностные геминальные и терминальные группы удается в спектрах ЯМР высокого разрешения [34]. Установлено, что число геминальных групп в 10 раз меньше числа терминальных групп и что геминальные группы обладают большей реакционной способностью. Квантово-химические расчеты также указывают на предпочтительность реакции метоксилирования геминальных гидроксильных групп по сравнению с терминальными [17]. Реакция же по второй гидроксильной группе в геминальной структуре (тип 2, рис. 2) менее благоприятна.

Атом кислорода поверхностных силоксановых мостиков Si—O—Si обладает слабо основными свойствами, и роль силоксановых связей в адсорбции менее значительна, чем поверхность гидроксильных групп [35].

3. Дегидроксилированная поверхность кремнезема

Дегидроксилирование поверхности при высокотемпературной обработке кремнезема происходит за счет конденсации поверхностных гидроксильных групп и образования силоксановых мостиков [2]. Данные полуэмпирического расчета [7] указывают, что образование силоксановой связи при конденсации молекул кремневой кислоты энергетически не затруднено, и энергетический эффект этой реакции составляет −21 кДж/моль. Рассчитанная методом MNDO энергия конденсации двух кремнекислородных тетраэдров составляет −29 кДж/моль. Исходя из этого можно полагать, что процесс конденсации поверхностных гидроксильных групп кремнезема с образованием силоксановых мостиков не может быть сильно затруднен. Естественно, что вследствие отмеченной неравномерности распределения и различной ориентации гидроксильных групп на поверхности кремнезема дегидроксилирование будет последовательно устранять наиболее близко расположенные и благоприятно ориентированные гидроксильные группы.

Экспериментально установлено [2], что при термической обработке кремнезема в первую очередь удаляются образующие друг с другом водородную связь гидроксильные группы. На этом этапе дегидроксилирования (откачка до 400° С) удаляются ~60% поверхностных гидроксильных

групп [2]. Квантово-химические расчеты показывают, что конденсация связанных водородной связью гидроксильных групп одной или близко расположенных глобул кремнезема происходит без больших затрат энергии [36].

Представления о структуре и свойствах структур дегидроксилированной поверхности кремнезема достаточно противоречивы. Теплота адсорбции молекул, способных к специфической адсорбции на такой дегидроксилированной поверхности ниже теплоты адсорбции на гидроксилированной поверхности [1]. По существу отсутствуют прямые экспериментальные данные, свидетельствующие о характере перестройки и строении возникающих при дегидроксилировании структур. Свидетельством образования напряженных структур и «стягивания» поверхности могут служить результаты совместного исследования методом инфракрасной спектроскопии удаления поверхностных гидроксильных групп и сокращения размера пластинки пористого стекла [37]. При обработке в интервале от 25 до 900° С наблюдается постепенное уменьшение, а после 900° С — резкое сокращение размера образца, свидетельствующее о его полном спекании.

О перестройке поверхности кремнезема при высокотемпературной обработке свидетельствует также увеличение неоднородности распределения гидроксильных групп по мере дегидроксилирования кремнезема. Наиболее полная информация о распределении гидроксильных групп по поверхности получена при совместном гравиметрическом и спектральном изучении реакции молекул BBr_3 с поверхностью дегидроксилированного аэросила [38]. Спектры указывают, что все поверхностные гидроксильные группы образца аэросила, откачанного в вакууме при 600° С, вступают в реакцию с BBr_3 при комнатной температуре. Поскольку при одной и той же поверхностной концентрации гидроксильных групп химическая реакция молекул BBr_3 преимущественно с одной или двумя гидроксильными группами приводит к существенному различию в изменении массы образца, то гравиметрические измерения непосредственно указывают на механизм поверхностной реакции и тем самым на удаленность гидроксильных групп друг от друга. Установлено, что на образце аэросила, откачанного при 600° С, значительная часть молекул BBr_3 одновременно реагирует с двумя свободными гидроксильными группами. Пересчет результатов гравиметрических измерений указывает на то, что ~60% свободных гидроксильных групп располагается на расстоянии ~0,3 нм друг от друга.

Следствием неравномерного распределения гидроксильных групп по поверхности дегидроксилированного кремнезема является существование на поверхности достаточно больших участков поверхности, несущих только силоксановые связи. Так, спектральные исследования адсорбции бензола на поверхности дегидроксилированных кремнеземов (концентрация гидроксильных групп $<1{,}73$ на 100 Å) указывают, что после заполнения всех участков с гидроксильными группами возможна адсорбция на дегидроксилированных участках поверхности [39].

Конденсация различным образом ориентированных и удаленных друг от друга гидроксильных групп приводит к появлению на поверхности кремнезема силоксановых мостиков, напряжение и реакционная способность которых существенно различны [23, 40]. При расчете свойств напряженных силоксановых мостиков методами квантовой химии труден учет релаксации окружающих эти мостики участков поверхности кремнезема. При этом следует учитывать возможность частичного снятия напряжения силоксановых мостиков вследствие перестройки окружающей структуры.

В кремнеземе такая перестройка возможна в основном за счет безбарьерного измерения углов Si—O—Si в пределах 120—180° [7].

Возможность приближенного учета энергии релаксации структуры при образовании дефектов на поверхности кремнезема рассмотрена в [17]. Квантово-химический расчет дает, что для напряженного мостика Si—O—Si (увеличение длин связей Si—O на 10%, рис. 1) наблюдается рост электроноакцепторных свойств атома кремния (энергия НСМО изменяется от −0,14 до −1,23 эВ). В свою очередь повышение энергии молекулярной орбитали, локализованной на мостиковом кислороде, от −10,95 до −10,51 эВ указывает на рост донорных свойств кислорода в таком напряженном мостике. Величина энергии реакции метоксилирования и регидроксилирования таких напряженных силоксановых мостиков больше, чем в случае этих реакций с гидроксильными группами [17].

Появление на поверхности дегидроксилированных кремнеземов напряженных силоксановых мостиков должно приводить и к изменению свойств оставшихся на поверхности гидроксильных групп. В [17] проведен квантово-химический анализ влияния напряженных поверхностных силоксановых структрур на свойства гидроксильных групп. Влияние асимметричного искажения силоксановых связей в несущем гидроксильную группу кремнекислородном тетраэдре (рис. 1) моделировалось путем увеличения равновесной длины связи Si—O на 10%. Такая деформация поверхностной силоксановой связи приводила к уменьшению энергии отрыва протона гидроксильной группы на 20 кДж/моль (1,3%) и уменьшению частоты валентных колебаний ≡SiOH на 10 $см^{-1}$ (0,25%). Таким образом, эти результаты указывают на большую чувствительность к искажению структуры ближайшего окружения химических свойств гидроксильных групп и меньшую частот их валентных колебаний.

Наряду с рассмотренными изменениями поверхности кремнезема при дегидроксилировании возможно образование и других типов поверхностных структур [41]. Не исключено, что дегидроксилирование кремнеземов приводит к образованию на поверхности структурных дефектов (кислородных вакансий, пероксидных мостиков и др.), существование которых предполагается в объеме оксида кремния [42]. Образование таких структурных дефектов, геометрические параметры которых существенно отличны от параметров поверхностных силоксановых связей, должно сопровождаться большей, чем в случае образования напряженного силоксанового мостика, релаксацией окружающей дефект структуры кремнезема. Вследствие этого расчет энергии образования дефектов затруднен. В [41] проведена ее оценка без учета релаксации структуры кремнезема. Рассчитанные энергии конденсации гидроксильных групп с образованием поверхностной пероксидной структуры ≡Si—O—O—Si≡ и H_2 и вакансионной структуры ≡Si. . .Si≡ и H_2O_2 составляют 451 и 465 кДж/моль, т. е. протекание таких процессов энергетически затруднено по сравнению с образованием силоксанового мостика.

В результате конденсации вицинальных или разделенных цепочкой кремнекислородных тетраэдров гидроксильных групп могут образовываться кольцевые структуры. Наиболее напряженной из них и, следовательно, с меньшей вероятностью реализации будет циклическая из двух сочлененных ребрами кремнекислородных тетраэдров. Энергия конденсации гидроксильных групп с образованием такого цикла составляет 67 кДж/моль. Замыкание в кольцо цепочки из трех тетраэдров уже не затруднено (ΔE = =−48 кДж/моль). Естественно, что вероятность образования кольцевых структур на поверхности будет тем больше, чем меньше будут затраты энер-

гии на деформацию окружающей эти кольца структуры кремнезема и, следовательно, будет существенно зависеть от топологии соответствующего участка поверхности.

При высоких степенях дегидроксилирования образование силоксановых мостиков затруднено вследствие необходимости больших деформаций кремнекислородного остова. В таком случае более возможной оказывается деструкция силанольных групп с разрывом связей Si—O и O—H по гомолитическому или гетеролитическому механизму с образованием радикальных ($\equiv Si^{\cdot}$, $\equiv SiO^{\cdot}$) и ионных ($\equiv Si^{+}$, $\equiv SiO^{-}$) дефектов. Образование такого рода дефектов не сопровождается большой деформацией окружающей структуры кремнезема. С учетом этого в [41] установлено, что для гидроксильных групп, удаленных более чем на 4,5 Å, образование силоксановых мостиков менее вероятно, чем их раздельная деструкция.

В литературе имеются противоречивые мнения об образовании и существовании на поверхности такого типа радикальных и ионных дефектов. В [43] проведен квантово-химический анализ образования этих дефектов при дегидроксилировании кремнезема. Деструкция гидроксильных групп по гомолитическому механизму менее затруднена, чем гетеролитический разрыв связей [41]. Вместе с тем в [44] отмечается нестабильность радикальных состояний в структуре кремнеземов.

Столь же противоречивы результаты расчетных и экспериментальных исследований электроноакцепторных свойств поверхности дегидроксилированных кремнеземов. Дефект типа $\equiv Si^{+}$ по данным квантово-химических расчетов обладает сильными электроноакцепторными свойствами [45, 46]. Однако спектральные исследования дегидроксилированной поверхности не доказывают существование таких центров [2, 3]. Лишь в [47, 48] на поверхности аэросила, прокаленного при 600—1200° С, обнаружены слабые электроноакцепторные центры. Одной из причин уменьшения электроноакцепторных свойств поверхностного трехкоординированного кремния может быть его структурная экранировка, подобная той, которая рассмотрена в [49] для случая трехкоординированного алюминия в алюмосиликате.

В [41] отмечено, что при деструкции геминальных гидроксильных групп $=Si(OH)_2$ возможно образование структур типа $=Si=O$. Число дефектов такого типа на поверхности кремнезема не может быть значительным вследствие небольшой концентрации геминальных групп даже на исходной поверхности кремнезема [34].

Спектральные исследования поверхностных структур дегидроксилированных кремнеземов немногочисленны. Так, силоксановые мостики, образующиеся при удалении связанных водородной связью гидроксильных групп, спектральными методами не удается наблюдать [2]. Лишь в спектрах образцов аэросила, обработанного при 600—1200° С, наблюдаются новые полосы поглощения 888 и 908 $см^{-1}$ [47, 48], появление которых связывается с образованием на поверхности структур, включающих сильно напряженные силоксановые связи. Молекулы H_2O, NH_3, CH_3OH вступают в реакцию с этими структурами уже при комнатной температуре, в то время как на исходной недегидроксилированной поверхности они адсорбируются только молекулярно. При адсорбции на поверхности аэросила, обработанного при 1100° С, небольших количеств этих молекул наблюдается новая полоса поглощения свободных гидроксильных групп (3741 $см^{-1}$). Считается, что ее появление свидетельствует о разрыве сильно напряженных силоксановых связей. Число таких сильно реакционных центров невелико и для образца, дегидроксилированного при 1200° С, составляет 0,15 центров на 100 Å [47]. Появление при адсорбции больших количеств молекул

воды полос поглощения 3715 и 3530 $см^{-1}$ [40] объясняется регидроксилированием менее напряженных силоксановых связей [48].

Таким образом, спектральные проявления хемосорбции молекул дегидроксилированными кремнеземами свидетельствуют о появлении на поверхности новых реакционных центров, включающих напряженные силоксановые связи и в значительной степени определяющих реакционную способность поверхности.

Изменение свойств гидроксильных групп на поверхности дегидроксилированного кремнезема удается экспериментально наблюдать. Так, в [48] отмечается возрастание реакционной способности оставшихся после дегидроксилирования поверхностных гидроксильных групп. Скорость дейтерообмена с гидроксильными группами исходной и дегидроксилированной

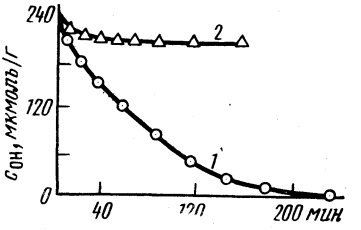


Рис. 4. Зависимость концентрации поверхностных гидроксильных групп силикагеля (*1*) и аэросила (*2*) от времени прокаливания при 950° С

поверхностей различна [50]. В [51] установлено, что образующиеся при регидроксилировании гидроксильные группы вступают в реакцию с молекулами метанола при комнатной температуре. Химическая же реакция молекул метанола с гидроксильными группами исходной (недегидроксилированной) поверхности происходит только при температуре выше 200° С [2].

Безусловно, что уже отмеченные различия в строении гидроксильного покрова образцов пирогенного происхождения — аэросилов и силикагелей — должны проявляться при их дегидроксилировании и регидроксилировании. Так, из рис. 4 следует, что уменьшение концентрации свободных гидроксильных групп аэросила и силикагеля в процессе прокаливания при высокой температуре различно [23]. Более резкому падению концентрации в случае силикагеля способствует его спекание при прокаливании. Но несомненно, что такой ход процесса конденсации гидроксильных групп в значительной степени обусловлен различием в структуре гидроксильного покрова этих образцов.

4. Кремнеземы, легированные окислами металлов

Введение в кремнезем даже в небольших количествах окислов других металлов приводит к изменению свойств его поверхности. Исследование поверхности таких кремнеземов представляет интерес для понимания механизма адсорбционных и особенно хроматографических разделений, происходящих при низких заполнениях поверхности адсорбирующимися молекулами. Введение небольшого количества окисла в кремнезем вызывает появление новых центров адсорбции, оказывает влияние на адсорбцию, а также на изменение свойств поверхностных гидроксильных групп кремнеземов.

Изучению спектральными методами и методами квантовой химии свойств поверхности смешанных окислов — катализаторов многих промышленно важных процессов — посвящено достаточно большое количество ра-

бот (см. обзоры [2—5, 52]). В гораздо меньшей степени исследовано влияние добавки окислов на термическую стабильность силанольных групп кремнеземов. Изучено влияние на кинетику дегидроксилирования силанольных групп кремнезема концентрации и состояния легирующей добавки TiO_2 и GeO_2 [53, 54], ZrO_2 [55], Al_2O_3 [56] и B_2O_3 [57]. Установлено, что скорость дегидроксилирования при температуре выше 600° С уменьшается в ряду $SiO_2 \cdot B_2O_3 > SiO_2 \cdot Al_2O_3 \sim SiO_2 \cdot ZrO_2 > SiO_2 \cdot GeO_2 > SiO_2 \cdot TiO_2 > > SiO_2$. При этом концентрация оставшихся на поверхности гидроксильных групп при одной и той же температуре обработки кремнеземов выше для образцов с меньшей скоростью дегидроксилирования.

Наибольший интерес представляют образцы кремнеземов, содержащие небольшие примеси Al_2O_3 и B_2O_3 и пористые стекла, находящие широкое применение в качестве адсорбентов и носителей в хроматографии [1]. Установлено [56], что в кремнеземах, модифицированных Al_2O_3, атомы алюминия находятся в тетра- и октаэдрической координации. Наиболее трудным оказалось обнаружение в спектре таких образцов гидроксильных групп AlOH. Так, во многих работах [2, 3] в спектрах алюмосиликагелей наблюдается только полоса поглощения гидроксильных групп ≡SiOH (3750 $см^{-1}$) и не удается обнаружить полос поглощения гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами алюминия. Этому факту даются разные объяснения. Считается [58], что при температурах откачки образца выше 500° С группы OH, связанные с атомами Al, полностью удаляются вследствие меньшей их термической стабильности в кремнеземной матрице по сравнению со стабильностью этих групп на поверхности чистой Al_2O_3. В [59] сделан вывод о том, что часть гидроксильных групп в алюмосиликагелях, так же как и в цеолитах [2, 3], локализована на мостиковых атомах кислорода между атомами кремния и алюминия. В свою очередь, квантово-химические расчеты моделей дегидроксилирования поверхности алюмосиликагелей указывают на то, что гидроксильные группы, связанные с атомами Al, удаляются при более низких температурах. Действительно, дегидроксилирование происходит легче за счет конденсации мостиковых и гидроксильных групп, связанных с атомами алюминия [60].

Отсутствие на поверхности алюмосиликагеля гидроксильных групп, связанных с атомом алюминия, удается объяснить путем моделирования образования поверхностных структур алюмосиликагеля. Квантово-химический расчет [61] показывает, что протон, образовавшийся, например, в процессе разложения иона гидроксония, будет в первую очередь присоединяться к группе =AlOH с образованием молекулы воды, связанной с поверхностным атомом алюминия. Локализация же протона на атомах кислорода с образованием мостиковых гидроксильных групп возможна только на участках поверхности алюмосиликагеля с цеолитной структурой, на которых каждый атом алюминия окружен четырьмя кремнекислородными тетраэдрами. Эти результаты могут служить одним из объяснений отсутствия в ИК-спектре аморфного алюмосиликагеля полос поглощения гидроксильных групп, связанных с атомами алюминия.

Электроноакцепторные свойства алюмосиликагелей исследованы во многих работах [2—5, 52]. В [45] рассчитаны модели дегидроксилирования алюмосиликагеля со структурой цеолита. Для дегидроксилированных структур, в которых существуют одновременно атомы трехкоординированного кремния и алюминия, положение уровня нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) понижается относительно исходной структуры на 0,130 а.е. Поскольку НСМО локализуется преимущественно на

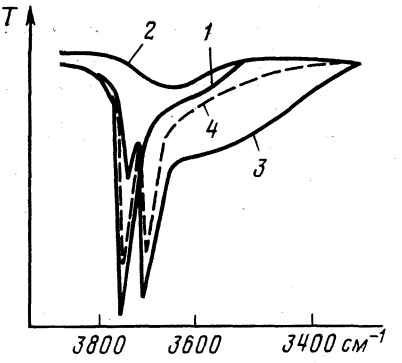


Рис. 5. Изменение спектра аэросила, откачанного при 600° С (*1*), после его модифицирования паром BBr_3 (*2*), последующего гидролиза в парах H_2O при 25° С (*3*) и откачки при 300° С (*4*)

трехкоординированном кремнии, то это указывает на его сильные электроноакцепторные свойства. В случае расчета моделей дегидроксилирования, в которых НСМО локализуется в основном на трехкоординированном алюминии, уровень НСМО лежит ниже на 0,044 а.е. относительно исходной структуры. Таким образом, трехкоординированный алюминий обладает более слабыми электроноакцепторными свойствами по сравнению с трехкоординированным кремнием. Однако уже указывалось на трудности экспериментального обнаружения трехкоординированного кремния с такими свойствами.

В борсодержащих кремнеземах (боросиликагелях и пористых стеклах) структура и свойства поверхности в значительной степени определяются примесными атомами. В пористых стеклах содержится обычно до 3% B_2O_3. Спектральным методом часто исследуются образцы кремнезема, модифицированного борной кислотой, хлоридом или бромидом бора [11]. Начиная с самых первых работ [2, 11], на поверхности пористых стекол были обнаружены центры адсорбции, отсутствующие в чистом кремнеземе. Так, в спектре дегидроксилированных пористых стекол кроме полосы поглощения свободных гидроксильных групп ≡SiOH (3750 $см^{-1}$) наблюдается полоса поглощения групп =BOH (3703 $см^{-1}$) и проявляется сильная адсорбция электронодонорных молекул. Установлено [62], что группы =BOH более активны по сравнению с группами ≡SiOH в реакциях присоединения различных силанов. При термической обработке борсодержащих кремнеземов происходит изменение соотношения числа различных центров адсорбции [63]. В процессе обработки пористого стекла при 600° С происходят уменьшение концентрации поверхностных групп ≡SiOH и рост числа групп =BOH и количества электроноакцепторных центров. После длительной откачки образца соотношение числа этих групп составляет соответственно 0,15, 0,05 и 0,90 групп/$нм^2$ [63].

Последовательная обработка поверхности кремнезема BBr_3 и H_2O приводит к возникновению центров адсорбции, по своим свойствам близких к центрам адсорбции пористого стекла [11]. Такая обработка аэросила приводит к полному удалению с поверхности групп ≡SiOH и появлению интенсивной полосы поглощения 3703 $см^{-1}$, относящейся к группе =BOH (рис. 5). В [11] исследовано изменение акцепторных свойств поверхности в процессе последовательного модифицирования молекулами BBr_3 и H_2O и термической обработки образца. Установлено, что в боросиликатных структурах, имеющих связь B—Br, все поверхностные атомы бора проявляют электроноакцепторные свойства. Гидролиз этих групп

значительно понижает электроноакцепторную способность атомов бора. При термической обработке гидратированного модифицированного аэросила образуются электроноакцепторные центры, аналогичные центрам пористого стекла. Сделано предположение, что рост электроноакцепторных свойств этих образцов обусловлен образованием борсодержащих структур с неплоским расположением связей B—O.

В спектре борсодержащих кремнеземов, обработанных в вакууме при низких температурах, не удается выделить полос поглощения мостиковых и связанных водородной связью гидроксильных групп ≡SiOH и =BOH. Значительную информацию о типе и свойствах гидроксилсодержащих поверхностных структур борсодержащих кремнеземов удалось получить путем квантово-химического расчета молекулярных моделей объемных и поверхностных структур. Квантово-химические расчеты анионов и незаряженных боросиликатных структур указывают, что вхождение в структуру кремнезема бора в тройной координации приводит к сильному ослаблению связанности боратной фазы с кремнекислородным каркасом [64]. Этот результат согласуется с известным фактом легкости вымывания B_2O_3 при получении пористых стекол. В [9] рассчитаны модели гидроксилсодержащих боросиликатных структур, включающих =SiOH, =BOH, ≡BOH и мостиковые гидроксильные группы. Наличие в структуре борсодержащих кремнеземов фазы B_2O_3 моделировалось кластером, содержащим бороксольное кольцо.

Рассчитанные для ≡SiOH и =BOH частоты валентных колебаний OH^--групп находятся в соответствии с экспериментальными значениями (3750 и 3703 $см^{-1}$). Частоты валентных колебаний терминальных и геминальных групп, связанных с атомами кремния или бора, близки. Установлено, что экспериментально наблюдаемой полосе поглощения 3703 $см^{-1}$ могут соответствовать валентные колебания гидроксильных групп в трех поверхностных структурах: =BOH, ≡BOH, $-B(OH)_2$. Расчет указывает, что меньшие частоты имеют группы =BOH в фазе оксида бора (3665 $см^{-1}$) и мостиковые гидроксильные группы (3620 $см^{-1}$). Спектральный диапазон проявления полос поглощения этих гидроксильных групп соответствует наблюдаемой для борсодержащих кремнеземов широкой полосе поглощения, примыкающей к полосе поглощения 3703 $см^{-1}$ [2, 11]. Рассчитанные значения зарядов на атомах водорода и энергии отрыва протона указывают на увеличение протонодонорных гидроксильных групп в ряду: ≡BOH<=BOH<≡SiOH≤$Si(OH)_2$<$-B(OH)_2$<=BOH(фаза)<

<≡Si—O—B≡ (H) Увеличение кислотности групп ≡SiOH, соседних с примесным атомом бора, объясняет отмеченное понижение температуры дегидроксилирования борсодержащего кремнезема.

В [65] методом квантовой химии было исследовано влияние конфигурации связей B—O на акцепторную способность атомов бора в кластерах, моделирующих поверхность борсодержащего кремнезема. Акцепторные свойства оценивались по положению уровня, локализованного на атоме бора (ε), по энергии взаимодействия с молекулой-тестом (—E), а также по степени переноса заряда с молекулы на центр. Установлено, что энергия молекулярной орбитали, локализованной на атоме бора, повышается при переходе от поверхности, модифицированной BCl_3, к полностью гидролизованной (от 0,167 до 0,258 а.е.). На понижение электроноакцепторной способности указывает и уменьшение энергии взаимодействия NH_3 с центром (от —0,649 до —0,612 а.е.) и уменьшение переноса заряда с молекулы на электроноакцепторный центр.

Атомы бора в координации плоского треугольника, связанные с атомами кислорода гидроксильных групп или кремнекислородных тетраэдров, проявляют наиболее низкую электроноакцепторную способность (ε=0,287 а.е., E=−0,610 а.е.). Изменение же конфигурации связей B—O от плоской до пирамидальной приводит к росту электроноакцепторной способности атома бора (ε=0,13 а.е., E=−0,746 а.е.). Эти расчеты вместе с экспериментальными исследованиями [11, 38] указывают на существенную роль в формировании электроноакцепторных свойств поверхности кремнезема не только химического состава, но и структуры поверхностных соединений, содержащих примесные атомы. В [65] также показано, что вследствие стерических препятствий электроноакцепторные центры имеют различную доступность для адсорбирующихся электронодонорных молекул, в результате чего может быть несоответствие между величинами энергии взаимодействия молекул с акцепторными центрами и свойствами поверхностных центров.

5. Заключение

Как следует из рассмотренного материала, квантово-химический расчет молекулярных моделей поверхностных структур позволяет получить существенно новую информацию о свойствах кремнезема как специфического адсорбента. Возможность образования при дегидроксилировании широкого спектра дислокационных структур определяется главным образом различием свойств, ориентации и неравномерностью распределения гидроксильных групп по поверхности кремнезема. На адсорбционные свойства дегидроксилированной поверхности влияет изменение свойств оставшихся на поверхности гидроксильных групп. Электроноакцепторные свойства поверхности в сильной степени зависят от структурной организации окружающей примесный центр кремнеземной матрицы.

Дальнейший прогресс в квантово-химическом исследовании поверхности кремнезема будет определяться в первую очередь надежностью построения моделей поверхностных структур на основе экспериментальных данных главным образом спектральных исследований. При этом должны быть разработаны расчетные полуэмпирические методы с улучшенной параметризацией и возможностью расчета и оптимизации геометрии протяженных кластеров. Особое внимание должно быть уделено учету релаксации структуры при формировании дегидроксилированной поверхности и участков поверхности кремнезема, несущих примесные атомы и другие функциональные группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Киселев А. В., Яшин Я. И.* Адсорбционная и газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979.
2. *Киселев А. В., Лыгин В. И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972.
3. *Лыгин В. И.* // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1986. С. 116.
4. *Дункен Х., Лыгин В. И.* Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980.
5. *Жидомиров Г. М., Михейкин И. Д.* // Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь. Т. 9. М.: ВИНИТИ, 1984.
6. *Лыгин В. И., Лыгина И. А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1180.
7. *Gibbs G. V.* // Amer. Mineral. 1982. V. 67. P. 421.
8. *Mikheikin I. D., Abronin I. A., Zhidomirov G. M., Kasansky V. B.* // J. Mol. Catal. 1978. V. 3. P. 435.
9. *Лыгин В. И., Сераэтдинов А. Д.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1119.
10. *Лыгин В. И., Магомедбеков Х. Г.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 3. С. 28.

11. *Лыгин В. И., Сераэтдинов А. Д., Хлопова З. Г., Щепалин К. Л.* // Катализ. М.: Изд-во МГУ, 1987. Т. 223.
12. *Горлов Ю. И., Заец В. А., Чуйко А. А.* // Теор. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 5. С. 533.
13. *Жидомиров Г. М., Пельменщиков А. Г., Жаппеисов Н. У., Гребенюк А. Г.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 1. С. 86.
14. *Mortier W. J., Sauer J., Lercher J. R., Noller H.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 905.
15. *Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И.* Колебания молекул. М.: Наука. 1972.
16. *Игнатьев И. С., Лазарев А. Н.* // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. С. 575.
17. *Колобова О. И., Лыгин В. И., Сераэтдинов А. Д., Рябенко Е. А.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 4. С. 899.
18. *Лыгин В. И., Магомедбеков Х. Г., Вагабов М. В.* // Вестн. МГУ. Химия. 1981. Т. 22. № 4. С. 602.
19. *Орлов А. Н., Гагарин С. Г., Колчин И. К., Лыгин В. И.* // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 5. С. 1228.
20. *Лыгин В. И., Сераэтдинов А. Д., Королевич М. В.* // Там же. 1988. № 4.
21. *Айлер Р. К.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.
22. *Киселев А. В.* Коллоидн. журн. 1936. Т. 2. № 1. С. 17.
23. *Волков А. В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 1976.
24. *Давыдов В. Я., Киселев А. В., Лыгин В. И., Локуциевский В. А.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 10. С. 2267.
25. *Tyler A. J., Hambleton F. H., Hockey J. A.* // J. Catal. 1969. V. 13. P. 35, 43.
26. *Armistead C. G., Tyler A. J., Hambleton F. H. et al.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3947.
27. *Григорович С. Л., Киселев А. В., Лыгин В. И.* // Коллоид. журн. 1976. Т. 37. № 1. С. 139.
28. *Kondo S., Muroya M., Fujii K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 553.
29. *Киселев А. В., Никитин Ю. С.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1968. Т. 3. С. 195.
30. *Yates D. J. C., Dembinski G. W., Kroll W. R., Elliott J. J.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 911.
31. *Snyder L. R.* // Separ. Sci. 1966. V. 1. P. 191.
32. *Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Ланин С. Н.* // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 2. С. 158.
33. *Heidrich D., Volkmann D., Zurawski B.* // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 8. P. 60.
34. *Miller M. L., Linton R. W., Macvel G. E., Hawkins B. L.* // J. Chromatogr. 1985. V. 319. P. 9.
35. *Лыгин В. И., Хлопова З. Г., Лыгина И. А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 736.
36. *Лыгин В. И., Мулдахметов З. М., Тусипбеков И. Т.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 3. С. 788.
37. *Elmer T. H., Chapman I. D., Nordberg M. E.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1517.
38. *Киселев А. В., Лыгин В. И., Щепалин К. Л.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1521.
39. *Zechina A., Versino C., Appiano A., Occhiena G.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1471.
40. *Волков А. В., Киселев А. В., Лыгин В. И.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 703.
41. *Колобова О. И., Кузнецов А. И., Лыгин В. И., Сераэтдинов А. Д.* // Там же. 1988. Т. 62. № 8.
42. *Силинь А. Р.* // Вопросы физики стеклообразного состояния. Рига: Зинатне. 1985. С. 74.
43. *Назаренко В. А., Фурман В. И., Гузикевич А. Г., Горлов Ю. И.* // Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 1. С. 66.
44. *Закис Ю. С.* Дефекты в стеклообразном состоянии веществ. Рига: Зинатне, 1984.
45. *Домбровский Д., Лыгин В. И., Хлопова З. Г.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1807.
46. *Литинский А. О., Зюбин А. С.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 4. С. 11.
47. *Morrow B. A., Cody I. A.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1997, 1999.
48. *Morrow B. A., Cody I. A., Lee S. M.* // Ibid. 1976. V. 80. P. 2761.
49. *Пельменщиков А. Г.* Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР. 1984.
50. *Лыгин В. И., Щепалин К. Л.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8.
51. *Киселев А. В., Лыгин В. И., Щепалин К. Л.* // Там же. 1986. Т. 60. № 7. С. 1701.
52. *Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 426.
53. *Волков А. В., Киселев А. В., Кузнецов А. И. и др.* // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 3. С. 536.

54. *Киселев А. В., Кузнецов А. И., Лыгин В. И. и др.* // Там же. 1980. Т. 42. № 5. С. 964.
55. *Дьяконов С. С., Лыгин В. И., Шалумов Б. З. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 1. С. 97.
56. *Дьяконов С. С., Лыгин В. И., Шалумов Б. З. и др.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 146.
57. *Дьяконов С. С., Лыгин В. И., Шалумов Б. З. и др.* // Там же. 1982. Т. 44. № 3. С. 557.
58. *Pichat P., Kermares Y., Fraissard Y., Matien M. U.* // Bull. Soc. Chim. France. 1966. V. 11. P. 3652.
59. *Алексеев А. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 3. С. 625.
60. *Лыгин В. И., Хлопова З. Г., Лыгина И. А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 2061.
61. *Беремжанов Б. А., Дильмухамбетов Е. Е., Лыгин В. И., Чадиаров Э. Г.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 490.
62. *Hair M. L., Hertl W.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 91.
63. *Кирютенко В. М., Киселев А. В., Лыгин В. И., Щепалин К. Л.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1584.
64. *Беремжанов Б. А., Даниленко А. В., Дильмухамбетов Е. Е. и др.* // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 161.
65. *Лыгин В. И., Хлопова З. Г., Щепалин К. Л., Лыгина И. А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2324.

Московский государственный университет
им М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
12.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 523.036.7

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

Березовский А. А., Розенблюм В. И.

Предложен оригинальный подход к определению термодинамических свойств сложных систем, основанный на представлении сложной системы композицией простых взаимодействующих друг с другом и окружающей средой подсистем. Уравнения состояния простых подсистем считаются известными. Существенно используется свойство однородности экстенсивных функций состояния относительно масс. Сформулированы условия взаимодействия и равновесия неизолированных систем. Проанализировано равновесие гомогенных растворов и смесей, гетерогенное равновесие однокомпонентной системы с фазовыми переходами, определены равновесные концентрации фаз в бинарной системе. В качестве примера изучено явление осмоса. Выведено соотношение для определения осмотического давления в случае произвольных концентраций растворенного вещества. Предложена термодинамическая модель осмотического насоса.

Отличительный чертой дифференциальных уравнений, характеризующих процессы изменения параметров состояния сложных термодинамических систем, является их интегрируемость. Интегрируемость означает, что уравнение Пфаффа, объединяющее запись первого и второго начал термодинамики, имеет интегрирующий множитель, каково бы ни было число независимых переменных в математической модели термодинамической системы [1].

Факт существования интегрирующего множителя еще не определяет конкретный вид этого множителя. Для его отыскания необходимо привлекать уравнения состояния. Однако для сложных систем истинные уравнения состояния неизвестны. Существуют лишь эмпирические зависимости, область применимости которых ограничена диапазоном изменения контролируемых в эксперименте параметров. Подобные соотношения не обязаны быть согласованными с математической структурой пфаффовых форм и фактически таковыми не являются.

Трудностей с определением интегрирующего множителя нет только в случае двух независимых переменных, поскольку тогда интегрирующий множитель можно указать в явном виде. В связи с этим возникает вопрос: можно ли предложить такой способ описания термодинамических свойств сложных систем, который при любом количестве независимых переменных в математической модели позволяет представить фундаментальные уравнения термодинамики в форме, содержащей лишь две независимые переменные? Ответ на этот вопрос оказывается положительным, если учесть, что компоненты сложной системы неизолированы, взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой. Это взаимодействие приводит к

появлению дополнительных связей между параметрами компонентов сложной системы, так что независимыми остаются лишь два интенсивных параметра.

Условия равновесия неизолированных систем

Уравнения состояния многокомпонентной сложной системы для любой экстенсивной функции состояния представляются в виде [2]

$$V_\Sigma = V_\Sigma(p_\Sigma, T_\Sigma, M_i), \; i=1, \ldots, n, \tag{1}$$

где индекс Σ соответствует значению параметра, характеризующему систему в целом, а i — значениям, относящимся к отдельным компонентам, T — температура, p — давление, V — объем, M — масса.

Экстенсивные функции состояния в отсутствие внешних силовых полей являются однородными функциями первой степени относительно масс компонентов и системы в целом. В силу теоремы Эйлера об однородных функциях имеем

$$V_\Sigma = M_\Sigma \left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial M_\Sigma}\right)_{p_\Sigma, T_\Sigma, M_i} = \sum_{i=1}^{n} M_i \left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial M_i}\right)_{p_\Sigma, T_\Sigma, M_j};$$

$$j, \; i=1, \ldots, n, \; i \neq j. \tag{2}$$

Дифференцирование (2) при постоянстве интенсивных параметров p_Σ, T_Σ позволяет получить

$$\left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial M_\Sigma}\right)_{p_\Sigma, T_\Sigma, M_i} dM_\Sigma = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial M_i}\right)_{p_\Sigma, T_\Sigma, M_j} dM_i, \quad i \neq j. \tag{3}$$

Равенство (3) выражает свойство инвариантности формы первого дифференциала функции многих переменных [2]. При сохранении однородности это свойство дает возможность представить уравнение состояния сложной системы в форме, не содержащей концентраций компонентов

$$V_\Sigma = V_\Sigma(p_\Sigma, T_\Sigma, M_\Sigma). \tag{4}$$

В таком случае уравнение состояния для интенсивных величин будет содержать лишь две независимые переменные

$$v_\Sigma = v_\Sigma(p_\Sigma, T_\Sigma), \tag{5}$$

где в силу однородности

$$v_\Sigma = \frac{V_\Sigma}{M_\Sigma} = \left(\frac{\partial V_\Sigma}{\partial M_\Sigma}\right)_{p_\Sigma, T_\Sigma}.$$

Аналогичные выражения справедливы и для всех других экстенсивных функций состояния.

Уравнения состояния (1) и (4) не являются взаимоисключающими, поскольку (4) получено с привлечением постулата об однородности. Однородность экстенсивных функций состояния в многокомпонентных системах дает возможность рассмотрения сложной системы как простой, зависящей только от двух переменных. Если бы эмпирические уравнения состояния сложной системы (1) всегда учитывали бы однородность экстенсивных функций, а уравнения состояния в форме (5) были бы известны для каждого состава, то интегрируемость была бы обеспечена. Однако это невыполнимо для бесчисленного множества возможных концентраций.

Таким образом, необходимо найти способ анализа термодинамической структуры сложных систем, который при сохранении свойств однородности и интегрируемости выявляет связь между составом и свойствами сложной системы.

Представим сложную термодинамическую систему в виде композиции простых подсистем, интенсивное состояние каждой из которых определяется двумя параметрами состояния, например p_i и T_i. Тогда уравнение состояния простой подсистемы записывается в форме

$$v_i=v_i(p_i,\ T_i),\ i=1,\ \ldots,\ n. \tag{6}$$

Взаимодействие компонентов сложной системы проявляется в существовании связей между параметрами подсистем

$$F_{ij}(p_i,\ p_j,\ T_i,\ T_j,\ M_i,\ M_j,\ p_\Sigma,\ T_\Sigma)=0,$$
$$i,\ j=1,\ \ldots,\ n,\ i\neq j, \tag{7}$$

Экстенсивные функции компонентов как чистых веществ всегда однородны относительно собственных масс

$$\frac{V_i}{M_i}=\left(\frac{\partial V_i}{\partial M_i}\right)_{p_i,T_i},\quad i=1,\ \ldots,\ n. \tag{8}$$

Естественно предположить сохранение свойств однородности для каждого компонента относительно собственной массы и в составе сложной системы. Свойства однородности (8) имеют смысл, если только интенсивные параметры данного компонента остаются неизменными. В силу условий взаимодействия (7) неизменность параметров данного компонента возможна тогда и только тогда, когда интенсивные параметры каждого из компонентов не изменяются. Действительно, однородность экстенсивных функций системы в целом гарантирует возможность описания сложной системы как простой, зависящей только от двух переменных. В качестве этих двух независимых переменных можно выбрать интенсивные параметры указанного компонента.

Сохранение свойств однородности позволяет выразить парциальные функции через функции чистых веществ. В самом деле, всегда найдутся такие значения p_i^*, T_i^*, чтобы величина парциального объема $\overline{V}_i$, вычисленная при фиксированных значениях p_Σ^*, T_Σ^*, совпала с величиной объема V_i, рассчитанного по уравнению состояния компонента как чистого вещества (6) при фиксированных p_i^*, T_i^*

$$\overline{V}_i=M_i\left(\frac{\partial V_\Sigma(p_\Sigma,\ T_\Sigma,\ M_1,\ \ldots,\ M_n)}{\partial M_i}\right)_{p_\Sigma^*,T_\Sigma^*,M_j}=$$
$$=M_i\left(\frac{\partial V_i(p_i,\ T_i,\ M_i)}{\partial M_i}\right)_{p^*_i,T^*_i}=V_i. \tag{9}$$

В силу однородности величины p_Σ^*, T_Σ^* и p_i^*, T_i^* однозначно определяют не только друг друга, но и все прочие интенсивные параметры p_j^*, T_j^*. Все остальные парциальные функции сложной системы также выражаются через экстенсивные функции компонентов как чистых веществ. Необходимо только разработать процедуру определения нужных значений p_i^*, T_i^*.

Выражение парциальных функций через соответствующие функции чистых веществ (9) приводит к аддитивности экстенсивных функций со-

стояний сложной системы

$$V_\Sigma=\sum_{i=1}^{n} V_i, \quad U_\Sigma=\sum_{i=1}^{n} U_i, \quad S_\Sigma=\sum_{i=1}^{n} S_i,$$
$$p_\Sigma V_\Sigma=\sum_{i=1}^{n} p_i V_i, \quad T_\Sigma S_\Sigma=\sum_{i=1}^{n} T_i S_i, \tag{10}$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия. Условия аддитивности (10) фактически служат определениями параметров сложной системы.

Взаимодействие между подсистемами должно подчиняться законам термодинамики, которые накладывают ограничения на процессы изменения параметров подсистем

$$T_i dS_i=dU_i+p_i dV_i-(u_i+p_i v_i-T_i s_i)\,dM_i, \quad i=1,\ldots,n. \tag{11}$$

Это же требование относится и к параметрам сложной системы

$$T_\Sigma dS_\Sigma=dU_\Sigma+p_\Sigma dV_\Sigma-(u_\Sigma+p_\Sigma v_\Sigma-T_\Sigma s_\Sigma)\,dM_\Sigma. \tag{12}$$

Каждое из уравнений (11) интегрируемо, причем интегрирующим множителем может служить как $1/T_i$, так и $1/p_i$. Относительно уравнения (12) можно лишь утверждать, что оно в принципе интегрируемо. Для практической реализации интегрируемости уравнения (12) необходимо соответствующим образом определить условия взаимодействия между подсистемами.

Интегрируемость уравнения (12) обеспечивается по крайней мере двумя типами взаимодействия подсистем, а именно такими, которые сохраняют одинаковыми температуры

$$T_i=T_j,\ i,\ j=1,\ldots,n,\ i\neq j \tag{13}$$

или давления подсистем

$$p_i=p_j,\ i,\ j=1,\ldots,n,\ i\neq j. \tag{14}$$

Если температуры одинаковы, то аддитивность энтропии (10) приводит к аддитивности теплоты. Из аддитивности теплоты следует аддитивность работы, поскольку сумма теплоты и работы обладает свойством аддитивности. Аналогичными рассуждениями показывается аддитивность теплоты и работы и при взаимодействии, характеризующемся одинаковостью давлений.

Условия (13) или (14) обеспечивают один и тот же интегрирующий множитель для всех уравнений (11) сразу. Вследствие аддитивности теплоты и работы он будет также и интегрирующим множителем для уравнения (12).

Условия взаимодействия (13) или (14) составляют только часть искомых связей между подсистемами (7). Пользуясь интегрируемостью уравнения (12), получим явный вид остальных связей (7), что позволит вычислять значения интенсивных переменных каждой из подсистем, которые удовлетворяют сформулированным выше требованиям однородности, аддитивности и интегрируемости. С этой целью выпишем выражения для

полных дифференциалов энтропии всей системы

$$dS_\Sigma=\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial T_\Sigma}\right)_{V_\Sigma,M_\Sigma}dT_\Sigma+\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial V_\Sigma}\right)_{T_\Sigma,M_\Sigma}dV_\Sigma+\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial M_\Sigma}\right)_{T_\Sigma,V_\Sigma}dM_\Sigma \qquad (15)$$

и каждой из подсистем

$$dS_i=\left(\frac{\partial S_i}{\partial T_i}\right)_{V_i,M_i}dT_i+\left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i}\right)_{T_i,M_i}dV_i+\left(\frac{\partial S_i}{\partial M_i}\right)_{T_i,V_i}dM_i,$$
$$i=1,\ldots,n. \qquad (16)$$

Умножая (15) на T_Σ, а каждое из равенств (16) — на T_i, после суммирования по i для взаимодействий, характеризующихся одинаковостью температур, из условий аддитивности теплоты, работы и массы получим

$$\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial T_\Sigma}\right)_{V_\Sigma,M_\Sigma}=\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial S_i}{\partial T_i}\right)_{V_i,M_i} \quad \text{или} \quad M_\Sigma c_{v_\Sigma}=\sum_{i=1}^{n}M_i c_{v_i}, \qquad (17)$$

$$\frac{1}{p_\Sigma}\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial V_\Sigma}\right)_{T_\Sigma,M_\Sigma}=\frac{1}{p_i}\left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i}\right)_{T_i,M_i} \quad \text{или} \quad \frac{1}{p_\Sigma}\left(\frac{\partial p_\Sigma}{\partial T_\Sigma}\right)_{v_\Sigma}=\frac{1}{p_i}\left(\frac{\partial p_i}{\partial T_i}\right)_{v_i}, \qquad (18)$$

$$\left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial M_\Sigma}\right)_{T_\Sigma,V_\Sigma}=\left(\frac{\partial S_i}{\partial M_i}\right)_{T_i,V_i} \quad \text{или} \quad s_\Sigma-v_\Sigma\left(\frac{\partial s_\Sigma}{\partial v_\Sigma}\right)_{T_\Sigma}=s_i-v_i\left(\frac{\partial s_i}{\partial v_i}\right)_{T_i}. \qquad (19)$$

Полученные выражения (17)—(19) представляют собой условия равновесия однородных неизолированных гомогенных систем, таких как многокомпонентные смеси или растворы, компоненты которых сосуществуют при одинаковых температурах.

Аналогично выводятся условия равновесия однородных неизолированных систем, взаимодействие которых происходит при одинаковых давлениях (14)

$$T^{(\Sigma)}\left(\frac{\partial S^{(\Sigma)}}{\partial p^{(\Sigma)}}\right)_{V^{(\Sigma)},M^{(\Sigma)}}=\sum_{i=1}^{n}T^{(i)}\left(\frac{\partial S^{(i)}}{\partial p^{(i)}}\right)_{V^{(i)},M^{(i)}}, \qquad (20)$$

$$T^{(\Sigma)}\left(\frac{\partial S^{(\Sigma)}}{\partial V^{(\Sigma)}}\right)_{p^{(\Sigma)},M^{(\Sigma)}}=T^{(i)}\left(\frac{\partial S^{(i)}}{\partial V^{(i)}}\right)_{p^{(i)},M^{(i)}} \quad \text{или}$$
$$T^{(\Sigma)}\left(\frac{\partial p^{(\Sigma)}}{\partial T^{(\Sigma)}}\right)_{s^{(\Sigma)}}=T^{(i)}\left(\frac{\partial p^{(i)}}{\partial T^{(i)}}\right)_{s^{(i)}}, \qquad (21)$$

$$T^{(\Sigma)}\left(\frac{\partial S^{(\Sigma)}}{\partial M^{(\Sigma)}}\right)_{p^{(\Sigma)},T^{(\Sigma)}}=T^{(i)}\left(\frac{\partial S^{(i)}}{\partial M^{(i)}}\right)_{p^{(i)},T^{(i)}} \quad \text{или}$$
$$T^{(\Sigma)}\left(s^{(\Sigma)}-v^{(\Sigma)}\left(\frac{\partial s^{(\Sigma)}}{\partial v^{(\Sigma)}}\right)\right)_{p^{(\Sigma)}}=T^{(i)}\left(s^{(i)}-v^{(i)}\left(\frac{\partial s^{(i)}}{\partial v^{(i)}}\right)\right)_{p^{(i)}}. \qquad (22)$$

Выведенные соотношения дают обобщенное описание равновесия широкого круга неизолированных однородных сложных систем, позволяют рассчитать свойства сложной системы по известным свойствам составляющих ее простых подсистем и условий их взаимодействия. В каждом частном случае эти условия конкретизируются, характеризуя сопряжение под-

систем, присущее той или иной ситуации. Ниже некоторые типичные варианты равновесия сложных систем рассматриваются более подробно.

Равновесие гомогенных растворов и смесей

Анализ термодинамического равновесия гомогенных растворов и смесей основывается на том, что термодинамическое описание компонентов как чистых веществ предполагается известным. Это значит, что мы можем выписать уравнения состояния компонентов в виде

$$v_i=v_i(p_i,\ T_i),\ s_i=s_i(p_i,\ T_i),\ i=1,\ldots,n. \tag{23}$$

Свойства однородности экстенсивных функций состояния относительно масс приводят, как показано выше, к соотношениям аддитивности (10). Массы компонентов определяются внешними по отношению к системе причинами

$$M_i=M_i(t),\ i=1,\ldots,n, \tag{24}$$

где t — внешний параметр (например, время). Кроме масс внешние причины задают два интенсивных параметра

$$p_k=p_k(t),\ T_m=T_m(t),\ 1\leqslant k\leqslant n,\ 1\leqslant m\leqslant n, \tag{25}$$

или

$$p_\Sigma=p_\Sigma(t),\ T_\Sigma=T_\Sigma(t).$$

Соотношения (24) и (25) представляют собой описание ситуации.

Условия взаимодействия в случае гомогенного равновесия состоят из условий одинаковости температур компонентов (13). Условия гомогенного равновесия заключаются в равенстве изохронных коэффициентов давления (18). Система уравнений (10), (13), (18), (23)—(25) замкнута и полностью определяет все параметры гомогенного равновесия раствора или смеси.

Указанная система уравнений применялась для расчетов термодинамических характеристик газовых смесей N_2—O_2—Ar, CH_4—N_2—H_2, NH_3—N_2—H_2, воздуха и жидкого раствора Ar—CH_4. Сопоставление результатов расчетов удельных объемов, энтальпий и энтропий с экспериментальными данными приведено в [3]. Оно показало, что различие между рассчитанными и измеренными значениями во всех случаях не превышало 3%.

Гетерогенное равновесие однокомпонентной многофазной системы

Рассматривая гетерогенное равновесие многофазной системы, будем считать, что термодинамические свойства фаз известны и описываются уравнениями состояния вида

$$v^{(j)}=v^{(j)}(p^{(j)},\ T^{(j)}),\ s^{(j)}=s^{(j)}(p^{(j)},\ T^{(j)}),\ j=1,\ldots,r. \tag{26}$$

Соотношения аддитивности (10) остаются справедливыми и для гетерогенного равновесия. Полагаем для простоты, что фазовые переходы отсутствуют. Тогда массы фаз определяются внешними причинами

$$M^{(j)}=M^{(j)}(t),\ j=1,\ldots,r. \tag{27}$$

Для завершения постановки задачи необходимо задать еще два интенсивных параметра

$$p^{(k)}=p^{(k)}(t),\ T^{(m)}=T^{(m)}(t),\ 1\leqslant k\leqslant r,\ 1\leqslant m\leqslant r$$

или

$$p^{(\Sigma)}=p^{(\Sigma)}(t),\ T^{(\Sigma)}=T^{(\Sigma)}(t). \tag{28}$$

Условия взаимодействия состоят из условий одинаковости давлений различных фаз (14), а условия гетерогенного равновесия при отсутствии фазовых переходов — из равенств (21). Как и в предыдущем случае, система уравнений (10), (14), (21), (26)—(28) замкнута и позволяет рассчитать все характеристики гетерогенного равновесия при отсутствии фазовых переходов.

Остановимся более подробно на гетерогенном равновесии двух фаз однокомпонентной системы. Условия взаимодействия и условия равновесия принимают вид

$$p^{(1)}=p^{(2)},\quad T^{(1)}\left(\frac{\partial p^{(1)}}{\partial T^{(1)}}\right)_{s^{(1)}}=T^{(2)}\left(\frac{\partial p^{(2)}}{\partial T^{(2)}}\right)_{s^{(2)}}. \tag{29}$$

Последнее равенство в (29) означает, что гетерогенное равновесие возможно, вообще говоря, при любых значениях температур $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$, в том числе и не равных друг другу. Если же при наложении внешних условий дополнительно потребовать, чтобы температуры фаз совпадали, то тогда условия (29) будут выполняться только при единственном значении температуры T^* при заданном давлении.

В случае гетерогенного равновесия трех фаз дополнительное требование равенства температур содержит два дополнительных условия и лишает систему степеней свободы. Это означает, что гетерогенное равновесие трех фаз при одинаковой температуре может наблюдаться только в единственной точке пространства состояний, называемой тройной точкой. Если же число фаз больше трех, то гетерогенное равновесие их при одинаковой температуре не представляется возможным.

Гетерогенное равновесие однокомпонентной системы с фазовыми переходами

Выясним, что изменится, если фазовые переходы будут разрешены. Рассматривая вновь двухфазную систему, заметим, что в отличие от предыдущего случая не все массы фаз определяются внешними условиями в силу их возможного взаимопревращения. Ограничения можно наложить только на одну из масс, например на суммарную массу

$$M^{(1+2)}=M^{(1+2)}(t). \tag{30}$$

Условие фазового перехода, заменяющее недостающее внешнее условие:

$$T^{(1)}\left(\frac{\partial p^{(1)}}{\partial T^{(1)}}\right)_{s^{(1)}}=\frac{T^{(2)}s^{(2)}-T^{(1)}s^{(1)}}{v^{(2)}-v^{(1)}}, \tag{31}$$

совместно с уравнениями состояния (26), соотношениями аддитивности (10), условиями равновесия (29) однозначно определяют все параметры системы и ее компонентов. Равенство (31) накладывает на интенсивные переменные дополнительное ограничение. Это соотношение уменьшает число степеней свободы двухфазной системы. Произвольно задать теперь можно только один интенсивный параметр, например $T^{(1)}$. Тогда температура $T^{(2)}$, давления фаз $p^{(1)}$ и $p^{(2)}$ определятся однозначно, и при этом в общем случае $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$.

В трехфазной системе взаимопревращение трех фаз одновременно возможно только при различных и притом однозначно соответствующих тем-

пературах фаз и только при единственном значении давления p^*. Явление одновременного образования сразу двух новых фаз воды — льда и пара,— зафиксировано в эксперименте [4]. Температуры фаз при этом не приводились.

Гетерогенные фазовые переходы при равновесии более, чем трех однокомпонентных фаз одновременно, невозможны.

Равновесие бинарной двухфазной системы с фазовыми переходами

Равновесие многокомпонентной многофазной системы представляет собой наиболее общий, а потому и наиболее сложный случай. В рамках статьи ограничимся одним из аспектов гетерогенного равновесия двухкомпонентной среды,— вопросом о равновесных концентрациях фаз.

Уравнения состояния компонентов предполагаются известными

$$v_1=v_1(p_1,\ T_1),\ v_2=v_2(p_2,\ T_2),$$
$$s_1=s_1(p_1,\ T_1),\ s_2=s_2(p_2,\ T_2). \tag{32}$$

Двухфазную двухкомпонентную систему можно представить как композицию двух чистых веществ, структурно организованных в две фазы. Тогда условия аддитивности экстенсивных функций состояния, а также теплоты и работы можно записать в виде

$$V=\sum_i V_i=\sum_i\sum_j V_i^{(j)},\quad M=\sum_i M_i=\sum_i\sum_j M_i^{(j)},$$
$$S=\sum_i S_i=\sum_i\sum_j S_i^{(j)}, \tag{33}$$

$$TS=\sum_i\sum_j T_i^{(j)}S_i^{(j)},\quad pV=\sum_i\sum_j p_i^{(j)}V_i^{(j)}, \tag{34}$$

$$\delta L=\sum_i\sum_j p_i^{(j)}\,dV_i^{(j)},\quad \delta Q=\sum_i\sum_j T_i^{(j)}\,dS_i^{(j)}. \tag{35}$$

Ситуация, в которой находится система, определяется независимыми переменными, задаваемыми внешними причинами

$$M_1^{(1)}=M_1^{(1)}(t),\ M_2^{(1)}=M_2^{(1)}(t),$$
$$T_1^{(1)}=T_1^{(1)}(t),\ M^{(2)}=M^{(2)}(t). \tag{36}$$

Требуется определить значения остальных параметров, характеризующих состояние системы в условиях равновесия при наличии фазовых переходов.

Решение этой задачи осуществляется следующим образом. Взаимодействие компонентов внутри гомогенных фаз происходит при одинаковых температурах

$$T_1^{(1)}=T_2^{(1)}=T^{(1)},\ T_1^{(2)}=T_2^{(2)}=T^{(2)}, \tag{37}$$

а взаимодействие гетерогенных фаз — при одинаковых давлениях

$$p^{(1)}=p^{(2)}. \tag{38}$$

Из условий гомогенного равновесия (18) следует, что компоненты каждой из фаз имеют одинаковые изохорные коэффициенты давления

$$\frac{1}{p_1^{(1)}}\left(\frac{\partial p_1^{(1)}}{\partial T^{(1)}}\right)_{v_1^{(1)}}=\frac{1}{p_2^{(1)}}\left(\frac{\partial p_2^{(1)}}{\partial T^{(1)}}\right)_{v_2^{(1)}},$$
$$\frac{1}{p_1^{(2)}}\left(\frac{\partial p_1^{(2)}}{\partial T^{(2)}}\right)_{v_1^{(2)}}=\frac{1}{p_2^{(2)}}\left(\frac{\partial p_2^{(2)}}{\partial T^{(2)}}\right)_{v_2^{(2)}}. \qquad (39)$$

Механическое равновесие фаз, каждая из которых может рассматриваться как простая система, определяется условием (31). Постановка задачи завершается привлечением условия фазового перехода (22), которое принимает вид

$$T^{(1)}\left(\frac{\partial p^{(1)}}{\partial T^{(1)}}\right)_{s^{(1)}}=\frac{T^{(1)}s^{(1)}-T^{(2)}s^{(2)}}{v^{(1)}-v^{(2)}}. \qquad (40)$$

Если состав обеих фаз известен и параметры фаз как простых систем рассчитаны с помощью условий гомогенного равновесия (37) и (39), то условия гетерогенного равновесия (38), (31) и (40) позволяют определить давления $p^{(1)}$ и $p^{(2)}$ и температуру второй фазы. Однако проблема состоит в том, что равновесный состав фаз при заданной концентрации веществ в гетерогенной системе в целом (или заданном составе одной из фаз) чаще всего оказывается заранее неизвестным. Для того чтобы определить связь между равновесными концентрациями компонентов в разных фазах, необходимо более детальное изучение условий равновесия.

Соотношения аддитивности для объема позволяют представить условие гетерогенного равновесия (22) в виде

$$T^{(1)}\left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V_1^{(1)}}\right)_{p^{(1)},V_2^{(1)}}+\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V_2^{(1)}}\right)_{p^{(1)},V_1^{(1)}}\right]=$$
$$=T^{(2)}\left[\left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V_1^{(2)}}\right)_{p^{(2)},V^{(2)}}+\left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V_2^{(2)}}\right)_{p^{(2)},V_1^{(2)}}\right]. \qquad (41)$$

Считая, что фазовый переход реализуется покомпонентно, перепишем (41) в виде соотношений между компонентами

$$T^{(1)}\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V_1^{(1)}}\right)_{p^{(1)},V_2^{(1)}}=T^{(2)}\left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V_1^{(2)}}\right)_{p^{(2)},V_2^{(2)}},$$
$$T^{(1)}\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V_2^{(1)}}\right)_{p^{(1)},V_1^{(1)}}=T^{(2)}\left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V_2^{(2)}}\right)_{p^{(2)},V_1^{(2)}}. \qquad (42)$$

Используя аддитивность энтропии и технической работы каждой из фаз, вытекающие из (33)—(35)

$$S^{(j)}=S_1^{(j)}(p^{(j)}, V_1^{(j)}, M_1^{(j)})+S_2^{(j)}(p^{(j)}, V_2^{(j)}, M_2^{(j)}),$$
$$v^{(j)}dp^{(j)}=x_1^{(j)}v_1^{(j)}dp_1^{(j)}+x_2^{(j)}v_2^{(j)}dp_2^{(j)}, \qquad (43)$$

где

$$x_i^{(j)}=M_i^{(j)}/M^{(j)},\quad \sum_i x_i^{(j)}=1,\quad i,j=1,2 \qquad (44)$$

получим окончательные выражения для условий гетерогенного равновесия двухфазной двухкомпонентной системы

$$T^{(1)}\frac{x_1^{(1)}v_1^{(1)}}{v^{(1)}}\left(\frac{\partial p_1^{(1)}}{\partial T_1^{(1)}}\right)_{s_1^{(1)}}=T^{(2)}\frac{x_1^2v_1^2}{v^{(2)}}\left(\frac{\partial p_1^{(2)}}{\partial T_1^{(2)}}\right)_{s_1^{(2)}},$$

(45)

$$T^{(1)}\frac{x_2^{(1)}v_2^{(1)}}{v^{(1)}}\left(\frac{\partial p_2^{(1)}}{\partial T_2^{(1)}}\right)_{s_2^{(1)}}=T^{(2)}\frac{x_2^{(2)}v_2^{(2)}}{v^{(2)}}\left(\frac{\partial p_2^{(2)}}{\partial T_2^{(2)}}\right)_{s_2^{(2)}}.$$

Эти соотношения связывают между собой равновесные концентрации компонентов в разных фазах. Внутри каждой фазы концентрации компонен-

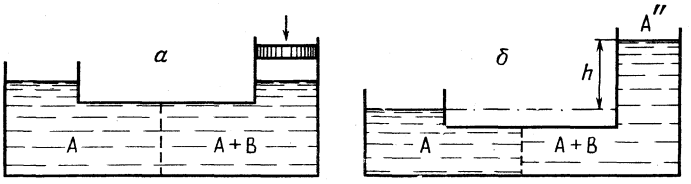


Рис. 1. Равновесие жидкостей, разделенных полупроницаемой мембраной, в отсутствие силовых полей (*а*) и в гравитационном поле (*б*)

тов связаны условиями аддитивности (44), так что лишь одно из равенств (45) является независимым.

Таким образом, однозначное соответствие между равновесными концентрациями является следствием механического равновесия фаз.

Осмотическое давление

В качестве примера применения разработанных методов анализа равновесия термодинамических систем обратимся к рассмотрению явления осмоса. Возьмем два сосуда, отделенных друг от друга полупроницаемой перегородкой (рис. 1). Пусть слева от перегородки находится жидкость А, а справа — раствор вещества В в А. Перегородка может свободно пропускать молекулы жидкости А, но остается непроницаемой для В.

Уравнения состояния веществ А и В считаются известными

$$v_A=v_A(p_A, T_A),\ s_A=s_A(p_A, T_A),\ v_B=v_B(p_B, T_B),\ s_B=s_B(p_B, T_B).$$

Массы растворителя и растворенного вещества предполагаются заданными

$$M_A=M_A(t),\ M_B=M_B(t).$$

Величина давления и температура над жидкостью в левом сосуде определяются условиями окружающей среды

$$p_A''=p_A''(t),\ T_A''=T_A''(t).$$

Попытаемся рассчитать состояние раствора в правом сосуде.

Условия равновесия на гетерогенной поверхности, отделяющей чистый растворитель от его газовой фазы, в изотермическом случае сводятся к системе равенств

$$T_A''=T_A'=T,\ p_A''=p_A',\ (\partial p_A'/\partial T)_{s_A'}=(\partial p_A''/\partial T)_{s_A''}. \qquad (46)$$

Соотношения (46) позволяют определить значения термодинамических параметров растворителя в левом сосуде. Поскольку перегородка не является препятствием для вещества А, то оно и в правом сосуде находится в том же состоянии, что и в левом. Для расчета термодинамических характеристик раствора в правом сосуде привлекаем условие взаимодействия (13)

$$T_A'=T_B'=T,$$

условие гомогенного равновесия (18)

$$\frac{1}{p_A'}\left(\frac{\partial p_A'}{\partial T}\right)_{v_A'} = \frac{1}{p_B'}\left(\frac{\partial p_B'}{\partial T}\right)_{v_B'}$$

и условия аддитивности (10)

$$\begin{gathered} x_A+x_B=1,\ v_r'=v_A'x_A+v_B'x_B, \\ p_r'v_r'=p_A'v_A'x_A+p_B'v_B'x_B, \end{gathered} \tag{47}$$

где x_A и x_B — массовые концентрации компонентов в растворе, индексом r отмечаются параметры раствора. Очевидно, что из (47) следует соотношение

$$p_r'-p_A'=(p_B'-p_A')\left[v_B'x_B/(v_A'x_A+v_B'x_B)\right]. \tag{48}$$

Разность давлений $(p_r'-p_A')$ представляет собой осмотическое давление (рис. 1, *а*).

Если вещества A и B различны, то избыточное давление всегда возникает. Это давление должно уравновешиваться давлением на гетерогенной границе в правом сосуде. Условия гетерогенного равновесия раствора (A+B) с его газовой фазой представляются в виде

$$T_r''=T_r'=T, \quad p_r''=p_r', \quad \left(\frac{\partial p_r'}{\partial T}\right)_{s_r'} = \left(\frac{\partial p_r''}{\partial T}\right)_{s_r''}. \tag{49}$$

Если рассматриваемые сосуды открыты в атмосферу (рис. 1, *б*), то осмотическое давление уравновешивается изменением уровня жидкости в растворе, определяемым в гравитационном поле соотношением

$$p_m'-p_A'=g\int_0^h \frac{1}{v_r'}\,dz,$$

где h — размер превышения уровня, а p_m' — давление на мембране со стороны раствора. Из формулы для определения осмотического давления (48) следует, что согласование величины давления в растворе с атмосферным давлением на поверхности достигается за счет неравномерного распределения концентрации компонента B по вертикали. Для того чтобы на свободной поверхности правого сосуда устанавливалось атмосферное давление, необходимо, чтобы эта поверхность состояла из чистого вещества A

$$x_A^s=1,\ x_B^s=0.$$

Формула для расчета осмотического давления (48) применима для растворов любой концентрации. В приближении слабых идеальных растворов ей соответствует известная формула Вант-Гоффа. Действительно, предположим, что газовые фазы представляют собой идеальные газы. Тогда производные в правых частях (46) и (49) могут быть легко найдены

$$T\left(\frac{\partial p_A''}{\partial T}\right)_{s_A''}=p_A'', \quad T\left(\frac{\partial p_r''}{\partial T}\right)_{s_r''}=p_r''.$$

Условия аддитивности позволяют переписать (49) в виде

$$\frac{V_A'}{V_r'}p_A''+\frac{V_B'}{V_r'}T\left(\frac{\partial p_B'}{\partial T}\right)_{s_B'}=p_r''. \tag{50}$$

Для разбавленных растворов можно считать справедливым условие

$$V_A' = V_B''.$$

Тогда равенство (50) принимает вид

$$p_r'' - p_A'' = \frac{V_B'}{V_r''} T \left(\frac{\partial p_B'}{\partial T}\right)_{s_B'}. \qquad (51)$$

В идеальном растворе, компоненты которого не взаимодействуют друг с другом, растворенное вещество можно рассматривать как некий гипотетический идеальный газ. В таком случае

$$(\partial p_B'/\partial T)_{s_B'} = N_B R_м / V_B',$$

где N_B — число молей, $R_м$ — универсальная газовая постоянная. В результате соотношение (51) сводится к уравнению Вант-Гоффа [2]

$$p_r'' - p_A'' = N_B R_м T / V_r'$$

Таким образом, предложенное описание осмотических явлений позволяет обобщить способы расчета осмотического давления на случай произвольных концентраций растворенного вещества.

Термодинамическая модель осмотического насоса

Неравномерность распределения концентрации растворенного вещества в условиях осмотической ячейки в гравитационном поле и восстановление состояния жидкости, тождественного состоянию чистого растворителя, на свободной поверхности раствора позволяет предложить модель подъема жидкости в стеблях растений и в стволах деревьев.

Пусть имеется осмотическая ячейка I (рис 2), в которой уровень свободной поверхности находится на высоте $h = h_0 + h_1$. Достаточно разместить на свободной поверхности раствора полупроницаемую мембрану, обладающую теми же свойствами, что и ранее, и обеспечить поступление на верхнюю поверхность мембраны того же раствора, что и в правой части осмотической ячейки I, чтобы воспроизвести ситуацию, сложившуюся в осмотической ячейке I. Осмотическое давление приведет теперь к появлению чистого растворителя на высоте $h = h_0 + 2h_1$. Продолжая этот процесс, можно обеспечить подъем растворителя на любую высоту.

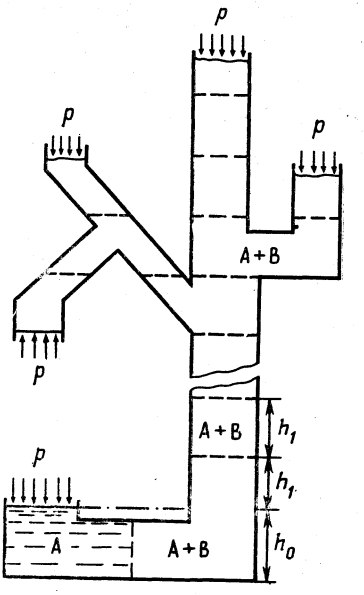


Рис. 2. Модель осмотического насоса

Особенность модели состоит в том, что вес жидкости равномерно распределяется по жестким стенкам вертикального канала. Каждая отдельная мембрана несет на себе только вес жидкости в объеме одной ячейки, размеры которой могут выбираться в соответствии с прочностными характеристиками мембраны. При этом на мембране могут реализовываться достаточно малые скачки концентрации и давления.

Условия гомогенного и гетерогенного равновесия неизолированных однородных систем, полученные в работе, позволяют представить своеобра-

зие механизма, обеспечивающего транспорт воды в осмотических ячейках. Допустим, что в соответствии с условиями гомогенного равновесия интенсивное состояние растворителя и растворенных веществ однородны по высоте столба жидкости, а скачки на мембранах испытывают только концентрационные характеристики раствора. При такой конструкции основной ствол может разветвляться, причем ориентация ветвей в гравитационном поле не имеет значения. Система элементарных осмотических ячеек находится в состоянии устойчивого равновесия и восстанавливает его при возникновении локальных отклонений. Если растворитель А (например, вода) под действием атмосферных процессов диффундирует со свободной поверхности в окружающую среду, то это вызовет изменения в величине давления раствора вблизи свободной поверхности. Для восстановления первоначальной величины давления силы взаимодействия вынуждены будут дополнить ячейку, имеющую свободную поверхность, необходимым количеством воды, взятым из соседней ячейки. Изменение давления произойдет теперь в этой ячейке, что, в свою очередь, потребует заимствования воды из следующей ячейки. Процесс подкачки будет продолжаться до тех пор, пока не дойдет до резервуара чистого растворителя около нижней мембраны. При этом поток растворенных веществ через систему осмотических ячеек отсутствует.

Система осмотических ячеек представляет собой гибкую систему с обратной связью, что делает ее применимой для объяснения транспорта воды в стволах деревьев.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Борн М.* // Развитие современной физики. М.: Наука, 1964. С. 238.
2. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. С. 29.
3. Отчет о НИР ЛПИ им. М. И. Калинина. Инвент. № 0287. 0033971. Ленинград, 1986. С. 73.
4. *Хейуорд А.* // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 2. С. 310.

Поступила в редакцию
21.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА ИДЕАЛЬНОГО ПАРА ПРИ ИЗОБАРИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ДВУХ ЖИДКИХ ФАЗ ПО СЕЧЕНИЯМ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТРЕУГОЛЬНИКА

Маркузин Н. П., Горовиц Б. И.

Выведены уравнения, описывающие при постоянном давлении изменение состава газообразной фазы в системах гетерогенный комплекс – пар. Показано, что полученные уравнения могут быть использованы для качественной и количественной термодинамической проверки экспериментальных данных.

В уравнения, описывающие изменение состава пара при изобарическом изменении температуры кипения и состава раствора по бинодали, входят дифференциальные молярные тепловые эффекты перехода из одной жидкой фазы в другую, из раствора в пар и из пара в сосуществующие с ним жидкие фазы, а также относящиеся к ним вторые производные термодинамического потенциала Гиббса [1, 2]. Экспериментальное определение указанных величин связано с большими трудностями. Расчет же их значений на основании независимых данных о равновесии раствор — пар, во-первых, требует постановки как изобарических (политермических), так и изотермических опытов и, во-вторых, возможен лишь путем экстраполяции. Поэтому при термодинамической обработке изобарических данных о равновесии двух жидких фаз с паром обычно вводятся те или иные допущения.

В настоящей работе используется другой метод решения вопроса об изменении состава пара расслаивающихся растворов при постоянном давлении. В основе его лежит известное положение о том, что две жидкие фазы могут рассматриваться как гетерогенный комплекс [1]. Преимущества подобного подхода будут отмечены в процессе изложения материала.

Согласно [1], изобарическое равновесие гетерогенный комплекс — пар в трехкомпонентной системе описывается уравнениями

$$\left.\begin{aligned}\zeta_{11}^{(3)}dx_1^{(3)}+\zeta_{12}^{(3)}dx_2^{(3)}-\zeta_{11}^{(g)}dx_1^{(g)}-\zeta_{12}^{(g)}dx_2^{(g)}&=(L_1^{(g3)}-L_3^{(g3)})\,d\ln T,\\ \zeta_{12}^{(3)}dx_1^{(3)}+\zeta_{22}^{(3)}dx_2^{(3)}-\zeta_{12}^{(g)}dx_1^{(g)}-\zeta_{22}^{(g)}dx_2^{(g)}&=(L_2^{(g3)}-L_3^{(g3)})\,d\ln T,\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

где

$$\zeta_{il}^{(r)} = (\partial^2\zeta/\partial x_i\,\partial x_l)^{(r)}, \qquad (r=g,3); \tag{2}$$

$$L_i^{(g3)} \equiv T(\eta_i^{(3)} - \eta_i^{(g)}); \tag{3}$$

$L_i^{(g3)}$ — парциальная молярная теплота перехода i-го компонента из гетерогенного комплекса в пар; T — температура; x_i — молярная доля i-го компонента; ζ — молярный термодинамический потенциал Гиббса; η_i — парциальная молярная энтропия i-го компонента; верхние индексы (g) и (3) относятся соответственно к гетерогенному комплексу и пару.

Из выражений (1) следует, что для случая, когда $x_2^{(g)}$=const:

$$\left.\begin{aligned}
&\zeta_{\text{II}}^{(3)}\left(\frac{dx_1^{(3)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}} + \zeta_{12}^{(3)}\left(\frac{dx_2^{(3)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}} = \\
&= \zeta_{11}^{(g)}\left(\frac{dx_1^{(g)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}} + L_1^{(g3)} - L_3^{(g3)}, \\
&\zeta_{12}^{(3)}\left(\frac{dx_1^{(3)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}} + \zeta_{22}^{(3)}\left(\frac{dx_2^{(3)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}} = \\
&= \zeta_{12}^{(g)}\left(\frac{dx_1^{(g)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}} + L_2^{(g3)} - L_3^{(g3)}.
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

С другой стороны, на основании [1] справедливо

$$(dx_1^{(g)}/d\ln T)_{P,x_2^{(g)}} = Q^{(g3)}/\varphi_1^{(g3)}, \tag{5}$$

где

$$Q^{(g3)} \equiv x_1^{(3)} L_1^{(g3)} + x_2^{(3)} L_2^{(g3)} + x_3^{(3)} L_3^{(g3)}, \tag{6}$$

$$\varphi_1^{(g3)} \equiv \zeta_{11}^{(g)}(x_1^{(3)} - x_1^{(g)}) + \zeta_{12}^{(g)}(x_2^{(3)} - x_2^{(g)}), \tag{7}$$

$Q^{(g3)}$ — дифференциальная молярная теплота перехода гетерогенного комплекса в пар.

Подставив формулу (5) в систему уравнений (4) и решив ее, будем иметь

$$\left(\frac{dx_1^{(3)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}} = \frac{1}{\Delta_2^{(3)}}\left\{\frac{Q^{(g3)}}{\varphi_1^{(g3)}}(\zeta_{12}^{(g)}\zeta_{12}^{(3)} - \zeta_{11}^{(g)}\zeta_{22}^{(3)}) + \right.$$
$$\left. + [\zeta_{22}^{(3)}(L_1^{(g3)} - L_3^{(g3)}) - \zeta_{12}^{(3)}(L_2^{(g3)} - L_3^{(g3)})]\right\}, \tag{8}$$

$$\left(\frac{dx_2^{(3)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}} = \frac{1}{\Delta_2^{(3)}}\left\{\frac{Q^{(g3)}}{\varphi_1^{(g3)}}(\zeta_{11}^{(g)}\zeta_{12}^{(3)} - \zeta_{12}^{(g)}\zeta_{11}^{(3)}) + \right.$$
$$\left. + [\zeta_{11}^{(3)}(L_2^{(g3)} - L_3^{(g3)}) - \zeta_{12}^{(3)}(L_1^{(g3)} - L_3^{(g3)})]\right\}, \tag{9}$$

где

$$\Delta_2^{(3)} \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(3)} & \zeta_{12}^{(3)} \\ \zeta_{12}^{(3)} & \zeta_{22}^{(3)} \end{vmatrix}. \qquad (10)$$

Как известно [3], в случае идеального пара

$$\zeta_{11}^{(3)} = RT(1-x_2^{(3)})/x_1^{(3)} x_3^{(3)}, \quad \zeta_{12}^{(3)} = RT/x_3^{(3)}, \qquad (11)$$

$$\zeta_{22}^{(3)} = RT(1-x_1^{(3)})/x_2^{(3)} x_3^{(3)}, \quad \Delta_2^{(3)} = (RT)^2/x_1^{(3)} x_2^{(3)} x_3^{(3)}.$$

Использовав выражения (6) и (11), нетрудно показать, что

$$\zeta_{22}^{(3)}(L_1^{(g3)} - L_3^{(g3)}) - \zeta_{12}^{(3)}(L_2^{(g3)} - L_3^{(g3)}) = RT(L_1^{(g3)} - Q^{(g3)})/x_2^{(3)} x_3^{(3)}, \qquad (12)$$

$$\zeta_{11}^{(3)}(L_2^{(g3)} - L_3^{(g3)}) - \zeta_{12}^{(3)}(L_1^{(g3)} - L_3^{(g3)}) = RT(L_2^{(g3)} - Q^{(g3)})/x_1^{(3)} x_3^{(3)}. \qquad (13)$$

Согласно [1], справедливо

$$\zeta_{11}^{(g)}/\zeta_{12}^{(g)} = -\alpha, \qquad (14)$$

где

$$\alpha \equiv (x_2^{(g)} - x_2^{(1)})/(x_1^{(g)} - x_1^{(1)}) = (x_2^{(2)} - x_2^{(1)})/(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}); \qquad (15)$$

α — тангенс угла наклона ноды жидкость — жидкость; верхние индексы (1) и (2) относятся к сосуществующим жидким фазам. Учитывая равенства (7), (11) и (14), легко установить, что

$$\frac{\zeta_{12}^{g)}\zeta_{12}^{(3)} - \zeta_{11}^{(g}\zeta_{22}^{(3)}}{\varphi_1^{(g3)}} = \frac{RT(x_1^{(g)} - x_1^{(1)})}{x_3^{(3)}\delta_x^{(g)}\beta}(\beta-\alpha), \qquad (16)$$

$$\frac{\zeta_{11}^{(g)}\zeta_{12}^{(3)} - \zeta_{12}^{(g)}\zeta_{11}^{(3)}}{\varphi_1^{(g3)}} = \frac{RT(x_1^{(g)} - x_1^{(1)})}{x_3^{(3)}\delta_x^{(g)}}(\gamma-\alpha), \qquad (17)$$

где

$$\delta_x^{(g)} = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_1^{(g)} & x_2^{(g)} & x_3^{(g)} \\ x_1^{(3)} & x_2^{(3)} & x_3^{(3)} \end{vmatrix}; \qquad (18)$$

$$\beta \equiv -x_2^{(3)}/(1-x_1^{(3)}) = (dx_2^{(3)}/dx_1^{(3)})_{A_1} < 0; \qquad (19)$$

$$\gamma \equiv -(1-x_2^{(3)})/x_1^{(3)} = (dx_2^{(3)}/dx_1^{(3)})_{A_2} < 0; \qquad (20)$$

β и γ — тангенсы угла наклона секущих, проведенных соответственно из вершин A_1 и A_2 концентрационного треугольника в точку состава пара.

Подставив формулы (12), (13), (16), (17) и последнее из соотношений (11) в уравнение (8) и (9), получим

$$\left(\frac{d\ln x_1^{(3)}}{d\ln T}\right)_{P, x_2^{(g)}} = \frac{Q^{(g3)}}{RT}\left[\frac{x_2^{(3)}(x_1^{(g)} - x_1^{(1)})(\beta-\alpha)}{\delta_x^{(g)}\beta} + \frac{L_1^{(g3)} - Q^{(g3)}}{Q^{(g3)}}\right], \qquad (21)$$

$$\left(\frac{d\ln x_2^{(3)}}{d\ln T}\right)_{P,x_2^{(g)}}=\frac{Q^{(g3)}}{RT}\left[\frac{x_1^{(3)}(x_1^{(g)}-x_1^{(1)})(\gamma-\alpha)}{\delta_x^{(g)}}+\frac{L_2^{(g3)}-Q^{(g3)}}{Q^{(g3)}}\right]. \quad (22)$$

Отсюда получим, что

$$\left(\frac{d\ln x_2^{(3)}}{d\ln x_1^{(3)}}\right)_{P,x_2^{(g)}}=\beta\frac{(L_2^{(g3)}-Q^{(g3)})\delta_x^{(g)}-Q^{(g3)}x_1^{(3)}(x_1^{(g)}-x_1^{(1)})(\alpha-\gamma)}{(L_1^{(g3)}-Q^{(g3)})\delta_x^{(g)}\beta-Q^{(g3)}x_2^{(3)}(x_1^{(g)}-x_1^{(1)})(\alpha-\beta)} \quad (23)$$

Кроме того, на основании выражений (21), (22), (5), (7) и (14)

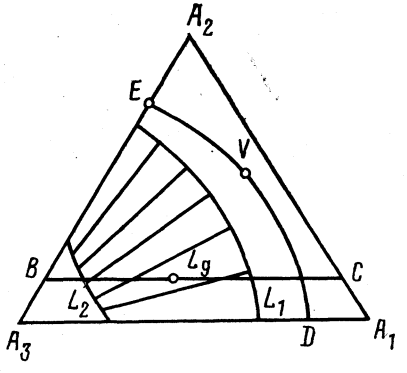
$$\left(\frac{d\ln x_1^{(3)}}{dx_1^{(g)}}\right)_{P,x_2^{(g)}}=-\frac{\zeta_{12}^{(g)}\delta_x^{(g)}}{RT(x_1^{(g)}-x_1^{(1)})}\left[\frac{x_2^{(3)}(x_1^{(g)}-x_1^{(1)})(\beta-\alpha)}{\delta_x^{(g)}\beta}+\right.$$

$$\left.+\frac{L_1^{(g3)}-Q^{(g3)}}{Q^{(g3)}}\right], \quad (24)$$

$$\left(\frac{d\ln x_2^{(3)}}{dx_1^{(g)}}\right)_{P,x_2^{(g)}}=-\frac{\zeta_{12}^{(g)}\delta_x^{(g)}}{RT(x_1^{(g)}-x_1^{(1)})}\times$$

$$\times\left[\frac{x_1^{(3)}(x_1^{(g)}-x_1^{(1)})(\gamma-\alpha)}{\delta_x^{(g)}}+\frac{L_2^{(g3)}-Q^{(g3)}}{Q^{(g3)}}\right]. \quad (25)$$

На рисунке изображены ветви L_1 и L_2 бинодали, ноды жидкость — жидкость, кривые составов пара расслаивающихся растворов DE и сечение BC, где $x_2^{(g)}=\text{const}$. Формулы (21), (22), (24) и (25) описывают изменение состава пара при изменении температуры кипения и состава гетерогенной смеси по указанному сечению, а уравнение (23) — форму соответствующей части кривой DE.



Выражения (21)—(23) могут быть использованы для количественной термодинамической проверки изобарических данных о равновесии гетерогенный комплекс — пар. Их преимущества при отсутствии калориметрических данных, о которых упоминалось в начале сообщения, по сравнению с подобными соотношениями, записанными в переменных состава одной из жидких фаз, состоят в следующем. Во-первых, поскольку [1]

$$(d\ln P/d\ln T)_{x_1^{(g)},x_2^{(g)}}=Q^{(g3)}/RT \quad (26)$$

и

$$(d\ln x_i^{(3)}/d\ln T)_{x_1^{(g)},x_2^{(g)}}=(L_i^{(g3)}-Q^{(g3)})/RT, \quad (27)$$

входящие в указанные формулы величины $Q^{(g3)}$ и $L_i^{(g3)}-Q^{(g3)}$ можно установить на основании независимых политермических данных о равновесии гетерогенный комплекс — пар и в связи с этим проводить и изотермические и изобарические (политермические) опыты для равновесия раствор — пар нет необходимости. Во-вторых, при расчете значений $Q^{(g3)}$ и $L_i^{(g3)}-Q^{(g3)}$ не приходится прибегать к экстраполяции. Кроме того, выражения (21)—

(23), (26) и (27) позволяют проверять взаимную согласованность изобарических и политермических данных о равновесии пара с гетерогенным комплексом.

Совершенно очевидно, что при изменении состава смеси по сечению *BC* (см. рисунок) составы жидких фаз смещаются по бинодали, а состав газообразной фазы — по кривой *DE*. Поэтому уравнения (21)—(25) дают возможность предсказывать, как должен изменяться состав пара при изменении температуры кипения и состава раствора по изобаре расслаивания и, следовательно, осуществлять качественную термодинамическую проверку данных о равновесии жидкость — жидкость — пар, которая всегда должна предшествовать количественной.

Отметим, что при применении формул (24) и (25), наряду с очевидным по физическому смыслу неравенством

$$Q^{(g3)}>0, \tag{28}$$

необходимо учитывать условие [1]

$$\zeta_{12}^{(g)} \gtreqless 0, \quad \text{если} \quad \alpha \lesseqgtr 0. \tag{29}$$

Укажем также, что соотношения (21)—(25) специально записаны в форме, позволяющей в ряде случаев избежать расчетов. Именно по этой причине в них введены разности $\beta-\alpha$ и $\gamma-\alpha$, знаки которых легко установить, располагая лишь диаграммой состояния.

Из выражений, например, (21), (27) и (28) следует, что если $\rho>0$, $\alpha>0$, $\sigma>0$ или $\rho>0$, $0>\alpha>\beta$, $\sigma>0$, или $\rho>0$, $0>\beta>\alpha$, $\sigma<0$, то

$$(dx_1^{(3)}/dT)_{P,\, x_2^{(g)}} > 0; \tag{30}$$

если $\rho<0$, $\alpha>0$, $\sigma<0$ или $\rho<0$, $0>\alpha>\beta$, $\sigma<0$, или $\rho<0$, $0>\beta>\alpha$, $\sigma>0$, то

$$(dx_1^{(3)}/dT)_{P,\, x_2^{(g)}} < 0. \tag{31}$$

В неравенствах (30) и (31)

$$\rho \equiv (dx_1^{(3)}/dT)_{x_1^{(g)},\, x_2^{(g)}}, \tag{32}$$

$$\sigma \equiv (x_1^{(g)} - x_1^{(1)})/\delta_x^{(g)}. \tag{33}$$

На основании же, например, выражений (24) и (27)—(29) справедливо, если $\rho>0$, $\alpha>0$, $\sigma>0$ или $\rho>0$, $0>\beta>\alpha$, $\sigma<0$, или $\rho<0$, $\alpha>0$, $\sigma<0$ или $\rho<0$, $0>\beta>\alpha$, $\sigma>0$, то

$$(dx_1^{(3)}/dx_1^{(g)})_{P,\, x_2^{(g)}} > 0; \tag{34}$$

если $\rho>0$, $0>\alpha>\beta$, $\sigma>0$ или $\rho<0$, $0>\alpha>\beta$, $\sigma<0$, то

$$(dx_1^{(3)}/dx_1^{(g)})_{P,\, x_2^{(g)}} < 0.$$

Для иллюстрации изложенного выше относительно качественной проверки данных о равновесии жидкость — жидкость — пар вернемся к рисунку и допустим, что гетерогенный комплекс состава L_g сосуществует с паром состава V. Как следует из рисунка в рассматриваемом случае $\alpha>0$, $x_1^{(g)}-x_1^{(1)}<0$, в соответствии с [4] $\delta_x^{(g)}<0$ и, следовательно, $\sigma>0$. Поэтому из выражений (34) следует, что если $\rho>0$, то $(dx_1^{(3)}/dx_1^{(g)})_{P,\, x_2^{(g)}} > 0$. От-

сюда, в свою очередь, вытекает, что когда $\rho>0$ при движении по изобаре расслаивания в направлении к стороне A_1A_3 ($dx_1^{(g)}>0$) молярная доля 1-го компонента в паре должна возрастать.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 189 с.
2. *Маркузин Н. П.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1310.
3. *Сторонкин А. В., Маркузин Н. П.* // Там же. 1963. Т. 37. № 6. С. 1385.
4. *Ефимов Н. В., Розендорн Э. Р.* Линейная алгебра и многомерная геометрия. М.: Наука, 1970. 528 с.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Всесоюзный научно-исследовательский институт
нефтехимических процессов
Ленинград

Поступила в редакцию
19.X.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 546.48'19

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ Cd_3As_2

Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б.

Методом статической тензиметрии исследован процесс конгруэнтной сублимации Cd_3As_2. По II и III законам термодинамики вычислены стандартные энтальпии образования $\Delta_f H°$(α-Cd_3As_2, тв, 298,15 К) = =−59,9±3,0 кДж/моль; $\Delta_f H°$(β-Cd_3As_2, Тв, 298,15 К) =−52,6±2,0 кДж/моль. Обсуждено влияние отклонения от стехиометрии в Cd_3As_2 на величины $\Delta_f H°$.

В работе [1] рассмотрены особенности изучения процессов сублимации нестехиометрических кристаллов методом статической тензиметрии. В частности, для конгруэнтно сублимирующих соединений показано, что в общем случае в тензиметрическом эксперименте невозможно получить линию конгруэнтной сублимации $S=V$, так как конгруэнтно сублимирующий состав кристалла x^{cs} изменяется с температурой. Следовательно, строго говоря, любая тензиметрическая кривая в области равновесия кристаллической фазы с паровой является дивариантной. С другой стороны, стандартная математическая обработка тензиметрического эксперимента с целью получения термодинамических констант предполагает, что давление пара при конгруэнтной сублимации является однозначной функцией от температуры, что справедливо только для моновариантных процессов.

Таким образом, становится очевидным, что корректные результаты можно получить только, если известна $p-T-x$-область равновесия исследуемой кристаллической фазы с паром, причем тензиметрический опыт необходимо ставить так, чтобы экспериментальные дивариантные кривые отличались от моновариантной кривой $S=V$ не более, чем на величину доверительного интервала измерений. В противном случае, как показано в работе [1], даже при отклонении от стехиометрии в кристалле всего на 10^{-2}—10^{-4} ат.% можно получить ошибку в энтальпии сублимации, равную нескольким десяткам ккал/моль, особенно при обработке результатов по II закону термодинамики.

Содержанием настоящей работы является тензиметрическое изучение сублимации Cd_3As_2 и расчет стандартной энтальпии образования этого соединения. Фазовая $p-T-x$-диаграмма Cd—As исследована подробно [2—4]. В области равновесия Cd_3As_2 с паром обнаружен минимум общего давления, свидетельствующий о конгруэнтной сублимации этого соединения, сопровождающейся, как показано в [5], диссоциацией на элементы

$$Cd_3As_2(тв) = 3Cd(г) + 1/2As_4(г), \quad (1)$$

$$As_4(г) = 2As_2(г). \quad (2)$$

При 853—863 К в Cd_3As_2 отмечен фазовый α—β-переход [6]. Известны измерения стандартной энтальпии образования α-Cd_3As_2: методами калориметрии растворения [7], ЭДС [8] и масс-спектрометрии [5]. Разброс в

Экспериментальные давления пара и энтальпия (кДж/моль) реакции (1), вычисленная по III закону термодинамики при 298,15 К

T, К	p, кПа	ΔH_r°	T, К	p, кПа	ΔH_r°
α-модификация			β-модификация		
769,05	0,22	474,1	873,35	2,40	466,7
780,15	0,30	473,2	884,05	2,99	466,5
790,25	0,38	474,0	893,25	3,55	466,6
810,75	0,64	473,3	903,15	4,21	467,0
821,55	0,80	474,1	913,05	5,05	467,0
831,95	1,02	474,1	922,65	5,98	467,1
842,35	1,26	474,4	932,95	7,16	467,2
853,05	1,59	474,4	943,05	8,48	467,3
862,65	1,97	474,2	952,75	10,08	467,1
			962,35	11,86	466,9
818,85	0,73	474,8	971,85	13,94	466,7
828,85	0,92	474,9	982,35	16,46	466,7
839,15	1,13	475,5	871,05	2,27	466,9
850,15	1,45	475,3	880,75	2,73	467,1
860,25	1,78	475,4	890,55	3,32	467,0
804,05	0,55	473,3	900,95	4,06	466,9
814,35	0,71	473,1	909,95	4,84	466,6
824,55	0,89	473,3	920,25	5,71	467,1
835,15	1,13	473,4	929,85	6,78	467,2
845,55	1,44	472,9	939,15	7,98	467,1
855,65	1,79	473,0	952,05	10,17	466,5
865,35	2,20	472,8	961,45	11,87	466,5
972,25	14,13	466,5	876,45	2,53	466,9
981,65	16,41	466,5	886,65	3,14	466,5
			897,25	3,78	466,9
886,45	3,18	466,1	906,95	4,55	466,8
895,75	3,82	465,9	916,95	5,53	466,5
905,85	4,61	465,9	926,75	6,56	466,6
915,65	5,50	466,0	945,55	9,25	466,1
926,35	6,54	466,5	954,95	10,84	466,1
			963,95	12,61	465,9
			973,75	14,65	468,1
			984,15	16,66	467,1

опубликованных результатах (от −41,8 [7] до −60,7 кДж/моль [5]) не позволяет считать величину $\Delta_f H^\circ$ (α-Cd_3As_2) установленной окончательно. Термодинамические исследования β-Cd_3As_2 пока не проводились.

Тензиметрическая установка, на которой измеряли давление пара в настоящей работе, и методика синтеза образцов были подробно описаны в [2—4]. Подчеркнем лишь, что калибровочные опыты по давлению насыщенного пара металлического кадмия дали величину $\Delta_f H^\circ$ (Cd, г, 298,15 К) = 113,0±1,0 кДж/моль, хорошо согласующуюся с табличной энтальпией 112,0±0,6 кДж/моль [9]. Были проведены четыре серии измерений на разных образцах Cd_3As_2, взятых как непосредственно после синтеза, так и сублимированных в вакууме. Отношение исходной массы образца к объему реакционного пространства в разных опытах различалось более чем на 2 порядка: от $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ до $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ г/мл. Измеренные давления пара приведены в таблице для α- и β-Cd_3As_2 отдельно.

Из экспериментальных данных и табулированных термодинамических функций As_4 [10] и As_2 [11] были вычислены константы равновесия реакции (1) для каждой экспериментально измеренной температуры. Дальнейшая обработка результатов заключалась в вычислении стандартного из-

менения энтальпии реакции (1) по II и III законам термодинамики. Температурную зависимость константы равновесия реакции (1) аппроксимировали методом наименьших квадратов в виде $\lg K_p = A - B/T$ для каждой экспериментальной серии и проводили стандартным методом проверку статистического соответствия разных тензиметрических кривых.

Оказалось, что в пределах 95%-ного доверительного интервала коэффициенты A и B для всех четырех экспериментов не имеют значимых отличий. Поэтому была проведена их совместная обработка; для α-Cd_3As_2 получено

$$\lg K_p[\text{Па}^{3,5}] = 38{,}080 - 23450/T \pm t\sigma,$$
$$\sigma^2 = 0{,}13 - 215{,}2/T + 8{,}9\cdot 10^4/T^2;\ r = 0{,}9985; \quad (3)$$

для β-Cd_3As_2:

$$\lg K_p[\text{Па}^{3,5}] = 37{,}590 - 23050/T \pm t\sigma,$$
$$\sigma^2 = 0{,}01 - 19{,}4/T + 8{,}9\cdot 10^3/T^2;\ r = 0{,}9997. \quad (4)$$

Здесь t — критерий Стьюдента, r — коэффициент корреляции.

Для приведения величин ΔH_T, вычисленных из уравнений (3), (4), к стандартным условиям использовали табулированные теплоемкости Cd (г) [9] и As_4 (г) [10] и вычисленную по правилу Нейманна — Коппа теплоемкость Cd_3As_2. В результате для реакции (1) из уравнения (3) получено $\Delta_r H^\circ$ (298,15 К) = 469,2±5,7 кДж/моль, а из уравнения (4) значение $\Delta_r H^\circ$ (298,15 К) = 467,1±1,8 кДж/моль.

Результаты расчета $\Delta_r H^\circ$ (298,15 К) реакции (1) по III закону термодинамики приведены в последней колонке таблицы. Для вычисления величин $\Delta\Phi'$ при каждой температуре были использованы справочные данные по энтропии Cd (г) [9] и As_4 (г) [10], а также вычисленная из низкотемпературных измерений теплоемкости Cd_3As_2 [12] стандартная энтропия S° (α-Cd_3As_2, тв, 298,15 К) = 230,6 Дж/(моль·К). Энтропия β-Cd_3As_2 (240,4 Дж/(моль·К)) определена с учетом изменения энтропии при фазовом α—β-переходе, вычисленного из уравнений (3), (4).

Изменение энтальпии реакции (1), определенное по II и III законам термодинамики, совпадают друг с другом в пределах соответствующих доверительных интервалов как для α-, так и для β-Cd_3As_2. Однако предпочтение следует отдать расчетам по III закону, на которые экспериментальные погрешности влияют в меньшей мере. Кроме того, принимая во внимание близкие к единице коэффициенты корреляции в уравнениях (3), (4), дисперсии в коэффициентах этих уравнений не дают строгой оценки доверительного интервала для $\Delta_r H^\circ$.

Из вычисленных (таблица) по III закону величин $\Delta_r H^\circ$ (474,1±1,7 и 466,7±0,8 кДж/моль) и табулированных энтальпий образования Cd (г) [9] и As_4 (г) [10] была рассчитана стандартная энтальпия образования обеих модификаций Cd_3As_2: $\Delta_f H^\circ$ (α-Cd_3As_2, 298,15 К) = −59,9±3,0 кДж/моль; $\Delta_f H^\circ$ (β-Cd_3As_2, 298,15 К) = −52,6±2,0 кДж/моль. Принятые доверительные интервалы отражают неопределенность в современных табличных величинах $\Delta_f H^\circ$ (298,15 К) газообразных молекул As_4 и As_2.

Влияние отклонения от стехиометрии в Cd_3As_2 в моновариантном процессе $S = V$ на энергию Гиббса определяется формулой

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ(Cd_3As_{2\pm\delta}) - \Delta_f G^\circ(Cd_3As_2) =$$
$$= \pm(\delta/4)[\Delta_f G^\circ(As_4) + RT \ln P(As_4)]. \quad (5)$$

Из оценок по экспериментальным данным [2—4] следует, что максимальная растворимость обоих компонентов в Cd_3As_2 не должна превышать

0,1 ат.%, чему соответствует $\delta=8\cdot10^{-3}$. Тогда подстановка величин в уравнение (5) дает $\Delta G^\circ=\pm0{,}1$ кДж/моль при $T=900$ К. Ясно, что это является максимальной оценкой влияния отклонения от стехиометрии, так как в процессе конгруэнтной сублимации изменения в составе кристаллической фазы должны быть существенно меньше ширины области гомогенности. Очевидно, что при расчетах по III закону термодинамики влияние отклонения от стехиометрии на ΔH° и ΔG° должны иметь одинаковый порядок величин. Следовательно, изменения в составе кристаллической фазы в процессе конгруэнтной сублимации Cd_3As_2 не должны вывести значения $\Delta_f H^\circ$ за пределы принятых доверительных интервалов.

Полученная в настоящей работе энтальпия образования α-Cd_3As_2 ($-59{,}9\pm3{,}0$) близка к приведенным в работах [5] ($-60{,}7$ кДж/моль) и [8] ($-56{,}1$ кДж/моль), но существенно отличается от величины $-41{,}8\pm\pm8{,}3$ кДж/моль из работы [7]. Причину этого расхождения следует искать в деталях калориметрического эксперимента [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Greenberg J. H., Guskov V. N., Lazarev V. B.* // J. Chem. Thermodynamics. 1985. V. 17. P. 739.
2. *Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 1788.
3. *Nipan G. D., Greenberg J. H., Lazarev V. B.* // Mat. Res. Bull. 1985. V. 20. P. 1115.
4. *Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. С. 1423.
5. *Westmore J. B., Mann K. H., Tickner A. W.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 606.
6. *Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Н. Х., Соболев В. В.* Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{V}$. М.: Наука. 1978.
7. *Щукарев С. А., Морозова М. П., Бортникова М. М.* // Журн. общ. химии. 1958. Т. 28. С. 3289.
8. *Сирота Н. Н., Смоляренко Э. М.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. Т. 6. С. 234.
9. *Hultgren R., Orr P., Anderson P., Kelley K.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. N. Y.: Wiley, Inc., 1963.
10. *Rau H.* // J. Chem. Thermodynamics. 1975. V. 7. P. 27.
11. Термические константы веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. Вып. 3. М.: ВИНИТИ, 1968.
12. *Горбунов В. Е., Гавричев К. С., Тотрова Г. А. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2884.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
9.XII.1987.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 541.123+541.12.017

СОГЛАСОВАНИЕ ДАННЫХ ПО ФАЗОВЫМ РАВНОВЕСИЯМ
I. ОСНОВЫ МЕТОДА

Малахов Д. В., Зыкин С. В., Косяков В. И.

Предложен метод совместной обработки данных разных авторов по фазовым равновесиям. Метод основан на изогеометрической аппроксимации экспериментальных результатов кубическими сплайнами и учитывает термодинамические правила построения фазовых диаграмм.

Успех практического использования информации о фазовых равновесиях зависит от ее качества, которое связано с экспертизой первичных данных и методом их совместной обработки. В настоящей работе предложен новый метод такой обработки, в котором используется информация о геометрической структуре [1] элементов фазовой диаграммы и учитываются термодинамические правила, определяющие некоторые свойства этих элементов [2].

Ограничим рассмотрение моновариантной линией фазового равновесия (ЛФР) на $T-x$-сечении фазовой диаграммы двухкомпонентной системы; ЛФР ограничена нонвариантными точками, которые назовем левой и правой граничными. Предположим, что 1) температура T однозначно зависит от состава x вдоль ЛФР; 2) в каких-либо двух точках x' и x'' возможно известны 1-я и 2-я производные T по x; в качестве таких точек могут, например, выступать левая и/или правая граничные точки; 3) ЛФР имеет B точек перегиба, $B \geqslant 0$.

Пусть координаты и возможно погрешности координат точек ЛФР определялись в K работах (наборах), $K \geqslant 1$. Считая, что случайные ошибки определения координат независимы и распределены по нормальному закону, будем понимать под погрешностями координат оценки соответствующих стандартных отклонений, возможно полученные авторами работ. Будем считать, что неопределенным или недостоверным погрешностям координат назначаются новые значения при экспертизе. Это позволяет в дальнейшем использовать приближенное правило, согласно которому все значения случайной величины, распределенной по нормальному закону, отличаются от ее математического ожидания не более чем на 3σ (в действительности $P(|x-\mu|>3\sigma)=2{,}6\cdot 10^{-3}$). Эксперт учитывает чистоту использованных веществ, способы калибровки и другие особенности проведения эксперимента. Важную роль играет степень доверия эксперта авторам, так как часто количество данных недостаточно для корректного статистического анализа по кластеризации и оцениванию систематических погрешностей.

Пусть N_j — число точек в j-м наборе, $j=\overline{1, K}$, $N_j \geqslant 1$. Охарактеризуем i-ю точку, $i=\overline{1, N_j}$, j-го набора величинами t_{ij}, x_{ij}, Δx_{ij}, T_{ij}, ΔT_{ij}; t_{ij} — тип точки, назначаемый экспертом. Если $t_{ij}=-1$ (1), то точка — левая (правая) нонвариантная, координаты и погрешности координат которой определены без систематических ошибок и учитываются при расчете координ-

нат и их погрешностей левой (правой) граничной точки; если $t_{ij}=-2$ (2), то точка — левая (правая) нонвариантная, координаты и погрешности координат которой определены с систематическими погрешностями и не учитываются при расчете координат и их погрешностей левой (правой) граничной точки; если $t_{ij}=0$, то точка — не нонвариантная.

Пусть для данного j величины x_{ij} упорядочены по возрастанию, тогда отрицательный тип может иметь только 1-я, а положительный — только N_j-я точка. Пусть среди всех наборов найдется хотя бы одна точка типа -1 и хотя бы одна точка типа 1. Используя выражения для взвешенных средних [3], определим координаты и их погрешности левой (нижний индекс l) и правой (нижний индекс r) граничных точек

$$f_p=\sum_{j=1}^{K} f_{aj}\,\Delta f_{aj}^{-2}\,\delta_{t_{aj}\,b}\Big/\sum_{j=1}^{K}\Delta f_{aj}^{-2}\,\delta_{t_{aj}\,b},$$

$$\Delta f_p=\left(\sum_{j=1}^{K}\Delta f_{aj}^{-2}\,\delta_{t_{aj}\,b}\right)^{-0,5}$$

где $f=x$; или T; $\delta_{t_a t_b}$ — символ Кронекера. Если $p=l$, то $a=1$, $b=-1$; если $p=r$, то $a=N_j$, $b=1$. Если $x_l\geqslant x_r$ или $T_l=T_r$, то первичные данные противоречивы, согласование невозможно. Наборы, у которых $t_{1j}<0$ и $t_{N_j j}>0$, назовем корректируемыми, остальные — некорректируемыми.

Определим афинное преобразование, при котором нонвариантные точки корректируемых наборов совпадут с соответствующими граничными точками ЛФР, следующим образом:

$$x_{ij}'=[x_{ij}(x_r-x_l)-(x_r x_{1j}-x_l x_{N_j j})]/(x_{N_j j}-x_{1j}),$$

$$\Delta x_{ij}'=\Delta x_{ij}+|x_{ij}'-x_{ij}|/3,$$

$$T_{ij}'=[(T_{ij}+T_l-T_{1j})(x_r-x_{ij}')+(T_{ij}+T_r-T_{N_j j})(x_{ij}'-x_l)]/(x_r-x_l),$$

$$\Delta T_{ij}'=\Delta T_{ij}+|T_{ij}'-T_{ij}|/3,$$

где штрихами отмечены откорректированные величины, $i=\overline{2,\ N_j-1}$. При таком преобразовании подразумевается, что зависимость возможных систематических ошибок от определяющих факторов близка к линейной. Указанное преобразование не меняет числа точек перегиба на линии, описываемой корректируемым набором.

Рассмотрим j-й некорректируемый набор. Если в нем найдется i-я точка, такая что $x_{ij}\leqslant x_l$ или $x_{ij}\geqslant x_r$, $T_{ij}\leqslant\min(T_l,\ T_r)$ или $T_{ij}\geqslant\max(T_l,\ T_r)$, то набор считается недостоверным, а его точки не учитываются при согласовании. Действительно, первые два условия означают существование точки, расположенной левее (правее) левой (правой) граничной точки, что неверно; два последних условия противоречат условию строгой монотонной зависимости T от x вдоль ЛФР. Величины, входящие в оставшиеся наборы, отметим штрихами.

Объединим величины x_l, x_r и все x_{ij}' в упорядоченную по возрастанию последовательность x_i, $i=\overline{1,\ N}$, причем $x_1=x_l$, $x_N=x_r$. Сформируем последовательности Δx_i, T_i, ΔT_i, соответствующие последовательности x_i. В x_i могут быть незначимо различающиеся величины. Если x_p и x_q таковы, что $|x_p-x_q|\leqslant 3\min(\Delta x_p,\ \Delta x_q)$, $2\leqslant p,\ q\leqslant N-1$, то вместо точек с номерами p и q формируется одна точка с номером p, а N уменьшается на единицу. Координаты и их погрешности p-й точки определяются выражениями для взвешенных средних. При этом если $|T_p-T_q|>3\min(\Delta T_p,$

ΔT_q), то погрешности необходимо переопределить: $\Delta T_v::=\max(\Delta T_v, |T_p-T_q|/3)$, $v=p$, q, поскольку в противном случае усреднение будет некорректно. Усреднение незначимо различающихся величин в x_i и соответствующих величин в последовательностях Δx_i, T_i и ΔT_i приводит к набору x_i, Δx_i, T_i, ΔT_i, $i=\overline{1, N}$, который назовем совокупным.

Не переопределяя величины x_i и Δx_i, будем, если необходимо, изменять величины T_i и, возможно, ΔT_i, $i=\overline{2, N-1}$ так, чтобы на ЛФР не было ложных экстремумов и точек перегиба и чтобы производные в точках x' и x'' удовлетворяли возможно заданным граничным условиям. Для этого необходимо перейти от табличного описания ЛФР к аналитическому. Класс функциональной зависимости T от x вдоль ЛФР, вообще говоря, не известен, поэтому необходимо выбрать достаточно общий класс подходящей гладкости. Будем описывать ЛФР функциями класса $C^2[x_1, x_N]$. Тогда для аналитического описания удобно использовать сглаживающие кубические сплайны. На i-м отрезке $[x_i, x_{i+1}]$, $i=\overline{1, N-1}$ сплайн может быть представлен в виде

$$\mathrm{Sp}(x)=C_{1i}+C_{2i}(x-x_i)+(C_{3i}/2)(x-x_i)^2+(C_{4i}/6)(x-x_i)^3,$$

где C_{ji} – коэффициенты сплайна, численно равные значению $(j-1)$-й производной в точке x_i. Можно построить сплайн, т. е. определить его коэффициенты, решив задачу

$$(1-p)\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\mathrm{Sp}(x_i)-T_i}{\Delta T_i}\right]^2+p\int_{x_1}^{x_N}[\mathrm{Sp}''(x)]^2\,dx\to\min, \qquad (1)$$

где p – параметр сглаживания, $0\leqslant p<1$. Критерий МНК применен в силу допущения о характере распределения ошибок.

Сплайн должен удовлетворять следующим граничным условиям: $\mathrm{Sp}'(x')$-заданная величина A_1, или

$$\mathrm{Sp}''(x')=\text{заданная величина } B_1, \text{ или} \qquad (2)$$
$$\mathrm{Sp}'''(x_2-0)=\mathrm{Sp}'''(x_2+0)$$
$$\mathrm{Sp}'(x'')=\text{заданная величина } A_2, \text{ или}$$

$$\mathrm{Sp}''(x'')=\text{заданная величина } B_2, \text{ или} \qquad (3)$$
$$\mathrm{Sp}'''(x_{N-1}-0)=\mathrm{Sp}'''(x_{N-1}+0).$$

В выражениях (2) и (3) подразумевается, что $x_l\leqslant x'$, $x''\leqslant x_r$, $x'\neq x''$.

Отметим, что в [4] разработан алгоритм решения вариационной задачи (1), а в [5] предложена реализующая его программа. Однако в обоих случаях строится сплайн с «естественными» граничными условиями $\mathrm{Sp}''(x_1)=\mathrm{Sp}''(x_N)=0$, что не позволяет учитывать доступную об ЛФР информацию, отражаемую способом задания гранусловий. Если, например, в правой граничной точке реализуется дистектическое равновесие, то по 2-му закону Коновалова $\mathrm{Sp}'(x_N)=0$, тогда как условие $\mathrm{Sp}''(x_N)=0$ является необоснованным. Нами разработан алгоритм, и на его основе создана программа построения сплайна с гранусловиями, определяемыми выражениями (2) и (3).

Задавая различные значения p, можно либо приближаться к заданным значениям T_i (вплоть до их интерполяции при $p=0$), либо увеличивать гладкость сплайна. Пусть возможно заданные величины A_1 и A_2 удовлетворяют условию $\mathrm{sign}(A_1A_2)\geqslant 0$, тогда, увеличивая p, можно изба-

виться от ложных экстремумов на (x_1, x_N). Пусть p^e — тот минимальный параметр сглаживания, при котором нет ложных экстремумов. Если число перегибов у сплайна, построенного по p^e, меньше B, то первичные данные противоречат информации о геометрических особенностях ЛФР; если число точек перегиба не меньше B, то можно определить величину p^b — тот минимальный параметр сглаживания, при котором нет ложных точек перегиба; очевидно, что $p^b \geqslant p^e$. Сплайн, построенный по p^b, назовем сплайном с верной геометрической структурой и обозначим его Sp^b. Этот подход тесно связан с идеями изогеометрической аппроксимации функций [1].

Авторы работы [6] предлагают выбирать тот наибольший параметр сглаживания, при котором максимальная невязка сплайн-аппроксимации еще не превосходит погрешности эксперимента, т. е. чтобы сплайн фактически лежал в заданном «коридоре ошибок». Очевидно, что при таком подходе вопрос об отсутствии ложных особенностей на ЛФР остается открытым.

Алгоритм возможного переопределения величин T_i и, если необходимо, ΔT_i состоит в следующем.

1. $\Delta T_p ::= \Delta T_p / Q$, где $p=\overline{1, N}$; $Q \gg 1$. Такое увеличение статистических весов граничных точек необходимо для обеспечения неизменности их координат. При этом гарантируется правильная стыковка ЛФР с примыкающими к ней другими линиями фазовой диаграммы.

2. По величинам x_i, T_i, ΔT_i строится Sp^b. Если построение невозможно, идти на п. 7.

3. На основе приближенного варианта конфлюэнтного анализа [7] учитываются погрешности Δx_i

$$\Delta T_i ::= [\Delta T_i^2 + (C_{2i} \Delta x_i)^2]^{0,5},$$

где C_{2i} — значение первой производной в точке x_i, определенное на предыдущей итерации.

4. По величинам x_i, T_i и ΔT_i строится Sp^b. Если построение невозможно, идти на п. 7.

5. Если $|C_{1i} - T_i| \leqslant 3\Delta T_i$ для всех $i=\overline{2, N-1}$, то идти на п. 6. В противном случае $\Delta T_i ::= |C_{1i} - T_i|/3$ для тех i, для которых это условие не выполнено. Идти на п. 3.

6. Погрешности ΔT_i разделяются на погрешности температуры ΔT_i и состава Δx_i. $\Delta T_p ::= \Delta T_p Q$, $p=1$, N. $T_i ::= C_{1i}$, $i=\overline{2, N-1}$. Конец.

7. Первичные данные противоречат информации о геометрических особенностях ЛФР. Конец.

Результаты работы алгоритма анализируются экспертом. В частности, может быть сделан вывод о приемлемости полученного согласованного набора или о необходимости пересмотра информации о топологических особенностях ЛФР.

Описанный метод обработки данных по фазовым равновесиям особенно полезен, когда из-за отсутствия в литературе термодинамических свойств фаз какой-нибудь системы постановка задачи глобального согласования [8, 9] невозможна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гребенников А. И.* Метод сплайнов и решение некорректных задач теории приближений. М.: Изд-во МГУ, 1983.
2. *Зломанов В. П.* $p-T-x$-диаграммы двухкомпонентных систем. М.: Изд-во МГУ, 1980.

3. *Свешников А. А.* Основы теории ошибок. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972.
4. *Алберг Дж., Нильсон Э., Уолш Дж.* Теория сплайнов и ее приложения. М.: Мир, 1972.
5. *Де Бор К.* Практическое руководство по сплайнам. М.: Радио и связь, 1985.
6. *Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф.* // Математические проблемы фазовых равновесий. Новосибирск: Наука, 1983. С. 53–83.
7. *Круглов В. О.* // Математические проблемы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1980. С. 83–91.
8. *Lukas H. L., Henig E.-Th., Zimmermann B.* // CALPHAD. 1977. V. 1. № 3. P. 225.
9. *Воронин Г. Ф., Дегтярев С. А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1685.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт неорганической химии
Новосибирск

Поступила в редакцию
11.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 536.23

ТЕРМИЧЕСКАЯ АККОМОДАЦИЯ В СИСТЕМЕ ГАЗ — МЕТАЛЛ II. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ ПРИ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Зимина Н. Х., Молчанова Н. Ф.

Рассмотрен ряд фундаментальных экспериментальных исследований теплопроводности технически важных газов в области комнатных температур с учетом влияния термической аккомодации и ее аномалии, условно названной «эффектом пленки», на достоверность данных.

На основании анализа проявления этих эффектов в разных исследованиях сделан вывод о наличии закономерности, которую необходимо учитывать для легких газов и особенно при прецизионных измерениях.

Точные значения коэффициентов переноса газов дают возможность определить параметры функции молекулярного взаимодействия. До недавнего времени предпочтение отдавалось коэффициентам вязкости, хотя работ по изучению теплопроводности значительно больше. Это было связано с большими расхождениями коэффициентов теплопроводности разных авторов, что затрудняло установление достоверных величин. В настоящее время точность определения коэффициентов теплопроводности газов в узком интервале комнатных температур достигла, по оценке авторов, долей процента. Это удалось благодаря использованию нестационарных методов нагретой нити, представляющих модификации классического стационарного метода.

Главная причина различия данных по теплопроводности газов, особенно в области высоких температур, как было показано в [1—3], для большинства газов заключалась в неучете или недостаточном учете эффекта термической аккомодации (неполного энергообмена между молекулами газа и твердого тела) и эффекта пленки.

В настоящей работе уделено особое внимание этим явлениям при определении теплопроводности газов для сравнительно низкой температуры (~273 и 300 К). Установлено, что, хотя проявляются указанные эффекты значительно слабее, чем при высоких температурах, они имеют место, и их необходимо учитывать особенно для легких газов и при прецизионных измерениях. Поэтому целесообразно рассмотреть совместно результаты ряда фундаментальных исследований для большого числа газов, где этот вывод находит наглядное подтверждение. Дикинс изучал теплопроводность одиннадцати газов (He, Ar, H_2, CO_2, O_2, воздух N_2, N_2O, CO, SO_2, NH_3) в интервале 0—24° С [4]. При этом для каждой изотермы определялись величины температурных скачков. Подробно протоколы, представленные в работах Дикинса, показали, что зависимость $1/W=f(1/p)$, аналогичная традиционно используемой для оценки температурного скачка $\Delta T=f(1/p)$ или $1/\lambda_к=f(1/p)$, имела линейный характер в определенном интервале давлений. В приведенных выше уравнениях W — мощность, потребляемая нитью нагревателя, p — давление газа, ΔT — перепад тем-

Таблица 1

Экспериментальные данные [4] по теплопроводности газов при 285 К (Вт/м·К)

Газ	M	Δp, мм рт. ст.	$p_{изл}$	λ [4]	$\lambda_{лит}$, мВт/м·К	$\delta\lambda$, %
H_2	2	130–625	–	179,8	179,6	0,11
He	4	111–774	–	150,3	150,8	–0,33
NH_3	17	12–76	–	23,1	23,7	–2,53
N_2	28	11–93	–	25,2	25,1	0,40
CO	28	11–76	–	24,2	24,0	0,83
Воздух	29	12–92	–	25,3	25,0	1,2
O_2	32	12–101	345	25,6	25,7	–0,39
Ar	40	8–58	–	17,2	17,0	1,12
N_2O	44	12–73	–	16,6	16,6	0,61
CO_2	44	11–83	170	15,5	15,7	–1,27
SO_2	64	9–61	100	92,8	92,0	0,87

Примечания. $\delta\lambda = (\lambda\,[4] - \lambda_{лит})/\lambda_{лит}$. Величина $p_{изл}$, мм рт. ст., определена по графику для CO_2 и SO_2. Значения λ для H_2 приведены при 282 К, для SO_2 — при 291 К, значения $\lambda_{лит}$ взяты для He, Ar и N_2 из [12, 13], H_2, CO_2, O_2 и NH_3 — обобщение Зиминой Н. Х., для SO_2, N_2O и воздуха взяты из [14].

пературы газа между нитью и стенкой, $\lambda_к$ — кажущаяся теплопроводность газа.

Для легких газов (He, H_2) интервал давлений был достаточно широк (от давлений, близких к атмосферному, до 110 мм рт. ст.).

Для более тяжелых газов величина максимальных давлений снижалась до 90—60 мм рт. ст. Дикинс для определения теплопроводности использовал интервал давлений, где зависимость $1/W=f(1/p)$ была линейной. При больших давлениях линейность нарушалась, что объяснялось проявлением конвекции газа. Однако расчет числа Релея при геометрии, использованной в работе Дикинса, и давлениях, близких или равных атмосферному, показывает что конвекция не имеет места. В соответствии с гипотезой [1—3] о проявлении эффекта пленки, возникающем при давлениях, близких к давлению, условно названному давлением излома, нарушение данной линейной зависимости, показанное на графике работы [4] для O_2, CO_2 и SO_2 можно объяснить именно этой аномалией термической аккомодации на границе газ — твердое тело.

Таким образом, максимальное давление, которым ограничился Дикинс в своем исследовании, можно считать меньшим или близким к давлению излома. В табл. 1 приведены максимальные давления, соответствующие измерениям теплопроводности различных газов и величины теплопроводности, полученные Дикинсом. Как видно из табл. 1, величины этих давлений уменьшаются с увеличением молярной массы газов, что полностью соответствует выводам работ [1—3]. Так как Дикинс считал область «эффекта пленки» областью проявления конвекции, то при определении температурного скачка указанная область не учитывалась, что могло привести к некоторому занижению (~1%) значений теплопроводности. Проявление эффекта пленки в основном существенно при высоких температурах. Для комнатных температур оно незначительно (в пределах экспериментальной точности). С ним следует считаться главным образом для легких газов, что подтверждается работой Дикинса.

Действительно, ограничиться интервалом давлений от 10 до 80 мм рт. ст., как это сделано в случае многоатомных и достаточно тяже-

Таблица 2

Сравнение значений теплопроводности газов (Вт/м·К) при 300 К

Газ	[1]	[5]	[8]	[7]	[9]	[10]
O_2	27,0	26,6	27,6	–	–	–
CO	25,2	25,1	25,3	–	–	–
H_2	188,0	176,9	188,2	187,3	188,0	188,6
He	156,1	150,7	151,5	155,0	155,9	–
CH_4	34,4	34,2	35,8	34,1	–	34,5
CO_2	17,0	16,7	16,8	16,5	–	16,8
N_2O	–	17,4	17,5	–	–	17,5

Примечание. Результаты [1] для CO_2 и CH_4 представлены в соответствии с [11] и [15].

лых веществ, нельзя. Поэтому Дикинс при исследовании гелия и водорода меняет диапазон давлений, увеличивая его до 110—774 мм рт. ст. Интересно отметить, что минимальное значение давлений для H_2 и He соответствует приблизительно максимальному значению давления, при котором исследуется теплопроводность для более тяжелых газов.

В работе Джонстона, Грили [5] также измерялась теплопроводность многих газов. Работы Дикинса и Джонстона, Грилли выполнены одинаковым методом нагретой нити, однако геометрия установок существенно различается. В работе Дикинса $d_н$=0,0753 мм, D=6,692 мм, материал — Pt. У Джонстона и Грилли $d_н$=0,254 мм, D=8 мм, материал Pt. В работе Джонстона, Грилли измерение теплопроводности для всех газов проводилось при одних и тех же давлениях (10, 50 и 100 мм рт. ст.). Область эффекта пленки для легких газов соответствует более высоким давлениям, что явно обнаруживается в работе Дикинса. Указанный эффект в работе Дикинса проявляется сильнее в соответствии с закономерностями, указанными в работах [1—3], так как нить нагревателя очень тонка. У Джонстона, Грилли он выражен слабее (диаметр нити значительно больше). Однако величины теплопроводности легких газов (H_2, He) оказались заниженными по сравнению со стандартными и результатами наиболее поздних прецизионных измерений (табл. 2).

Это можно объяснить неучетом эффекта пленки. Действительно, данный эффект проявляется при значительно больших давлениях, как в работе Дикинса. Оценка температурного скачка, связанного с неполным молекулярным энергообменом, путем кусочно-линейной аппроксимации по методу, предложенному в [1—3], дает возможность получить достоверные значения теплопроводности газов. По методике, предложенной в работах [1—3], была проведена оценка поправки на термическую аккомодацию в системе газ — металл и эффект пленки для гелия. С использованием соответствующего коэффициента пересчета была сделана коррекция данных по теплопроводности водорода.

Для более тяжелых газов, чем гелий и водород, значения теплопроводности, полученные в работе [5], можно считать достаточно достоверными, так как эффекты термической аккомодации и пленки пренебрежимо малы; расчет и величина поправок приведены в [6]. Этот вывод особенно важен, так как работа Джонстона, Грилли представляет одно из немногих фундаментальных исследований, в котором исследуется теплопроводность восьми технически важных газов в интервале комнатных температур (до ~100° С) и ниже 0° С (до 80 К для O_2, CO, He, H_2, CH_4).

Более поздним исследованием, в котором измерялась теплопроводность большого числа газов (CO_2, воздух, N_2, CH_4, Ne, D_2, He, H_2) была работа Ван-Дейла и Каувенберга [7]. В ней при определении теплопроводности использовался новый относительный метод, позволяющий проводить измерения с высокой степенью точности при помощи термистора. Измерения проводились только при одной температуре (296,8 К) и давлении, меньшем или равном атмосферному. Степень точности по оценке автора составляет ~1%. В [7] представлено графически наблюдаемое нарушение линейности в зависимости, аналогичной $1/\lambda_к = f(1/p)$ для аргона — значительно более тяжелого газа, чем гелий и неон. Хотя оно незначительно по величине, но носит систематический характер и может быть объяснено процессами неполного молекулярного энергообмена на границе газ — твердое тело. Данные для аргона достаточно подробно анализировались в [1]. Значения теплопроводности, полученные Ван Дейлом и Каувенбергом, приведены в табл. 2. От результатов Джонстона и Грилли значительно отличаются данные только для гелия и водорода. Это подтверждает прежнее объяснение, что причина занижения данных состоит в неучете эффекта пленки. Указанный эффект особенно велик для легких газов и возрастает при уменьшении диаметра нити-нагревателя. В работе [7] применены нагреватели чрезвычайно малого диаметра (0,05 мм) по сравнению с ранее использованными в методе нагретой нити и его модификациях. Авторы [7] подтверждают свои более высокие результаты для гелия и водорода расчетными данными, полученными по теории Чепмена — Энскога. При этом параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия выбраны на основе надежных экспериментальных данных по вязкости.

В работе [9] дано дальнейшее развитие кинетической теории многоатомных газов. Основное внимание уделено влиянию неупругих столкновений на свойства переноса многоатомных газов. Коэффициенты теплопроводности были вычислены на основе соотношений между вязкостью и теплопроводностью с использованием точных экспериментальных значений вязкости. Полученные результаты приведены в табл. 2 и хорошо согласуются с обобщенными данными [6]. Расчетные [9] и экспериментальные результаты, полученные с учетом области проявления термической аккомодации и эффекта пленки, подтверждены в работах [10, 11], выполненных нестационарным методом нагретой нити. Этот метод дает возможность проводить измерения с точностью ±0,2—0,3%. Особенностью работ [10, 11] был тот факт, что измерения начинались с 2,1 [10] и 3,5 МПа [11]; значения при одной атмосфере получались путем экстраполяции с области высоких давлений, что давало возможность избежать влияния на определение теплопроводности газов термической аккомодации и эффекта пленки и не учитывать температурный скачок. Результаты такого подхода являются еще одним косвенным подтверждением гипотезы, представленной в работах [1—3].

Систематизируя различные проявления эффекта термической аккомодации и его аномалии, условно названной эффектом пленки, полученные в процессе измерений разными авторами на разных установках и для различных газов, можно сделать следующий вывод: если отдельный разрозненный факт воспринимается как обычный экспериментальный разброс данных, то комплексное рассмотрение приводит к выводу о наличии закономерности, которую необходимо учитывать.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зимина Н. Х.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 6. С. 1616.
2. *Зимина Н. Х.* // Там же. 1974. Т. 48. № 3. С. 513.
3. *Зимина Н. Х.* // Там же. 1978. Т. 52. № 4. С. 827.
4. *Dickins B. G.* // Proc. Roy. Soc. (L.). 1934. VàA 143. P. 517.
5. *Johnston H. L., Grilly E. R.* // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 4. P. 233.
6. *Зимина Н. Х., Молчанова Н. Ф.* // Журн. физ. химии, в печати.
7. *Van Dael, Cauwenberg H.* // Physica. 1968. V. 40. P. 165.
8. Handbook of Chemistry and Physics 63 ed. CRC Press. 1982–83.
9. *Maitland C., Mustafa M., Wakeham W. A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 163.
10. *Clifford A. A., Flecton R. D., Kestin J., Wakeham W. A.* // Ber. Bunsen gesellschaft für Phys. Chem. 1980. B. 84. № 1. S. 18.
11. *Assael M. J., Dix M., Lucas A., Wakeham W. A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 439.
12. *Рабинович В. А., Вассерман А. А., Зимина Н. Х.* Таблицы стандартных справочных данных. ГСССД 17-81. М.: Госстандарт, 1982. 27 с.
13. *Вигасин А. А., Зимина Н. Х., Люстерник Б. Е. и др.* Таблицы стандартных справочных данных. ГСССД 49-83. М.: Госстандарт, 1984. 34 с.
14. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
15. *Зимина Н. Х., Куница Р. И.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 3. С. 575.

Московский институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию
28.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128.3+542.942.2+542.97:547.592.2

ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗА ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ГЕКСЕНА-1

Тхуан Нго Тхи, Руденко А. П.

Проанализированы экспериментальные данные по динамике полимолекулярного (ПМ) превращения гексена-1 в гексан и продукты уплотнения (ПУ) в макроскопической открытой каталитической системе с цинкцеолитным катализатором в нестационарном режиме. Показано, что формирование центров катализа ПМ-превращения связано с образованием полимеров гексена с предельной степенью молекулярного уплотнения, зависящей от адсорбционного потенциала ПМ-центров адсорбции и температуры. Установлено, что молекулы гексена, присоединяющиеся к ПМ-комплексу в последнюю очередь, образуют активные группы, способные к отщеплению в виде гексана; время жизни этих активных состояний в ПМ-комплексах не менее 15 мин; температурная граница стационарного равновесия процессов полимеризации – деполимеризации гексена и неточной деполимеризации активных групп в виде гексана лежит при 673 К.

В работе [1] показано, что на цинкцеолитном катализаторе в импульсной проточной системе происходит полимолекулярное (ПМ) диспропорционирование гексена-1 на гексан и продукты уплотнения (ПУ). Как отмечалось в [1, 2], нестационарность макроскопической открытой каталитической системы и эффект саморазработки катализатора в процессах диспропорционирования связаны с образованием, накоплением и участием ПУ

$$A_0 \rightarrow \left\{ \frac{\text{ПМ-процесс}}{\text{К} + \sum_{i=0}^{q} \text{ПУ}_i} \right\} \rightarrow L_j, \qquad (1)$$

где A_0 – исходный мономер поликонденсации, L_j – продукты реакции j; A_0, L_j – обменные компоненты открытой системы (1) в каждом импульсе (стадии) нестационарного ПМ-процесса

$$nA + К \rightleftarrows \{A_n \cdot К\}\,(адс) \rightarrow \{ПУ \cdot К\}\,(адс) + L_j, \qquad (2)$$

Центр катализа ПМ-процесса К и продукты уплотнения $\sum_{i=0}^{q} ПУ_i$, накапливающиеся на катализаторе, образуют конституционную (необ-

менную) сферу [3] открытой системы (1); i=0, 1, 2, ..., q — последовательные импульсы (стадии) нестационарного процесса. При этом в конституционной сфере системы (1) в течение времени t, измеряемом числом стадий i, происходит не только увеличение количества ПУ, но и последовательное изменение их природы

$$К_0 \rightarrow (К \cdot ПУ)_1 \rightarrow (К \cdot ПУ)_2 \rightarrow \ldots \rightarrow (К \cdot ПУ)_q, \qquad (3)$$

связанное с углублением поликонденсации (2) и обезводороживанием ПУ. (Так, по данным [1], в начале нестационарного ПМ-превращения гексена-1 на цинкцеолитном катализаторе при 473—673 К продукты уплотнения имели состав $(C_6H_{12})_n$, а через 15 часов — $(C_6H_{10})_n$, т. е. в начале представляли собой полимер исходного гексена, а затем — полимер гексадиена.)

На динамику изменений $(К \cdot ПУ)_i$, а также системы (1) в целом в ходе каждой стадии нестационарного ПМ-процесса должно влиять предыдущее состояние конституционной сферы $(К \cdot ПУ)_{i-1}$, ее участие в ПМ-процессе на стадии i и изменения, происходящие в промежутке между стадиями i и i+1 за счет внутренних вторичных процессов. Поэтому, изучая влияние продолжительности интервалов между импульсами и модифицирующих воздействий на катализатор другими веществами перед импульсами, можно получить некоторые сведения о механизме формирования и природе комплексов $(К \cdot ПУ)_i$, являющихся центрами катализа ПМ-процесса в макроскопической открытой системе (1).

В настоящей работе предпринята попытка получить указанные сведения о формировании центров катализа в ходе разработки цинкцеолитного катализатора для процесса образования гексана в изучавшемся в [1] процессе ПМ-превращений гексена-1

$$nC_6H_{12} + К \rightarrow \{(C_6H_{12})_n \cdot К\}\,(адс) \rightarrow \{[(C_6H_{12})_n - mC_6H_{14}] \cdot К\}\,(адс) + mC_6H_{14}, \qquad (4)$$

при варьировании длительности промежутков между импульсами гексена при разных температурах и предварительной обработке катализатора циклогексеном.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в импульсной проточной системе по той же методике, что и в [1]. Масса импульса гексена-1 $m_0=11\cdot10^{-4}$ г; скорость газа-носителя v_{He}=35 мл/мин; масса катализатора $m_к$=0,1 г; катализатор — 0,25ZnY (4,2); температура варьировалась от 473 до 923 К, промежутки между импульсами от 4 до 20 мин. В сериях опытов по модифицированию катализатора предварительно пропускали импульсы циклогексена с массой $m_0'=13\cdot10^{-4}$ г. Полученные данные, отражающие изменения выходов гексана в зависимости от числа импульсов и температуры, от длительности промежутка между импульсами и от числа импульсов предварительного модифицирования катализатора циклогексеном приведены на рис. 1—3.

Данные по саморазработке системы (1) для процесса образования гексана в зависимости от числа импульсов гексена-1 (таблица) и температуры аналогичны результатам, приведенным на рис. 2 работы [1], поэтому здесь они опускаются, но используются для определения динамических характеристик системы (1), отражающих время достижения мак-

Состав (масс.%) продуктов превращения гексена-1 на 0,25 ZnY (4,2) при 673 К в зависимости от числа импульсов N при интервале между импульсами 15 мин

N	Гексен-1	Гексан	Гексен-2	Газ	ПУ
1	8,4	2,3	8,3	9,7	71,3
25	7,3	2,8	7,1	5,8	77,0
50	7,7	2,9	6,6	3,5	79,3
75	5,4	11,3	5,0	3,2	75,1
100	0	28,5	4,0	2,5	65,0
125	0	34,1	2,8	1,4	61,7
150	0	49,4	1,7	2,1	46,8
175	4,3	47,7	0,9	1,3	45,8
200	5,0	52,3	0	0,9	41,8
225	6,4	63,0	0	0,4	30,2
250	6,9	60,0	0	0,3	32,2
275	19,1	60,0	0	0	20,9
300	22,7	60,7	0	0	16,6
325	28,6	55,5	0	0	15,9
350	29,0	52,2	0	0	18,8
370	30,0	47,9	0	0	22,1

симальных выходов и длительность индукционного периода начала заметного образования гексана, выраженное числом импульсов. Соответствующие данные приведены на рис. 1.

Обсуждение результатов

Как отмечалось в [1], наличие индукционного периода на кинетических кривых и увеличение выходов гексана с числом импульсов, отражающее эффект разработки катализатора для процесса (4), связано с образованием и накоплением на катализаторе ПУ, активно участвующих в каталитическом процессе. Из тех же данных [1] следует, что хотя выходы гексана зависят от длительности процесса и температуры, положение максимума выходов гексана зависит от температуры, но величина предельного выхода гексана одна и та же (55—60%) при разных температурах. Это может быть лишь в том случае, если выход определяется не зависящим от температуры фактором, например числом ПМ-центров катализа, формирующихся в системе (1) в ходе процесса и нормированных по легкости стадии неточной деполимеризации, приводящей к отщеплению гексана от ПУ

$$\text{К}\cdot\left[\overline{\text{ПУ}}\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_{13}\\ \text{H}\end{matrix}\right] \rightarrow \text{К}\cdot\left[\overline{\text{ПУ}}\right] + \text{C}_6\text{H}_{14}. \qquad (5)$$

Подтверждением такого предположения является существование максимумов и на кривых времени достижения предельных выходов гексана и продолжительности индукционного периода начала образования гексана (рис. 1), приходящихся на одну и ту же температуру (673 К). Очевидно, этот факт связан с определенной температурой устойчивости C_6H_{13}-, и Н-групп ПУ в исходном комплексе процесса (5) и достижением локального равновесия процесса полимеризации — деполимеризации

$$(\text{C}_6\text{H}_{12})_{n-1} + \text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_{12})_n, \qquad (6)$$

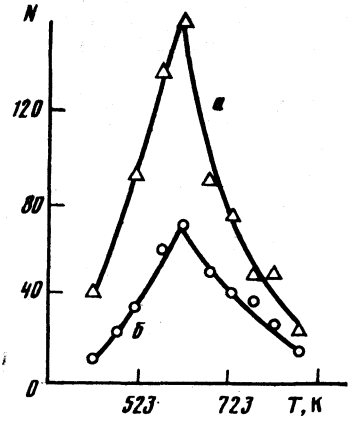


Рис. 1

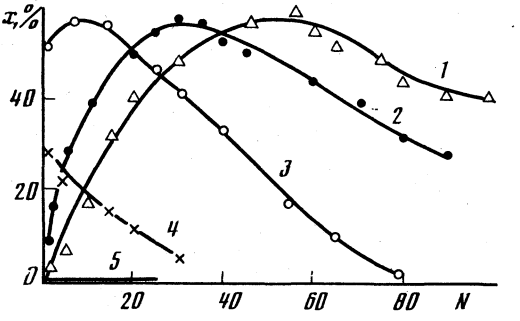


Рис. 3

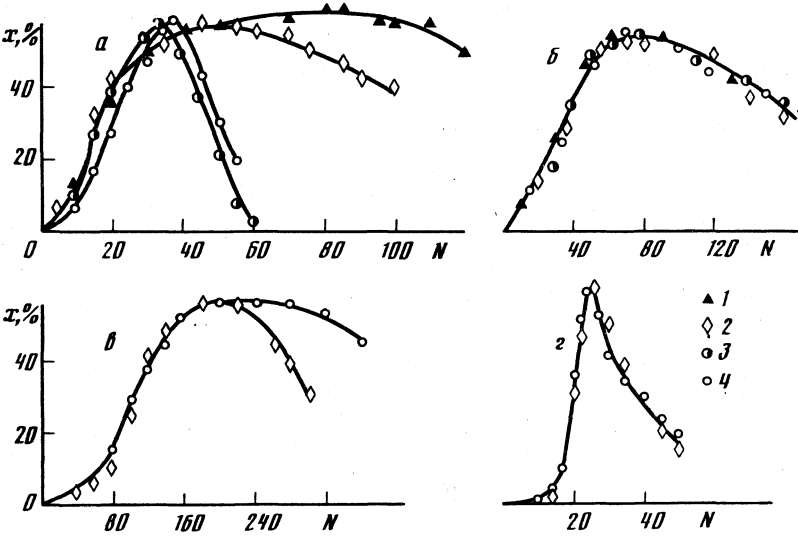


Рис. 2

Рис. 1. Динамика саморазработки системы (1) для процесса образования гексана из гексена-1 в зависимости от температуры и числа импульсов: *а* – время достижения максимальных выходов гексана, *б* – длительность индукционного периода начала образования гексана, выраженная числом импульсов N; $m_0=11\cdot10^{-4}$, $m_к=0{,}1$ г

Рис. 2. Изменения выхода гексана в зависимости от числа импульсов при различных интервалах времени между импульсами (*1* – 4, *2* – 6, *3* – 10, *4* – 15 мин) и температурах (*а* – 473, *б* – 523, *в* – 673, *г* – 923 К)

Рис. 3. Влияние числа импульсов модификатора (масса модификатора $m_0'=13\cdot10^{-4}$ г) на выход гексана при превращении гексена-1 на цинкеолитном катализаторе ($m_к=0{,}1$ г) при 473 К; *1* – без модификатора, *2* – 5, *3* – 10, *4* – 12, *5* – 15 импульсов циклогексена

причем стадия «неточной деполимеризации» [4], близкая по условиям осуществления к деполимеризации, и приводит к диспропорционированию водорода

$$(C_6H_{12})_n \rightarrow [(C_6H_{12})_{n-1} - H_2] + C_6H_{14}. \quad (7)$$

Таким образом, в ходе саморазработки системы (1) для процесса образования гексана при накоплении ПУ на катализаторе и постепенном их обезводороживании происходит формирование центров катализа (3), активных для превращения (5), (7). Этот процесс состоит из стадий полимеризации исходного гексена-1 — деполимеризации (6), в том числе и неточной деполимеризации (7), причем предельная степень молекулярного уплотнения ПУ (число n), как следует из полученных данных, зависит не только от адсорбционного потенциала ПМ-центров катализатора, как рассматривалось в [5], но и от температуры.

Согласно [5], образование и накопление ПУ в ПМ-процессах происходит на центрах катализа (К) с повышенным адсорбционным потенциалом

$$\sigma_{ПМ} \gg \sigma_{ММ}, \quad (8)$$

где $\sigma_{ПМ}$ и $\sigma_{ММ}$ — элементарный адсорбционный потенциал центров ПМ- и мономолекулярной (ММ) адсорбции. По мере роста степени молекулярного уплотнения ПУ в ПМ-комплексе $(К \cdot ПУ)_i$ уменьшается адсорбционный потенциал $\sigma_{ПМ}$ вплоть до $\sigma_{ПМ(A_n)}$, который близок к адсорбционному потенциалу центров ММ-адсорбции:

$$К \cdot А \rightarrow К \cdot А_2 \rightarrow К \cdot А_3 \rightarrow \ldots \rightarrow К \cdot А_{n-1} \rightarrow К \cdot А_n, \quad (9)$$

$$\sigma_{ПМ(A)} > \sigma_{ПМ(A_2)} > \sigma_{ПМ(A_3)} > \ldots > \sigma_{ПМ(A_{n-1})} \infty \sigma_{ПМ(A_n)}, \quad (9')$$

$$\sigma_{ПМ(A_n)} \infty \sigma_{ММ(A)}. \quad (10)$$

Благодаря процессу (9) происходят унификация всех центров адсорбции и активации последней молекулы мономера (А), присоединившейся к ПМ-комплексу. При этом степень молекулярного уплотнения ПУ в комплексе $(К \cdot А_n)$ определяется условиями (9′), (10). Очевидно, в свете полученных данных предельная степень молекулярного уплотнения (n) в процессе (9) должна уменьшаться с ростом температуры в связи с температурной зависимостью самого адсорбционного потенциала $d\sigma/dt < 0$.

Учитывая факторы, определяющие предельную степень молекулярного уплотнения (9) и обратимость процесса полимеризации (6) при достижении предельной величины n, можно видеть, что часть исходного вещества в системе (1) находится в активированном состоянии, обеспечивающем осуществление процессов (5), (7). Количество активированного для процесса (7) вещества при T=const должно возрастать по мере формирования комплексов $(К \cdot ПУ)_i$, т. е. с увеличением числа импульсов исходного вещества вплоть до полного сформирования ПМ-комплексов, а затем — падать по мере обезводороживания $(К \cdot ПУ)_i$. Это и находит отражение в ходе кривых рис. 1.

Так как при достаточной длительности процесса (4) происходит обезводороживание $(К \cdot ПУ)_i$ в цепи (3) в результате процесса (7) с уменьшением Н/С от 2 до 1,67, причем каждая молекула мономера поликонденсации теряет молекулу водорода, то следует допустить, что активация молекул мономера для процесса (7) происходит при присоединении не только к концевым, но и к средним звеньям цепи полимера $(C_6H_{12})_n$,

входящего в комплекс $(К \cdot ПУ)_i$, а также к циклическим фрагментам, получающимся при поликонденсации.

Согласно [5], полимеризация исходных мономеров является лишь первой стадией процесса поликонденсации, связанного с отщеплением водорода и других легких молекул от ПУ. В ходе поликонденсации происходит перестройка углеродного скелета молекул ПУ с переходом линейных структур в циклические, гидроароматических циклических — в полициклические ароматические вплоть до образования графитовых структур с предельной глубиной ароматической конденсации. Существование подобных перестроек углеродного скелета ПУ, входящих в ПМ-комплексы системы (1), подтверждается обнаружением среди продуктов процесса (4) бензола и различных полициклических ароматических углеводородов (см. [1]). Получающиеся при этом ПУ могут иметь фрагменты с более подвижным водородом, чем в линейных полимерах гексена, что и может привести к образованию активированного ПМ-комплекса и осуществлению процесса (5), (7).

Таким образом, активными для процесса (7) действительно являются ПМ-центры катализа вида $К \cdot \left[\begin{array}{|c|}\hline ПУ \\ \hline\end{array}\right]^{-C_6H_{13}}_{-H}$, предполагавшиеся в процессе (5) и имеющие легко отщепляемые группы $-C_6H_{13}$ и $-H$ и предельную степень молекулярного уплотнения; в качестве К в этом комплексе можно считать на основании [1, 6] ион Zn^{2+}.

Данные по влиянию длительности интервала между импульсами при разных температурах (рис. 2), позволяющие приблизительно оценивать время жизни активированных состояний в ПМ-комплексах, подтверждают сделанные выводы. Из рис. 2 видно, что длительность интервала между импульсами не влияет на выходы гексана в период формирования комплексов $(К \cdot ПУ)_i$ при 473—923 К. Однако после завершения их формирования наблюдаются заметные различия в выходах гексана в зависимости от длительности интервала и температуры.

Из полученных данных следует, что при 473 К (рис. 2, *а*) существуют два активных состояния ПМ-комплекса с временем жизни 5 и $\leqslant$15 мин, при 523 К (рис. 2, *б*) существует лишь одно состояние с временем жизни $\leqslant$15 мин, при 923 К также существует одно активное состояние ПМ-комплекса с временем жизни не менее 15 мин, но оно достигается значительно быстрее, чем при более низких температурах. В чем состоит различие структур указанных состояний — предстоит еще выяснить, однако несомненно то, что в этих различиях основное значение имеет природа ПУ, хотя следует учитывать и определенный вклад временно задержанного на катализаторе гексена, особенно при 473 К.

Для получения дополнительных данных по этому вопросу были проведены опыты с предварительным модифицированием катализатора циклогексеном. Как следует из рис. 3, предварительное модифицирование катализатора ПУ, полученным из чужеродного олефина, уменьшает число импульсов гексена, необходимое для формирования комплекса $(К \cdot ПУ)_i$, причем чем больше введено модификатора, тем быстрее происходит саморазработка системы (1) для процесса (4) и достигаются максимальные выходы гексана. Однако при увеличении числа импульсов циклогексена больше 10 разработки катализатора для процесса (4) не происходит и выходы гексана резко падают, а при 15 имп. предварительно введенного циклогексена (кривая *5*, рис. 3) катализатор полностью отравляется для процесса (4).

Следовательно, определенное количество модификатора ускоряет формирование ПУ в ПМ-центрах катализа для процесса (4) и не мешает их последующей дегидрогенизации в процессе (7) — нисходящие ветви кривых рис. 3; большие количества модификатора исключают возможность образования ПМ-центров процесса (4) — кривая *5* рис. 3. Такой эффект, по-видимому, связан с участием ПУ циклогексена в формировании ПМ-центров катализа процесса (4). Сначала образуется основа комплекса $(К \cdot ПУ)_1$ из ПУ циклогексена, затем, если степень молекулярного уплотнения, согласно (9), не достигла еще предельного значения, продолжается достройка комплекса $(К \cdot ПУ)_1$ ПУ гексена-1 до предельной степени молекулярного уплотнения и образуются активные для процесса (7) центры. Если же достигнута предельная степень молекулярного уплотнения ПУ циклогексена (как в случае кривой *5* рис. 3), то они уже не могут служить основой для формирования активных для процесса (7) ПМ-комплексов из гексена, и в то же время на катализаторе не остается свободных ПМ-центров адсорбции, на которых могли бы образоваться ПМ-центры катализа процесса (7) из гексена независимо от ПУ циклогексена. С этим и связано полное отравление катализатора для процесса (4) при обработке катализатора 15 имп. циклогексена.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тхуан Нго Тхи, Руденко А. П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1211.
2. *Тхуан Нго Тхи, Руденко А. П.* Вестн. МГУ. Химия. 1986. Т. 27. № 5. С. 504.
3. *Руденко А. П.* Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: Изд-во МГУ, 1969.
4. *Руденко А. П.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1968. С. 263–333.
5. *Руденко А. П.* Продукты уплотнения в органическом катализе: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1971.
6. *Туан Као Хыу, Тхуан Нго Тхи, Руденко А. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2291.

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

Поступила в редакцию
21.III.1986

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

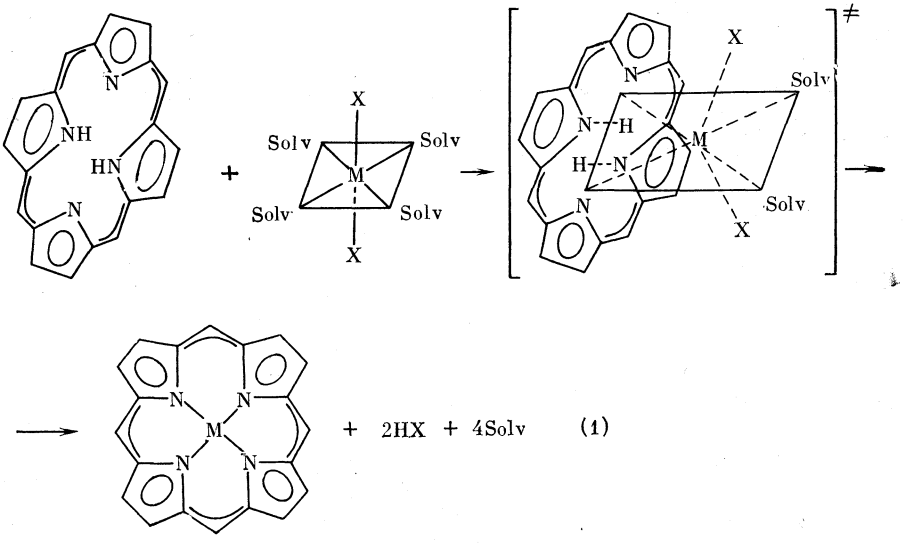
УДК 547.979.733

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ПОРФИРИНОВ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Голубчиков О. А., Ломова Т. Н., Кувшинова Е. М., Коровина С. Г., Клюева М. Е., Жилина З. М., Березин Б. Д.

На основании исследования кинетики комплексообразования пространственно затрудненных порфиринов с ацетатами меди, цинка и кадмия в пиридине и диметилформамиде, а также кинетики сольвопротолитической диссоциации комплексов цинка и марганца обоснован детальный механизм реакции координации порфиринов. Обсуждена роль пространственного экранирования в реакциях образования и диссоциации стерически затрудненных порфиринов.

В работах [1—3] обоснован механизм реакции координации порфиринов солями переходных металлов в неводных растворах, согласно которому образование металлопорфиринов происходит в результате бимолекулярного соударения реагентов: крупной плоской молекулы порфирина и сольватированной соли. Например, для сольватокомплексов октаэдрического строения $[MX_2(Solv)_4]$ можно записать

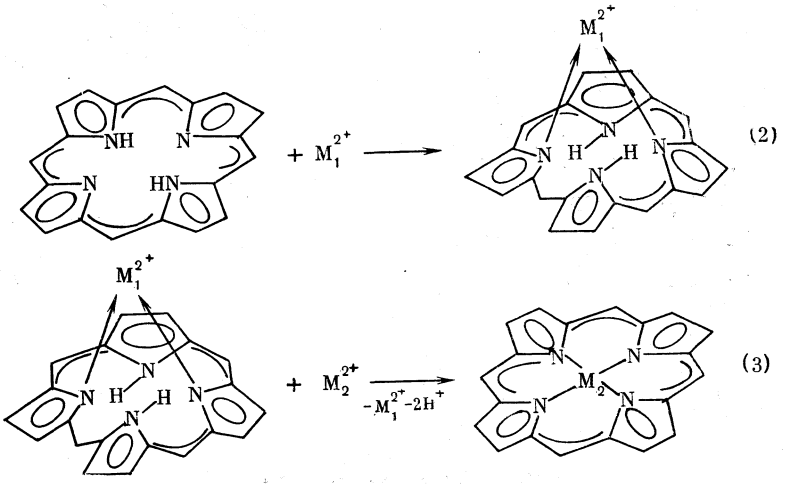


Здесь Solv — лиганды — молекулы растворителя (пиридина, диметилформамида (ДМФА), спиртов и т. д.), X — ацидо-лиганды.

Основной вклад в энергию активации вносит частичное разрушение и деформация координационной сферы сольватокомплекса: отрыв от катиона металла двух лигандов Solv и растяжение остальных связей M—Solv, M—X. В переходном состоянии происходит некоторое растяже-

ние связей N—H порфирина [4]. В ряде случаев на энергетику переходного состояния существенное влияние оказывает координационное взаимодействие катиона металла с атомами азота порфирина [5].

Иные представления о механизме координации порфиринов высказаны в работах [6—8]. Автор [6] полагает, что реакция координации идет в две стадии. На первой, определяющей скорость всего процесса, катион металла координирует порфирин, образуя так называемый «sitting atop» комплекс[1]. В составе этого интермедиата порфириновый макроцикл претерпевает значительную деформацию, образуя рифленую конформацию. Связи N—H порфирина существенно поляризуются. В результате реакционная способность макроциклического лиганда многократно увеличивается, и при столкновении со вторым катионом металла, атакующим реакционный центр порфирина с противоположной стороны по отношению к первому, образуется металлопорфирин. Первый катион металла и два пиррольных протона порфирина покидают реакционный центр

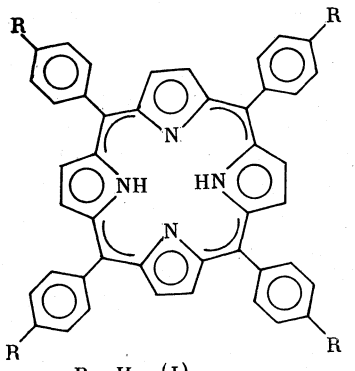


реакция (2) протекает медленно, реакция (3) — быстро.

Неоспоримые доказательства реальности того или иного механизма может дать исследование реакционной способности пространственно затрудненных порфиринов. В связи с этим в данной работе изучена кинетика координации ацетатами меди(II), цинка(II) и кадмия(II) пространственно затрудненных порфиринов — производных тетрафенилпорфина: «огороженного» (H_2ТФП—о) и «перепоясанного» (H_2ТФП—п), а также пространственно незатрудненных: тетрафенилпорфина (H_2ТФП) и тетра-(*п*-метоксифенил)порфина (H_2ТМФП):
I — тетрафенилпорфин, II — тетра-(*п*-метоксифенил)порфин, III — тетра-(*о*-адамантаноиламинофенил)порфин — «огороженный» H_2ТФП, IV — «перепоясанный» H_2ТФП. Исследована также кинетика сольвопротолитической диссоциации комплексов цинка(II) и марганца(III) с тетрафенилпорфином и тетра-(*о*-адамантаноиламинофенил)порфином.

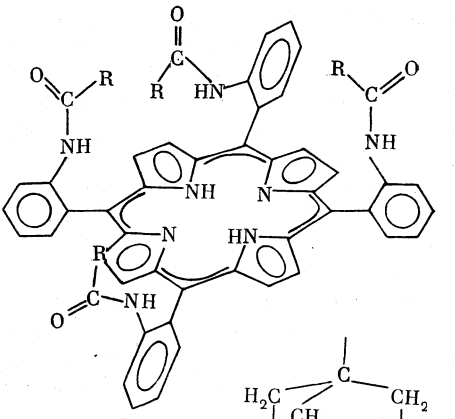
---

[1] В названии подчеркивается, что катион расположен над реакционным центром порфирина.

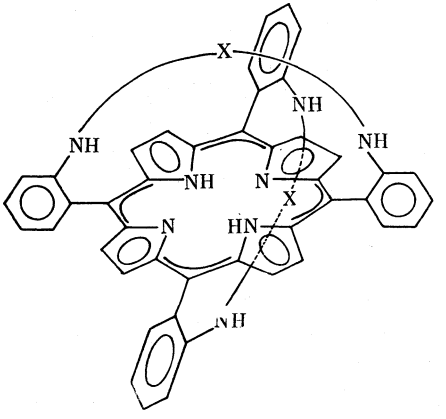


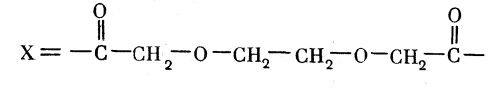
R=H (I),

R=OCH$_3$ (II),



(III),





(IV).

Экспериментальная часть

Ацетаты меди(II), кадмия(II) марки «ч.д.а.» и цинка(II) марки «х.ч.» перекристаллизовывали из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 380–390 К. Пиридин марки «х.ч.» обезвоживали над КОН и дважды перегоняли с дефлегматором [9]. Диметилформамид марки «ч.д.а.» перегоняли под вакуумом сначала над КОН, а затем над свежепрокаленным CaO [10]. Уксусную кислоту марки «х.ч.» обезвоживали кипячением с расчетным количеством уксусного ангидрида и перегоняли. Содержание воды в органических растворителях контролировали титрованием по методу Фишера. Оно составляло в пиридине 0,04, в ДМФА 0,05 и в уксусной кислоте 0,02%. Моногидрат H_2SO_4 марки «х.ч.» получали насыщением 95%-ной серной кислоты олеумом с потенциометрическим контролем содержания воды.

Соединения H_2ТФП и H_2ТМФП синтезировали конденсацией пиррола с бензальдегидом и анисовым альдегидом в ксилоле с добавкой трифторуксусной кислоты [11]. Пространственно затрудненные порфирины синтезировали исходя из тетра(*о*-нитрофенил)порфина. Его восстанавливали до тетрааминопроизводного с помощью хлорида олова(II) в солянокислом растворе. Смесь четырех атропизомеров: α, α, α, α-; α, α, α, β-; α, α, β, β- и α, β, α, β- разделяли колоночной хроматографией на силикагеле; проявитель – хлороформ.

Соединение α, α, α, α-тетра-(*о*-адамантаноиламинофенил)порфин получали ацилированием α, α, α, α-изомера тетраамина хлорангидридом адамантанкарбоновой кислоты [12]; 5α, 15α, 10β, 20β-*бис*-[1,8-ди(*о*-фениленамино)-3,6-диоксаоктан-1,8-дион]-порфирин синтезировали по реакции α, β, α, β-тетра(*о*-аминофенил)порфина с дихлорангидридом тригликолевой кислоты [13]. Ацилирование проводили в тетрагидрофуране в присутствии пиридина при комнатной температуре. Мягкие условия

Таблица 1

Константы скорости координации $k_v \cdot 10^3$, л/моль·с порфиринов ацетатами меди, цинка и кадмия в пиридине и ДМФА при 318,15 К

Порфирин	$CuAc_2$	$ZnAc_2$	$CdAc_2$	$CuAc_2$	$ZnAc_2$	$CdAc_2$
	ДМФА			пиридин		
H_2ТФП	19,6±0,3	9,2±0,2	17,7±1,0	1,16±0,01	–	6,5±0,3
H_2ТМФП	42,1±1,6	28,0±0,3	47,4±0,7	2,78±0,11	–	6,6±0,2
H_2ТФП–о	3,43±0,03	1,97±0,10	8,9±0,6	0,59±0,04	–	3,9±0,14
H_2ТФП–п	–	–	–	–	–	

Примечание. Начальные концентрации $[MAc_2]=5{,}00\cdot10^{-3}$, $[H_2П]=2{,}0\cdot10^{-5}$ М.

Таблица 2

Энергии (E, кДж/моль) и энтропии ($\Delta S^{\neq}$, Дж/моль·К) активации диссоциации комплексов цинка и марганца с α,α,α,α-тетра-(о-адамантаноиламинофенил)порфином в различных растворителях

$[H_2SO_4]$, М	E	$-\Delta S^{\neq}$	$[H_2SO_4]$, М	E	$-\Delta S^{\neq}$	$[H_2SO_4]$, М	E	$-\Delta S^{\neq}$
Комплекс I			Комплекс II			Комплекс III		
$0{,}68\cdot10^{-3}$	16,07±0,8	242±3	15,46	67±5	118±17	15,71	59±7	147±25
$1{,}03\cdot10^{-3}$	13±1	253±5	16,87	77±3	89±10	16,99	56±8	157±28
$1{,}37\cdot10^{-3}$	10±1	255±5	17,56	69±6	112±20	18,07	51±5	171±18

Примечание. I — ZnТФП—о в $HAc+H_2SO_4$, II — (Cl)MnТФП—о в $H_2O+H_2SO_4$, III — (Ac)MnТФП—о в $H_2O+H_2SO_4$.

реакции исключают возможность изомеризации атропизомеров тетра-(о-аминофенил)порфина при ацилировании. Индивидуальность полученных порфиринов подтверждена методом тонкослойной хроматографии, ИК-, ПМР- и электронные спектры поглощения H_2ТФП–о и H_2ТФП–п соответствуют опубликованным данным [12, 13].

Комплексы ZnТФП–о и (Ac)MnТФП–о с огороженным порфирином получали взаимодействием H_2ТФП–о с избытком $ZnAc_2$ и $MnAc_2$ в диметилформамиде. В реакции с $MnAc_2$ комплексы марганца(II) сразу же окисляются до марганец(III)порфиринов [14]. Хлоридный экстракомплекс (Cl)MnТФП–о получали взаимодействием (Ac)MnТФП–о с большим избытком NaCl в водном растворе [14]. Металлопорфирины очищали хроматографически на Al_2O_3; проявитель – хлороформ.

Кинетику реакций комплексообразования порфиринов с ацетатами металлов и диссоциации металлопорфиринов в протонодонорных средах измеряли спектрофотометрически на приборах «Спекорд-М40», СФ-16 и СФ-26. Во всех случаях в спектрах реагирующих систем наблюдаются четкие изобестические точки. Кинетические опыты проводили в термостатированных камерах, колебания температуры в которых не превышали ±0,1 К. Методика опытов описана ранее [15, 16].

Пренебрегая сольватацией реагентов, реакцию координации порфиринов ($H_2П$) ацетатами металлов (MAc_2) и кинетическое уравнение можно представить в виде

$$H_2П+MAc_2 \rightarrow МП+2HAc, \quad (4)$$

$$d[H_2П]/dt=-k_v[H_2П][MAc_2]. \quad (5)$$

Здесь МП – металлопорфирин, k_v – константа скорости реакции (4), $[H_2П]$ и $[MAc_2]$ – концентрации порфирина и соли соответственно. Кинетические измерения проводили в условиях ~100-кратного избытка MAc_2 по отношению к $H_2П$, что позволило рассчитать константы скорости k_v из уравнений

$$k_v=k_{эф}/[MAc_2], \quad (6)$$

$$k_{эф}=\frac{1}{t}\ln\frac{A_0-A_\infty}{A-A_\infty}, \quad (7)$$

Константы скорости ($k_{эф} \cdot 10^4$, $с^{-1}$) диссоциации

T, К	$0{,}68 \cdot 10^{-3}$	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	$1{,}37 \cdot 10^{-3}$	T, К	$15{,}46$
	I				II
289	32±1,5	54±3	115±9	298	0,20±0,03
298	39±2	63±1	129±9	323	1,58±0,07
308	49±3	74±2	148±6	333	3,1±0,4
				343	–
				353	16±2

Примечание. При 343 К и $(H_2SO_4) = 16{,}02$ и 71,77 М значения $k_{эф} = (10{,}6 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-4}$ и $(6{,}3 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$ соответственно.

где A_0, A_∞ и A – оптические плотности растворов в начальный момент реакции, по ее окончании и в момент времени t.

Реакцию диссоциации металлопорфиринов схематично можно описать следующим уравнением:

$$МП + 4H^+_{Solv} \rightarrow M^{2+}_{Solv} + H_4П^{2+}. \quad (8)$$

В условиях диссоциации порфириновых комплексов цинка(II) и марганца(III) лиганды выделяются в протонированной форме ($H_4П^{2+}$). Реакция диссоциации имеет первый кинетический порядок по МП

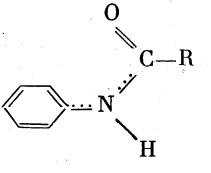
$$d[МП]/dt = -k_{эф}[МП]. \quad (9)$$

Величины $k_{эф}$ рассчитывали по уравнению (7). Константы скорости и активационные параметры реакций образования и сольвопротолитической диссоциации металлопорфиринов представлены в табл. 1–3. Значения $k_{эф}$ при 298 К комплексов II и III (табл. 3) найдены методом экстраполяции по уравнению Аррениуса.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены константы скорости координации порфиринов ацетатами меди, цинка и кадмия в пиридине и ДМФА. Эти данные показывают, что пространственное экранирование реакционного центра тетрафенилпорфина по одну сторону плоскости макроцикла незначительно влияет на его реакционную способность. В среде пиридина при переходе от H_2ТФП (или H_2ТМФП) к H_2ТФП–о константы скорости координации ацетатов металлов уменьшаются в 2–4 раза. В ДМФА разница констант скоростей больше, но за пределы одного порядка она не выходит.

Построение пространственной модели Стюарта – Бриглеба огороженного порфирина показало, что даже одна адамантаноильная группа может полностью заблокировать доступ сольватированной соли к реакционному центру порфирина. Конформация, при которой адамантильные группы удалены от H_2N_4-реакционного центра молекулы, возможна, но для ее реализации требуется нарушить плоскостное строение фрагментов



и одновременно повернуть все четыре фенильных кольца в сторону уменьшения диэдрических углов между ними и плоскостью порфиринового

Таблица 3

комплексов I–III (см. табл. 2)

16,87	17,56	T, К	15,71	16,99	18,07
II			III		
0,12±0,01	0,19±0,03	298	0,16±0,04	0,17±0,04	0,27±0,04
1,29±0,06	1,6±0,2	323	0,97±0,03	0,95±0,03	1,32±0,06
2,9±0,2	3,0±0,2	333	1,73±0,06	1,61±0,04	2,19±0,06
6,6±0,6	6,8±0,2	343	3,5±0,1	3,2±0,1	4,0±0,2
15±2	14±2				

макроцикла от 90 до ~45°. И то и другое энергетически не выгодно. Поэтому исследованные ацетаты металлов, образующие в пиридине и ДМФА октаэдрические сольватокомплексы $[MAc_2(Solv)_4]$ и $[MAc(Solv)_5]^+$ (Solv — пиридин или ДМФА) [15], не в состоянии проникнуть к реакционному центру H_2ТФП—о с огороженной стороны.

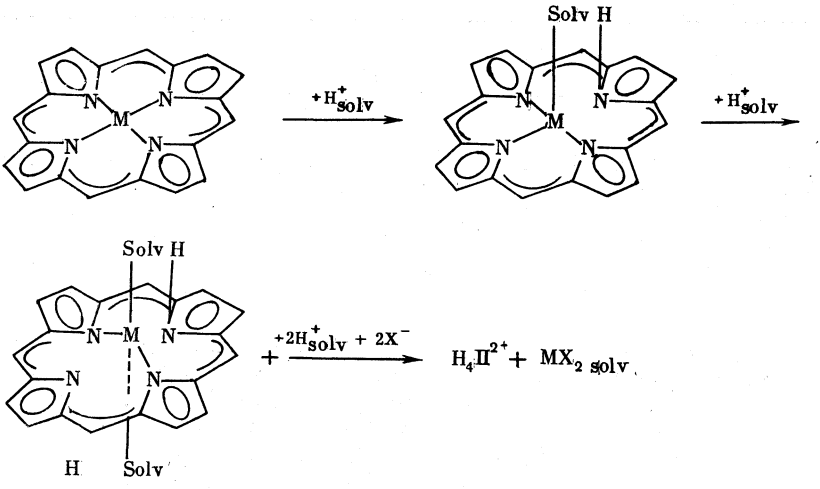
Таким образом, если образование металлопорфиринов происходит в соответствии с механизмом Хембрайта [6, 7], следовало ожидать, что комплексообразование огороженного порфирина ацетатами меди, цинка и кадмия остановится на стадии образования интермедиата. Тот факт, что H_2ТФП-о образует самые обычные металлопорфирины и примерно с теми же скоростями, что и пространственно незатрудненные порфирины H_2ТФП и H_2ТМФП (табл. 1), означает, что в неводных растворах механизм Хембрайта не реализуется.

Перепоясанный порфирин, у которого H_2N_4-реакционный центр защищен от атаки сольватированной соли с обеих сторон порфириновой плоскости, ни в пиридине, ни в ДМФА металлокомплексы с медью, цинком и кадмием не образует. Реакции координации порфиринов солями переходных металлов в пиридине и ДМФА не отличаются высокими скоростями, но и в уксусной кислоте, наиболее благоприятном для синтеза металлопорфиринов растворителе, CuТФП—п удалось получить только при восьмичасовом кипячении H_2ТФП—п с насыщенным раствором $CuAc_2$.

При координации солями металлов пространственно незатрудненных порфиринов энергетические затраты, связанные с частичной десольватацией соли (например, при отрыве двух молекул Solv от сольватокомплекса $[MAc_2(Solv)_4]$) в значительной степени компенсируются донорно-акцепторным взаимодействием катиона соли с третичными атомами азота порфирина [5]. Это способствует снижению энергии активации реакции и росту ее скорости. Основная причина низкой реакционной способности H_2ТФП—п при взаимодействии с исследованными солями заключается в том, что разрушение координационной сферы сольватокомплексов происходит на значительном удалении от реакционного H_2N_4-центра порфирина, когда координационное взаимодействие катион-порфирин не существенно.

По сравнению с реакциями образования металлопорфиринов их сольвопротолитическая диссоциация гораздо более чувствительна к эффектам пространственного экранирования реакционного центра. В растворах с невысокой концентрацией сольватированных протонов (H^+_{Solv}) сольвопротолитическая диссоциация пространственно незатрудненных комп-

лексов порфиринов протекает в две стадии [2]:



Сольватированные протоны атакуют MN_4-узел последовательно (присоединение второго протона происходит также медленно, как и первого), очевидно, с противоположных сторон плоскости макроцикла. Атака H^+_{Solv} на координационный центр ZnТФП—о возможна только с одной стороны плоскости молекулы. Причем сольватированный катион цинка(II) должен покинуть реакционный центр с той же стороны. Поэтому следовало ожидать, что по сравнению с ZnТФП скорость диссоциации ZnТФП—о в протонодонорных средах будет низкой. Оказалось, что ZnТФП—о не изменяется при длительном кипячении в уксусной кислоте, тогда как ZnТФП быстро диссоциирует уже при комнатной температуре ($k^{298}_{эф}=2{,}6\cdot10^{-4}$ с$^{-1}$ [16]).

Скорость диссоциации лабильных комплексов порфиринов растет пропорционально квадрату концентрации сольватированного протона [2]. По данным [17], концентрация $CH_3COOH_2^+$ в уксусной кислоте равна $\sim5\cdot10^{-7}$ моль/л. Следовательно, истинная константа скорости диссоциации ZnТФП в НАс имеет величину $\sim1\cdot10^9$ л^2/(моль^2·с). Данные табл. 3 позволяют оценить величину истинной константы диссоциации ZnТФП—о в НАс ($k^{298}_w\approx8\cdot10^3$ л^2/(моль^2·с)). Т. е. пространственное экранирование реакционного центра ZnТФП—о увеличивает его кинетическую устойчивость по сравнению с ZnТФП на пять порядков. Эффект пространственного экранирования адамантаноильными заместителями резко возрастает при переходе к комплексам трехзарядных катионов металлов, например марганца(III).

Пространственно незатрудненные (X)MnТФП диссоциируют с измеримой скоростью в уксуснокислых растворах H_2SO_4 (2—5 моль/л). При комнатной температуре (X)MnТФП—о не диссоциирует даже в 95%-ной водной серной кислоте. Принципиально важно, что кинетические параметры (особенно E и $\Delta S^{\neq}$) реакции диссоциации изменяются при переходе от хлоридного (X=Cl) к ацетатному (X=Ac) экстракомплексу марганец — порфирина (табл. 2, 3). Это однозначно свидетельствует, что в серной кислоте диссоциации подвергаются исходные (X)MnТФП—о, и

не бисульфатный комплекс[2] (HSO_4)MnТФП—о. Таким образом, подтверждается вывод [18], что порфириновые лиганды оказывают сильное *цис*-стабилизирующее влияние на аксиальные связи M—X в экстракомплексах.

Вследствие высокой стабильности связей Mn—X экстралиганды (Cl^- и CH_3COO^-) пространственно экранируют доступ сольватированного протона к координационному центру MnN_4 по одну сторону плоскости молекулы. По другую сторону реакционный центр закрыт адамантаноильными группами. Поэтому диссоциации связей Mn—N непременно должно предшествовать отщепление аксиальных лигандов. По-видимому, эта стадия лимитирует кинетику реакции диссоциации, так как скорость суммарного процесса не зависит от кислотности среды (табл. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Березин Б. Д.* // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. № 10. С. 500.
2. *Березин Б. Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978.
3. *Березин Б. Д.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 5. С. 34(514).
4. *Голубчиков О. А., Кувшинова Е. М., Березин Б. Д.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 786.
5. *Голубчиков О. А., Березин Б. Д., Агеева Т. А. и др.* // Координац. химия. В печати.
6. *Kosropour R., Hambright P.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972. № 1. P. 13.
7. *Хембрайт П.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 7. С. 1207.
8. *Schneider W.* // Phys. Chem. Sci. Res. Rept. 1975. № 1. P. 375; Structure and Bonding. 1975. V. 23. P. 123.
9. *Денеш И.* Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
11. *Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д.* А. с. СССР 1118642, Б. И. 1984. № 38.
12. *Богатский А. В., Жилина З. И., Краснощекая С. П., Захарова Р. М.* // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 11. С. 2304.
13. *Жилина З. И., Богатский А. В., Водзинский С. В., Абрамович А. Е.* // Там же. 1982. Т. 18. № 12. С. 2574.
14. *Boucher L. J.* // Coord. Chem. Rev. 1972. V. 7. P. 289.
15. *Голубчиков О. А., Кувшинова Е. М., Березин Б. Д.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1413.
16. *Березин Б. Д., Койфман О. И., Дробышева А. Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 6. С. 1540.
17. *Крешков А. П.* Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982.
18. *Ломова Т. Н., Волкова Н. И., Березин Б. Д.* // Координац. химия. 1985. Т. 11. № 8. С. 1094.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
8.VI.1987

[2] Следует отметить, что гидролиз амидных связей (X)MnТФП—о в условиях диссоциации комплексов не происходит, так как спектр конечного продукта повторяет спектр H_4ТФП—o^{2+} и отличается от спектра протонированного тетра-(*о*-аминофенил)порфина.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 541.128+547.353.4+547.539.3

РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ОСНОВНОМ И ПЕРЕХОДНОМ СОСТОЯНИЯХ ПРИ ОБМЕНЕ РАДИКАЛАМИ МЕЖДУ ФЕНИЛЛИТИЕМ И БРОМБЕНЗОЛОМ

Баталов А. П.

Обсуждено влияние галогенидов щелочных металлов и тетраметиламмония на обмен радикалами между фениллитием и бромбензолом, обусловленное процессом комплексообразования. В рамках теории переходного состояния рассчитаны термодинамические параметры комплексообразования, представленные как изменения соответствующих активационных параметров при переходе от системы в отсутствие галогенидов (стандартная система) к системе в их присутствии. Дифференцирован и количественно оценен вклад комплексообразования исходных реагентов и переходного состояния в скорость обмена.

Реакционная способность металлоорганических соединений в значительной мере определяется их склонностью к комплексообразованию. Это легко прослеживается на примере обмена радикалами, широко распространенном в препаративной химии металлоорганических соединений [1]. Например, галогениды щелочных металлов (MX) оказывают влияние на обмен радикалами [2—5], протекающий по реакции (1)

$$C_6H_5Li + {}^{14}C_6H_5Br \overset{MX}{\rightleftarrows} {}^{14}C_6H_5Li + C_6H_5Br. \qquad (1)$$

В основе этого влияния лежит образование комплексов $C_6H_5Li \cdot MX$ (I) [6], отличающихся по нуклеофильности [7] от свободного фениллития. Хотя параметр нуклеофильности хорошо передает общее влияние MX на скорость реакции (1), однако он не дает непосредственной информации о комплексообразовании основного и переходного состояния.

В настоящей работе с целью установления количественных соотношений между скоростью обмена и параметрами комплексообразования и выяснения роли комплексообразования в основном и переходном состояниях на скорость реакций обсуждается влияние галогенидов щелочных металлов и тетраметиламмония на протекание реакции (1) в диэтиловом эфире.

Экспериментальная часть

Фениллитий, свободный от примесей MX, синтезирован аналогично [8]. Концентрация фениллития (a) и бромбензола (b) составляла 0,1 моль/л. Количество MX выбиралось таким, чтобы мольное отношение $MX/C_6H_5Li = 1{,}5$, т. е. весь фениллитий был связан в комплекс I. В работе использовался бромбензол – ^{14}C. За скоростью обмена следили по нарастанию радиоактивности бензойной кислоты, выделенной после карбоксилирования реакционной смеси. Константа скорости k рассчитывалась по формуле $k = \operatorname{tg}\alpha/(a+b)$, где $\operatorname{tg}\alpha$ – наклон прямой, передающей зависимость – $\ln(1-F) = f(t)$ (рис. 1). Степень обмена F вычислялась из выражения $F = A/A_\infty$, где A и A_∞ – соответственно текущая и равновесная радиоактивность бензойной кислоты. Радиометрический анализ меченых соединений осуществлялся на счетчике внутреннего наполнения. Методика проведения эксперимента описана ранее [3].

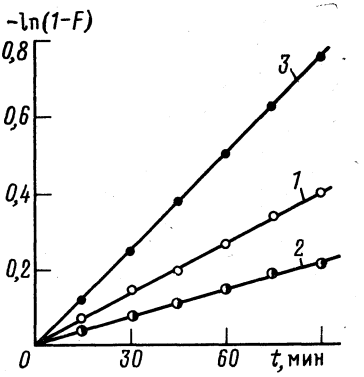


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых обмена радикалами между фениллитием и бромбензолом в диэтиловом эфире при 298 К без добавки (*1*) и в присутствии LiBr (*2*) и KI (*3*)

Обсуждение результатов

Прежде всего было установлено, что в присутствии MX реакция (1) протекает без каких-либо осложнений и представляет собой бимолекулярный процесс. Линейность полулогарифмических анаморфоз (рис. 1) указывает на то, что константа k второго порядка сохраняет постоянным свое значение во времени. Экспериментальные результаты представлены в таблице, из которой следует, что MX по-разному влияют на k. Галогениды лития (LiX) ингибируют, а остальные MX катализируют реакцию (1). Различный характер влияния MX объясняется структурой комплекса I, которая для ингибирующих LiX имеет закрытый, а для каталитических MX — открытый характер [6]. Влияние галогена в MX на скорость обмена также не является однозначным. Для LiX величина k уменьшается, а для NaX и KX возрастает при переходе от хлоридов к иодидам. В случае же RbX, CsX и $(CH_3)_4NX$ порядок расположения галогенов меняется на обратный, что согласуется с устойчивостью комплексов I [7].

Кинетические (k, л/(моль·с)) и термодинамические параметры (ΔG, кДж/моль) реакции (1) при 298 К

MX	$k\cdot10^5$	$\Delta G^{\neq}$	$-\Delta G_К$	$-\Delta G^{\circ}_К$	$-\Delta G^{\neq}_К$
–	29,3	93,0	0,0	0,0	0,0
LiCl	25,7	93,3	−0,3	12,6	12,3
LiBr	16,0	94,5	−1,5	13,0	11,5
LiI	13,4	95,0	−2,0	13,3	11,3
NaCl	35,8	92,5	0,5	13,4	13,9
NaBr	40,8	92,2	0,8	13,4	14,2
NaI	51,0	91,6	1,4	13,8	15,2
KCl	39,8	92,2	0,8	14,2	15,0
KBr	50,9	91,6	1,4	14,2	15,6
KI	54,7	91,5	1,5	14,2	15,7
RbCl	75,5	90,7	2,3	13,0	15,3
RbBr	62,8	91,1	1,9	13,0	14,9
RbI	50,1	91,7	1,3	13,0	14,3
CsCl	95,8	90,1	2,9	13,4	16,3
CsBr	81,3	90,5	2,5	13,0	15,5
CsI	60,3	91,2	1,8	12,1	13,9
$(CH_3)_4NCl$	431,0	86,3	6,7	14,9	21,6
$(CH_3)_4NBr$	162,5	88,8	4,2	13,8	18,0
$(CH_3)_4NI$	35,1	92,5	0,5	12,1	12,6

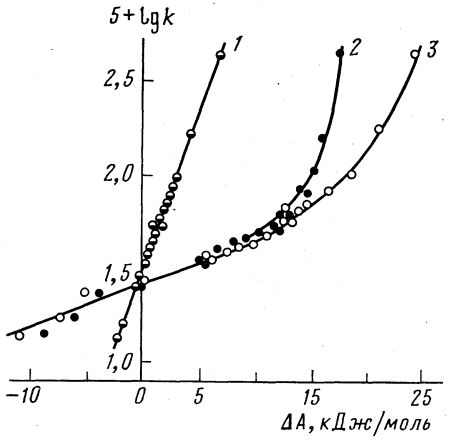


Рис. 2

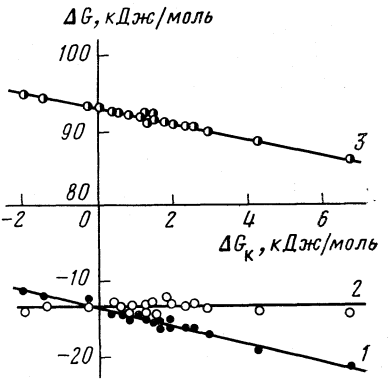


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости константы скорости обмена радикалами между фениллитием и бромбензолом при 298 К в присутствии галогенидов металлов от свободной энергии (*1*), энтропии (*2*) и энтальпии (*3*) комплексообразования (ΔA, кДж/моль)

Рис. 3. Зависимости свободных энергий комплексообразования переходного состояния (*1*), исходного фениллития (*2*) и свободной энергии активации (*3*) реакции обмена радикалами между фениллитием и бромбензолом от комплексообразующей способности галогенидов металлов

Из теории переходного состояния [9] следует, что влияние различных факторов на скорость реакции проявляется через изменение свободной энергии активации

$$k=\varkappa\frac{kT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right). \qquad (2)$$

Это положение применительно к влиянию растворителя на скорость различных реакций нашло экспериментальное подтверждение [10—12]. С термодинамической точки зрения нет различий между влиянием растворителей, приводящих к образованию сольватов, и влиянием солей, вступающих в комплексообразование с реагентом [13]. При этом предполагается, что сольватация и комплексообразование не меняют механизм реакции и ее лимитирующую стадию.

Следовательно, в основе учета влияния МХ на скорость реакции (1) лежит изменение $\Delta G^{\neq}$ при переходе от системы в отсутствие МХ (стандартная реакция) к системе в их присутствии [10]

$$\Delta G^{\neq}=\Delta G_0^{\neq}+\Delta G_к, \qquad (3)$$

где $\Delta G_0^{\neq}$ — свободная энергия активации для стандартной реакции, $\Delta G^{\neq}$ — свободная энергия активации в присутствии МХ, $\Delta G_к$ — свободная энергия комплексообразования исходных реагентов и переходного состояния. Выражение (3) справедливо также для величин $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$.

После подстановки (3) в (2) и некоторых преобразований получаем следующее выражение:

$$\lg(k/k_0)=-\Delta G_к/2{,}3RT. \qquad (4)$$

левая часть которого по определению [7] есть не что иное, как нуклеофильность МХ. Таким образом, предложенный ранее [7] эмпирический

параметр нуклеофильности n получает термодинамическое обоснование. Он является количественной мерой изменения свободной энергии активации при воздействии на реакцию какого-либо возмущающего фактора.

Из экспериментально полученных активационных параметров были рассчитаны из соотношения (3) параметры комплексообразования для использованных МХ. На рис. 2 показана зависимость между ними и константой k реакции (1). Прямолинейный характер полулогарифмической зависимости в случае $\Delta G_к$ (рис. 2, кривая *1*), вытекающий из (4), дает основание считать, что только она является количественной мерой изменения реакционной способности фениллития вследствие образования комплекса I. В общем случае комплексообразованию подвергаются как исходные реагенты, так и переходное состояние. Следовательно, более детальное исследование влияния МХ на скорость реакции (1) заключается в дифференцированном изучении комплексообразования исходных реагентов и переходного состояния.

Изучение кинетики реакции (1) в присутствии переменных количеств МХ [3–6] показало, что k для ингибирующих LiX уменьшается, а для каталитических МХ возрастает до некоторого предельного значения, характеризующего реакционную способность комплексов I. Дальнейшее увеличение количества МХ в реакционной смеси не оказывает влияния на величину k. Это свидетельствует о том, что бромбензол не образует комплексов с МХ. Следовательно, комплексообразование исходных реагентов сводится к комплексообразованию только фениллития. С учетом этого факта выполняется следующее соотношение:

$$\Delta G_к = \Delta G_к^{\neq} - \Delta G_к^{\circ}, \qquad (5)$$

где $\Delta G_к^{\neq}$ и $\Delta G_к^{\circ}$ — свободные энергии комплексообразования переходного состояния и исходного фениллития соответственно. Ранее [4, 5, 14] кинетическим методом была изучена термодинамика образования комплексов I. Таким образом, зная $\Delta G_к$ и $\Delta G_к^{\circ}$, из выражения (5) легко рассчитать величину $\Delta G_к^{\neq}$. Значения этих параметров сведены в таблицу.

Сравнение параметров комплексообразования фениллития и переходного состояния показывает, что они вносят неодинаковый вклад в комплексообразующую способность МХ, а в соответствии с (4) и в изменение значения k реакции (1). Наиболее наглядно это различие показано на рис. 3, из которого следует, что величина $\Delta G_к^{\circ}$ практически одинакова для всех МХ (рис. 3, кривая *2*). Это служит признаком компенсационного эффекта, являющегося достаточно общей закономерностью донорно-акцепторного взаимодействия [15]. Величина $\Delta G_к^{\neq}$ монотонно изменяется в зависимости от $\Delta G_к$ (рис. 3, кривая *1*). При этом необходимо обратить внимание на одну особенность. Для МХ, проявляющих каталитический эффект, $\Delta G_к^{\neq}$ уменьшается с повышением $\Delta G_к$, что обеспечивает возрастание k. Для них $\Delta G_к^{\neq} < \Delta G_к^{\circ}$. Для LiX, оказывающих ингибирующее влияние, $\Delta G_к^{\neq}$ возрастает с повышением их комплексообразующей способности, что приводит к уменьшению k. В этом случае $\Delta G_к^{\neq} > \Delta G_к^{\circ}$.

Таким образом, влияние галогенидов щелочных металлов и тетраметиламмония на обмен радикалами между фениллитием и бромбензолом является следствием разной степени их комплексообразования с фениллитием в основном и переходном состояниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Талалаева Т. В., Кошечков К. А.* Методы элементоорганической химии. Т. I. М.: Наука, 1971. С. 568.
2. *Winkler H. J. S., Winkler H. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 5. P. 969.
3. *Баталов А. П., Ростокин Г. А.* // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 8. С. 1735.
4. *Баталов А. П., Маленева И. Г.* Химия элементоорганических соединений. Межвуз. сб. Горький, 1982. С. 17–21.
5. *Баталов А. П., Маленева И. Г.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 3. С. 613.
6. *Баталов А. П.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 198. № 6. С. 1334.
7. *Баталов А. П.* // Там же. 1986. Т. 291. № 1. С. 139.
8. *Талалаева Т. В., Кочешков К. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1953. № 1. С. 126.
9. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Т.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 583.
10. *Энтелис С. Г., Тигер Р. П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. С. 416.
11. *Баталов А. П.* // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 11. С. 2534.
12. *Баталов А. П.* // Там же. 1976. Т. 46. № 7. С. 1514.
13. *Третьяков В. П., Рудаков Е. С., Быстренко В. Б.* // Реакционная способность органических соединений. Тарту, 1962. Т. 6. Вып. 2. С. 542–552.
14. *Баталов А. П., Ростокин Г. А.* // Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1972. Вып. 1. С. 17–21.
15. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ром И. П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. С. 400.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
8.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.1+536.42+532.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ ВБЛИЗИ ГИПЕРКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ В РАСТВОРАХ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Давидович Л. А., Ахмедов Т. Х., Иноятходжаева М. У., Шиндер И. И., Карабаев М. К.

Представлены результаты экспериментальных исследований температурной и концентрационной зависимостей сдвиговой вязкости в окрестности гиперкритической («двойной» критической) точки в растворе пропиловый спирт – вода с примесью электролита (NaCl). Вязкость измерена вдоль линии фазовых переходов, включая гиперкритическую точку, с заходом в гомогенную область как по температуре, так и по концентрации примесей электролита. Анализ экспериментальных данных показал удвоение критического индекса вязкости в гиперкритической точке.

Цель данной работы – проведение экспериментальных исследований температурной и концентрационной зависимостей сдвиговой вязкости в окрестности гиперкритической точки в системе, содержащей заряженные примеси. Объектом исследования служил раствор пропиловый спирт – вода с примесью электролита (NaCl). В отсутствие примесей данный раствор обладает неограниченной растворимостью компонентов. При добавлении электролита в системе происходит расслаивание, причем оказывается, что область гетерогенного состояния раствора ограничена верхней и нижней критическими точками. При определенных значениях концентраций компонентов раствора x, электролита c и температуры T верхняя и нижняя критические точки сливаются в одну точку, называемую гиперкритической или «двойной» критической точкой [1–3].

Измерения фазовой диаграммы показали, что гиперкритической точке раствора пропиловый спирт – вода – хлорид натрия соответствуют следующие параметры: x=0,15±0,01 мол. доли спирта в воде; c= =5,3830 масс.% и $T_г$=45,15° С. Характерно, что увеличение содержания примеси электролита оказывает разделяющее действие на компоненты раствора и увеличивает ширину гетерогенной области ΔT, что следует из T, c-диаграммы равновесия (рис. 1), построенной для $x=x_г$. Вязкость измеряли капиллярным вискозиметром с висячим уровнем, модифицированным для измерения в расслаивающихся растворах, с точностью 0,2%. Точность термостатирования составляла +0,01 К, что обеспечивалось двухконтурной схемой термостатирования с использованием жидкостного термостата типа UH. Измерения проводились вдоль линии фазовых пере-

ходов, включая гиперкритическую точку, с заходом в гомогенную область как по температуре, так и по концентрации примесей электролита.

Для преобразования результатов вискозиметрических измерений в значения динамической вязкости η были выполнены пикнометрические и дилатометрические измерения плотности ρ. Пикнометрические измерения проводились в гомогенной области, а вблизи линии фазовых переходов и в области расслаивания раствора использовался дилатометр. Точность измерений величины $\Delta\rho/\rho$ составляла $\sim 10^{-5}$.

Результаты измерений показали, что поведение плотности в окрестности гиперкритической точки в исследованном растворе не имеет каких-либо заметных в пределах указанной точности особенностей. Во всем температурном интервале измерений, включая гетерогенную область, плотность системы изменяется по линейному закону $\rho=\rho_г+k(T_г-T)$, где $k=7{,}31\cdot 10^{-4}$ г·см$^{-3}$·К$^{-1}$ при $T<T_г$ и $k=6{,}71\cdot 10^{-4}$ г·см$^{-3}$·К$^{-1}$ при $T>T_г$. Следовательно, можно сделать вывод, что рассматриваемый фазовый переход не сопровождается существенными объемными эффектами. Следует также отметить наличие небольшого скачка температурного коэффициента плотности раствора $\Delta k=0{,}6\cdot 10^{-4}$ г·см$^{-3}$·К$^{-1}$ при переходе через гиперкритическую точку.

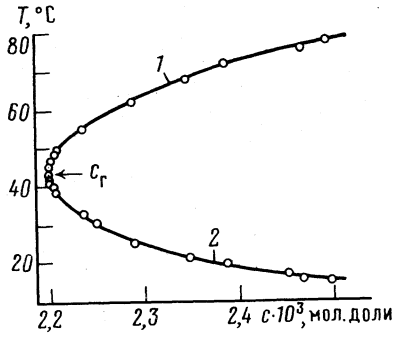


Рис. 1. Диаграмма равновесия раствора пропанол – вода – хлорид натрия

На рис. 2 показаны результаты измерений сдвиговой вязкости в зависимости от температуры при $x=x_г$ и различных значениях ΔT. Как следует из рисунка, на кривой вязкости наблюдаются два ярко выраженных максимума, соответствующие нижней и верхней точкам расслаивания. Причем при уменьшении величины ΔT два максимума объединяются в один, соответствующий гиперкритической точке. Вдали от точек расслаивания зависимость логарифма вязкости от обратной температуры описывается прямой линией, т. е. характеризуется температурной зависимостью аррениусова типа.

Графики позволяют оценить область аномального поведения вязкости (ширину флуктуационной области) вблизи фазового перехода. Оказалось, что общая ширина флуктуационной области, включающая два максимума, по мере приближения к гиперкритической точке увеличивается. Эта закономерность может быть рассмотрена как следствие немонотонности кривой расслаивания $T(c)$, при которой приближение к гиперкритической точке по температуре проходит по касательной к кривой расслаивания.

В случае гиперкритической точки в рассматриваемых растворах термодинамической переменной системы является не только температура, но и концентрация заряженных примесей — ионов, которые можно рассматривать как источники поля, изменяющего структуру раствора и обусловливающего фазовый переход. В этой связи нами были проведены исследования поведения вязкости в зависимости от концентрации примесей c. На рис. 3 (кривая *1*) показана зависимость сдвиговой вязкости от концентрации примесей вблизи гиперкритической точки ($\Delta T\approx 0$). Из рисунка следует, что вблизи $c_г$ наблюдается аномально резкое возрастание вязкости, однако в самой гиперкритической точке значение остается конечным, причем максимальная величина избыточной части вязкости $\Delta\eta$ по отно-

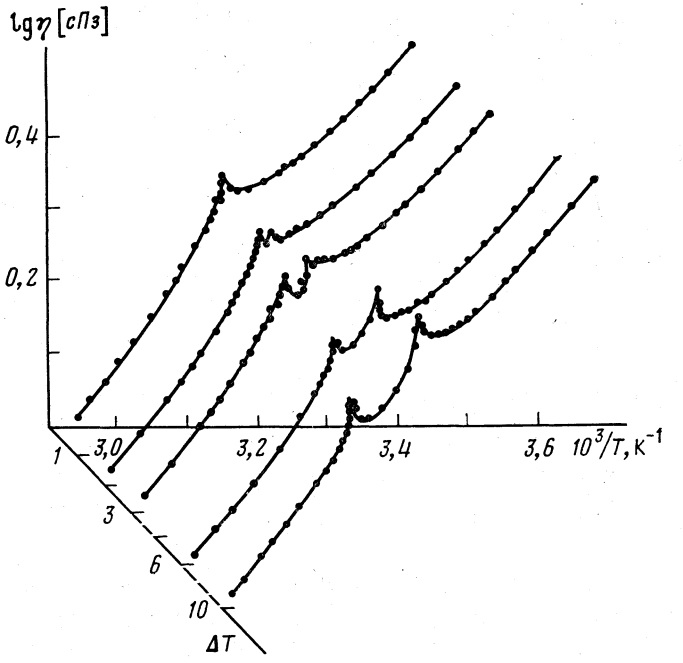


Рис. 2. Зависимость сдвиговой вязкости от температуры в окрестности гиперкритической точки

шению к регулярной η_0 составляет ~15%. На рис. 3 (кривая *2*) показана зависимость $\Delta\eta$ от состава раствора x, величина $\Delta\eta$ достигает максимума при $x=x_г$ и резко уменьшается с изменением состава раствора.

Анализ полученных результатов был проведен в рамках теории взаимодействующих мод [4, 5], предсказывающей расходимость вязкости вблизи критической точки

$$(\eta-\eta_0)/\eta_0=x_\eta \ln(q_D r_к)=\ln R-V\ln\varepsilon(T), \qquad (1)$$

где $R=(q_D r_0)^{x_\eta}$ — константа, $V=x_\eta\nu$ — критический индекс вязкости, $r_к=r_0\varepsilon(T)^{-\nu}$ — радиус корреляции в критической области, ν — критический индекс радиуса корреляции, q_D — постоянная, имеющая размерность $Å^{-1}$, $\varepsilon(T)=(T-T_к)/T_к$ — термодинамическая переменная.

Анализ результатов измерений вязкости по уравнению (1) проводился в области значений, где еще не проявляется вторичный эффект взаимодействия между флуктуациями и градиентом скорости вязкого течения, ответственный за отклонение от логарифмической расходимости (конечность вязкости) [6]. В наших опытах эта область по оценкам, выполненным согласно [6], составляла $10^{-3}<\varepsilon(T)<10^{-1}$ при $\Delta T\approx 0$ и $10^{-5}<\varepsilon(T)<10^{-1}$ при $\Delta T\to\infty$ (случай уединенной критической точки). Анализ показал, что эффективный индекс $V_э$, полученный в исследованном растворе, претерпевает непрерывное изменение в зависимости от ширины гетерогенной области ΔT, т. е. на разных расстояниях от гиперкритической точки вдоль оси c. Причем скорость изменения индекса $V_э$ увеличивается в области малых значений $0<\Delta T<10$. Следует отметить, что указанная область, как показывает эксперимент, соответствует области максималь-

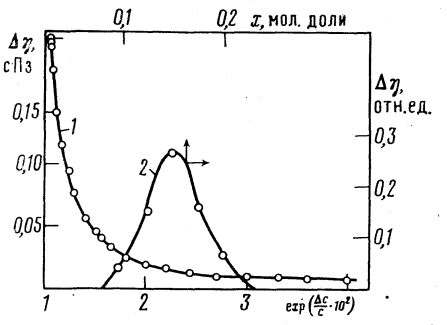


Рис. 3

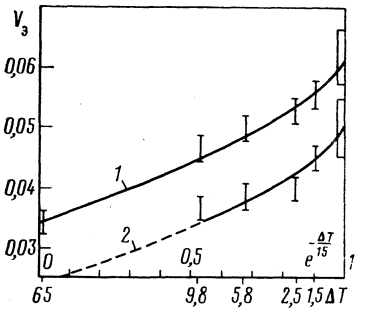


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости избыточной части вязкости $\Delta\eta$ от концентрации примесей в окрестности гиперкритической точки (*1*) и максимальных значений избыточной вязкости от концентрации пропанола в растворе (*2*)

Рис. 4. Зависимости эффективного индекса вязкости $V_э$, соответствующего нижним (*1*) и верхним (*2*) критическим точкам, при различных значениях ширины области расслаивания ΔT

ной кривизны кривой расслаивания в окрестности гиперкритической точки. Зависимость параметров $V_э$ и R от ширины области расслаивания ΔT показана на рис. 4, а их численные значения приведены в таблице. Полученная в работе [3] зависимость $V_э$ от ΔT в растворе гвоякол — глицерин — вода, имеющего «двойную» критическую точку, близка к нашим результатам.

Если учесть, что значения $V_э \to V$ при $\Delta T \to \infty$, и принять значение $V_э(T=65^\circ\text{C}) \approx V$, то, как следует из данных таблицы, величина $V_г(\Delta T \approx 0)/V \approx 2$. Следовательно, можно говорить об удвоении критического индекса в гиперкритической точке. Этот результат согласуется с предсказаниями теории [1, 7], из которой следует, что $\nu_г/\nu = 2$.

Поведение избыточной вязкости $\Delta\eta/\eta_0$ системы при изменении концентрации примеси c аппроксимировалось формулой (1), в которой в качестве термодинамической переменной служила величина $\varepsilon(c) = (c - c_к)/c_к$. Область аппроксимации вблизи гиперкритической точки соответствовала значениям $10^{-3} < \varepsilon(c) < 10^{-1}$, при этом значения $V_г$ и R составляли соответственно 0,034±0,002 и 0,9. Эти данные показывают, что при изменении состояния системы по концентрации примесей индекс вязкости $V_г$ в гиперкритической точке соответствует, в пределах точности эксперимента, критическому индексу вязкости V.

ΔT	$V_э^в$	$V_э^н$	$R^в$	$R^н$
0	0,050±0,005	0,062±0,005	1,5	1,5
1,5	0,045±0,002	0,055±0,002	1,6	1,6
2,5	0,040±0,002	0,053±0,002	1,5	1,6
5,8	0,039±0,002	0,050±0,002	1,3	1,8
9,8	0,037±0,002	0,047±0,002	1,5	1,7
65,0	–	0,034±0,002	–	1,5

Примечание. Индексы в и н — соответствуют верхней и нижней точкам расслаивания.

Действительно, что касается гиперкритической точки, в окрестности которой по нашим исследованиям кривая сосуществования следует соотношению $(T-T_г)/T_г \sim [(c-c_г)/c_г]^{0,5}$ [8], то формула (1) преобразуется к виду

$$(\eta-\eta_0)/\eta_0=\ln R+0{,}5V_г \ln[(c-c_г)/c_г], \qquad (2)$$

с другой стороны, с учетом полученного выше результата имеем

$$(\eta-\eta_0)/\eta_0=\ln R+V \ln[(c-c_г)/c_г]. \qquad (3)$$

Следовательно, можно заключить, что в гиперкритической точке изоморфной переменной является концентрация примеси (в данном случае — примеси электролита).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Анисимов М. А., Воронель А. В., Городецкий Е. Е.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 60. № 3. С. 1118.
2. *Собянин А. А.* // Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. № 2. С. 326.
3. *Фабелинский И. Л., Кривожиха С. В., Чайка Л. Л.* // Там же. 1986. Т. 149. № 2. С. 328.
4. *Oxtoby D. W., Gelbart W. M.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 2956.
5. *Galmettes P.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 1151.
6. *Oxtoby D. W.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1463.
7. *Walker I. S., Vause C. A.* // Ibid. 1983. V. 79. P. 2660.
8. *Давидович Л. А., Ахмедов Т. Х., Иноятходжаева М. У. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 51. № 10. С. 2796.

Академия наук УзССР
Отдел теплофизики
Ташкент

Поступила в редакцию
11.VI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 536.7+532.77+536.76

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ КРИТИЧЕСКОЙ И ОБЫЧНОЙ ФАЗАМИ

Ходеева С. М., Корбутова И. А., Соколова Е. С.

Исследовано равновесие критической и обычной фаз в системе $CO_2 - H_2O - D_2O$ во всей области составов. Экспериментальные данные по фазовым равновесиям и летучестям растворенных веществ (H_2O, D_2O) переданы уравнением Гиббса – Дюгема, преобразованным для тройных критических бесконечно разбавленных растворов. Показано, что при равновесии критической и обычной фаз растворенные вещества находятся в них в одинаковом соотношении.

Равновесие между критической и обычной (некритической) фазами в тройной системе (растворитель 1, растворенные вещества 2 и 3) устанавливается вдоль кривой пересечения критической поверхности равновесия жидкость – газ с поверхностью трехфазного равновесия жидкость – жидкость – газ. Такую кривую называют [1] кривой критических конечных точек [1].

Для описания равновесия такого типа выведено уравнение [2]

$$-[m^*_{(1-2)}+A_{(1-2)}N_{2(1-2)}]dN_2-[m^*_{(1-3)}+A_{(1-3)}N_{3(1-3)}]dN_3+ \\ +N_{3(2-3)}[N_3/N_{3(2-3)}-N_2/N_{2(2-3)}]d\ln f_3=0, \quad (1)$$

m^*, A – константы в системах (1–2), (1–3); N_2, N_3 и f_3 – мольные доли и летучесть компонентов 2 и 3 на критической поверхности (1–2–3); $N_{2(2-3)}$, $N_{3(2-3)}$ – мольные доли компонентов 2 и 3 в растворе (2–3).

Известна [3] для двойных растворов связь предельного значения коэффициента m^* с мольной долей растворенного вещества. Например, для системы (1–2)

$$m_{(1-2)}=m^*_{(1-2)}+AN_{2(1-2)}. \quad (2)$$

Перепишем уравнение (1)

$$-m_{(1-2)}dN_2-m_{(1-3)}dN_3+N_{3(2-3)}[N_3/N_{3(2-3)}-N_2/N_{2(2-3)}]d\ln f_3=0. \quad (3)$$

Коэффициент m в двойных критических разбавленных растворах связывает концентрацию растворенного вещества и его летучесть [3, 4].

При выводе уравнения (1) были сделаны допущения. В ряде систем критическая фаза (1–2–3) (по отношению компонентов 2 и 3) и обычная (по отношению компонента 1) являются разбавленными растворами. Первое допущение – обычную фазу представили в виде раствора (2–3). Тогда летучести компонентов этого раствора выразили классическим уравнением Гиббса – Дюгема [5]

$$N_{2(2-3)}d\ln f_2+N_{3(2-3)}d\ln f_3=0. \quad (4)$$

[1] В двойных системах критическая конечная точка (к.к.т.) – единственная точка на диаграмме.

В уравнении (4) опущены члены с dP и dT. Для ряда растворов (2—3) изменение мольных долей его компонентов от нуля до единицы оказывает пренебрежимо малое влияние на величины p и T. Это второе допущение.

Справедливость сделанных допущений при выводе уравнения (1) проверена в данной работе. Для исследования выбрали систему $CO_2(1)$ — $H_2O(2)$ — $D_2O(3)$. Эта система принадлежит к типу систем, у которых критическая поверхность равновесия жидкость — газ пересекается поверхностью трехфазного равновесия жидкость — жидкость — газ [6].

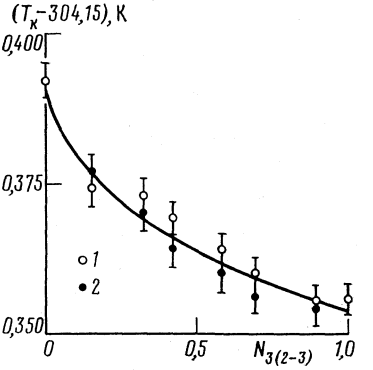


Диаграмма равновесия критической (*1*) и обычной (*2*) фаз

О распределении растворенных веществ между критической и обычной фазами можно судить и по уравнению (1) и по фазовой диаграмме критических конечных точек системы. Газовую ветвь диаграммы в системе (1—2—3) изучили более подробно, чем в [6]. Методика исследования и чистота использованных веществ оставались прежними [6]. Для изучения жидкой ветви диаграммы (обычной фазы) удалось применить эту же методику, так как нас интересовало изменение соотношения в обычной фазе компонентов 2 и 3, а не абсолютные количества в ней всех трех компонентов.

В стеклянную ампулу ($V \simeq 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ м^3) с металлическим (ковар) наконечником дозировали примерно $3 \cdot 10^{-7}$ м^3 смеси (2—3) известного состава. Количества смеси определяли по массе с погрешностью не более 0,3%. Затем в ампулу дозировали CO_2 из расчета его критической плотности в свободном объеме ампулы также по массе. При этом учитывали растворимость CO_2 в смеси (2—3) [7, 8]. Ошибка в дозировке CO_2 не превышала 0,2%. Далее ампулу нагревали и отмечали температуру равновесия критической и обычной фаз ($T_к$).

Растворимость компонентов 2 и 3 в критической фазе мала:

$(T_к-304{,}15)$, К	0,392	0,374	0,373	0,369	0,364	0,360	0,355	0,356
$N_2 \cdot 10^4$	27,1	23,0	17,8	15,5	11,3	8,4	3,0	0
$N_3 \cdot 10^4$	0	3,7	8,5	11,2	15,5	18,6	24,3	28,2

В пределах погрешности дозировки состав смеси (2—3) оставался неизменным. Экспериментальные данные о составе смесей (2—3) в равновесных фазах в пределах ошибки измерения температуры ($\pm 3 \cdot 10^{-3}$ К) передаются одной кривой (рисунок).

Правомерность использования уравнения (4) для вывода уравнения (1) проверена следующим образом. Уравнение (4) представили в виде

$$-(d \ln f_2 / d \ln f_3) = N_{3(2-3)} / N_{2(2-3)}. \qquad (5)$$

Отношения мольных долей компонентов 2 и 3 взяли по экспериментальным данным (таблица). Значения производных в левой части уравнения (5) вычислили графическим дифференцированием кривой $\ln f_2 - \ln f_3$. Летучести H_2O и D_2O в растворе (2—3) рассчитали по данным о давлении насыщенных паров H_2O и D_2O [9—11], полагая, что летучести обоих компонентов определяются только составом этого раствора. Хорошее совпа-

$T_к$, К	$N_{2(2-3)}$	f_2, кПа	f_3, кПа	$N_{3(2-3)}/N_{2(2-3)}$	$d \ln f_2/d \ln f_3$
304,505	0,121	0,55	3,55	7,27	7,27
304,507	0,257	1,18	3,00	2,89	2,81
304,511	0,400	1,83	2,43	1,51	1,51
304,515	0,544	2,49	1,84	0,84	0,84
304,520	0,694	3,18	1,24	0,44	0,45
304,526	0,849	3,90	0,61	0,18	0,19

дение вычисленных значений левой и правой частей уравнения (5) (см. таблицу) подтверждает справедливость использования уравнения (4).

При равновесии критической и обычной фаз, как показал эксперимент, растворенные в CO_2 и H_2O, и D_2O находятся в них в одинаковом соотношении (см. рисунок). Это означает, что в уравнении (3) выражение в квадратных скобках равно нулю. И тогда

$$m_{(1-2)}dN_2+m_{(1-3)}dN_3=0. \quad (6)$$

После интегрирования уравнения (6) имеем

$$\int_{N_{2(1-2)}=0}^{N_{2,\text{ к.к.т.}}} m_{(1-2)}dN_2 = -\int_{N_{3,\text{ к.к.т.}}}^{N_{3(1-3)}=0} m_{(1-3)}\,dN_3. \quad (7)$$

или

$$\int_{N_{2(1-2)}=0}^{N_{2,\text{ к.к.т.}}} m_{(1-2)}\,dN_2 = \int_{N_{3(1-3)}=0}^{N_{3,\text{ к.к.т.}}} m_{(1-3)}\,dN_3. \quad (8)$$

По данным [6] линейная зависимость коэффициента m в системах (1–2) и (1–3) описывается выражениями: $m_{(1-2)}=0{,}82-55{,}4\,N_{2(1-2)}$ и $m_{(1-3)}=0{,}88-127{,}7\,N_{3(1-3)}$. Численные значения интегралов в левой и правой частях уравнения (8) оказались соответственно равными $202\cdot10^{-5}$ и $198\cdot10^{-5}$. Это подтверждает, что в уравнении (3) последний член равен нулю.

Согласованность экспериментальных данных этой работы и [6], результатов термодинамического их анализа показала, что распределение растворенных веществ между равновесными критической и обычной фазами характеризуется только летучестями этих компонентов в двойных, составляющих тройную, системах и равновесными данными о составах вдоль кривой критических конечных точек тройной системы.

Авторы благодарны И. Р. Кричевскому за внимание к работе и полезные советы при обсуждении ее результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rooseboom H. W.* Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig, 1911–1918.
2. *Кричевский И. Р., Ходеева С. М., Корбутова И. А., Соколова Е. С.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1408.
3. *Ходеева С. М., Соколова Е. С., Корбутова И. А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 908.
4. *Кричевский И. Р.* Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М.: Химия, 1975. С. 120.

5. *Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. С. 440.
6. *Ходеева С. М., Корбутова И. А., Соколова Е. С.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1565.
7. *Зельвенский Я. Д.* // Журн. прикл. химии. 1937. Т. 14. № 17–18. С. 1250.
8. *Щенникова М. К., Девятых Г. Г., Коршунов И. А.* // Журн. прикл. химии. 1957. Т. 30. № 2. С. 833.
9. *Zandolf-Börnstein.* Physikalisch-Chemische Tabellen. B. II. Berlin, 1923.
10. *Dorsey N. E.* Properties of ordinary water substance in all its phases: water – vapor, water and all the ices. N. Y.: Reinhold Publ. Corpor., 1940. P. 668.
11. *Рабинович И. Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. С. 308.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза
Москва

Поступила в редакцию
9.X.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 532.783:536.42

ПЛОТНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_8H_{10} В *п*-ЭТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*п'*-*н*-БУТИЛАНИЛИНЕ

Пирогов А. И., Кодабакас Н. Б.

Определены температурные и концентрационные зависимости плотности твердой, нематической и изотропной фаз растворов этилбензола и изомеров ксилола в *п*-этоксибензилиден-*п'*-*н*-бутиланилине. Полученные данные использованы для определения типа механизма образования исследованных нематических растворов по предлагаемому в работе методу. Обнаруженные различия механизмов образования, связанные со строением молекул исследованных немезоморфных соединений, использованы для объяснения явления *п* – *м*-селективности жидкокристаллических неподвижных фаз в газожидкостной хроматографии.

Плотность относится к числу малоизученных свойств жидкокристаллических растворов немезоморфных соединений [1]. В [2–5] было показано, что исследование плотности позволяет получить сведения о механизме образования и строения жидкокристаллических растворов немезоморфных соединений. В настоящей работе исследуются температурные и концентрационные зависимости плотности растворов этилбензола и изомеров ксилола в нематическом жидком кристалле *п*-этоксибензилиден-*п'*-*н*-бутиланилине (ЭББА) с целью выяснения механизма образования и особенностей строения мезофазы названных выше двойных систем.

Экспериментальная часть

ЭББА квалификации «ч.д.а.» дополнительно вакуумировали при давлении 1,3 Па и 80° С до постоянной массы. Содержание основного вещества, определенное по методике, аналогичной [6], составило 99,98± ±0,12 мол.%. Этилбензол марки «х.ч. для хроматографии» использовали без дополнительной очистки; изомеры ксилола марки «ч» очищали перегонкой, а *п*-ксилол – еще и вымораживанием. Плотность измеряли по методике, описанной в [7]. Температурные зависимости плотности ЭББА и двойных систем ЭББА – *п*-ксилол приведены на рис. 1. Отметим, что результаты для ЭББА удовлетворительно согласуются с данными [8]. Температурные зависимости плотности аппроксимировали уравнением прямой

$$\rho = a + bT. \qquad (1)$$

Коэффициенты уравнения (1) приведены в табл. 1. Температурные области существования твердой, нематической и изотропной фаз исследованных систем приведены ранее в [9, 10].

Обсуждение результатов

Температурные зависимости плотности ЭББА и всех исследованных жидкокристаллических растворов однотипны и обнаруживают закономерности, наблюдавшиеся ранее [1—5] для других аналогичных систем: линейное понижение плотности с повышением температуры в областях существования твердой, нематической и изотропной фаз; скачкообразное изменение плотности в точках фазовых переходов; наличие предпереходных явлений со стороны низких температур.

Концентрационные зависимости плотности исследованных растворов при $T^*=T-T_{NI}=5$ К приведены на рис. 2. Для растворов *о-* и *м*-ксилола наблюдается увеличение плотности, а для растворов *п*-ксилола и этилбензола — уменьшение плотности с увеличением содержания немезогена. Обнаруженные зависимости имеют место и при постоянных абсолютных температурах. Различный характер концентрационных зависимостей плотности указывает, по нашему мнению, на различие механизмов образования нематических растворов [2]. Полученные экспериментальные данные по плотности нематических растворов могут быть использованы для выявления типа механизма образования растворов.

В работе [2] для расчета плотности нематических растворов, образованных по механизму внедрения, было предложено соотношение

$$\rho_{12}=(M_1+M_2n_2)/V_1, \qquad (2)$$

а для расчета плотности нематического раствора, образованного по механизму замещения,— формула

$$\rho_{12}=[M_1(1-n_2/r')+M_2n_2]/V_1, \qquad (3)$$

где ρ_{12} — плотность раствора; M_1 и M_2 — молярные массы растворителя и растворенного вещества; V_1 — молярный объем растворителя, n_2 — число молей растворенного вещества, приходящихся на 1 моль жидкого кри-

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1)

x_2, мол. доли	Фаза	$(a \pm S_a)\cdot 10^3$, г/см³	$-(b \pm S_b)\cdot 10^5$, г/(см³·К)	x_2, мол. доли	Фаза	$(a \pm S_a)\cdot 10^3$, г/см³	$-(b \pm S_b)\cdot 10^5$, г/(см³·К)
		о-ксилол				*п*-ксилол	
0,000	C	1106,6±2,3	100±8,6	0,044	N	1052,2±3,4	120±6,3
	N	1052,9±1,7	82±2,5		I	1032,5±5,7	95±7,5
	I	1061,4±9,4	98±12	0,065	N	1035,6±1,1	95±2,3
0,033	N	1011,1±2,2	50±4,3		I	1020,8±7,9	78±11
	I	1024,7±8,1	75±11	0,105	N	1021,9±0,96	85±2,1
0,059	N	1040,8±1,8	81±3,7		I	1038,0±2,7	110±3,8
	I	1041,2±6,5	88±8,6			Этилбензол	
0,068	N	1061,0±2,6	60±4,4	0,028	N	1038,1±0,84	82±1,4
	I	1070,2±3,6·10⁻⁴	76±0,0		I	1039,7±7,2	89±8,9
		м-ксилол		0,095	N	985,1±1,3	74±2,7
0,010	N	1045,0±1,9	73±3,2		I	970,7±5,6	56±7,5
	I	1075,1±23	120±30				
0,054	N	1074,7±1,1	79±1,8				
	I	1063,8±5,6	67±7,1				

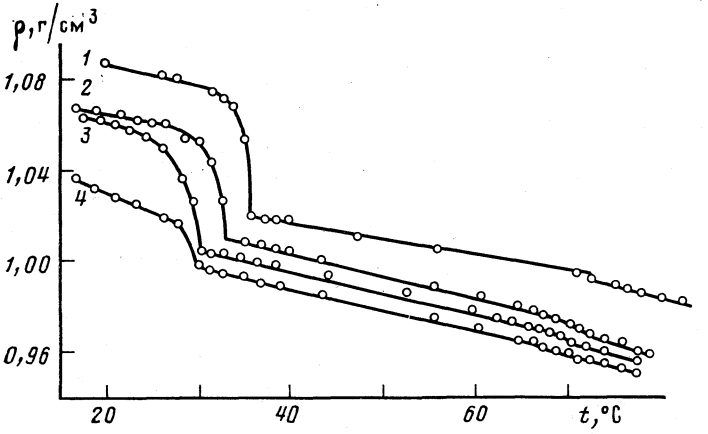


Рис. 1

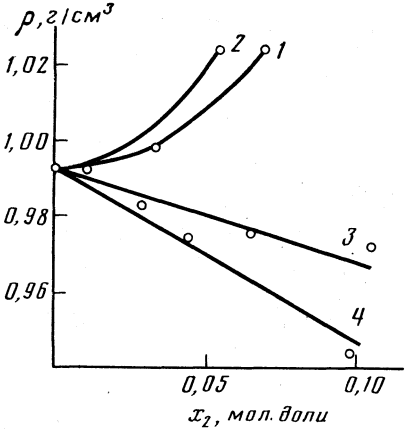


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости плотности растворов *п*-ксилола в ЭББА от температуры (*1* – 0,000; *2* – 0,044; *3* – 0,065; *4* – 0,105 мол. доли *п*-ксилола)

Рис. 2. Зависимости от концентрации плотности растворов *о*- (*1*), *м*- (*2*), *п*-ксилола (*3*) и этилбензола (*4*) в ЭББА при постоянной приведенной температуре $T^*=5$ К

сталла; r' — коэффициент заполнения, равный среднему числу молекул растворенного вещества в полости, образованной молекулой жидкого кристалла.

Для нематических растворов, образованных по смешанному механизму внедрения — замещения следует учитывать вклад каждого из механизмов. Обозначая вклад механизма внедрения f, а вклад механизма замещения $1-f$, получим для раствора, образованного по смешанному механизму:

$$\rho_{12}=[M_1n_2(f-1)+(M_1+M_2n_2)r']/r'V_1. \qquad (4)$$

Уравнение (4) содержит два параметра: r' и f, для которых могут быть определены пределы изменения, но определить их численные значения для данного раствора при конкретных значениях температуры и состава довольно трудно. Поэтому представляет больший интерес использовать уравнение (4) для определения вклада механизма внедрения (f) в образование нематических растворов, исходя из экспериментальных данных по плотности мезоморфных двойных систем по соотношению

$$f=(\rho_{12}V_1-M_1-M_2n_2)r'/M_1n_2+1. \qquad (5)$$

Таблица 2

Вклад f механизма внедрения в образование нематических растворов

x_2, мол. доли	t, °C	r'									$r'_{f=0}$
		1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,20	2,34	2,40	2,76	
					ЭББА – *о*-ксилол						
0,033	33,0	−0,27	−0,52								0,79
	72,2	0,07	−0,12								1,07
0,059	30,3	0,44	0,33	0,21		−0,01					1,78
	67,6	0,44	0,33	0,22		−0,01					1,79
0,068	29,4	0,82	0,78	0,74		0,67			0,56	0,50	5,47
	66,0	0,94	0,92	0,91		0,89			0,85	0,82	15,80
					ЭББА – *м*-ксилол						
0,010	37,3	0,20		−0,12							1,25
	76,1	0,51		0,31	0,21	0,11	−0,09				2,02
0,054	31,7	1,01		1,01	1,02	1,02	1,02	1,02			−93,9
	68,6	1,04		1,06	1,07	1,07	1,09	1,10			−24,2
					ЭББА – *п*-ксилол						
0,044	33,5	0,37	0,24	0,11	−0,01						1,58
	71,8	0,07	−0,12								1,07
0,065	32,5	0,32	0,18	0,05	−0,09						1,47
	68,7	0,24	0,09	−0,21							1,32
0,105	31,3	0,36	0,23	0,10	−0,03						1,56
	65,8	0,34	0,21	0,08	−0,05						1,52
					ЭББА – этилбензол						
0,028	40,0	0,13		−0,21							1,15
	69,5	0,12		−0,23							1,14
0,095	31,5	0,02		−0,38							1,02
	51,8	0,03		−0,37							1,03

Очевидно, что численное значение f может изменяться от $f=0$ (механизм замещения) до $f=1$ (механизм внедрения). Коэффициент заполнения может изменяться от $r'_{min}=1$, что соответствует нахождению одной молекулы немезогена в полости, образованной в кластере нематического растворителя отсутствующей молекулой жидкого кристалла, до $r'_{max}=l_1/l_2$, где l_1 и l_2 — соответственно максимальные геометрические размеры молекул жидкокристаллического растворителя и немезоморфного растворенного вещества. Использование максимального размера молекулы немезогена связано с известным эффектом ориентации молекул растворенного вещества жидкокристаллическим растворителем длинной осью параллельно директору. Очевидно, что это допущение является довольно грубым, однако имеющийся в литературе экспериментальный материал недостаточен для более обоснованного определения величины r'_{max}. Значения r'_{max}, полученные из молекулярных моделей, построенных по данным [11—14], составили: для *о*-ксилола 2,76; для *м*-ксилола 2,34; для *п*-ксилола 2,44 и для этилбензола 2,30.

Величины вклада механизма внедрения в образование нематических растворов изомеров C_8H_{10} в ЭББА приведены в табл. 2. Поскольку определение точного значения r' затруднено, то расчеты выполнены для ряда

значений — от r'_{min} до r'_{max}. В табл. 2 приведены также величины r', при которых f=0, т. е. реализуется чистый механизм замещения. Температуры соответствуют температурным интервалам существования мезофазы [9, 10].

Из табл. 2 следует, что раствор *о*-ксилола (x_2=0,033 мол. доли) образован преимущественно по механизму замещения. При повышении концентрации немезогена увеличивается вклад механизма внедрения, и раствор с x_2=0,068 мол. доли образован преимущественно по механизму внедрения. Это может быть связано как с наличием в кластерах жидкого кристалла пустот различного размера, так и с уменьшением размеров кластеров при повышении содержания немезогена.

Аналогичная картина наблюдается и для растворов *м*-ксилола с тем отличием, что при содержании *м*-ксилола 0,054 мол. доли вклад механизма внедрения значительно выше, чем у *о*-ксилола при близкой концентрации (0,059 мол. доли). Это может быть связано с несколько большей «шириной» молекулы *м*-ксилола по сравнению с молекулой *о*-ксилола.

Для растворов *п*-ксилола и этилбензола во всех исследованных концентрационных и температурных областях вклад механизма внедрения невелик даже при r'_{min} и быстро уменьшается при увеличении r'. Для обеих систем возможна реализация чистого механизма замещения при разумных значениях r'. Отметим, что чистый механизм замещения для растворов *п*-ксилола реализуется при более высоких значениях r', чем для растворов этилбензола. Это может быть отнесено за счет более высокой упорядоченности молекул *п*-ксилола в нематической мезофазе вследствие более высокой симметрии молекулы по сравнению с этилбензолом, хотя молекула последнего и характеризуется несколько более высокой геометрической анизотропией (1,38), чем молекула *п*-ксилола (1,32). Обнаруженное различие механизмов образования нематических растворов *п*- и *м*-ксилола может быть причиной известного явления *п* — *м*-селективности жидкокристаллических неподвижных фаз, широко используемого в газожидкостной хроматографии [15, 16].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пирогов А. И.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 218–259.
2. *Пирогов А. И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 2. С. 56.
3. *Пирогов А. И., Новиков И. В.* // Там же. № 3. С. 63.
4. *Пирогов А. И., Новиков И. В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 1754.
5. *Пирогов А. И., Новиков И. В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 10. С. 63.
6. *Konrad R., Schneider G. M.* // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 51. P. 57.
7. *Пирогов А. И., Новиков И. В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 6. С. 33.
8. *Bahadur B., Chandra S.* // J. Phys. C. Solid State Physics. 1976. V. 9. P. 5.
9. *Пирогов А. И., Кодабакас Н. Б.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 980.
10. *Пирогов А. И., Кодабакас Н. Б.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 8. С. 40.
11. Справочник химика/Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1966. Т. 2.
12. *Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К.* Строение органического вещества. М.: Наука, 1980.
13. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
14. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
15. *Kelker H.* // Advances in liquid crystals. N. Y. etc.: Acad. Press, 1975. V. 3. 278 p.
16. *Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В.* Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 943.

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 2.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 536.36:541:135.2

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

Денисов Д. А., Фролов Ю. Г.

Предложен метод расчета коэффициентов активности микрокомпонентов γ_i в смешанных растворах, основанный на использовании результатов изопиестических измерений. Описана процедура расчета погрешностей найденных оценок значений γ_i. Показано, что для системы $NaCl - CsCl - H_2O$, подчиняющейся правилу Харнеда, данный метод приводит к значениям γ_{CsCl}, близким к значениям, следующим из правила Харнеда.

Как показано в [1, 2], для смешанного раствора с двумя нелетучими растворенными компонентами, не подчиняющегося правилу Здановского (ПЗ), связывающему моляльности растворенных компонентов в смешанном m_i и бинарных m_i^* изопиестических растворах [3]

$$m_1 m_1^{*-1} + m_2 m_2^{*-1} = 1 \qquad (1)$$

когда $m_1 \ll m_2$, коэффициент активности первого из растворенных компонентов γ_1, при условии $m_1 \ll m_2$, может быть найден по формуле

$$\gamma_1 = \nu_1 m_1^* \gamma_1^* (\nu_2 m_2^*)^{-1} \exp(L_1), \qquad (2)$$

где γ_i, γ_i^* — коэффициенты активности i-го растворенного компонента в смешанном и бинарном изопиестических растворах, ν_i — число ионов, образующихся при диссоциации i-го растворенного компонента, если он является электролитом, для неэлектролита $\nu_i = 1$ [4]; L_1 — величина, рассчитываемая по изопиестическим данным. Наибольшие затруднения при расчете γ_1 связаны с вычислением величины L_1. Как показано в [1, 2], значение L_1 может быть найдено по изоактиватам, т. е. линиям, отвечающим постоянной активности растворителя a_W, по формуле

$$\nu_1 \frac{dL_1}{dW} = \frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{m_1^*} - \frac{1}{m_2^{*2}} \left(\frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_W \Bigg|_{x_1 = 0}, \qquad (3)$$

где $x_i = m_i m^{-1}$ — доля i-го растворенного компонента в общей моляльности m, $W = -10^3 M_W^{-1} \ln a_W$, M_W — молекулярная масса растворителя.

Соотношения (2) и (3) вытекают из уравнения Мак-Кея и Перринга [4], которое можно представить в виде

$$\nu_1 \ln \frac{\gamma_1 (\nu_1 m_1 + \nu_2 m_2)}{\nu_1 m_1^* \gamma_1^*} = \int_0^W dW \left[\frac{1}{m} - \frac{1}{m_1^*} - x_2 \left(\frac{\partial m^{-1}}{\partial x_2} \right)_W \right], \qquad (4)$$

и, подобно (4), справедливы лишь для растворов с нелетучими растворенными компонентами. Растворенные компоненты могут быть и электролитами и неэлектролитами.

Ранее нами рассмотрен [2] способ нахождения производной dL_1/dW, а также дисперсии $\sigma^2(dL_1/dW)$ для растворов с двумя растворенными компонентами, основанный на аппроксимации четырех точек изоактивaты, включающей точку с $x_1=0$, отвечающую изопиестическому бинарному раствору макрокомпонента (соответствующие макрокомпоненту величины отмечены индексом 2), согласно [5], параболой $m=ax^2+bx+c$, который позволяет найти в численном виде зависимость dL_1/dW от W [2]. Использование последней для нахождения значений L_1 при интересующих нас значениях W представляет наибольшую сложность.

При допущении, что отклонение от ПЗ симметрично относительно точки, где осмотические доли двух электролитов в растворе одинаковы, в [6] предложено соотношение

$$\ln\frac{\gamma_i(\nu_1 m_1+\nu_2 m_2)}{\nu_i m_i^* \gamma_i^*}=(1-y_i)\sum_{l=1} b_{0l}(\ln a_W)^l, \qquad (5)$$

где y_i — осмотическая доля i-го электролита $y_i=\nu_i m_i/(\nu_1 m_1+\nu_2 m_2)$. Предложенная в [2] зависимость

$$\frac{dL_1}{dW}=\sum_k C_{1k} W^{k-1} \qquad (6)$$

с учетом равенства [1, 2]

$$\lim_{W\to 0} L_1=0 \qquad (7)$$

приводит к такой же зависимости L_i от W, что и (5) при $y_i=0$. Однако, в отличие от работы [6], в [2] не делается предположений о симметричном характере отклонений от ПЗ.

Так как при интегрировании зависимости dL_i/dW от W постоянная интегрирования находится из условия (7), то выбранная зависимость dL_i/dW от W должна правильно, хотя бы качественно, описывать разбавленные растворы, в частности, для растворов электролитов она не должна противоречить первому приближению теории Дебая — Хюккеля.

Обозначив подынтегральную функцию в (4) как $F(x_2, W)$, представим ее в виде

$$F(x_2, W)=\delta-x_2(\partial\delta/\partial x_2)_W, \qquad (8)$$

где δ — величина, характеризующая отклонение от ПЗ [7]

$$\delta=m^{-1}-x_1 m_1^{*-1}-x_2 m_2^{*-1}. \qquad (9)$$

Сопоставляя (1), (2), (8), (9), найдем

$$dL_i/dW=\lim_{x_2\to 1} F(x_2, W). \qquad (10)$$

Учитывая выражение [7]

$$\delta=-\frac{e^3}{24\pi}\left[\frac{\rho_W\cdot 10^{-3}}{(\varepsilon_0\varepsilon kT)^3 W}\right]^{1/2}\left[\frac{(a_1x_1+a_2x_2)^{3/2}}{(\nu_1x_1+\nu_2x_2)^{1/2}}-\frac{a_1^{3/2}x_1}{\nu_1^{1/2}}-\frac{a_2^{3/2}x_2}{\nu_2^{1/2}}\right], \qquad (11)$$

где ε_0 — электрическая постоянная; ε — диэлектрическая проницаемость растворителя; ρ_W — плотность растворителя; e — абсолютная величина заряда электрона; k — постоянная Больцмана; T — температура, К; $a_i=\nu_{i+}z_{i+}^2+\nu_{i-}z_{i-}^2$, ν_{i+}, ν_{i-} — число катионов и анионов, образующихся при диссоциации молекулы i-го электролита, обладающих зарядами $z_{i+}e$, $z_{i-}e$

и выражение, следующее из (11):

$$\left(\frac{\partial\delta}{\partial x_2}\right)_W = -\frac{e^3}{24\pi}\left[\frac{\rho_W\cdot 10^{-3}}{(\varepsilon_0\varepsilon kT)^3 W}\right]^{1/2}\left\{\frac{a_1^{3/2}}{\nu_1^{1/2}} - \frac{a_2^{3/2}}{\nu_2^{1/2}} + \right.$$

$$+\frac{3}{2}\left[\frac{a_1(1-x_2)+a_2x_2}{\nu_1(1-x_2)+\nu_2x_2}\right]^{1/2}(a_2-a_1) -$$

$$\left. -\frac{1}{2}(\nu_2-\nu_1)\,[a_1(1-x_2)+a_2x_2]^{3/2}[\nu_1(1-x_2)+\nu_2x_2]^{-3/2}\right\}, \qquad (12)$$

найдем, что при малых W для электролитов разного валентного типа $F(x_2, W)\infty W^{-1/2}$, а для электролитов одинакового валентного типа $F(x_2, W)=0$. Поэтому зависимости (5) и (6) неприемлемы для описания смешанных растворов электролитов разного валентного типа, а для смеси электролитов одинакового валентного типа применимы лишь при $b_{01}=0$ или $c_{11}=0$.

Рассмотрим предел

$$\lim_{W\to 0}(dL_1/dW) = \lim_{W\to 0}\lim_{x_2\to 1} F(x_2, W). \qquad (13)$$

Так как функция $f(x, y)$, непрерывная по x и y при $y-y_0$, стремится к соответствующему значению $f(x, y_0)$ равномерно относительно x [8], то для функций $F(x_2, W)$ равны повторные пределы [8]

$$\lim_{x_2\to x_2'}\lim_{W\to W'} F(x_2, W) = \lim_{W\to W'}\lim_{x_2\to x_2'} F(x_2, W), \qquad (14)$$

где x_2', W' — некоторые значения x_2, W, принадлежащие области определения $F(x_2, W)$. Положив $x_2=1$ и учитывая (10) и (12), при $W'=0$ найдем

$$\lim_{W\to 0}(dL_1/dW) = \lim_{x_2\to 1}\lim_{W\to 0} F(x_2, W) = 0. \qquad (15)$$

Рассмотрим расчет коэффициента γ для системы $NaCl - CsCl - H_2O$, которая подчиняется правилу Харнеда [9], что позволяет получить независимую оценку значения γ по формуле

$$\ln\gamma_{i(0)} = \ln\gamma_i - \alpha_i m, \qquad (16)$$

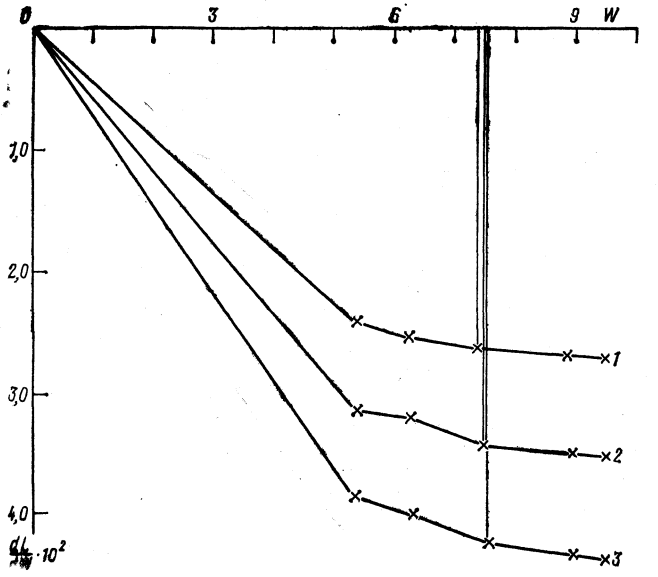
где $\gamma_{i(0)}$ — коэффициент активности i-го электролита в бинарном растворе с моляльностью m, α_i — коэффициент Харнеда. При нахождении значений γ в смешанных растворах часто аппроксимируют независимо друг от друга зависимости $a_W(m_i^*)$ и $\gamma_i^*(m_i^*)$, например [2, 6], не проверяя, удовлетворяют ли они уравнению Гиббса — Дюгема [10]

$$10^3 M_W^{-1} d\ln a_W + \nu_i m_i^* d\ln(m_i^*\gamma_i^*) = 0. \qquad (17)$$

Выберем в качестве независимой переменной $\nu_1 m_1^*$ и, согласно [11], предположим, что значения $\nu_1 m_1^*$ точно известны. Аппроксимируем зависимость a_W от $\nu_1 m_1^*$ в соответствии с [12] полиномом вида

$$W = \nu_1 m_1^* + \sum_{l=1}^{r_1} A_l(\nu_1 m_1^*)\,(l+2)/2. \qquad (18)$$

Как и в [13], выберем степень полинома r_1 такой, при которой дисперсия



Зависимости $dL_1/dW+\sigma(dL_1/dW)$ (*1*), dL_1/dW (*2*) и $dL_1/dW-\sigma(dL_1/dW)$ (*3*) от W

$\sigma^2(W)$, выражаемая формулой

$$\sigma^2(W)=\sum_{l=1}^{r_1}\sum_{t=1}^{r_1}D(A_1)_{lt}(\nu_1 m_1^*)^{(l+t)/2+2}+\sigma^2_{\text{ап.1}}, \qquad (19)$$

где $D(\mathbf{A}_1)$ — ковариационная матрица вектора коэффициентов $\mathbf{A}_1$, $\sigma^2_{\text{ап.1}}$ — дисперсия аппроксимации полиномом (16), введение которой учитывает, что фактические значения W варьируют около средних, определяемых (16), с дисперсией, не зависящей от двойной суммы в (19) [14], минимальна. Используя (17) и (18), найдем выражение для $\ln\gamma_1^*$

$$\ln\gamma_1^*=\sum_{l=1}^{r_1}A_{1l}\frac{2}{2+l}(\nu_1 m_1^*)^{l/2}. \qquad (20)$$

и в соответствии с [13] найдем выражение для $\sigma^2(\ln\gamma_1^*)$

$$\sigma^2(\ln\gamma_1^*)=\sum_{l=1}^{r_1}\sum_{t=1}^{r_1}D(\mathbf{A}_1)_{lt}(\nu_1 m_1^*)^{(l+t)/2}\frac{4}{(2+l)(2+t)}. \qquad (21)$$

Учитывая выражение для осмотического коэффициента бинарного раствора $\varphi_i^*\varphi_i^*=W/\nu_i m_i^*$ и равенство $\lim\limits_{a_W\to 1}\varphi_i^*=1$, аппроксимируем также, в соответствии с [12], зависимость $\nu_2 m_2^*$ от $\nu_1 m_1^*$ полиномом вида

$$(\nu_2 m_2^*)^{1/2}=(\nu_1 m_1^*)^{1/2}+\sum_{l=1}^{u_1}B_{1l}(\nu_1 m_1^*)^{(l+1)/2}. \qquad (22)$$

Расчет коэффициентов активности микрокомпонентов γ_{CsCl} по результатам изопиестических измерений системы NaCl – CsCl – H_2O

Величины	$m=3{,}0$	$m=3{,}5$	$m=4{,}0$	Уравнение
νm^*_{CsCl}	6,9855	8,2936	9,6481	
W	6,2199	7,4997	8,8685	(18)
$\sigma^2(W)\cdot 10^3$	0,7974	1,1692	2,3111	(19)
a_W	0,8941	0,8737	0,8525	
$\sigma^2(a_W)\cdot 10^2$	0,0781	0,1157	0,2716	(23)
γ^*_{CsCl}	0,483	0,481	0,482	(20)
$\sigma^2(\gamma^*_{CsCl})\cdot 10^4$	0,296	0,310	0,286	(21)
L_{CsCl}	−0,112	−0,155	−0,212	
$\sigma^2(L_{CsCl})\cdot 10^4$	10,83	17,88	38,74	
γ_{CsCl}	0,509	0,504	0,500	(2)
$\sigma^2(\gamma_{CsCl})\cdot 10^4$	3,42	4,68	9,85	(24)
$\gamma_{CsCl}(m_{CsCl}=m)$	0,479	0,475	0,474	
α_{CsCl}	−0,0048	−0,0034	−0,0030	[9]
$\gamma^{Харн}_{CsCl}$	0,495	0,488	0,488	(16)
$\gamma_{CsCl}(L_{CsCl}=0)$	0,562	0,570	0,581	(2)

Для дисперсии $\sigma^2(\nu_2 m_2^*)$ найдем формулу

$$\sigma^2(\nu_2 m_2^*)=\sum_{l=1}^{u_1}\sum_{t=1}^{u_1} D(\mathbf{B}_1)_{lt}(\nu_1 m_1^*)^{(l+t)/2+1}+\sigma^{\prime 2}_{\text{ап.1}}. \qquad (23)$$

Полагая, что случайные величины $\nu_2 m_2^*$, L_1, $\ln\gamma_1^*$ — независимы друг от друга, из (2) найдем выражение для дисперсии

$$\sigma^2(\ln\gamma_1)=\sigma^2(\ln\gamma_1^*)+\sigma^2(L_1)+(\nu_2 m_2^*)^{-2}\sigma^2(\nu_2 m_2^*). \qquad (24)$$

Для нахождения L_1 и $\sigma^2(L_1)$ при интересующих нас значениях W отложим на графике в координатах $W-dL_1/dW$ рассчитанные значения dL_1/dW, а также $dL_1/dW+\sigma(dL_1/dW)$ и $dL_1/dW-\sigma(dL_1/dW)$ (рисунок). Проведем ломаную, как следует из (15), выходящую из начала координат и соединяющую значения dL_1/dW, а также ломаные, соединяющие начало координат и точки $dL_1/dW+\sigma(dL_1/dW)$ и $dL_1/dW-\sigma(dL_1/dW)$. Площадь, ограниченная осью W, ломаной, соединяющей значения dL_1/dW и ординатой, отвечающей интересующему нас значению W, как и при интегрировании методом трапеций [8], дает значение L_1. Чтобы учесть влияние $\sigma(dL_1/dW)$ на $\sigma(L_1)$, найдем площади, ограниченные ломаными, соединяющими точки $dL_1/dW+\sigma(dL_1/dW)$ и $dL_1/dW-\sigma(dL_1/dW)$. Предположим, что кривая оценок значений dL_1/dW во всей области значений имеет непрерывную производную

$$\frac{d}{dW}\left(\frac{dL_1}{dW}\right)$$

Ошибка при интегрировании методом трапеций, согласно [8], выражается формулой

$$\delta(L)=(12W_{\text{макс}}^{2})^{-1}\frac{d^2}{dW^2}\left(\frac{dL_1}{dW}\right),$$

где $W_{\text{макс}}$ — максимальное значение W, для которого известны изоактиваты [15]. Из результатов расчета, приведенных в таблице, следует, что среднеквадратичная погрешность оценки значений γ_{CsCl}, $\sigma(\gamma_{CsCl})$ не более, чем на порядок отличается от разницы между значением, рассчитанным предлагаемым методом, и значением, следующим из правила Харнеда $\gamma_{CsCl}^{\text{Харн}}$ (размерности дисперсий величин, представленных в таблице, равны квадратам размерностей самих величин). Для значений γ_{CsCl}, следующих из (2), при $L_{CsCl}=0$, среднеквадратичная погрешность $\sigma(\gamma_{CsCl})$, найденная по формуле, аналогично (24), оказывается меньше абсолютной величины отклонения γ_{CsCl} от $\gamma_{CsCl}^{\text{Харн}}$ на два-три порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фролов Ю. Г., Денисов Д. А.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2667.
2. *Денисов Д. А., Фролов Ю. Г.* // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1982. Вып. 121. С. 119–133.
3. *Здановский А. Б.* // Тр. соляной лаборатории АН СССР. 1936. Вып. 6. С. 5–70.
4. *McKay H. A. C., Perring J. K.* // Transact. Farad. Soc. 1953. V. 49. Part 2. P. 163.
5. *Ланцош К.* Практические методы прикладного анализа: Справочное руководство. М.: Физматгиз, 1961. 524 с.
6. *Николаев В. П.* Исследование некоторых смешанных водных растворов электролитов в изопиестических условиях: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ Д. И. Менделеева, 1973. 130 с.
7. *Михайлов В. А.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 10. С. 2663.
8. *Фихтенгольц Г. М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 2. М.: Наука, 1966. 700 с.
9. *Robinson R. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 23. P. 6035.
10. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
11. *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.
12. *Микулин Г. И.* // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 5–43.
13. *Тарасов В. Д.* // Тез. докл. восьмой Всесоюзн. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Ч. 2. Иваново, 1979. С. 438–441.
14. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. М.: Статистика, 1973. 392 с
15. *Киргинцев А. Н., Лукьянов А. В.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 37. № 12. С. 2773.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 532.783:532.133

ВЯЗКОСТЬ РЕЕНТРАНТНОЙ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ СМЕСИ *п-н*-ГЕКСИЛОКСИ- И *п-н*-ОКТИЛОКСИ-*п'*-ЦИАНОБИФЕНИЛА

Крестов А. Г., Блохина С. В., Копытов С. В.

Измерена вязкость *п-н*-гексилокси-, *п-н*-октилокси-*п'*-цианобифенила и их смеси, проявляющей реентрантный нематический мезоморфизм. На основании полученных данных рассчитана энергия активации вязкого течения. Обсуждено влияние эффективного свободного объема на изменение вязкости при фазовых превращениях.

Интерес к явлению возникновения нематической фазы после смектической при понижении температуры обусловлен с теоретической точки зрения важностью изучения новых структурных форм мезогенов, а с практической стороны — возможностью использовать эти вещества в газожидкостной хроматографии [1]. Целью данной работы является установление влияния фазовых переходов смеси, проявляющей реентрантный нематический мезоморфизм, на изменение вязкости.

Экспериментальная часть

В работе использованы *п-н*-гексилокси-*п'*-цианобифенил (Д-106) и *п-н*-октилокси-*п'*-цианобифенил (Д-108) марки «ч.д.а.», которые дополнительно вакуумировались при температуре существования изотропной фазы и давлении 0,1 Па. Очищенный таким образом Д-106 имел следующие температуры фазовых переходов (К): С 329,2 N 349,7 I; Д-108: С 327,7 S 340,2 N 353,2 I.

Ранее [2] было обнаружено, что смеси Д-106 и Д-108 проявляют реентрантный мезоморфизм в интервале концентраций 22–30 мол.% Д-106. В качестве объекта исследования выбрана смесь с концентрацией 27 мол.%, имеющая при охлаждении следующие температуры фазовых переходов: I 353,3 N 320,7 S 300,2 N_{re} 297,0 С.

Измерения вязкости Д-106, Д-108 и их смеси выполнены на вискозиметре типа RN (ГДР) при сдвиговой скорости 496 $с^{-1}$ с точностью ±3%. Термостатирование вискозиметра осуществлялось с точностью ±0,1 К.

Обсуждение результатов

Температурные зависимости вязкости Д-106, Д-108 и их смеси представлены на рис. 1. Изменение вязкости с температурой Д-108 на границе перехода нематика — изотропная жидкость носит скачкообразный характер. Переход нематика — смектика характеризуется отсутствием максимума на кривой зависимости вязкости от температуры.

В изотропной фазе Д-106 вязкость медленно возрастает с уменьшением температуры и затем резко снижается на границе перехода нематика — изотропная жидкость. При этом максимум на кривой вязкости отвечает температуре фазового превращения. В случае смеси Д-106 и Д-108 вязкость возрастает с уменьшением температуры, но при температурах, близких к фазовым переходам, наблюдалось в каждом случае резкое увеличение вязкости до максимума при температуре перехода, после этого вязкость падала и затем вновь медленно возрастала.

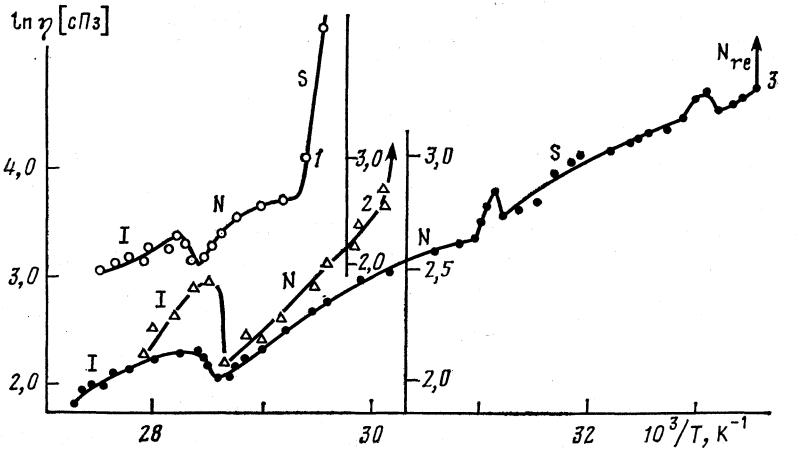


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры соединений Д-108 (*1*), Д-106 (*2*) и их смеси (*3*)

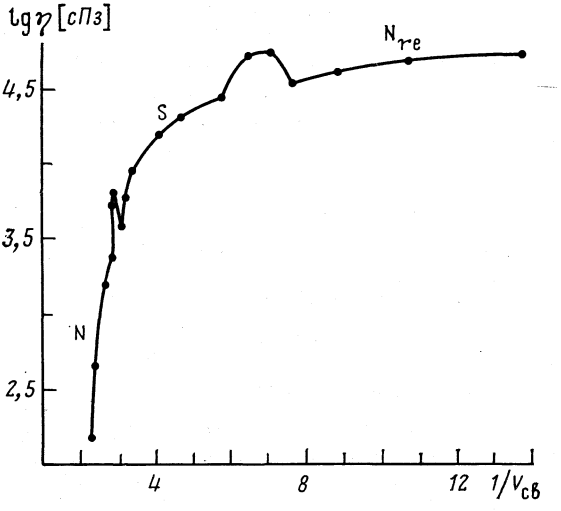


Рис. 2. Изменение логарифма вязкости смеси Д-106 и Д-108 от величины, пропорциональной эффективному свободному объему

Один и тот же структурный переход нематика — смектика в одном случае для индивидуального Д-108 не отмечается появлением максимума, а для смеси сопровождается резким возрастанием и падением вязкости. На отсутствие максимума при изменении вязкости с температурой при переходе смектика — изотропная жидкость *n*-этилазоксибензола указал автор [3]. Он отметил, что вязкость смектической мезофазы указанного соединения превышает вязкость исследованных ранее холестерических и нематических мезофаз, для которых этот максимум наблюдается. В нашем случае температурный градиент вязкости смектической фазы Д-108 — 10 сПз/К значительно больше, чем для смектической фазы изучаемой смеси — 3 сПз/К, хотя имеются различия в температурах существования.

Известно, что возможность перемещения молекул в жидкостях, а сле-

Таблица 1

Фаза	ΔT, К	a	b'
N	349,2–322,2	−3,026	2,315
S	318,7–303,2	2,830	0,309
N_{re}	300,2–297,2	4,293	0,034

Таблица 2

Переход	$\Delta\rho/\rho$ [2]	$\Delta\eta/\eta$	$\Delta V_{св}/V_{св}$
I–N	$(3\pm1)\cdot10^{-3}$	$0{,}609\pm5\cdot10^{-3}$	–
N–S	$2{,}2\cdot10^{-4}$	$0{,}077\pm5\cdot10^{-3}$	$0{,}029\pm2\cdot10^{-3}$
S–N_{re}	$(1{,}15\pm0{,}2)\cdot10^{-4}$	$0{,}013\pm2\cdot10^{-4}$	$0{,}151\pm5\cdot10^{-3}$

Таблица 3

Энергия активации вязкого течения ΔE^*, кДж/моль, в смеси Д-106 и Д-108

T, К	ΔE^*	T, К	ΔE^*	T, К	ΔE^*	T, К	ΔE^*
I		N		S		N	
367,2	68,006	350,2	65,671	319,2	63,914	299,2	62,297
364,2	67,773	344,2	65,301	313,2	63,520	298,2	62,265
361,2	67,540	339,2	64,993	309,2	63,257	297,7	62,248
358,2	67,307	333,2	64,624	305,2	62,994	297,2	62,232
355,2	67,074	328,2	64,316	302,2	62,797		
353,2	66,919	322,2	63,946				

довательно, вязкость определяется двумя факторами — наличием в них свободного объема и преодолением сил межмолекулярного взаимодействия. Уравнение, связывающее вязкость со свободным объемом, имеет следующий вид [4]:

$$\lg\eta = a + bV_0/V_{св} = a + b'/V_{св}, \qquad (1)$$

где η — динамическая вязкость, сПз; V_0 — собственный объем молекул в единице массы вещества; $V_{св}$ — свободный объем; a, b, b' — постоянные.

Отметим, что в наших расчетах мы пользовались величиной, пропорциональной эффективному объему жидкости $V_{св}=V-V^0$, где V — удельный объем, V^0 — удельный объем жидкости при 273,15 К, учитывающей увеличение средних расстояний между частицами за счет теплового движения. Коэффициенты a и b' уравнения (1) приведены в табл. 1. С возрастанием свободного объема вязкость уменьшается, но зависимость является нелинейной (рис. 2). Это свидетельствует о сильном влиянии на вязкость сил межмолекулярного взаимодействия, значительных для соединений с сильно полярной группой — CN.

Авторами работы [5] при помощи рентгеноструктурного анализа установлено, что во всех фазах *п-н*-алкилокси-*п'*-цианобифенилов существуют антипараллельные парные ассоциаты. Возможно, что внедрение коротких молекул Д-106 в структуру более длинных молекул Д-108 приводит к уменьшению длины этих ассоциатов и дает возможность более компактной упаковки молекул. При понижении температуры число таких ассоциатов возрастает, свободный объем при этом уменьшается и этот процесс определяет мезоморфные и реологические свойства рассмотренной смеси. Из рис. 2 следует, что изменение свободного объема значительно более сильно влияет на вязкость высокотемпературной нематической фазы, чем на вязкость реентрантной нематики, в которой практически все молекулы ассоциированы.

Фазовые переходы в исследуемой смеси сопровождаются скачкообразным изменением плотности, вязкости и свободного объема. Величины относительных изменений указанных характеристик получены путем экстраполяции их температурных зависимостей на температуры фазовых превращений и представлены в табл. 2. Наибольшие изменения вязкости и плотности соответствуют переходу изотропной фазы в нематическую, менее явно выражено их изменение для перехода нематика — смектика, а фазовому превращению смектика — реентрантная нематика соответствуют наименьшие изменения вязкости и плотности. Изменения свободного объема более значительны для перехода смектической фазы в реентрантную нематическую, чем для превращения нематики в смектику. Обнаруженные закономерности указывают на взаимосвязь реологических свойств и фазовых переходов.

Из температурной зависимости вязкости мезофазы (от точки плавления до точки минимума) и изотропной жидкости изученной смеси определены энергии активации вязкого течения ΔE^* [4] и приведены в табл. 3. Во всем исследуемом температурном интервале значения ΔE^* положительны и при понижении температуры обнаруживают слабую тенденцию к уменьшению, что связано с усилением межмолекулярного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sakagami S. T.* // J. Chromatography. 1982. V. 246. P. 121.
2. *Bouchet F. R., Cladis P. E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 64. P. 81.
3. *Vorländer D.* // Trans. Faraday Soc. 1933. V. 29. P. 902.
4. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. С. 252.
5. *Leadbetter A. J., Richardson R. M.* // J. de Physique. 1975. V. 36. P. C1–37.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
11.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+539.194+535.37

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 9,10-МОНОТИОАНТРАХИНОНА

Шигорин Д. Н., Строкач Н. С., Рыжакова И. В., Гладышева Т. Х., Горелик М. В.

Получены и исследованы электронные спектры поглощения монотиоантрахинона (I) в нормальных углеводородах и этаноле при комнатной температуре. Выделены полосы, связанные с $^1n\pi^* \leftarrow S_0$-поглощением – длинноволновая с максимумом 700 нм, обусловленная $n\pi^*$-переходом в C=S-группе, и более коротковолновая с максимумом, лежащим в области 360–410 нм, вызванная $n\pi^*$-переходом в C=O-группе. Исследована фотохимическая активность I при облучении УФ-светом в растворе *н*-гексана при комнатной температуре и 77 К. Получены спектры ИК-поглощения I в различных растворителях и в таблетке из CsI и спектры КР порошка. Показано, что проявление двух полос в области валентного колебания C=O-связи в ИК-спектре следует связывать либо с ферми-резонансом, либо с образованием ассоциатов вследствие диполь-дипольного и донорно-акцепторного взаимодействий молекул.

В соответствии с систематикой молекул спектрально-люминесцентные свойства молекулярных систем определяются относительным положением электронных состояний разной орбитальной природы и мультиплетности [1]. Для 9,10-антрахинона возможны два типа электронных структур с различным относительным положением соответствующих электронных состояний [1]: S_0, $T_{n\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$ (в конденсированной фазе при 77 и 4,2 К) и S_0, $T_{n\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $S_{\pi\pi^*}$ (в газовой фазе). В первом случае молекулы обладают $n\pi^*$-фосфоресценцией ($T_{n\pi^*} \rightarrow S_0$-переход), во втором случае $n\pi^*$-флуоресценцией ($S_{n\pi^*} \rightarrow S_0$-переход) и замедленной $n\pi^*$-флуоресценцией ($T_{n\pi^*} \rightsquigarrow S_{n\pi^*} \rightarrow S_0$-переход) [2, 3].

В данной работе приводятся экспериментальные результаты изучения спектрально-люминесцентных свойств и колебательных спектров 9,10-монотиоантрахинона (I). В более ранней работе [4] приведены лишь положения отдельных максимумов в ИК- и электронных спектрах. Впервые I получен взаимодействием диазоантрона с серой в кипящем диметилформамиде [4]. О получении I с выходом 65% при действии реактива Лауссона на 9,10-антрахинон сообщалось в [5], однако другим авторам [6] воспроизвести эти результаты не удалось. Недавно I получен нагреванием антрона и дитио-*бис*-сукцинимида или дитио-*бис*-фталимида в ди-

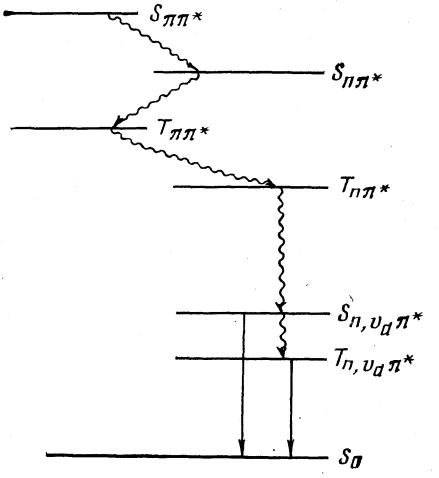


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма относительного расположения электронно-возбужденных состояний разной орбитальной природы и мультиплетности молекулы I

Рис. 2. Спектры поглощения растворов I (*1*) и II (*2*) в *н*-гексане при комнатной температуре

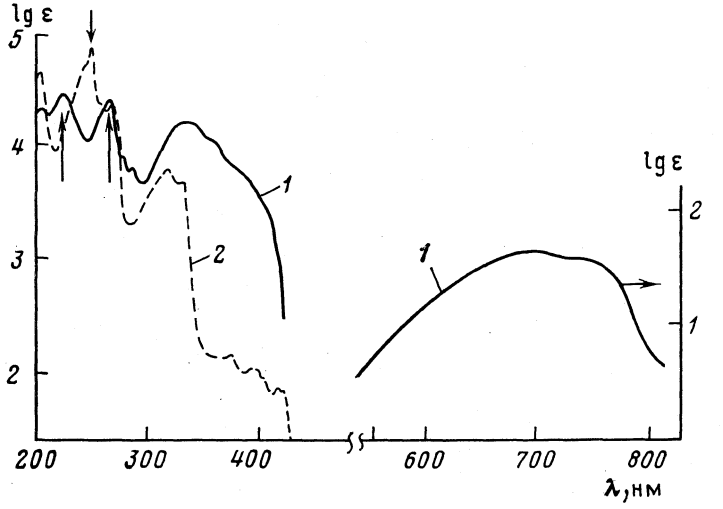


Рис. 2

метилформамиде в присутствии пиридина [7]. В настоящей работе для синтеза использован метод [4].

В молекуле I по сравнению с молекулой 9,10-антрахинона (II) одна группа $\rangle$C=O заменена группой $\rangle$C=S. Учитывая различия в электронных конфигурациях атомов кислорода (z=8; $2s^2 2p^4$) и серы (z=16; $3s^2 3p^4 3d^0$) и соответственно в электронных структурах групп $\rangle$C=O и $\rangle$C=S, а также потенциалов ионизации (10,87 эВ для $H_2C{=}O$ и 9,40 эВ для $H_2C{=}S$ [8], значения потенциала ионизации для этих молекул различаются на ~12 000 см$^{-1}$), можно ожидать резкое изменение относительного положения низших электронных состояний и их орбиталь-

Таблица 1

Положение максимумов полос в спектрах поглощения растворов I -гексане (наши данные) и в хлороформе [4] при комнатной температуре

ν, см$^{-1}$	λ, нм	ε·10^{-2}	λ, нм	ε·10^{-2}
	н-гексан		хлороформ	
44 843	223	278		
37 594	266	253	270	260
34 843	287	62		
30 303	330	158	334	144
28 090	356	109		
26 455	378	55		
25 000	400	38		
25 000	400	38		
24 272	412	11		
14 286	700	0,45	697	0,46
13 333	750	0,37		

Таблица 2

Частоты колебаний ИК-и КР-спектров I (в см$^{-1}$) и относительные интенсивности (в скобках) соответствующих полос

ИК	КР	ИК	КР
1671 (90)	–	1030 (62)	1030 (3,8)
1661 (92)	1652 (2,2)	1008 (6)	–
1622 (6)	–	976 (плечо)	–
1592 (96)	1585 (2,1)	967 (20)	–
1577 (81)	–	930 (54)	–
1560 (39)	–	893 (13)	–
1472 (27)	1465 (1,7)	882 (18)	–
1465 (6)	–	809 (25)	–
1450 (47)	–	790 (52)	–
1349 (10)	–	781 (91)	765 (1,2)
1333 (56)	–	760 (9)	–
1322 (82)	1320 (1,6)	716 (6)	–
1310 (90)	–	702 (7)	–
1276 (100)	1270 (2,9)	673 (89)	665 (0,8)
1212 (59)	1209 (10)	642 (26)	–
1180 (плечо)	–	617 (11)	–
1171 (43)	–	610 (плечо)	–
1160 (26)	1150 (4,8)	592 (11)	–
1130 (6)	–	419 (8)	418 (2)
1121 (5)	–	388 (5)	–
1091 (3)	–	343 (36)	352 (1,6)
1040 (15)	–	245 (4)	–

ной природы I по сравнению с II, и, в частности, в соответствии с этим должны изменяться и энергии электронных переходов $S_0 \rightleftarrows S_{n\pi^*}$ ($T_{n\pi^*}$) с участием неподеленной пары электронов на несвязывающей орбитали атома кислорода и переходов $S_0 \rightleftarrows S_{n,\,v_d\pi^*}$ ($T_{n,\,v_d\pi^*}$) с участием неподеленной пары электронов на несвязывающей орбитали атома серы, где v_d — вакантные *d*-орбитали. Из изложенного следует ожидать показанное на рис. 1 для молекулы I относительное положение низших возбужденных состояний, которое определяет ее спектрально-люминесцентные свойства.

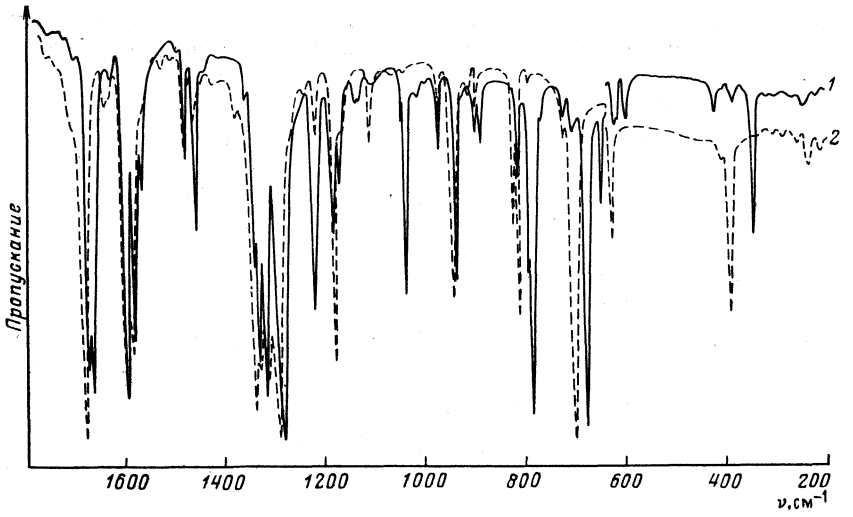


Рис. 3. ИК-спектры поглощения I (*1*) и II (*2*) в таблетке из CsI

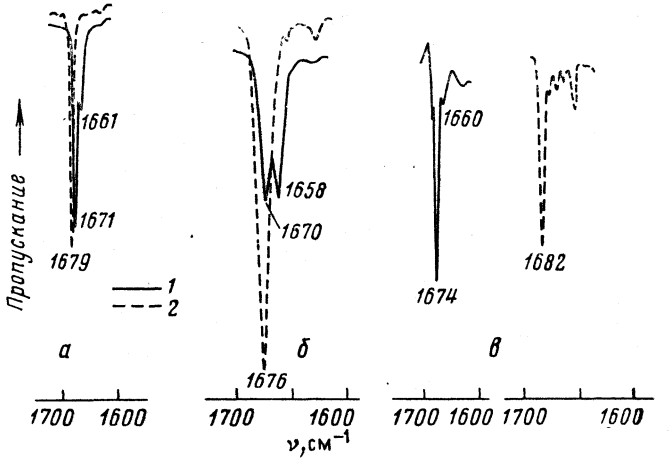


Рис. 4. ИК-спектры поглощения в области валентного C=O-колебания растворов I (*1*) и II (*2*) в CCl_4 (*а*), $CHCl_3$ (*б*), C_6H_{12} (*в*)

На рис. 2 представлен спектр поглощения I в *н*-гексане, записанный при комнатной температуре на приборе «Perkin-Elmer-554» в области 200—800 нм (положения максимумов приведены в табл. 1), на рис. 3 — ИК-спектр поглощения I в таблетке из CsI, записанный на приборе «Perkin-Elmer-580» в области 200—1700 $см^{-1}$. Частоты колебаний ИК-спектра I приведены в табл. 2, там же представлены частоты линий спектра КР, полученного для порошка на приборе «MOLE» с $\lambda_{возб}$=5145 Å He—Ne-лазера. На рис. 4 приведены ИК-спектры растворов I в четыреххлористом углероде, хлороформе и циклогексане в области, отвечающей валентному C=O-колебанию. Для сопоставления на рис. 2—4 приведены спектры II, полученные в тех же условиях.

Таблица 3

Молекула	Точечная группа симметрии	Число колебательных степеней свободы	Колебания, активные в ИК-спектрах	Колебания, активные в КР-спектрах
I	C_{2v}	66	57 (a_1, b_1, b_2)	66 (a_1, a_2, b_1, b_2)
II	D_{2h}	65	28 (b_{1u}, b_{2u}, b_{3u})	35 (a_g, b_{1g}, b_{2g}, b_{3g})

Самая длинноволновая полоса в спектре поглощения II в области ~405 нм (рис. 2) с рядом максимумов, отвечающих C=O валентному C=O-колебанию (~1400 $см^{-1}$) соответствует электронному переходу $S_0 \rightarrow S_1 n\pi^*$-типа [1]. Длинноволновую часть широкой полосы с менее выраженными максимумами в этой же области спектра поглощения I следует также связывать с электронным переходом $S_0 \rightarrow S_{n\pi}$. Положения максимумов данной полосы, как и других более коротковолновых полос, связанных с $\pi\pi^*$-переходами, как отмечалось выше, представлены в табл. 1.

В длинноволновой области спектра поглощения I (~600—800 нм) наблюдается слабая широкая полоса ($\varepsilon \simeq 0{,}45 \cdot 10^2$), связанная с $S_0 \rightarrow S_{n,\, v_d\pi^*}$ переходом. Два максимума этой полосы (табл. 1), отстоящих друг от друга на ~1000 $см^{-1}$, отвечают частоте валентного C=S-колебания в возбужденном электронном состоянии. Указанное значение близко к частоте валентного колебания C=S-связи, измеренной в основном электронном состоянии в ИК-спектрах близких по структуре тиобензофенонах и лежащей в области 1224—1207 $см^{-1}$ [9]. В [4] о наличии C=S-связи судили по проявлению в ИК-спектре полосы с частотой 1212 $см^{-1}$. Нами также была обнаружена в ИК-спектре поглощения (рис. 3) достаточно интенсивная полоса при 1216 $см^{-1}$. Ее по аналогии с тиобензофенонами [9] можно связывать с валентным колебанием C=S-связи. Отметим также, что этому колебанию в КР-спектре I отвечает одна из наиболее интенсивных линий спектра (с частотой 1209 $см^{-1}$).

При сопоставлении ИК-спектров I и II следует учитывать различие в симметрии равновесных ядерных конфигураций молекул, которое приводит к различным правилам отбора в колебательных спектрах (табл. 3). Корреляция колебаний I, активных в ИК-спектрах, с колебаниями молекулы II показана ниже:

I	a_1	b_1	b_2
II	$a_{1g}b_{1u}$	b_{2g}, b_{3u}	b_{2u}, b_{3g}

Рентгеноструктурные данные для молекулы II указывают на D_{2h}-симметрию равновесной конфигурации [10], данные для I отсутствуют. Мы предполагаем, что молекула I сохраняет, как и молекула II, плоскую конфигурацию и имеет симметрию C_{2v} (ось z параллельна связям C=X, где X=O, S; ось x перпендикулярна плоскости молекул).

Как видно из рис. 3, в рассматриваемой области ИК-спектра поглощения I число проявляющихся полос превышает их число в спектре II, но оказывается в ~2 раза меньшим, чем следует ожидать по правилам отбора, показанным в табл. 3. Ориентированную поликристаллическую пленку I из расплава между пластинами галогенидов щелочных металлов получить не удалось и отсутствие данных по дихроизму полос затрудняет детальный корреляционный анализ ИК-поглощения I и II.

В отличие от II в ИК-поглощении I в таблетке из CsI в области валентного колебания C=O-группы проявляются две интенсивные полосы

с частотами 1672 и 1663 $см^{-1}$ (рис. 3). Проявление аналогичных двух полос в ИК-поглощении I в растворах (рис. 4) исключает давыдовскую природу наблюдаемого расщепления в поликристаллическом образце. В спектрах поглощения I в различных растворителях (четыреххлористом углероде, хлороформе, циклогексане) интенсивность более низкочастотной полосы резко изменяется (рис. 4) и наблюдаемое расщепление полосы, связанной с валентным C=O-колебанием, следует связывать либо с ферми-резонансом, либо с образованием ассоциатов вследствие диполь-дипольного и акцепторно-донорного взаимодействий молекул I.

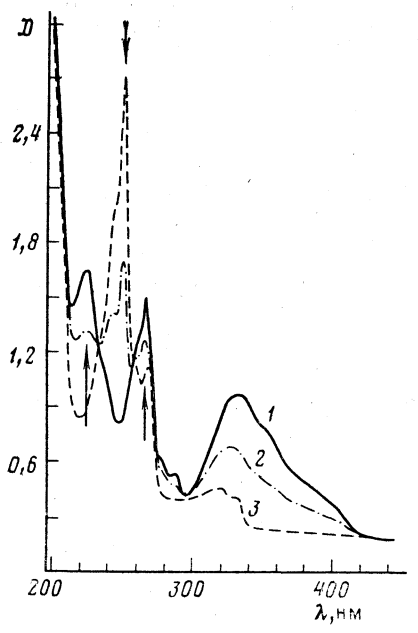


Рис. 5. Спектр поглощения раствора I в *н*-гексане при комнатной температуре до облучения (*1*) и после 2 (*2*) и 5 мин облучения (*3*)

Как неоднократно было показано, в литературе (см., например, [1]), II обладает $n\pi^*$-фосфоресценцией, дающей тонкоструктурные спектры излучения при низких температурах (77 и 4,2 К). В настоящей работе нами не было обнаружено свечения растворов I в нормальных углеводородах при возбуждении светом ртутных ламп ДРТ-400 и ДРШ-1000 с $\lambda_{возб}$=365, 576 нм и не зарегистрировано излучения при низких температурах (77 и 4,2 К) (для регистрации использовался спектрометр СДЛ-1), как это следовало ожидать согласно приведенной выше диаграмме уровней (рис. 1). Было также установлено, что под действием УФ-света ($\lambda_{возб}$=365 нм, лампа ДРШ-1000) I в растворах нормальных углеводородов при комнатной температуре на воздухе подвергается фотохимическому превращению с образованием II. На рис. 5 представлены спектры поглощения I в *н*-гексане, записанные после 2 и 5 минут облучения. В первом случае спектр поглощения представляет собой суперпозицию спектров поглощения I до облучения и II, что видно из проявления в спектре полос с максимумами 223 и 266 нм, характерных для I и полосы с максимумом 250 нм, характерной для II. Указанные полосы для большей наглядности отмечены стрелками на рис. 2, где представлены спектры поглощения обоих соединений. После 5 минут облучения (рис. 5, спектр 3) спектр поглощения I полностью совпадает со спектром поглощения II.

В отсутствие кислорода воздуха I в нормальных углеводородах при комнатной температуре после ~10 минут претерпевают значительные изменения. Мы предполагаем, что идет процесс фотовосстановления. Аналогичная картина наблюдалась в [11] для тиобензофенона, который в присутствии кислорода воздуха фотоокислялся в бензофенон, а в обезгаженных растворах подвергался фотовосстановлению. При 77 К под действием облучения I не претерпевает изменений ни в присутствии кислорода воздуха, ни в обезгаженных растворах. При приготовлении раствора I в этиловом спирте в обычных условиях происходит быстрое превращение его в II, о чем можно судить по спектрам поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Строкач Н. С., Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1982. 144 с.
2. *Борисевич Н. А.* Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск: Наука и техника, 1967. 248 с.
3. *Шигорин Д. Н.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 641.
4. *Raasch M. S.* // J. Org. Chem. 1979. V. 44. № 4. P. 632.
5. *El-Kateb A. A., Hennawy I. T., Shabana R., Osman J. H.* // Phosphorus and Sulfur. 1984. V. 20. P. 329.
6. *Lakshmikantam M. V., Levinson M., Menachery M., Cava M. P.* // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 3. P. 411.
7. *Huang N. Z., Lakshmikantham M. V., Cava M. P.* // Ibid. 1987. V. 52. № 2. P. 169.
8. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева М.: Наука, 1974. 351 с.
9. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 300 с.
10. *Murty B. V. R.* // Z. Krystallogr. 1960. B. 113. S. 445.
11. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. М.: Наука, 1968. 671 с.

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

Поступила в редакцию
25.V 1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 535.37

ИЗМЕНЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ЯДЕРНОЙ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛЫ N-МЕТИЛФЕНАНТРИДОНА В НИЗШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ РАЗЛИЧНОЙ ОРБИТАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ

Мигель И. А., Клименко В. Г., Гастилович Е. А., Шигорин Д. Н.

Экспериментальные данные о распределении интенсивности в тонкоструктурных спектрах люминесценции N-метилфенантридона использованы для определения изменений длин связей и углов между ними молекулы в возбужденных синглетном и триплетном электронных состояниях.

Одно из важных направлений в экспериментальной электронно-колебательной спектроскопии — это определение изменений равновесной ядерной конфигурации (ИЯК) молекулы в возбужденном электронном состоянии. Такие исследования позволяют на основе эксперимента делать выводы об особенности формирования возбужденных электронных состояний в результате электронно-колебательных взаимодействий (ЭКВ), выделяя в молекуле основные подсистемы из групп атомов, активных в ЭКВ. Выявленные особенности изменения длин связей и углов между ними при электронном возбуждении молекулы могут найти применение для построения теоретических моделей франк-кондоновских (ФК) ЭКВ.

В работе получены ИЯК молекулы N-метилфенантридона (I) в низших возбужденных электронных состояниях — синглетном S_1 и триплетном T_1. В результате исследования распределения интенсивности в тонкоструктурных электронно-колебательных спектрах флуоресценции ($^1\pi l\pi^* \rightarrow S_0$) и фосфоресценции ($^3\pi\pi^* \rightarrow S_0$) молекулы I нами определены относительные интенсивности $^vI(R)$ наиболее сильных линий, соответствующих возбуждению фундаментальных колебаний [1, 2]. Эти данные

Таблица 1

Величины сдвигов δQ_R, (а. е. м.)$^{1/2}$ Å, минимума электронного потенциала вдоль нормальных координат Q_R в низших возбужденных электронных состояниях $S_1(\pi l\pi^*)$ и $T_1(\pi\pi^*)$ молекулы N-метилфенантридона (R – обозначение нормальных колебаний [3])

Q_R	$\delta Q_R(S_1)$	$\delta Q(T_1)$	Q_R	$\delta Q_R(S_1)$	$\delta Q(T_1)$	Q_R	$\delta Q_R(T_1)$	Q_R	$\delta Q_R(T_1)$
Q_Φ	0,133	0,168	Q_{z_a}	0,086	0,074	Q_c	0,172	Q_a	0,028
Q_r	0,108	0,127	Q_o	0,075	0,063	Q_t	0,099	Q_e	0,040
Q_θ	0,050	0,061	Q_q	0,114	0,086	Q_s	0,109	Q_n	0,047
Q_b	0,080	0,039	Q_β	0,145	—	Q_p	0,059	Q_{n_a}	0,061
Q_z	0,053	0,055				Q_d	0,097	Q_l	0,153

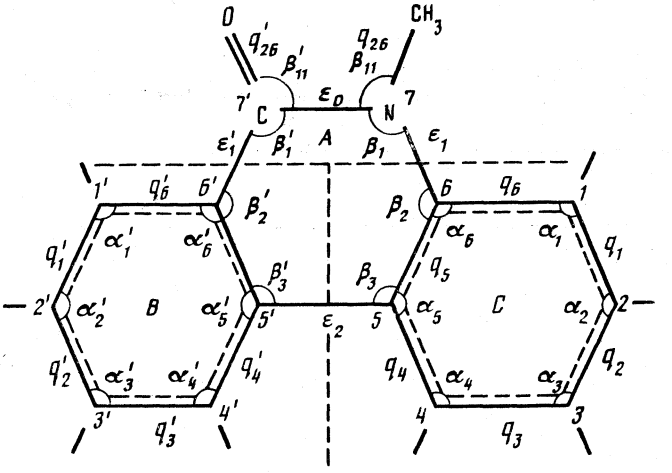


Рис. 1. Структурная формула, обозначения атомов и некоторых естественных колебательных координат молекулы N-метилфенантридона (q, ε – изменения длин связей, α, β – изменения внутренних углов); A, B, C – обозначения фрагментов

использованы в настоящей работе для определения величины сдвига δQ_R минимума электронного потенциала вдоль нормальных координат:

$$\delta Q_R = 0{,}183\,(2\cdot 10^3 \gamma_R/\nu_R)^{1/2},$$

где $\gamma_R \equiv {}^{\nu}I(R)$ – ФК-параметр ЭКВ, ν_R – частота нормального колебания. Величины δQ_R представлены в табл. 1.

Сдвиги δQ_R потенциала являются результатом изменения геометрических параметров молекулы в возбужденном состоянии, т. е. результатом изменения длин связей δq и углов $\delta\alpha$ между ними. Матрица $\left\| \begin{matrix} \delta q \\ \delta\alpha \end{matrix} \right\|$ связана с матрицей форм колебаний $|D|$ и матрицей $\|\delta Q\|$ следующим известным соотношением:

$$\left\| \begin{matrix} \delta q \\ \delta\alpha \end{matrix} \right\| = |D|\ \|\delta Q\|. \qquad (1)$$

Однако вследствие неопределенности знака величин δQ_R допускается 2^k вариантов решения уравнения (1), где k – размерность столбцевой матрицы $\|\delta Q\|$ (каждый столбец матрицы $|D|$ также определяется с точностью до умножения его на ± 1). Для S_1- и T_1-состояний молекулы I значение $k=9$ и 18 соответственно (табл. 1), что приводит к 2^9 и 2^{18} вариантам изменения геометрии молекулы в этих состояниях.

Уменьшить количество решений уравнения (1) позволяет введение ограничений на знаки изменения некоторых длин связей и углов молекулы [4]. При этом мы использовали корреляцию между знаками (только знаками) изменения π-порядков связей (δp_π) и знаками ожидаемых изменений длин связей (δq): $\mathrm{sign}(\delta p_\pi) = -\mathrm{sign}(\delta q)$. Данные об изменении π-порядков связей получены нами [5] из квантово-химических расчетов электронных состояний.

Таблица 2

Изменение длин связей (δq, Å) и углов ($\delta\alpha$, рад·Å) и погрешности их определения (σ_i) для молекулы N-метилфенантридона в возбужденном электронном состоянии T ($\pi\pi^*$) по сравнению с основным

sign	q	δq	$\pm\sigma_i\cdot10^3$	sign	α	$\delta\alpha$	$\pm\sigma_i\cdot10^3$
+	q_1	0,007	3	−	α_1	−0,025	3
+	q_2	0,005	2		α_2	−0,006	3
−	q_3	−0,057	3		α_3	0,046	2
+	q_4	0,039	3		α_4	−0,022	2
+	q_5	0,005	2		α_5	−0,015	3
−	q_6	−0,008	3		α_6	0,022	3
+	q_1'	0,009	2		α_1'	−0,039	2
+	q_2'	0,033	2		α_2'	0,009	3
−	q_3'	−0,013	3		α_3'	0,002	4
+	q_4'	0,039	3		α_4'	−0,003	3
+	q_5'	0,002	2		α_5'	−0,044	3
−	q_6'	−0,023	3		α_6'	0,075	3
−	ε_1	−0,009	2	−	β_1	−0,008	2
+	ε_1'	0,000	2		β_2	−0,013	2
−	ε_2	−0,017	3		β_3	0,007	2
+	ε_0	0,016	3	+	β_1'	0,025	3
	q_{26}	−0,005	2		β_2'	−0,044	2
	q_{26}'	0,002	1		β_3'	0,032	2
					β_{11}	0,025	2
					β_{11}'	0,000	3

Примечание. sign — задаваемые apriori знаки искомых величин δq и $\delta\alpha$, обозначения естественных колебательных координат молекулы см. на рис. 1.
Другой, полученный из уравнений (1), вариант изменения геометрии молекулы в состоянии T_1 см. на рис. 2.

Для S_1-состояния вводились ограничения на δq для тех длин связей, для которых $\delta p_\pi \geqslant 0{,}060$, что составляет $\geqslant 45\%$ максимального значения. Выбирались следующие знаки δq (рис. 1):

$$+\delta q_1, +\delta q_2, +\delta q_4, +\delta q_5, -\delta\varepsilon_2, -\delta\varepsilon_1', +\delta q_1', +\delta q_2', +\delta q_4', +\delta q_5'.$$

Для уменьшения вариантов изменения геометрии молекулы в T_1-состоянии вводились ограничения на большее число длин связей. Выбранные знаки δq представлены в табл. 2.

Введение ограничений на знаки изменения некоторых длин связей позволило уменьшить число вариантов изменения геометрии молекулы, но их оказалось много (16 — для состояния S_1, 54 — для T_1). Поэтому вводились дополнительные ограничения на знак изменения некоторых углов молекулы. Знак $\delta\alpha$ выбирался из анализа данных об изменении π-порядков связей несвязанных атомов[1]. Для состояния S_1 вводились ограничения на знак $\delta\alpha$, для которых $\delta p_\pi \geqslant 0{,}050$. Выбирались следующие знаки $\delta\alpha$ (рис. 1):

$$-\delta\alpha_3, +\delta\alpha_4, +\delta\alpha_6, -\delta\alpha_3', +\delta\alpha_4', -\delta\beta_1, +\delta\beta_1'.$$

Для T_1-состояния выбранные знаки $\delta\alpha$ представлены в табл. 2.

Решение уравнения (1) с выбором вариантов изменения геометрии молекулы проводилось на ЭВМ. Для этого была составлена программа, исходными данными для которой являлись значения смещений δQ_R (табл. 1),

[1] Расчет изменения π-порядков связей для несвязанных атомов проводился по программе Г. Г. Коноплева.

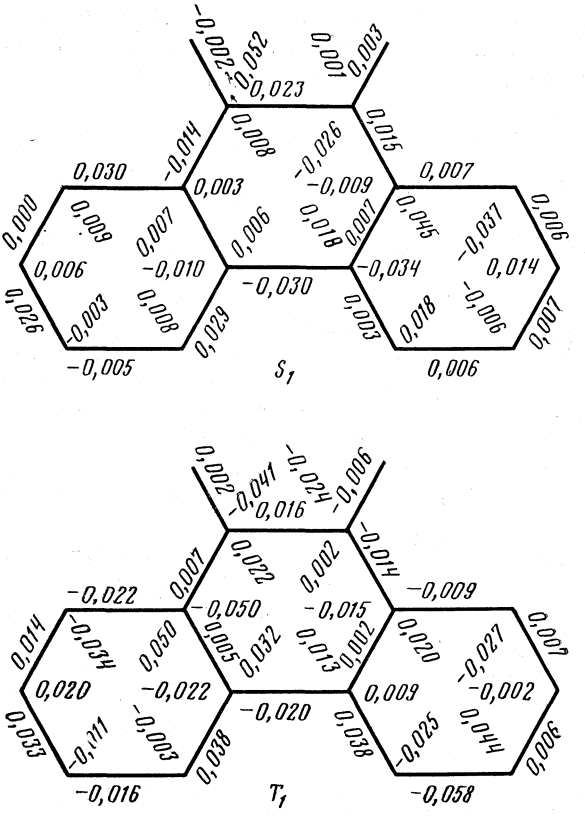


Рис. 2. Изменения длин связей (Å) и углов (рад) между ними молекулы *N*-метилфенантридона в возбужденных S_1- и T_1-состояниях по сравнению с основным (см. также табл. 2)

матрица форм колебаний, полученная при расчете колебаний молекулы [6], а также знаки искомых величин изменения длин связей и углов между ними. В результате получили два возможных варианта изменения геометрических параметров молекулы I в состоянии $T_1(\pi\pi^*)$, один из которых изображен на рис. 2, другой — в табл. 2. Для состояния $S_1(\pi l\pi^*)$ молекулы I нашли один вариант изменения геометрии (рис. 2).

В табл. 2 представлена погрешность определения ИЯК — среднеквадратичное отклонение (σ_i) от среднего. Так как интенсивности ${}^{v}I(R)$ измерялись нами с мало различающейся относительной погрешностью (20—25%), то для оценки абсолютной погрешности (измерения $\Delta(\delta Q_R)$) всех величин $\delta Q \sim {}^{v}I(R)^{1/2}$ нами принята одинаковая ее относительная величина ±10% с нормальным законом распределения. Погрешность вычисления формы координат (матрицы $|D|$) не учитывалась. Таким образом, отклонение σ определялось суммой нормальных отклонений от величин δQ_R:

$$\sigma_i = \left(\sum_R [d_{iR} \Delta(\delta Q_R)]^2 \right)^{1/2},$$

где d_{iR} — элементы матрицы $|D|$. При таком определении σ_i не учитывается корреляция величин $\Delta(\delta Q_R)$ при вычислении разных σ_i, что приводит к

завышению величины σ_i. Эти завышенные оценки σ_i, которые могут, по-видимому, компенсировать в некоторой степени неизвестные погрешности в расчете элементов d_{iR}, представлены в табл. 2.

Как следует из данных табл. 2, значения σ_i для всех элементов матрицы ИЯК составляют 0,002÷0,003 Å. Таким образом, полученные нами элементы матрицы $\left\| \begin{matrix} \delta q \\ \delta\alpha \end{matrix} \right\|$ с абсолютными величинами $\geqslant$0,01 Å получены с погрешностью $\leqslant$30%, а погрешности определения наибольших по величине элементов составляют $<$10%.

Рассмотрим особенности изменения совокупности δq и $\delta\alpha$ (пренебрегая относительно малыми величинами: $|\delta q|<0{,}2|\delta q_{\text{макс}}|$, $|\delta\alpha|<0{,}2|\delta\alpha_{\text{макс}}|$) в состояниях $S_1(\pi l\pi^*)$ и $T_1(\pi\pi^*)$ молекулы I (см. рис. 1 и 2). При малом влиянии атомных групп, составляющих фрагмент A, на бифенильный фрагмент можно ожидать приближенно симметричных изменений геометрии во фрагментах B и C (бифенильном фрагменте). Такого типа изменения можно найти в состоянии T_1 в соответствии с его орбитальным типом (см. δq_4, δq_5, $\delta\varepsilon_2$, $\delta q_4'$, $\delta q_5'$ и $\delta\alpha_1$, $\delta\alpha_6$, $\delta\alpha_1'$, $\delta\alpha_6'$, которые можно отнести приближенно к классу A_1 группы симметрии C_{2v}). Такой симметрии в изменении геометрии не наблюдается в состоянии S_1. (Симметрия C_{2v} для большинства изменения геометрических параметров в состояниях S_1 и T_1 наблюдается для знаков (+, −) изменений, мы же рассматриваем также амплитуды). Таким образом, в состоянии T_1 можно выделить из всей молекулы I подсистему — бифенильный фрагмент, ЭКВ в которой вносят основной вклад в формирование диабатического электронного состояния T_1.

Для суждений о влиянии отдельных атомных групп фрагмента A на формирование состояний S_1 и T_1 можно также находить положения приближенных осей симметрии для изменений δq и $\delta\alpha$ в каждом из фрагментов B и C. Положение оси C_2, параллельной длинной оси молекулы (бифенильной связи) и обозначаемой далее $C_2^{(\text{БФ})}$, в отличие от положений наклонных осей C_2, соединяющих атомы 3 и 6 или 3′ и 6′ (оси $C_2^{(C)}$ или $C_2^{(B)}$) можно интерпретировать как следствие слабого воздействия заместителя). Например, изменения длин связей во фрагменте B ($\delta q_6'$, $\delta q_1'$, $\delta q_2'$, $\delta q_3'$ на рис. 1, 2 и в табл. 2) в электронном состоянии T_1 можно связать с наличием приближенной оси $C_2^{(\text{БФ})}$. Наличие же приближенной оси $C_2^{(B)}$ или $C_2^{(C)}$ (повернутой к группе $\diagdown\!\!>\!\!\diagup$C=O или $\diagdown\!\!>\!\!\diagup$NCH$_3$ соответственно фрагмента A) можно связать с влиянием заместителя. Такая повернутая ось с симметричными относительно нее изменениями углов ясно выделяется во фрагменте C (ось $C_2^{(C)}$) в электронном состоянии S_1 молекулы I, что свидетельствует об особом влиянии на фрагмент C гетероатома N, лежащего на указанной оси. При этом максимальное изменение угла во фрагменте наблюдается в положении присоединения гетероатома (см. $\delta\alpha_6$). Отметим, что в состоянии T_1 максимальное изменение угла наблюдается в другом фрагменте (B) в симметричном положении (см. $\delta\alpha_6'$ на рисунке и в табл. 2): в положении присоединения группы $\diagdown\!\!>\!\!\diagup$C=O.

Рассмотрим соотношение изменений углов и длин связей молекулы в возбужденных электронных состояниях[2]. Как следует из эксперимен-

[2] При малых изменениях геометрии можно приближенно сравнивать δq (Å) и $\delta\alpha$ (рад·Å).

тальных данных, представленных на рис. 2, как для S_1, так и для T_1 состояний длины связей и углы между ними изменяются в равной мере. Это подтверждает ранее сделанные выводы [7], согласно которым при теоретических расчетах изменения геометрии молекул нельзя пренебрегать изменениями углов, рассчитывая лишь изменения длин связей: такие расчеты не могут удовлетворительно передать распределения интенсивности в электронно-колебательных спектрах, что служит критерием правильности расчетов.

Обращает на себя внимание интересная особенность в изменениях δq и $\delta\alpha$. В состоянии S_1 молекулы I рассмотрим фрагменты B и C: углы преимущественно изменяются во фрагменте C, а длины связей — в B. Подобного рода асимметрию ИЯК молекулы можно найти в состоянии T_1: углы во фрагментах B и C изменяются примерно в равной мере, но большее количество длин связей претерпевает изменение во фрагменте B.

Отметим, что полученные экспериментально особенности ИЯК низкосимметричной молекулы I не следуют явно из количественных данных об изменениях порядков связей (δp) и зарядов на атомах (δe), полученных из квантово-химических расчетов [5]. Из расчетов следует, что величины δp как в состоянии S_1, так и в состоянии T_1 можно отнести приближенно к классу симметрии A_1 точечной группы C_{2v}, а величины δe — к классу B_2 той же группы.

Из результатов квантово-химических расчетов величин δp и δe и экспериментальных данных об особенностях ИЯК молекулы I следует, что обычно используемые численные корреляции между δp и δq (с корреляционным коэффициентом, мало меняющимся по величине, в зависимости от длины связи) [8, 9] неверны для широкой области изменений δp и δe. Такой вывод был сделан также на основе теоретического расчета ИЯК ряда ароматических углеводородов [10]. Однако для центральной бифенильной связи молекулы I в состояниях $S_1(T_1)$ экспериментальная оценка изменения ее длины (см. рис. 2) близка к полученной нами по корреляции с δp: $\delta p(\varepsilon_2)$=0,133 (0,111) [5], $\delta\varepsilon\simeq$−0,027 (−0,022).

Наконец, отметим некоторые различия ЯИК собственно во фрагменте A молекулы I в разных состояниях: S_1 и T_1. В состоянии S_1 боковая связь C—N удлиняется ($\delta\varepsilon_1>0$), внутренний угол с центральным атомом N уменьшается ($\delta\beta_1<0$), группа $\diagup$C=O поворачивается в сторону длинной оси молекулы, вторая боковая связь укорачивается ($\delta\varepsilon_1'<0$). В состоянии T_1 (см. рисунок) боковая связь C—N, наоборот, укорачивается и изменяется внутренний угол в другой группе $\left(\begin{matrix}\text{C}\\ \diagup\\ \text{C}\end{matrix}\!\!>\!\text{C=O}\right)$. Результаты второго варианта расчета ИЯК молекулы I в состоянии T_1 (см. табл. 2) близки к полученному в первом, за исключением изменений углов в группах $\diagup$C=O и $\diagup$NCH$_3$ (см. табл. 2, величины $\delta\beta_{11}$ и $\delta\beta_{11}'$).

В целом результаты экспериментальных данных об ИЯК молекулы I в состояниях $S_1(\pi l\pi^*)$ и $T_1(\pi\pi^*)$ можно интерпретировать следующим образом. ЭКВ в возбужденном электронном состоянии S_1 обусловлено в основном такой подсистемой молекулы I, которая состоит из фрагмента C с группой атомов $\diagdown$C—N$\diagdown_{\Phi}$ в качестве заместителя (Ф — фрагмент). В со-

стоянии же T_1 такой подсистемой, дополняющей (или детализирующей) бифенильную, является фрагмент B с группой $\Phi\diagdown\!\!\diagup C-$, которая является частью фрагмента A.

Обнаруженное по данным об ИЯК разделение молекулы I на разные подсистемы в состояниях S_1 и T_1 (приближенно правая и левая половины) проявляется также в независимых экспериментах, которые устанавливают различное изменение совокупности спектрально-люминесцентных свойств молекул типа I при введении заместителей во фрагменты либо B, либо C [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гастилович Е. А., Клименко В. Г., Мигель И. А., Шигорин Д. Н.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1958.
2. *Мигель И. А., Гастилович Е. А., Клименко В. Г., Шигорин Д. Н.* // Там же. 1988. Т. 62. № 9. С. 2553.
3. Колебательные спектры многоатомных молекул/Сост. Аношин А. Н., Гастилович Е. А., Клименко В. Г. и др.; Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Наука, 1986. 284 с.
4. *Гастилович Е. А., Аношин А. Н., Шигорин Д. Н.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 4. С. 884.
5. *Мигель И. А., Гастилович Е. А., Клименко В. Г., Мишенина К. А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2071.
6. *Мигель И. А., Гастилович Е. А., Клименко В. Г. и др.* // Там же. 1986. Т. 60. № 3. С. 610.
7. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами/Сост. Аношин А. Н., Валькова Г. А., Гастилович Е. А. и др.; Под ред. Я. М. Колотыркина, Д. Н. Шигорина. М.: Наука, 1984. 182 с.
8. *Попов Е. М., Коган Г. А., Желтова В. М.* // Теорет. и эксперим. химия. 1970. Т. 6. № 1. С. 14.
9. *Мисуркин И. А., Овчинников А. А.* // Журн. структур. химии. 1964. Т. 5. № 6. С. 888.
10. *Удовеня В. А.* // Там же. 1984. Т. 25. № 4. С. 131.
11. *Руденко Н. А., Валькова Г. А., Шигорин Д. Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 6. С. 1668.

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

Поступила в редакцию
29.VI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 539.19

СПЕКТРЫ ДИХРОИЗМА ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4′-ДИПИРИДИЛИЯ

Набойкина Е. Н., Крайнов И. П., Баазова Д. Д., Цыгулева О. М.

Исследованы спектры дихроизма поглощения дибромида 1,1′-дифенил-4,4′-дипиридилия (I), ориентированного в пленках поливинилового спирта и подвергавшегося различной засветке.. Изучена природа возбужденных состояний частиц, образующихся в результате обратимого одноэлектронного восстановления. Для интерпретации спектров поглощения использованы данные квантово-химических расчетов катион-радикала I, полученные в рамках неограниченного метода Хартри – Фока в π-электронном приближении. Доказано существование комплексов с переносом заряда между дикатионами и катион-радикалами I. Показан характер ориентации частиц I в полимерной матрице.

Интерес к изучению оптических свойств продуктов одноэлектронного восстановления производных 4,4′-дипиридилия связан с тем, что эти соли, обладая способностью к обратимому одноэлектронному восстановлению, продуктами которого являются интенсивно окрашенные стабильные катион-радикалы, находят все более широкое применение в электрохемихромных устройствах отображения информации и в светофильтрах переменной плотности [1—3]. Изучение спектров дихроизма поглощения является важным источником получения информации о свойствах и природе возбужденных состояний сложных органических структур (катион-радикалов, π-димеров, комплексов с переносом заряда), возникающих в процессе обратимого одноэлектронного восстановления четвертичных солей 4,4′-дипиридилия. В данной работе дихроизм электронных спектров поглощения изучен в системе четвертичной соли 4,4′-дипиридилия-дибромиде 1,1′-дифенил-4,4′-дипиридилия (I), ориентированной в пленке поливинилового спирта (ПВС) и подвергающейся различной засветке.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования спектров дихроизма поглощения готовили в виде пленок ПВС с добавками I с последующим вытягиванием этих пленок при термообработке. Этот прием использовался для частичной ориентации дикатионов I, внедренных в пленку.

Спектры дихроизма поглощения исследуемых образцов регистрировали на спектрофотометре СФ-16 с помощью призмы Глана, позволяющей получить поляризованный свет в видимой и ближней УФ-областях спектра (до 300 нм). При измерении спектров поглощения образцы были ориентированы так, чтобы в них распространялись световые волны только одной поляризации. Спектры дихроизма поглощения записывали при двух взаимно перпендикулярных ориентациях поляризатора. Дихроизм вычислялся по формуле

$$d=(D_{\parallel}-D_{\perp})/(D_{\parallel}+D_{\perp}), \qquad (1)$$

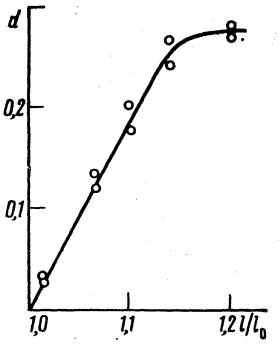


Рис. 1

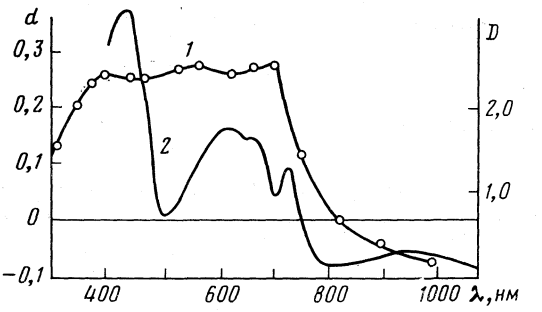


Рис. 3

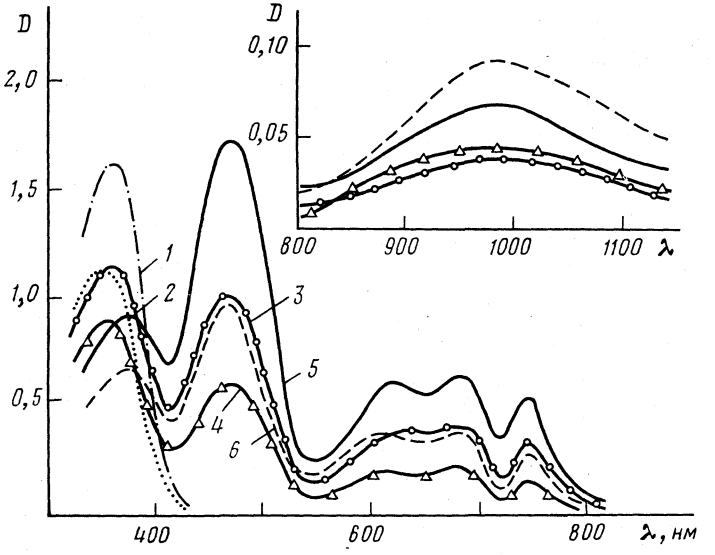


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость дихроизма поглощения I от степени вытягивания пленок ПВС (l/l_0)

Рис. 2. Спектры поглощения дикатиона и продуктов одноэлектронного восстановления I в пленках ПВС в зависимости от времени засветки τ_Φ=0 (*1*, *2*), 1 (*3*, *4*), 3 мин (*5*, *6*) при параллельной (*1*, *3*, *5*) и перпендикулярной (*2*, *4*, *6*) ориентации пленки

Рис. 3. Спектры дихроизма поглощения I (*1*) и поглощения продуктов одноэлектронного восстановления I в ацетонитриле (*2*)

где $D_\parallel$ и $D_\perp$ – оптические плотности при двух ориентациях поляризатора. Максимальное поглощение в исследуемом диапазоне спектра наблюдается в случае, когда направление световых колебаний совпадает с направлением, вдоль которого вытянута пленка (ось x). Причем с увеличением степени вытягивания пленки l/l_0 до 1,2 дихроизм увеличивается и достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение степени вытягивания пленки дихроизм не меняет (рис. 1). Предполагается, что продукты одноэлектронного восстановления в системе I ориентированы в пленке вдоль одного направления (оси x), совпадающего с главной осью частиц системы.

Результаты эксперимента

На рис. 2 приведены спектры дихроизма поглощения I в ориентированных пленках ПВС при степени вытягивании $l/l_0=1{,}2$ в зависимости от времени засветки $\tau_ф$. Как следует из рис. 2, увеличение времени засветки приводит к увеличению интенсивности полос поглощения переходов, причем для всех максимумов полос поглощения сохраняется соотношение $D_{\parallel}>D_{\perp}$ независимо от времени засветки, за исключением самого длинноволнового перехода, где $D_{\perp}>D_{\parallel}$. Поляризационные измерения показали, что имеются различия в поляризациях полос поглощения, соответствующих различным переходам. На рис. 3 (кривая *1*) приведена спектральная зависимость дихроизма поглощения I в ориентированной пленке. Различия дихроизма полос поглощения свидетельствуют об их различной природе, о смешении переходов, о заимствовании интенсивностей из вышележащих электронных переходов, позволяющие сделать выводы о структуре возбужденных состояний исследуемой системы.

Обсуждение результатов

Для интерпретации спектров дихроизма поглощения I в ориентированных пленках ПВС обратимся к спектрам поглощения этого соединения в растворе ацетонитрила (рис. 3, кривая *2*) и данным квантово-химических расчетов (таблица), полученных в рамках неограниченного метода Хартри — Фока в π-электронном приближении [4, 5] с параметрами [6]. Анализ возбужденных состояний структур выполнен на основе аппарата переходной матрицы плотности с рамках схем [4]. В результате для заданных возбужденных состояний получены величины, позволяющие определить степень коллективности электронных переходов ($\varkappa$) и числа локализации этих возбуждений на фрагментах катион-радикалов ($l_{фр}$). В данной схеме расчета катион-радикал расположен в плоскости xoy, причем главная ось совпадает с осью x.

Полосы поглощения I в видимой и ближней ИК-областях в растворе ацетонитрила имеют пять максимумов. Характер поглощения не меняется и в случае I, ориентированного в пленке ПВС. Для катион-радикалов четвертичных солей дипиридилия (группа симметрии D_{2h}) дипольные моменты собственно синглетных переходов лежат в плоскости xoy. Поскольку дихроизм собственных полос поглощения катион-радикала I не меняет знак (рис. 3, кривая *1*), то на основе только поляризационных измерений мы не можем с достаточной точностью сделать их соотнесение. Поэтому для дальнейшего анализа обратимся к результатам квантово-хи-

Экспериментальные и рассчитанные характеристики $\pi\rightarrow\pi^*$-электронных переходов дикатиона I, подвергшегося засветке

$\nu_{макс}^{эксп}$, эВ	ε	Поляризация	$\varkappa$	$\nu_{макс}^{расч}$, эВ	f	l_n	$l_ф$
1,27	900	—	—	—	—	—	—
1,75	11 000	x	1,13	1,44	0,65	0,830	0,170
1,91	12 000	y	1,16	1,61	10^{-3}	0,956	0,044
2,07 *	—	—	—	—	—	—	—
2,89	28 000	x	3,65	3,32	0,17	0,890	0,104

* Вследствие невозможности зафиксировать концентрацию π-димеров коэффициенты экстинкции полос поглощения не определялись.

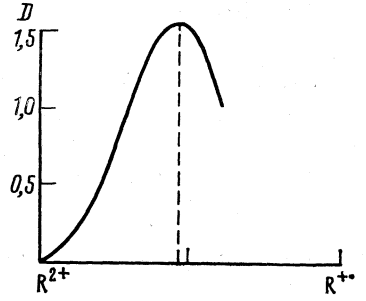


Рис. 4. Концентрационная зависимость оптической плотности длинноволновой полосы поглощения I при начальной концентрации дикатиона 10^{-3} М

мических исследований. Рассчитанные характеристики этих переходов позволяют с достаточной уверенностью сказать, что коротковолновый переход (ν_1=2,89 эВ) поляризован вдоль оси x и является наиболее интенсивным переходом. Он носит многоконфигурационный характер ($\varkappa$=3,65), позволяющий предположить, что в этом случае имеет место смешение переходов, приводящее к заимствованию интенсивностей из вышележащих переходов и, как следствие, резкое увеличение интенсивности этого перехода по сравнению с другими переходами, лежащими в видимой и ближней ИК-областях.

Два других перехода (ν_2=1,91: ν_3=1,75 эВ) связаны с собственными электронными возбуждениями катион-радикала I, имеют средние, мало различающиеся интенсивности; один из этих переходов поляризован по оси y, а второй — по оси x. Общим для этих двух переходов является их одноконфигурационный характер, позволяющий исключить смешение переходов. Следует отметить, что все три перехода, обусловленные собственным поглощением катион-радикала I, локализованы главным образом на дипиридилиевом фрагменте, поэтому заместители практически не влияют на положение и интенсивность этих переходов.

Полоса поглощения с ν=2,07 эВ появляется в спектре катион-радикальной соли I в растворе с концентрацией больше, чем 10^{-4} М, и ее интенсивность растет пропорционально квадрату концентраций катион-радикалов. Сигнал ЭПР по мере увеличения интенсивности этой полосы уменьшается, а в серии спектров поглощения для растворов различной концентрации существует изобестическая точка. Эти данные подтверждают факт образования частиц, названных нами π-димерами, при взаимодействии катион-радикалов производных диарилзамещенных 4,4′-дипиридилия в органических растворителях, аналогично образованию димеров диалкилзамещенных 4,4′-дипиридилия в воде [7]. Измерения дихроизма этой полосы показывают, что она по своему контуру отличается от полос собственного поглощения катион-радикала I: является более широкой и менее интенсивной. Дихроизм поглощения этой полосы не меняет знак.

Заслуживает внимания самая длинноволновая полоса поглощения с ν=1,27 эВ в спектре I. В растворах с концентрациями катион-радикалов меньшими, чем 10^{-4} М, эта полоса поглощения не наблюдается. Изучение концентрационной зависимости интенсивности этой полосы поглощения (рис. 4) показало, что она зависит не только от концентрации катион-радикала, но и от концентрации исходного дикатиона. Применение метода изомолярных серий [8] дает основание считать, что данная полоса является полосой переноса заряда между катион-радикалами и дикатионами производных 4,4′-дипиридила. Веским доказательством принадлежности этой полосы к комплексам с переносом заряда являются результаты измерения дихроизма поглощения (рис. 1, 2): интенсивность поглощения

больше в направлении, перпендикулярном плоскости колец. Измерения дихроизма поглощения этой полосы также показывают, что с увеличением длины волны возбуждающего света степень поляризации быстро падает и меняет знак. Это обстоятельство позволяет нам определить ориентацию частиц I в пленке ПВС. Поскольку собственные полосы поглощения катион-радикалов, имеющие различную поляризацию, и полосы поглощения π-димеров не проявляют дихроизма, а для полосы с переносом заряда соблюдается неравенство $D_{\perp} > D_{\parallel}$, то можно предположить, что частицы I в матрице ПВС ориентированы на «ребро».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kmetz A. R., Willisen F. K.* Nonemissive Electrooptic Displays. N. Y.— L.: Pergamon press, 1975.
2. *Pragst F.* // Z. Chem. 1981. B. 241.
3. *Луценко В. А., Мазур А. И.* // Зарубежная электронная техника. 1977. С. 17.
4. *Лузанов А. В., Уманский В. Э.* // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. С. 3.
5. *Уманский В. Э., Лузанов А. В.* // Вопросы вычислительной математики и техники. Киев: Наук. думка, 1976. С. 74.
6. *Hinze B. J., Jaffe H. H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 540.
7. Свободные радикалы в биологии/Под ред. У. Прайора. М.: Мир, 1979. Т. 2.
8. *Колычев В. Б., Парамонова В. И.* // Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.— Л.: Химия, 1964. С. 30.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
15.VII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 530.1

ПЕРКОЛЯЦИОННО-СКЭЙЛИНГОВАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

Чабан И. А.

Предложена теория фазовых переходов второго рода, основанная на предположении об определенном и принципиально различном поведении системы на масштабах больших и малых по сравнению с радиусом корреляции, что учитывается введением двойственного термодинамического потенциала, из которого следует гипотеза подобия, и на использовании теории протекания для нахождения критических индексов радиуса корреляции и критической температуры. Приведены аргументы, ставящие под сомнение возможность использования метода ренормгруппы для определения критических индексов.

Как известно, наиболее серьезная из ранних попыток создания теории фазовых переходов второго рода принадлежит Ландау [1]. Теория Ландау основывается на предположении о возможности разложения термодинамического потенциала в ряд по параметру порядка и температуре в окрестности перехода. Разложение Ландау не учитывает флуктуаций параметра порядка, именно с которыми, как выяснилось позднее, и связаны в большинстве случаев аномалии физических величин вблизи перехода. В связи с этим в термодинамический потенциал Ландау стали добавлять слагаемое, пропорциональное квадрату градиента параметра порядка с постоянным коэффициентом. Из теории Ландау с градиентным членом вытекали определенные аномальные зависимости от температуры для теплоемкости, радиуса корреляции и других величин, которые, как показал эксперимент, во многих случаях заметно отличались от наблюдаемых (критические индексы, вытекающие из этой теории, называются классическими). Это несоответствие послужило толчком для дальнейшего развития.

В работах [2—4] была предложена гипотеза подобия (скэйлинг), положившая начало бурному прогрессу в этой области. Своеобразный вариант сочетания скэйлинга с теорией Ландау был предложен авторами [5]. Вслед за гипотезой подобия и на ее основе стал развиваться метод ренормгруппы — метод расчета критических индексов и исследования характера критических точек. Метод ренормгруппы был предложен ранее в теории поля, а в применении к фазовым переходам разрабатывался в работе [6] и др. Одновременно развитие теории фазовых переходов шло по другому руслу, а именно в рамках теории протекания. Теория протекания [7] возникла из задач, не связанных с фазовыми переходами (протекание жидкости по сети труб, перекрытых в различных местах), но оказалось очень полезной для понимания физики фазовых переходов.

Несмотря на значительный прогресс в области теории фазовых переходов второго рода, достигнутый в последние годы, эта теория остается еще далекой от завершения. В связи с этим в данной работе изложена точка зрения автора на схему такой теории и сделаны замечания к некоторым из упоминавшихся работ.

Для иллюстрации будем обращаться к двум фазовым переходам второго рода — бинарному раствору вблизи критической точки расслаивания и к переходу парамагнетика в ферромагнитное состояние. В дальнейшем

ограничимся рассмотрением однородной (неупорядоченной) фазы. Напомним, что параметрами порядка c для этих переходов являются концентрация молекул выбранного сорта [1] и намагниченность. Среднее значение параметра порядка будем обозначать $\bar{c}$, а отклонение параметра порядка от среднего значения (флуктуацию параметра порядка) будем обозначать $c'(c'=c-\bar{c})$. Критическая точка соответствует определенным значениям $\bar{c}$ и абсолютной температуры T, которые будем обозначать $\bar{c}_c$, T_c. Для парамагнетика $\bar{c}_c=0$, а величина $\bar{c}$ меняется при приложении внешнего магнитного поля.

По-видимому, целый ряд трудностей, которые встречаются на данном этапе в теории фазовых переходов второго рода, вызваны тем, что продолжают описывать систему вблизи перехода единым термодинамическим потенциалом для всех расстояний. На самом деле система ведет себя поразному на расстояниях много больших и на расстояниях много меньших радиуса корреляции ρ. Это отмечалось в ряде работ [8], но не нашло достаточно четкого выражения. Так, если вблизи критической точки расслаивания произвести усреднение флуктуаций концентрации по объемам, большим ρ^3, и затем измерить коэффициент диффузии по выравниванию этой усредненной концентрации, то мы получим коэффициент диффузии D, стремящийся к нулю как $1/\rho$ по мере приближения к критической точке. Если же мы будем следить за выравниванием концентрации, усредненной по объемам, много меньшим ρ^3, на расстояниях также много меньших ρ, то мы измерим совсем другой коэффициент диффузии D_0, не имеющий особенностей вблизи критической точки. Он будет равен $k_Б T u$, где $k_Б$ — постоянная Больцмана, u — подвижность молекулы рассматриваемого сорта, которая практически не меняется при приближении к критической точке [9]. Аналогично, магнитная восприимчивость объема с размерами, бóльшими ρ, к действующему на этот объем полю увеличивается по мере приближения к критической точке как ρ^2, а восприимчивость объема с размерами, много меньшими ρ, не зависит от близости к критической точке.

Различие в поведении системы на расстояниях, больших и меньших ρ, можно выразить следующим образом. Пусть система находится при некоторой температуре T и имеет среднее значение параметра порядка $\bar{c}$, причем точка $\bar{c}$, T на плоскости среднее значение параметра порядка — температура не совпадает с критической точкой $\bar{c}_c$, T_c, хотя и находится достаточно близко от нее. Разложим поле флуктуаций параметра порядка c' в ряд Фурье по волновым векторам $\mathbf{k}$ и обозначим компоненты этого разложения $c_{\mathbf{k}}'$. Представим термодинамический потенциал в следующем виде:

$$\Phi=\Phi_0+\Phi_{фл},$$

где $\Phi_{фл}$ — флуктуационная часть термодинамического потенциала, зависящая от $c_{\mathbf{k}}'$, Φ_0 — часть термодинамического потенциала, не зависящая от флуктуаций, но зависящая [2] от величин $\bar{c}$ и T. Ограничиваясь пока квад-

---

[1] Было бы точнее, но менее удобно для дальнейшего изложения называть параметром порядка отклонение этой концентрации от ее среднего значения.

[2] Здесь применен часто использующийся прием: введение термодинамического потенциала для состояния с заданными значениями флуктуаций в каждой точке; при этом считается, что эти флуктуации поддерживаются определенными внешними силами, при наличии которых это состояние становится равновесным; к такому потенциалу применим принцип минимальности его значения в состоянии истинного равновесия (см. [9, с. 233]).

ратичными по флуктуациям членами, представим потенциал $\Phi_{фл}$ в следующем виде:

$$\Phi_{фл}=\frac{V}{(2\pi)^3}\int \varphi_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{k}. \tag{1}$$

Здесь интегрирование ведется по всем направлениям $\mathbf{k}$ и всем k от нуля до π/a, где a — длина порядка межмолекулярного расстояния, V — объем системы.

Различие поведения системы на разных расстояниях можно выразить, приписав величине $\varphi_{\mathbf{k}}$ различный вид при $k\leqslant 1/\rho$ и $k\gg 1/\rho$. При этом $\varphi_{\mathbf{k}}$ остается пока неопределенной в некоторой переходной области. Будем считать

$$\varphi_{\mathbf{k}}=B[1+(k\rho)^2]\cdot|c_{\mathbf{k}}'|^2 \tag{2}$$

при $k\leqslant 1/\rho$,

$$\varphi_{\mathbf{k}}=B_0[1+(ka)^2]\cdot|c_{\mathbf{k}}'|^2 \tag{3}$$

при $1/a\gg k\gg 1/\rho$. Здесь B и B_0 — обратные восприимчивости при $k\leqslant 1/\rho$ и $k\gg 1/\rho$, $B\sim 1/\rho^2$ и стремится к нулю при приближении к критической точке, а B_0 практически не меняется, B и B_0 не зависят от k. Поскольку $\bar{c}'=0$, то линейный член в этих выражениях отсутствует. При замене ρ на a выражение (2) должно переходить в (3), так что $B/B_0=(a/\rho)^2$.

Выражение (2) отражает тот физический факт, что существуют большие флуктуации параметра порядка с $k\leqslant 1/\rho$, растущие по мере приближения к критической точке и имеющие радиус корреляции ρ, градиентный член для которых входит с коэффициентом, не зависящим от близости к критической точке. Выражение (3) отражает другой физический факт: внутри области с размерами порядка ρ флуктуации невелики, того же порядка, что и вдали от критической точки, а радиус корреляции таких флуктуаций порядка межмолекулярного расстояния. Для произвольного значения k

$$\varphi_{\mathbf{k}}=Bf(k\rho,\, ka)\,|c_{\mathbf{k}}'|^2,$$

где $f(k\rho,\, ka)$ — некоторая функция $k\rho$ и ka, вид которой при $k\leqslant 1/\rho$ и $1/a\gg k\gg 1/k$ вытекает из (2) и (3), а при остальных k пока неизвестен.

При учете членов четвертого порядка по флуктуациям уже нельзя считать вклады в термодинамический потенциал от различных k независимыми. Однако естественно полагать, что члены четвертого порядка существенны только для $k\leqslant 1/\rho$, для которых флуктуации велики. При этом предположении сохраняется выражение (1), а $\varphi_{\mathbf{k}}$ приобретают следующий вид:

$$\varphi_{\mathbf{k}}=B[1+(k\rho)^2]\cdot|c_{\mathbf{k}}'|^2+A\iint c_{\mathbf{k}}'c_{\mathbf{k}'}'c_{\mathbf{k}''}'c_{-(\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'')}'\, d\mathbf{k}'\, d\mathbf{k}'' \tag{4}$$

при k, k', $k''\leqslant 1/\rho$,

$$\varphi_{\mathbf{k}}=B_0[1+(ka)^2]\cdot|c_{\mathbf{k}}'|^2 \tag{5}$$

при $k\gg 1/\rho$, где A — коэффициент, мало меняющийся в критической области (в методе ренормгруппы предполагается $A\sim 1/\rho$, что не имеет оснований).

Особенности физических величин вблизи критической точки связаны с областью волновых чисел $k\leqslant 1/\rho$. Действительно, при вычислении объема и энтропии как функции $c_{\mathbf{k}}'$ мы должны продифференцировать величину

$\Phi_{фл}$ по давлению и температуре при фиксированных значениях c_k'. Для нахождения средних значений объема и энтропии мы должны в полученном выражении заменить $|c_k'|$ их средними значениями $\overline{|c_k'|^2}$, которые в соответствующей области значений k пропорциональны $1/B$ и $1/B_0$ (см. (7)). Поскольку производные от B_0, деленные на B_0, много меньше производных от B, деленных на B, всюду в критической области, то при нахождении особенностей физических величин основную роль будет играть область волновых чисел $k \lesssim 1/\rho$. Эта точка зрения развивалась в [10, 11] при расчете дисперсии скорости и коэффициента поглощения звука вблизи критической точки расслаивания. Если бы величина φ_k имела вид (4) при всех значениях k, то особенности физических величин определялись бы всеми значениями k. В этом случае возник бы целый ряд противоречий с экспериментом (неверные критические индексы для дисперсии скорости звука, для эффекта сужения крыла линии Рэлея вблизи критической точки расслаивания [12, 13] и т. д.).

Однако в ряде вопросов область $k \gg 1/\rho$ играет существенную роль. Так, с этой областью связан добавочный релаксационный механизм [14], с помощью которого можно объяснить обнаруженное экспериментально [15] избыточное поглощение гиперзвука вблизи критической точки расслаивания.

Таким образом, при анализе особенностей физических величин, связанных с величиной $\Phi_{фл}$, достаточно ограничиться рассмотрением флуктуационной части термодинамического потенциала соответствующей $k \lesssim 1/\rho$, которую можно представить в следующем виде:

$$\Phi_{фл}^{(кр)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{\rho^3} \int_0^{k\rho=b} B[1+(k\rho)^2] \cdot |c_k'|^2 (k\rho)^2 \cdot d(k\rho) + N, \qquad (6)$$

где N — член четвертого порядка, b — число порядка нескольких единиц. Вне ближайшей окрестности критической точки члены четвертого порядка по флуктуациям можно не учитывать, что и будет делаться при выводе последующих формул (в силу постоянства параметра A они дают малый вклад в физические величины даже там, где флуктуации не малы). Для получения равновесного термодинамического потенциала нужно усреднить выражение (6) по ансамблю, при этом $|c_k'|^2$ заменится на $\overline{|c_k'|^2}$. Поскольку в рассматриваемой системе при достаточно высокой температуре на одну степень свободы (на область фазового пространства $(2\pi)^3/V$) приходится потенциал $k_Б T/2$, то

$$\overline{|c_k'|^2} = k_Б T / 2B[1+(k\rho)^2]. \qquad (7)$$

Подставляя это выражение в формулу для $\Phi_{фл}^{(кр)}$, получаем

$$\overline{\Phi_{фл}^{(кр)}} = \frac{V}{4\pi^2} \frac{k_Б T}{\rho^3} \frac{b^3}{3} = \frac{V}{4\pi^2 \rho^3} f, \qquad (8)$$

где f — функция, не имеющая особенностей вблизи критической точки.

Из выражения (8) следует, что на область с объемом ρ^3 приходится вклад в термодинамический потенциал $\overline{\Phi_{фл}^{(кр)}}$ порядка $k_Б T$. Это и есть гипотеза подобия (скэйлинг) в одной из формулировок. Она является следствием введенного выражения для термодинамического потенциала. Из выражения (8), кроме того, следует, что флуктуационные силы для си-

стемы, усредненной по областям с размерами порядка ρ, действующие на такую область, не меняются по мере приближения к критической точке. Нетрудно найти, считая флуктуации гауссовскими, что член четвертого порядка по флуктуациям в (6) изменяется пропорционально $\rho^{-2}f_2$, где f_2 — также функция, не имеющая особенностей вблизи критической точки. Таким образом, там, где члены четвертого порядка становятся существенными, скэйлинг в форме (8) должен нарушаться. Это, по-видимому, происходит при значениях $|T-T_c|$, значительно меньших достигавшихся в большинстве экспериментов.

Радиус корреляции ρ — есть функция от $T-T_c$ и $\bar{c}-c_c$. Дифференцируя (8) по $\bar{c}$ при $T=T_c$ или по T при $\bar{c}=\bar{c}_c$ можно найти особенности всех равновесных величин, выразив их критические индексы через два индекса, определяющих зависимость ρ от $T-T_c$ при $\bar{c}=\bar{c}_c$ и от $\bar{c}-\bar{c}_c$ при $T=T_c$. Выражение для ρ как функции $T-T_c$ и $\bar{c}-\bar{c}_c$ будем записывать в следующем виде:

$$\rho=\rho_0[T-T_c+d(\bar{c}-\bar{c}_c)^{1/\beta}]^{-\nu}$$

(считаем $T>T_c$ в однородном (неупорядоченном) состоянии). Здесь ρ_0 и d ($d>0$) — постоянные. Индексы ν и β определим далее с помощью теории протекания.

Используем теперь сделанное выше замечание, касающееся флуктуационных сил, для нахождения критических индексов динамических величин. Найдем критические индексы времени корреляции и коэффициента диффузии для бинарного раствора вблизи критической точки расслаивания. Проведем усреднение по объемам ρ^3 и запишем уравнение движения для усредненной системы в виде

$$\rho^3\dot{c}'-D\rho^3\Delta c'=\hbar. \qquad (9)$$

Поскольку флуктуационная правая часть $\hbar$, действующая на область с объемом ρ^3, не меняется при приближении к критической точке, то не должна меняться и левая часть уравнения (9), так что время корреляции τ должно изменяться пропорционально ρ^3, а коэффициент диффузии пропорционально ρ (Δ меняется как ρ^{-2}). Полученное соотношение для коэффициента диффузии соответствует замене в формуле Стокса радиуса молекулы на ρ, что дает $D\simeq 1/(6\pi\eta'\rho)$, где η' — коэффициент вязкости. Таким образом, критические индексы динамических величин находятся из гипотезы подобия (8), и «динамический скэйлинг» не является самостоятельной гипотезой, как это часто утверждают.

В переходной области D должно перейти в D_0. В этой области у коэффициента диффузии появляется множитель $\varphi(k\rho, ka)$, зависящий от $k\rho$ и ka: $D=\varphi(k\rho, ka)/(6\pi\eta'\rho)$. Этот множитель при $k\lesssim 10/\rho\ll 1/a$ должен совпадать с функцией Кавасаки

$$\varphi(k\rho)=\tfrac{3}{4}\{(k\rho)^{-2}+1+(k\rho-(k\rho)^{-3})\operatorname{arctg} k\rho\}, \qquad (10)$$

хорошо согласующейся с экспериментами по рассеянию света, а при бо́льших значениях $k\rho$ (эта область недоступна в экспериментах по рассеянию света) должен постепенно переходить в $k\rho/(ka)$.

Область, где D зависит от k, является областью так называемой коррелированной диффузии. Эта область соответствует выравниванию концентрации, усредненной по областям с размерами меньшими, но сравнимыми с ρ, на расстояниях того же порядка. Диффузия для концентрации, усредненной по областям с размерами много большими и много меньшими ρ на расстояниях того же порядка является некоррелированной диффу-

зией, соответствующей, однако, различным коэффициентам диффузии D и D_0. В первом случае происходят независимые «перескоки квазимолекул» — областей с размерами ρ, а в последнем — отдельных молекул.

До сих пор рассматривалась лишь флуктуационная часть термодинамического потенциала. Остановимся теперь на слагаемом Φ_0. Нет причин, по которым нельзя было бы разлагать Φ_0 в ряд по $T-T_c$ и $\bar{c}-\bar{c}_c$. Эта часть термодинамического потенциала должна отражать появление двух равновесных состояний вместо одного при прохождении через критическую температуру при $\bar{c}=\bar{c}_c$. Естественно считать, что Φ_0 имеет вид потенциала Ландау

$$\Phi_0=\tilde{\Phi}_{00}+a_1V(T-T_c)(\bar{c}-\bar{c}_c)^2+b_1V(\bar{c}-\bar{c}_c)^4. \qquad (11)$$

Здесь $\tilde{\Phi}_{00}$ — часть, слабо меняющаяся в критической области, но зависящая от $\bar{c}_c$ и T_c, a_1 и b_1 — постоянные положительные коэффициенты. Принимая такое выражение для Φ_0, мы вводим вторую восприимчивость.

Таким образом, мы приходим к выводу, что существуют две восприимчивости: одна, пропорциональная $(T-T_c)^{-1}$,— восприимчивость к изменению среднего значения параметра порядка $\bar{c}$ (она соответствует закону Кюри — Вейса) и вторая, пропорциональная ρ^2, — восприимчивость к флуктуациям параметра порядка при фиксированном значении $\bar{c}$ (она измеряется в экспериментах по рассеянию света и др.). Заметим, что добавление члена, пропорционального квадрату градиента параметра порядка с постоянным коэффициентом, к (11) недопустимо, поскольку флуктуации при этом будут учтены неверно. Полное выражение для среднего термодинамического потенциала есть сумма выражений (8) и (11)

$$\Phi=\Phi_{00}+a_1V(T-T_c)(\bar{c}-\bar{c}_c)^2+b_1V(\bar{c}-\bar{c}_c)^4+(V/4\pi^2)(k_БT/\rho^3)(b^3/3). \qquad (12)$$

Здесь Φ_{00} — часть, слабо изменяющаяся в критической области (помимо $\tilde{\Phi}_{00}$ и Φ_{00} включен вклад от $\Phi_{фл}$ при $k\gg 1/\rho$).

Кривая сосуществования определяется условием $\partial\Phi/\partial\bar{c}=0$. Из (14) получаем следующее выражение для кривой сосуществования:

$$\left[T-T_c+2\frac{b_1}{a_1}(\bar{c}-\bar{c}_c)^2\right]+\frac{1}{8\pi^2}\cdot\frac{k_БTb^3\nu d}{a_1\rho_0{}^3\beta}|\bar{c}-\bar{c}_c|^{1/\beta-2}\times$$
$$\times[T-T_c+d|\bar{c}-\bar{c}_c|^{1/\beta}]^{3\nu-1}=0. \qquad (13)$$

Как следует из этого выражения, характер кривой сосуществования зависит от величины параметра

$$G=\frac{1}{8\pi^2}\cdot\frac{k_БTb^3\nu d}{a_1\rho_0{}^3\beta}\cdot|\bar{c}-\bar{c}_c|^{1/\beta-2}.$$

При $\bar{c}$, близком к $\bar{c}_c$, величина G мала и кривая сосуществования является квадратичной параболой

$$T-T_c+(2b_1/a_1)(\bar{c}-\bar{c}_c)^2=0. \qquad (14)$$

При достаточном отклонении $\bar{c}$ от $\bar{c}_c$ параметр G может стать большим и кривая сосуществования станет кубической параболой

$$T-T_c+d|\bar{c}-\bar{c}_c|^{1/\beta}=0. \qquad (15)$$

Поскольку $a_1\sim r_0^{-3}$, где r_0 — расстояние между соседними молекулами (спинами), то при малом значении параметра Гинзбурга — Леванюка

$(r_0/\rho_0)^3$ [16] трудно достичь области больших значений G, и кривая сосуществования будет всюду квадратичной параболой в соответствии с теорией Ландау.

Часть термодинамического потенциала Φ_0 приводит к скачкам теплоемкости при переходе, а часть $\Phi_{фл}$ добавляет к скачку λ-особенность. Чем меньше $(r_0/\rho_0)^3$, тем меньшую роль будет играть λ-особенность по сравнению со скачком. Как известно, именно с малостью $(r_0/\rho_0)^3$, обусловленной большой величиной ρ_0, связывают отсутствие λ-особенности теплоемкости в низкотемпературных сверхпроводниках при достижимых в настоящее время значениях $T-T_c$.

Как следует из вышесказанного, среди различных величин радиус корреляции занимает особое место. Через критические индексы радиуса корреляции ν и β выражаются все другие критические индексы. Критические индексы ν и β могут быть найдены лишь из рассмотрения системы на микроскопическом уровне. При этом одновременно должны определяться как критическая температура T_c, так и критическое значение химического потенциала $\bar{\mu}_c$ ($\bar{\mu}$ — превышение химического потенциала молекулы рассматриваемого сорта над химическим потенциалом молекулы другого сорта, для парамагнетика — это среднее магнитное поле в системе). Знания термодинамического потенциала недостаточно для определения ν (в методе ренормгруппы, однако, пытаются определить этот индекс, не выходя за рамки описания с помощью термодинамического потенциала).

Зависимость ρ от $T-T_c$ при $\bar{c}=\bar{c}_c$ и от $\bar{c}-\bar{c}_c$ при $T=T_c$ определяется топологией «связей» и может быть найдена с помощью теории протекания. Начнем со случая $\bar{c}=\bar{c}_c$. Рассмотрим систему спинов в узлах решетки. Пусть на систему действует исчезающе малое внешнее магнитное поле. Отдельный спин имеет проекцию $\sigma=\pm 1$ на направление поля ($^1/_2$ выносим в коэффициент). Гамильтониан взаимодействия спинов будем считать изинговским

$$H=\sum_{i,j} I\sigma_i\sigma_j,$$

где I — обменный интеграл, i, j — нумерация узлов решетки; взаимодействуют лишь ближайшие спины. Энергия взаимодействия двух одинаково направленных спинов $E=I$, а противоположно направленных $-E$. Найдем вероятность того, что спин, находящийся в рассматриваемом узле, заставит спин, находящийся в соседнем узле, выстроиться в том же направлении. Эта вероятность равна

$$W=\frac{\exp(E/k_БT)}{\exp(-E/k_БT)+\exp(E/k_БT)}-\frac{1}{2}=$$

$$=\frac{1}{2}\frac{\exp(E/k_БT)-\exp(-E/k_БT)}{\exp(E/k_БT)+\exp(-E/k_БT)}. \qquad (16)$$

Величина $p=Wz$, где z — число ближайших соседей, представляет собой среднее число «связей» на узел; под «связью» понимается корреляция. Эта величина определяет средний размер образующихся кластеров, который и является радиусом корреляции. При $p-p_c$, где p_c — порог протекания, появляется бесконечный кластер. Это происходит при $T=T_c$. Для любых трехмерных решеток, в том числе и для случайной сетки, согласно теории

протекания, p_c близко к 1,5. Из соотношения

$$p=Wz\Big|_{T-T_c}=\frac{z}{2}\,\mathrm{th}\,\frac{E}{k_\text{Б}T_c}=p_c=1{,}5$$

или

$$\mathrm{th}\,(E/k_\text{Б}T_c)=3/z \tag{17}$$

находим T_c. Величина $3/z$ обычно мала по сравнению с единицей, поэтому приближенно $T_c=(z/3)\cdot(E/k_\text{Б})$. Это соотношение близко к тому, которое дает метод самосогласованного поля. Для бинарного раствора можно ввести понятие псевдоспина ($\sigma=1$ — молекула рассматриваемого сорта, $\sigma=-1$ — молекула другого сорта) и определить энергию $\tilde{E}$, аналогичную E: $\tilde{E}=0{,}5[0{,}5(v_{11}+v_{22})-v_{12}]$, где v_{11}, v_{22} — энергии взаимодействия двух одинаковых молекул сорта 1 и 2, а v_{12} — энергия взаимодействия двух разных молекул.

Как известно из теории протекания, средний линейный размер кластера, который соответствует радиусу корреляции в теории фазовых переходов, вблизи порога протекания равен

$$\varphi=\rho_{00}/(p_c-p)^\nu, \tag{18}$$

где ν — критический индекс ($\nu=0{,}53\div0{,}8$), ρ_{00} — постоянная. Поскольку $p-p_c={}^3\!/_2(T-T_c)/T$, то тот же индекс будет определять и зависимость радиуса корреляции от температуры. Возможна путаница при перенесении терминологии теории протекания [7] на фазовые переходы. В связи с этим дадим некоторые пояснения. Радиусом корреляции в теории протекания называется линейный размер наибольшего кластера, критический индекс которого обозначают также ν. Этот индекс отличается от индекса ν, используемого в настоящей работе. Средним размером кластера в теории протекания называют среднее число узлов, приходящихся на кластер. Критический индекс этой величины обычно обозначают γ. Одна треть от γ и есть фигурирующий в (18) индекс ν. Приведенные его значения взяты из [7, 17]. Теория протекания — статическая теория, ее можно использовать при расчете интересующего нас радиуса корреляции, поскольку при этом ищется среднее по ансамблю статических реализаций распределения связей в системе.

Найдем теперь индекс β, который определяет зависимость радиуса корреляции от $c-\bar{c}_c$ при $T=T_c$. Повторяя те же самые вычисления, что и при определении ν, и используя тот факт, что в этом случае роль E играет величина

$$\bar{\mu}/2={}^1\!/_2\partial\Phi_0/\partial\bar{c}=2b_1(\bar{c}-\bar{c}_c)^3+\bar{\mu}_c/2,$$

находим $\beta^{-1}=3$, $\bar{\mu}_c=6k_\text{Б}T_c/z$. Зная $\bar{\mu}$ как функцию $\bar{c}$, из последнего выражения можно найти $\bar{c}_c$. Поскольку радиус корреляции определяется средним числом связей на узел, то при вычислении $\bar{\mu}$ не нужно учитывать флуктуационную часть термодинамического потенциала. Полученное значение $\bar{\mu}_c$ для парамагнетика соответствует магнитному полю насыщения при $T=T_c$.

В настоящей схеме, в отличие от метода ренормгруппы, члены четвертого порядка по флуктуациям не вносят никакого вклада в критические индексы радиуса корреляции, а следовательно, и других величин. Соотношения между критическими индексами в данной схеме совпадают с обычными скэйлинговыми соотношениями при индексе аномальной размерности η, равном нулю ($\eta=0{,}04\pm0{,}01$, согласно ряду экспериментов). Зна-

чение индекса η пока ниже точности эксперимента и его существование или отсутствие не удается надежно установить опытным путем [8].

Из теории протекания, входящей как звено в предлагаемую схему, следует, что критические индексы, отличные от классических, возникают как результат топологии связей уже для изинговского гамильтониана. Метод ренормгруппы для изинговского гамильтониана дает классические критические индексы. Отличные от классических критические индексы в этом методе появляются лишь в результате учета членов четвертого порядка. В этом принципиальное различие предлагаемого подхода и метода ренормгруппы. По-видимому, природа появления критических индексов, отличных от классических, в методе ренормгруппы интерпретируется неверно.

Расчет критических индексов в методе ренормгруппы строится на трех гипотезах: а) скэйлинге (в расширенном варианте), б) описании всех флуктуаций единым термодинамическим потенциалом, в) предположении о том, что вдали от критической точки критические индексы принимают классические значения. Последние два предположения, вероятно, ошибочны. Второе предположение уже обсуждалось выше; нет никаких экспериментальных подтверждений третьего предположения. Цифры, близкие к наблюдаемым значениям критических индексов в методе ренормгруппы, можно получить несложной подгонкой, допустимой в связи с отсутствием в ε-разложении критерия обрезания ряда по ε ($\varepsilon=4-\tilde{d}$, $\tilde{d}$ — размерность пространства). Эта подгонка нужна только для одного индекса, если считать $\eta=0$; все остальные после этого автоматически получатся правильными в силу скэйлинговых соотношений. Сама возможность пользоваться ε-разложением в трехмерном случае, для которого $\varepsilon=1$, является необоснованной.

Несколько слов об универсальности критических индексов. Как известно в теории протекания, хотя критические индексы и имеют близкие значения для различных решеток и различных взаимодействий, однако в небольших пределах они варьируются при изменении типа решетки и типа взаимодействия.

Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность И. Л. Фабелинскому и участникам его семинара за ценные замечания при обсуждении ряда вопросов, затронутых в настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
2. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. № 3. С. 994.
3. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* // Там же. 1966. Т. 50. № 2. С. 439.
4. *Kadanoff L. P.* // Physics. 1966. V. 2. № 6. P. 263.
5. *Гинзбург В. Л. и др.* // Успехи физ. наук. 1980. Т. 130. № 4. С. 615.
6. *Вильсон К., Когут Дж.* Ренормализационная группа и ε-разложение. НФФ. Вып. 5. М.: Мир, 1975.
7. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401.
8. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
9. *Леонтович М. А.* Избранные труды. М.: Наука, 1985. С. 409.
10. *Чабан И. А.* // Акустич. журн. 1975. Т. 21. № 1. С. 104.
11. *Чабан И. А.* // Там же. 1975. Т. 21. № 2. С. 286.
12. *Атаходжаев А. К. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. № 2. С. 95.
13. *Чабан И. А.* // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 5(11). С. 1550.
14. *Чабан И. А.* // Там же. 1983. Т. 85. № 1(7). С. 186.
15. *Кривохина С. В., Сабиров Л., Таракулов Я.* // Там же. 1980. Т. 78. № 4. С. 1579.
16. *Гинзбург В. Л.* // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 2. С. 2031.
17. *Shur M. S.* // J. Phys. C-Sol. St. Phys. 1976. V. 9. № 9. P. L229.

Поступила в редакцию
8.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 539.196.3/.199

РЕЗОНАНСНОЕ И КУЛОНОВСКОЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДОПИРОВАННОМ ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ

Кон А. Ю., Мисуркин И. А.

Для кристаллического *транс*-полиацетилена с использованием представлений о фрагментарной структуре цепей рассмотрено резонансное межцепочечное взаимодействие, а также резонансное и кулоновское взаимодействие сопряженных фрагментов с ионами допанта.

Электрофизические свойства полиацетилена (ПА), в частности значительное, на 10 порядков, увеличение электропроводности материала при введении электрон-донорных или акцепторных примесей — допантов, вызывают большой интерес. Многие попытки теоретического описания электрофизических явлений в допированном ПА опираются на предположения о наличии протяженной системы π-электронного сопряжения в макромолекулярной цепочке и о подвижности структурных дефектов — солитонов, несущих заряд [1—4].

В последнее время выяснилось, что полимерные цепи в $(CH)_x$ имеют фрагментарную структуру. Система сплошного сопряжения нарушается из-за различных дефектов, и средняя длина фрагмента сплошного сопряжения (ФСС) составляет не более 30—60 атомов С [5—7]. По последним уточненным данным [8], парамагнитные центры в *транс*-ПА, как и в *цис*-ПА, лишены подвижности. Это указывает на то, что вопреки распространенному мнению [1, 2], перенос заряда не связан с движением солитонов.

В свете этих представлений, при объяснении электропроводности и других свойств ПА важную роль приобретают перенос электронов с одной цепочки на другую за счет резонансного взаимодействия между ФСС [9]. Мы рассчитали резонансные интегралы между граничными молекулярными орбиталями (МО) ФСС цепочек транс-ПА, соседствующих в кристалле. Структурные параметры кристаллического ПА взяты нами из работы [10]. Для цепочки *транс*-ПА в кристалле имеется 6 ближайших соседей (см. рис. 1), что дает два различных варианта взаимного расположения цепочек.

Для расчета резонансных интегралов между ФСС использовалось приближение ППДП/2. Резонансный интеграл между граничными МО вычисляется по формуле

$$J_{AB} = \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_b} C_{Aa} C_{Bb} \beta_{ab},$$

где A и B — индексы МО каждого из ФСС, имеющих соответственно N_a и N_b атомных орбиталей (АО); a и b — индексы АО фрагментов, β_{ab} — резонансный интеграл между ними, $C_{Aa}(C_{Bb})$ — коэффициенты разложения МО по АО этих фрагментов. Резонансный интеграл вычислялся по обычной

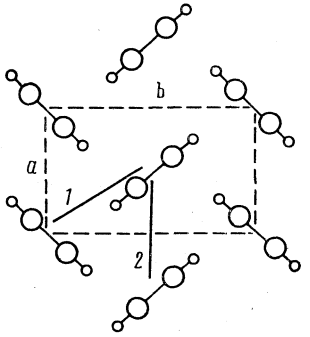


Рис. 1

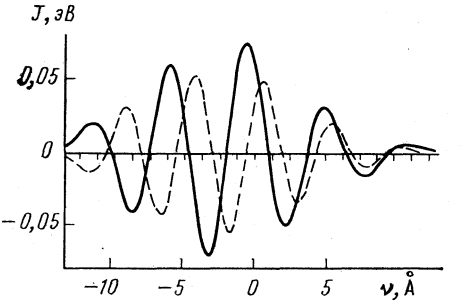


Рис. 2

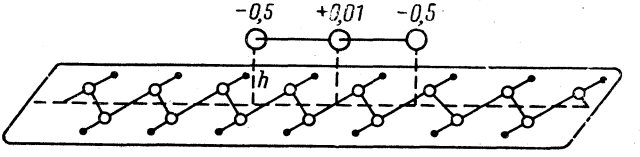


Рис. 3

Рис. 1. Кристаллическая структура ПА [10] и варианты взаимного расположения цепей, которые перпендикулярны плоскости рисунка; параметры элементарной ячейки: a=4,24, b=7,32 Å

Рис. 2. Зависимость резонансных интегралов для пары цепочек в положении 2 от продольного сдвига ν второго фрагмента. Сплошной линией обозначены интегралы $J_з$, а пунктиром – $J_с$

Рис. 3. Взаимное расположение полиеновой цепочки и допанта I_3^- по результатам [12]. Расстояние от оси I_3^- до плоскости цепи h=3,8 Å

формуле метода ППДП/2

$$\beta_{ab}={}^1/_2(\beta_a+\beta_b)S_{ab},$$

Обозначим резонансный интеграл между верхними заполненными МО (ВЗМО) ФСС как $J_з$, а между нижними свободными МО (НСМО) – $J_с$.

В переносе заряда участвуют нейтральный и ионизированный фрагменты, и МО полиенового иона отличаются от МО нейтральной молекулы вследствие орбитальной релаксации. Мы нашли, однако, что при замене нейтрального фрагмента на заряженный величины резонансных интегралов между граничными МО изменяются незначительно, менее чем на 10^{-3} эВ. Приведенные в таблице цифры относятся к резонансному взаимодействию двух нейтральных фрагментов.

Межцепочечные резонансные интегралы (эВ) для фрагментов, содержащих N_1 и N_2 атомов углерода, для двух вариантов расположения цепей

N_1	N_2	$J_з$	$J_с$	N_1	N_2	$J_з$	$J_с$
Вариант 1				Вариант 2			
10	10	0,014	0,010	10	10	0,061	0,031
14	14	0,013	0,011	14	14	0,055	0,034
14	10	0,012	0,010	14	10	0,049	0,027

В таблице представлены значения резонансных интегралов, рассчитанных для ФСС длиной 10 и 14 атомов углерода. Слабая зависимость от длины дает основания предполагать, что наши выводы будут справедливы и для ФСС большей длины.

Фрагменты сплошного сопряжения в кристаллическом ПА распределены неупорядоченно в направлении, параллельном оси цепочек (перпендикулярном плоскости рис. 1). На рис. 2 представлена зависимость межцепочечных резонансных интегралов от относительного сдвига концов фрагментов вдоль их оси для взаимного расположения 2 (см. рис. 1). Знак резонансного интеграла не имеет физического смысла, но осцилляционный характер зависимости интегралов от взаимного сдвига обусловливает большую чувствительность к величине сдвига. Для взаимного расположения 1 зависимость резонансного интеграла от сдвига такая же, но амплитуда осцилляций примерно в 5 раз меньше.

Таким образом, резонансный интеграл, отвечающий за перенос электронов между цепочками ПА, имеет величину ~0,08 эВ, в согласие с оценкой, полученной из данных по зависимости оптического поглощения ПА от давления [11].

В допированном ПА примеси частично замещают полимерные цепи в кристаллической фибрилле. Для оценки резонансного взаимодействия примеси с полимером в ПА, допированном иодом, мы рассчитали резонансные интегралы между ФСС и ионом I_3^- (при невысоких уровнях допирования иод принимает в основном такую форму). Взаимное расположение полиеновой цепочки и молекулы примеси, по электронографическим данным [12], представлено на рис. 3. Рассчитанные для такого взаимного расположения резонансные интегралы между граничными МО очень малы, $\sim 10^{-8}$ эВ. Это связано, вероятно, с сильными осцилляциями граничных МО вдоль ФСС при относительном постоянстве орбиталей I_3^- на его длине.

Малая величина резонансного взаимодействия определяет большую роль кулоновского взаимодействия допантов и ФСС. Электронное строение ФСС, прилегающих к примеси, с учетом влияния кулоновского поля примеси мы описывали в π-электронном приближении с учетом электрон-электронного взаимодействия в рамках неограниченного метода Хартри — Фока (НХФ) с гамильтонианом Паризера — Парра — Попла (ППП). Эта модель с выровненными длинами С—С связи (по 1,4 Å), предложенная нами в работе [13], позволяет удовлетворительно описывать электронные свойства как нейтральных, так и заряженных линейных полиенов: энергии первых оптических переходов, потенциалы ионизации, распределение заряда и т. д. Допант моделировался точечным зарядом, как и в работах [3, 4], в которых, однако, не учитывалось взаимодействие электронов в полиеновой цепочке.

Из рис. 4 следует, что в пренебрежении взаимодействием электронов на атомах цепочки, удаленных от примеси, появляются большие отрицательные заряды. Нельзя учитывать кулоновское взаимодействие лишь частично — только вне полиеновой цепочки (с примесью), и пренебрегать этим взаимодействием внутри фрагмента (между π-электронами), поскольку при этом переоценивается как перераспределение электронной плотности в полиеновом ионе, так и величина энергии взаимодействия допанта с ионом. Влияние примесей на одноэлектронный спектр при учете кулоновского взаимодействия π-электронов оказалось незначительным, и, в отличие от предсказаний [3, 4], не приводило к исчезновению оптической щели в ПА.

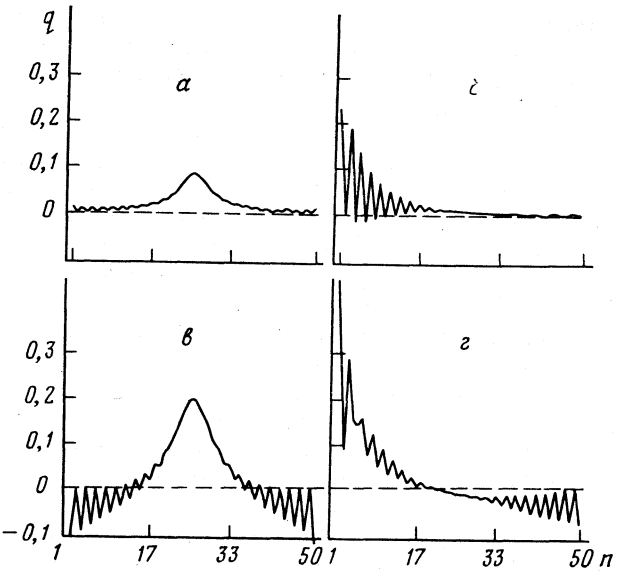


Рис. 4. Распределение заряда q в ионе $C_{50}H_{52}^+$ (n – номер атома) в присутствии допанта с зарядом -1 при учете (*а*, *б*) и без учета (*в*, *г*) взаимодействия π-электронов иона. Примесь расположена на расстоянии 3,8 Å от цепочки в середине (*а*, *в*) и у концевого атома (*б*, *г*) фрагмента. Энергии взаимодействия иона с примесью составляли 1,59 (*а*), 1,47 (*б*), 3,08 (*в*), 2,94 эВ (*г*)

Энергия электростатического взаимодействия допанта с прилежащими ФСС незначительно зависит от сдвига допанта вдоль цепочки. Энергия взаимодействия с незаряженной цепочкой в расчете на одну примесь не превышает 0,2 эВ. Взаимодействие каждой примеси с каждым избыточным зарядом на прилежащем ФСС в среднем составляет ~1,5 эВ.

Расчеты взаимодействия ФСС макромолекул ПА с примесью подтверждают предположение [9] о том, что роль допантов в увеличении проводимости ПА сводится (по крайней мере при низких, менее 1%, уровнях допирования) к передаче полимеру зарядов, которые кулоновским полем примеси удерживаются на прилежащих к ней сопряженных фрагментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Su R., Schrieffer J., Heeger A.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. № 4. P. 2099, 1983. V. 28. P. 1138.
2. *Kivelson S.* // Ibid. 1982. V. 25. № 6. P. 3798.
3. *Rice M. S., Mele E. J.* // Ibid. 1981. V. 23. № 10. P. 5397.
4. *Glick A. J., Bryant G. W.* // Ibid. 1986. V. 34. № 2. P. 943.
5. *Kuzmany H.* // Pure & Appl. Chem. 1985. V. 57. № 2. P. 235.
6. *Terao T., Maeda S., Yamabe T. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 103. № 5. P. 347.
7. *Yannoni C. S., Clarke T. C.* // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. № 13. P. 1191.
8. *Thomann H., Jin H., Baker G. L.* // Ibid. 1987. V. 59. № 4. P. 509.
9. *Мисуркин И. А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 59. № 4. С. 1159.
10. *Shimamura K., Karasz F. E., Hirsch J. A., Chien J. C. W.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. № 8. P. 473.
11. *Moses D., Feldblum A., Ehrenfreund E. et al.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. № 6.
12. *Shimamura K., Karasz F. E., Chien J. C. W., Hirsch J. A.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. № 5. P. 269.
13. *Кон А. Ю., Мисуркин И. А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 2. С. 146.

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

Поступила в редакцию 21.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 535.34

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ 77 К

Южаков В. И., Левшин Л. В., Шекунов В. А.

Исследованы спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции родамина 6Ж, кристаллического фиолетового, метиленового голубого и нейтрального красного в этаноле при различных концентрациях красителя и температурах. Установлены спектральные зависимости степени поляризации их свечения. Определены квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции и времена затухания фосфоресценции этих соединений для их мономерной и ассоциированной форм при 77К.

Ранее было установлено [1—5], что молекулы некоторых красителей могут образовывать люминесцирующие ассоциаты. Причем их появление может происходить как при комнатной температуре в практически неполярных средах [4], так и в водно-спиртовых [2] и даже чисто спиртовых [5] растворах при низких температурах. В [6] отмечалось, что оптические свойства возникающих в этих случаях ассоциатов имеют много общего, что указывает на идентичность их молекулярной структуры. Однако авторы отмеченных и ряда других работ, посвященных изучению люминесцирующих ассоциатов красителей, как правило, ограничивались лишь констатацией факта возникновения у их концентрированных растворов новой полосы свечения, обычно сдвинутой в длинноволновую область по отношению к спектру люминесценции разбавленного раствора.

Настоящая работа была поставлена с целью более полного изучения оптических свойств люминесцирующих ассоциатов, образующихся в охлажденных высококонцентрированных спиртовых растворах красителей различного молекулярного строения, спектрально-люминесцентные свойства мономерных молекул которых существенно отличаются между собой. Были исследованы красители: родамин 6Ж (Р6Ж), нейтральный красный (НК), кристаллический фиолетовый (КФ) и метиленовый голубой (МГ), используемые либо в квантовой электронике, либо в качестве флуоресцентных зондов в биологии, либо в аналитических целях. Кроме того, все более широкое применение красителей для оптической записи и в молекулярной микроэлектронике требует детального выяснения характера и природы фотофизических процессов, происходящих в их молекулярных агрегатах. В качестве растворителя использовался дважды перегнанный абсолютизированный этанол, стеклующийся при замерзании.

Спектры поглощения растворов красителей измеряли на спектрофотометре «Specord M40», а люминесцентные характеристики, в том числе поляризационные — на спектрофлуориметре «Жобен Ивон». Для измерения времени жизни фосфоресценции применяли запоминающий осциллограф С8-13. Для изучения спектров поглощения и люминесценции при различных температурах использовали специальные криостаты [7]. Квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции определяли относительным способом, эталоном служили растворы Р6Ж.

В качестве примера на рис. 1 приведены спектры поглощения разведенного ($c=10^{-5}$ М) раствора НК, в котором молекулы красителя находятся в мономерном состоянии (кривая *1*), его концентрированного ($c=3\cdot10^{-2}$ М) раствора (кривая *2*), спектр поглощения которого близок к спектру поглощения ассоциированных молекул, а также нормированные к единице спектры флуоресценции мономеров (кривая *3*), ассоциатов (кривая *4*) и фосфоресценции ассоциатов (кривая *5*) при 77 К. О том, что кривая *1* представляет собой спектр поглощения мономеров, а кривая *2*-ассоциатов свидетельствует совершенно различное их поведение при охлаждении растворов. Если поглощательная способность раствора (площадь под

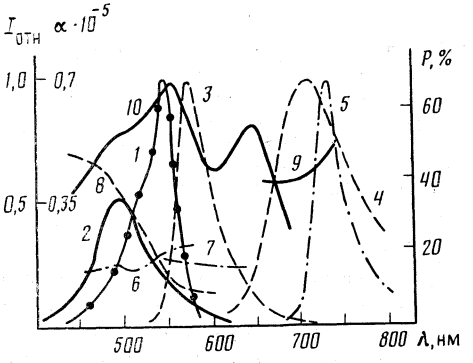


Рис. 1. Спектры поглощения (*1*, *2*), флуоресценции (*3*, *4*), фосфоресценции (*5*), зависимости степени поляризации по спектру возбуждения (*6*, *8*) и флуоресценции (*7*, *9*) и спектр возбуждения флуоресценции (*10*) нейтрального красного в этаноле для концентраций 10^{-5} М (*1*, *3*, *6*, *7*) и $3\cdot10^{-2}$ М (*2*, *4*, *5*, *8*, *9*, *10*) при 77 К

кривой поглощения) $c=10^{-5}$ М при понижении его температуры растет, а максимум поглощения сдвигается в сторону длинных волн, то поглощательная способность раствора $c=3\cdot10^{-2}$ М при этом сначала незначительно увеличивается (до ~260 К), а затем уменьшается. Причем в спектре поглощения проявляется коротковолновый максимум; длинноволновый же максимум, обусловленный поглощением мономеров НК, быстро уменьшается и после замерзания раствора исчезает совсем. Спектр флуоресценции этого раствора при 77 К содержит только длинноволновую полосу (кривая *4*), обусловленную свечением ассоциированных молекул красителя. Спектры фосфоресценции (кривая *5*) для обоих растворов совпадают между собой. Однако квантовый выход этого свечения у ассоциатов на порядок меньше. Следует отметить, что совпадение спектров фосфоресценции для различных концентраций раствора акридина оранжевого при 77 К отмечалось и в [1].

Качественно можно найти определенное соответствие между спектрально-люминесцентными характеристиками ассоциированных молекул НК и других исследованных красителей. Однако спектры поглощения Р6Ж и КФ при 77 К состоят из двух максимумов, что может быть обусловлено особенностями строения их ассоциатов [8]. К тому же спектры фосфоресценции мономеров и ассоциатов этих красителей не совпадают. Причем величина сдвига спектра фосфоресценции ассоциатов по отношению к спектру фосфоресценции мономеров коррелирует с величиной расщепления длинноволновых полос поглощения их ассоциатов. Так, у Р6Ж при большем расщеплении спектра поглощения ($\Delta\lambda\sim32$ нм) сдвиг полосы фосфоресценции составляет ~27 нм. У КФ это расщепление заметно уменьшается ($\Delta\lambda\sim8$ нм), соответственно и сдвиг спектра фосфоресценции оказывается равным 22 нм. Фосфоресценцию у растворов МГ не удалось обнаружить ни у мономеров, ни у ассоциатов. Полученные спектрально-

Значения максимумов спектров поглощения $\lambda_м^п$, флуоресценции $\lambda_м^{фл}$ и фосфоресценции $\lambda_м^{фс}$, квантовых выходов $B_{фл}$ и $B_{фс}$, времени затухания фосфоресценции $\tau_{фс}$ и поляризации P в максимуме спектра флуоресценции при $T=77$ К

Краситель	$\lambda_м^п$, нм	$\lambda_м^{фл}$, нм	$\lambda_м^{фс}$, нм	$B_{фл}$	$B_{фс}$	$\tau_{фс}$, мс	P, %
			Мономеры				
НК	546	572	732	$1{,}3\cdot10^{-2}$	10^{-4}	200	18
КФ	591	618	723	$1{,}4\cdot10^{-1}$	$8\cdot10^{-4}$	345	20
Р6Ж	534	546	668	$8{,}6\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-6}$	1200	34
МГ	662	674	–	$1{,}8\cdot10^{-1}$	–	–	17
			Ассоциаты				
НК	514	715	732	$8\cdot10^{-4}$	10^{-6}	200	40
КФ	584 592	732	745	$5\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-4}$	345	10
Р6Ж	502 534	628	695	$3\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-6}$	1200	8
МГ	569	700	–	$3\cdot10^{-2}$	–	–	26

люминесцентные характеристики мономерных и ассоциированных молекул исследованных красителей приведены в таблице.

Обращает на себя внимание равенство величин $\tau_{фосф}$ для мономерных и ассоциированных молекулярных форм одних и тех же красителей вне зависимости от того, имеет место расщепление полос поглощения ассоциатов или нет. Такое равенство отмечалось и ранее для акридина оранжевого ($\tau_{фосф}\approx1{,}7$ с) [1] и диоксациклононадиенов ($\tau_{фосф}\approx1{,}8$ с) [9]. Это свидетельствует о том, что для данных систем константа скорости интеркомбинационного перехода с излучением из триплетного состояния в основное при ассоциации молекул не претерпевает заметных изменений.

Выше уже отмечалось, что немногочисленные литературные данные по измерению степени поляризации свечения ассоциатов красителей не являются однозначными. В одних работах приводятся значения степени поляризации люминесценции ассоциатов, которые меньше, чем у мономеров, например в [10], в других – больше [11]. Вместе с тем известны расчеты, проведенные без учета конфигурационного взаимодействия, согласно которым в случае сэндвичевой структуры димеров, когда моменты переходов образующих их мономеров параллельны, степень поляризации полос флуоресценции димеров должна быть такой же, как и для полос мономеров [12]. Измеренные нами значения степени поляризации мономерной люминесценции и люминесценции ассоциатов на длинах волн, соответствующих максимумам их свечения, приведены в таблице.

На рис. 1 представлены зависимости степени поляризации по спектрам поглощения (возбуждения) (кривые *6*, *8*) и люминесценции (кривые *7*, *9*). Степень поляризации по спектру возбуждения флуоресценции у ассоциатов НК (кривая *8*) и МГ уменьшается, а по их спектру флуоресценции (кривая *9*) увеличивается с возрастанием длины волны. Зависимость степени поляризации по спектрам возбуждения и флуоресценции ассоциатов Р6Ж и КФ имеет более сложный характер. Из таблицы следует, что у Р6Ж и КФ, полоса поглощения которых расщеплена при 77 К, степень поляризации флуоресценции ассоциатов меньше, чем у их мономеров (у Р6Ж в 4 раза, у КФ в 2 раза), а у НК и МГ, спектр поглощения ассоциатов которых состоит только из коротковолновой полосы, степень по-

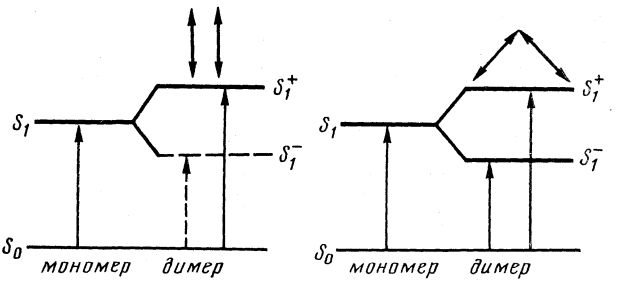


Рис. 2. Схема энергетических уровней и дипольных переходов мономера и димера для различного расположения моментов перехода мономеров

ляризации их свечения больше, чем у мономеров (у НК в 2 раза, у МГ в 1,5 раза). Этот результат может быть объяснен тем, что у ассоциатов Р6Ж и КФ моменты переходов составляющих их мономеров располагаются под некоторым углом друг к другу, а у НК и МГ — параллельно (хотя значения степени поляризации свечения их ассоциатов значительно выше теоретических). Об этом же свидетельствуют и спектры поглощения ассоциированных молекул исследованных красителей при 77 К. Схема энергетических уровней, расположения моментов перехода молекул и дипольно разрешенных (сплошная линия) и запрещенных (пунктирная линия) переходов для случая димера приведена на рис. 2.

Из таблицы следует также, что квантовый выход флуоресценции ассоциатов исследованных красителей невысок даже при 77 К, а фосфоресценции еще ниже на 1—3 порядка.

Необходимо отметить еще одно свойство люминесцирующих при низких температурах ассоциатов красителей. Спектр возбуждения их люминесценции имеет значительный максимум на длинноволновом крае полосы поглощения, где коэффициент экстинкции крайне мал. На рис. 1 изображен спектр возбуждения раствора НК ($c=3\cdot10^{-2}$ М) при 77 К (кривая *10*). Из него видно, что спектр возбуждения флуоресценции такого раствора резко отличается от спектра поглощения как мономеров, так и ассоциатов. Аналогичный характер имеют спектры возбуждения люминесценции ассоциатов и у других исследованных красителей.

При этом положение длинноволнового максимума в спектре возбуждения флуоресценции зависит от концентрации красителя, при увеличении которой он сдвигается в длинноволновую область. Это может указывать на то, что люминесцирующими являются сложные ассоциаты, концентрация которых невелика, а полоса поглощения смещена в сторону длинных волн по отношению к спектру более простых ассоциатов, который мы наблюдаем на опыте (рис. 1, кривая *2*). Следует отметить, что ранее уже была установлена возможность образования в смесях полярных и неполярных растворителей сложных люминесцирующих агрегатов красителей [6, 13].

Другой возможной причиной аномальной формы спектра возбуждения люминесценции замороженных высококонцентрированных растворов красителей может являться значительное неоднородное уширение энергетических уровней их ассоциированных молекул. В литературе отсутствуют какие-либо количественные данные по этому вопросу. Однако имеющиеся единичные исследования указывают на то, что в твердых растворах неод-

нородное спектральное уширение электронных спектров ассоциатов красителей может быть значительным [14].

В нашем случае ширина спектров флуоресценции ассоциатов красителей значительно больше ширины спектров флуоресценции их мономеров: у НК – в 2,3, у КФ – в 2,4, у Р6Ж – в 1,3 и у МГ – в 1,4 раза. Это уширение может быть вызвано как неоднородностью ближайшего окружения агрегатов одного сорта, так и тем, что люминесцируют ассоциаты различного строения. Реабсорбцией и безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения между ассоциированными молекулами красителей такую форму спектров возбуждения флуоресценции объяснить нельзя, так как их спектры поглощения и люминесценции не перекрываются между собой [15].

Таким образом, проведенные исследования показали, что спектрально-люминесцентные характеристики ассоциированных молекул красителей разных классов в спиртовых растворах при низких температурах при их количественном различии имеют ряд общих черт, указывающих на то, что люминесцирующими являются сложные ассоциаты с неоднородно-уширенными электронными спектрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кузнецова Л. А., Свешников Б. Я.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 20. № 4. С. 433.
2. *Морозов Ю. В., Наберухин Ю. И., Гурский Г. В.* // Оптика и спектроскопия. 1964. № 5. С. 599.
3. *Mason S. F.* // J. Soc. Dyers Col. 1968. V. 84. № 4. P. 604.
4. *Левшин Л. В., Низамов Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика. Астрономия. 1971. № 3. С. 252.
5. *Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 25. № 1. С. 89.
6. *Южаков В. Т., Абросимова Н. В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 630.
7. *Левшин Л. В., Наумов А. В., Салецкий А. М., Южаков В. И.* // Приборы и техника эксперимента. 1982. № 2. С. 198.
8. *McRae E. G., Kasha M.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 4. P. 721.
9. *Nowakowska M., Najbar J., Waligora B., Smolinski S.* // Acta Phys. Polon. 1974. V. A45. № 4. P. 593.
10. *Law K. Y., Lontfy R. O.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 587.
11. *Pandya M. L., Machwe M. K.* // Proc. Indian Nat. Sci. Acad. 1980. V. A46. № 2. P. 158.
12. *Поуп М., Свенберг Ч.* // Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 1. М.: Мир, 1985. С. 60.
13. *Чибисов А. К., Кецле Г. А., Левшин Л. В., Славнова Т. Д.* // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 1. С. 83.
14. *Гакамский Д. М., Немкович Н. А., Рубинов А. Н., Томин В. И.* // Там же. 1987. Т. 63. № 3. С. 507.
15. *Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 310 с.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ И КОЛИЧЕСТВА МОДИФИКАТОРА В ЭЛЮЕНТЕ НА УДЕРЖИВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Казакевич Ю. В., Воробьева Л. Д.

Изучены параметры адсорбционного взаимодействия аминопиридинов и фенолов с поверхностью силикагеля в условиях динамического модифицирования. Показано наличие корреляции удерживания этих соединений с изотермой адсорбции модификатора на силикагеле. Исследована динамика установления адсорбционного равновесия при введении специфичного модификатора (пиперазина). Определена область эффективного влияния специфического модификатора в сложносоставном элюенте (ацетонитрил+вода).

В настоящее время в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в качестве адсорбента наиболее широко используется химически модифицированный силикагель. Воспроизводимость хроматографического удерживания такого рода адсорбентов весьма невысока, поэтому на практике все чаще начинают применять так называемый метод динамического модифицирования. Этот метод представляет собой введение в элюент небольшого количества какого-либо вещества, создающего на поверхности силикагеля стабильный адсорбционный слой.

В зависимости от того, какими свойствами должна обладать после модифицирования поверхность силикагеля, в качестве полярной добавки можно использовать различные моно- и полифункциональные вещества; важно, чтобы взаимодействие модификатора с поверхностью силикагеля было как минимум, на порядок сильнее, чем с молекулами элюента и адсорбатом.

Метод динамического модифицирования для ионпарного варианта хроматографии был достаточно детально изучен авторами [1—7] и предложен для разделения целого ряда смесей. Для разделения моно- и олигосахаридов в работе [8] были использованы в качестве модификаторов пиперазин и этилендиамин, в качестве элюента использовалась смесь ацетонитрила с водой. Пиперазин и этилендиамин одной из аминогрупп взаимодействуют с поверхностью силикагеля, образуя при этом достаточно прочное и стабильное заполнение поверхности силикагеля, которое дает возможность разделить целый ряд моно- и олигосахаридов. Авторами было также проведено сравнение молекул пиперазина и этилендиамина как модификаторов поверхности.

Обычно в качестве элюента для разделения органических слабополярных соединений используют смесь ацетонитрила (ACN) и воды. Поскольку при динамическом модифицировании происходит конкурентная адсорбция из многокомпонентной смеси, представляет интерес выяснение поведения каждого из компонентов на поверхности силикагеля, что позволит сделать выводы о взаимном влиянии их друг на друга. В данной работе проводилось исследование хроматографического поведения аминопиридинов и фенолов на силикагеле из смеси ACN и воды различной концентрации для выяснения влияния природы и количества заместителей в пиридиновом кольце, а также влияние соотношения количеств ACN и воды в элюенте на их удерживание.

Экспериментальная часть

Хроматографические определения проводили на высокоэффективной хроматографической системе, собранной из разных узлов. Использовали насос фирмы Жилсон модель 302 с манометрическим модулем для контроля и блокировки потока по давлению и демпфирования пульсаций; кран ввода пробы «Рядайн» с петлей 20 мкл; колонна 3,3×150 мм, адсорбент Сепарон 7 ммкн; рефрактометрический детектор производства ЧССР и спектрофотометр Кратос производства Франции. Пробу вводили шприцом «Гамильтон». Мертвый объем колонны определяли по временам удерживания вакансионных пиков при вводе пробы элюента с незначительным отличием по составу.

В качестве элюента в работе использовали смесь ACN с водой различных составов. Использовали бидистиллированную воду, профильтрованную через фильтр фирмы «Миллипор» для очистки от органических примесей. Ацетонитрил очищали от примесей органических соединений кипячением с перманганатом калия в течение двух часов и перегонкой. Проверку чистоты ацетонитрила проводили на спектрофотометре хроматографа «Милихром». Раствор пробы готовили в том же растворителе, который использовали для элюирования. В качестве модификатора использовали пиперазин в концентрации до 0,1% от массы элюента. Скорость подачи элюента составляла 1 мл/мин.

Обсуждение результатов

Поскольку процесс динамического модифицирования представляет собой достаточно сложное явление, включающее в себя конкурентную адсорбцию, взаимодействие компонентов элюента с поверхностью сорбента и друг с другом, взаимное вытеснение компонентов из поверхностного слоя друг другом, образование сложных ассоциатов, то исследование этого процесса удобнее всего начать с рассмотрения процессов, происходящих в аналогичных системах, не осложненных одновременно несколькими конкурирующими процессами.

В процессе хроматографирования свой вклад во взаимодействие с поверхностью вносят: строение адсорбата и адсорбента, при этом главными факторами являются дипольные, стерические и донорно-акцепторные свойства компонентов всей хроматографической системы, определяющие способность их конкурировать при локализации на активных центрах сорбента.

Качественную оценку адсорбционных взаимодействий удобно производить с использованием величин K', рассчитанных по уравнению

$$k' = (t_{уд} - t_0)/t_0, \qquad (1)$$

так как $\ln k'$ является энергетическим параметром системы по данному веществу [9].

В данной работе для выяснения влияния компонентов хроматографической системы на удерживание в качестве модельных соединений были

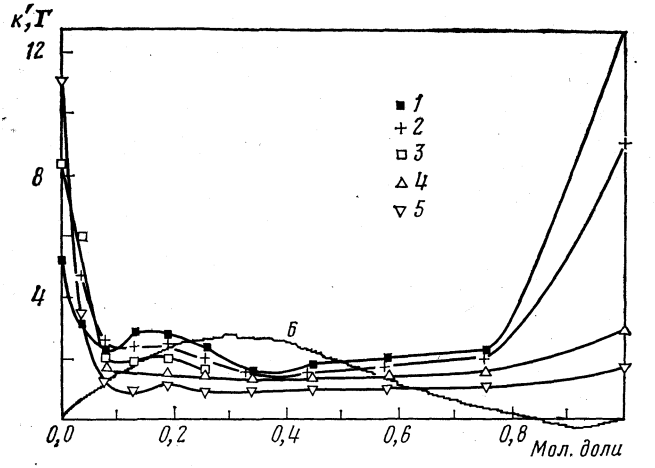


Рис. 1. Зависимости коэффициентов емкости k' аминов от мольной доли ACN в элюенте: *1* – 2,3-диаминопиридин, *2* – γγ′-дипиридил, *3* – 2,6-диаминопиридин, *4* – пиридин, *5* – акридин; *6* – изотерма адсорбции ACN из воды на силикагеле

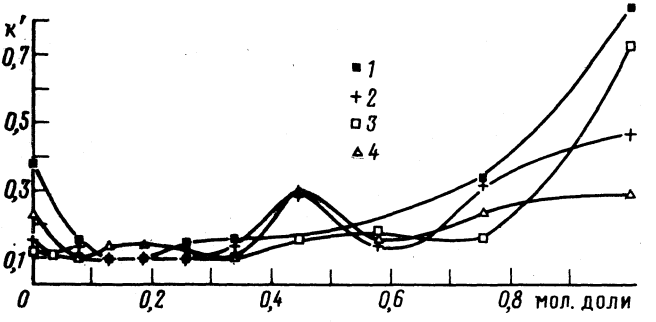


Рис. 2. Зависимости k' фенолов от мольной доли ACN в элюенте: *1* – пирокатехин, *2* – гидрохинон, *3* – резорцин, *4* – фенол

выбраны пиридиновые соединения, имеющие в своем кольце заместители в виде аминогрупп в разных положениях и фенольные соединения с ОН-группами в разных положениях.

Амины взаимодействуют с ОН-группами поверхности силикагеля через неподеленные пары электронов атома азота, образуя водородные связи [10] и комплексы, но в силу того, что в элюенте молекулы аминопиридинов окружены сольватными оболочками, это взаимодействие затруднено, что наблюдается на рис. 1 в виде падения удерживания при переходе от чистого ACN к смеси с водой. Известно, что скорость движения хроматографической зоны обратно пропорциональна производной к изотерме адсорбции и подчиняется уравнению

$$v=Q/(v_0+kd\Gamma/dc). \qquad (2)$$

На рис. 1 пунктиром показана изотерма адсорбции ACN из воды [11], свидетельствующая о том, что имеется прямая корреляция удерживания аминов, т. е. проявляется влияние модификатора, в данном случае ACN,

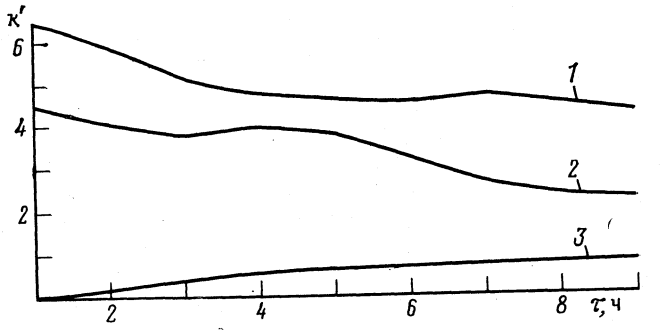


Рис. 3. Зависимости k' 2,3-диаминопиридина (*1*), γγ′-дипиридила (*2*), фенола (*3*) от времени элюирования (τ) ацетонитрилом, содержащим 0,025% пиперазина от массы элюента

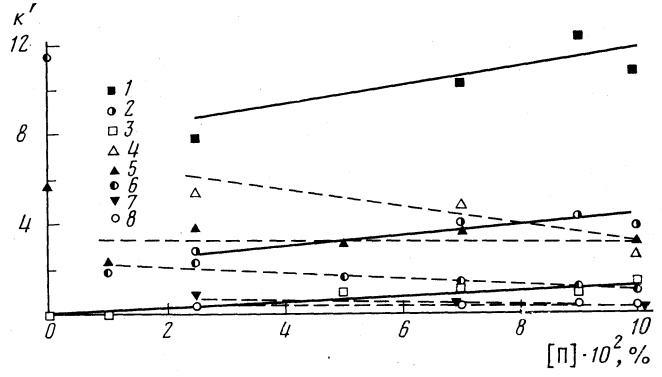


Рис. 4. Зависимости k' аминов и фенолов от количества пиперазина [П] в элюенте (ACN): *1* – резорцин, *2* – гидрохинон, *3* – фенол, *4* – 4-аминопиридин, *5* – 2,3-диаминопиридин, *6* – фенол, *7* – пиридин, *8* – акридин

на избирательную адсорбцию аминов на силикагеле. В случае же использования в качестве элюента чистой воды, повышение удерживания, очевидно, происходит за счет того, что вода в чистом виде образует через водородные связи определенную структуру, освобождая молекулы адсорбата от сольватных оболочек. Но по мере уменьшения количества воды в элюенте структура (образованная через водородные связи) разрушается и молекулы сорбата окружаются сольватными оболочками.

Для ряда фенолов зависимость параметра k' от мольной доли ACN в элюенте имеет вид, показанный на рис. 2. Небольшое увеличение удерживания фенолов в случае чистого ACN объясняется, очевидно, конкурентной адсорбцией воды на поверхности силикагеля в случае элюента, содержащего воду, затрудняющую сорбцию фенолов. Таким образом, наблюдать влияние модификатора на удерживание нагляднее в области очень малых или очень больших концентраций ACN, так как в этом случае взаимодействие аминогрупп с поверхностью силикагеля не затруднено образованием сольватной оболочки.

Как уже отмечалось, наиболее удачной молекулой для модифицирования поверхности аминогруппами является пиперазин, представляющий собой достаточно жесткую молекулу и образующую с поверхностью сили-

кагеля прочную водородную связь [8, 9]. Очень важным для достижения необходимого разделения является вопрос о количестве вводимого в элюент модификатора, необходимого для получения плотного монослоя на поверхности силикагеля, что зависит от константы адсорбционного равновесия диамина на силикагеле при данном составе элюента. Чем больше константа адсорбционного равновесия, тем меньше может быть концентрация диамина в элюенте.

На рис. 3 показана зависимость удерживания двух аминов и фенола на поверхности силикагеля, подвергающегося динамическому модифицированию пиперазином, от времени модифицирования. Из рис. 3 следует, что удерживание аминов падает сначала довольно резко, а затем более плавно. Удерживание фенола сначала резко возрастает, а затем возрастание происходит более плавно. Резкое падение удерживания аминов и возрастание удерживания фенолов объясняется тем, что, видимо, фенол сильнее взаимодействует с адсорбированным пиперазином, чем со свободными силанольными группами, тогда как в случае амина проявляется небольшая специфичность взаимодействия аминогрупп с OH^--группами, следовательно, при увеличении содержания пиперазина на поверхности наблюдается увеличение удерживания фенола и ослабление удерживания аминов.

На рис. 4 показана зависимость коэффициента емкости различных соединений от количества пиперазина в элюенте (ACN). По мере роста количества пиперазина в элюенте, как и следовало ожидать, растет удерживание фенолов, а удерживание аминов падает. Из рис. 4 следует, что удерживание розорцина, имеющего в молекуле две OH^--группы, расположенные рядом, больше, чем удерживание гидрохинона, в молекуле которого OH^--группы расположены в противоположных положениях, а удерживание фенола на поверхности силикагеля, частично заполненной пиперазином, еще меньше. Очевидно, в данном случае взаимодействие OH^--группы с аминогруппой пиперазина определяется не только количеством OH^--групп, но и расположением их в молекуле фенола.

В случае аминов взаимодействие их с поверхностью силикагеля определяется количеством оставшихся незанятыми пиперазином OH^--групп на поверхности силикагеля, а также природой и расположением аминогрупп в молекуле. В случае 4-аминопиридина наблюдается большее удерживание, по-видимому, за счет образования хиноидной структуры при образовании связи с OH^--группой. В случае 2,3-диаминопиридина взаимодействие с поверхностью несколько слабее, так как взаимодействие происходит только за счет образования водородных связей. Взаимодействие $\gamma\gamma'$-диаминопиридина, акридина и пиридина происходит за счет образования водородных связей OH^--групп с аминогруппой одной природы, только в случае $\gamma\gamma'$-диаминопиридина удерживание несколько выше, поскольку в этой молекуле две аминогруппы.

Удерживание акридина и пиридина на поверхности модифицированного пиперазином силикагеля примерно одинаково, так как в этом случае взаимодействие происходит через одинаковые по природе и количеству аминогруппы. Для удерживания аминов характерно то, что по мере увеличения количества пиперазина в элюенте оно уменьшается за счет заполнения активных для адсорбции аминов мест пиперазином. Аналогично для фенолов удерживание растет за счет возрастания количества аминогрупп по поверхности силикагеля, приближаясь к постоянной величине, т. е. к равновесному состоянию.

Полученные данные позволяют сделать предположение о возможности применения пиперазина, в качестве модификатора поверхности силикагеля

с целью использования его для разделения смесей фенолов, причем изменение количественного состава элюента позволяет подбирать наиболее удобное для анализа время удерживания.

Использованные нами соединения позволяют дать качественную оценку взаимодействий в многокомпонентной хроматографической системе. Корреляция коэффициента емкости (по сути энергетического параметра хроматографической системы) с изотермой адсорбции ацетонитрила из воды позволяет сделать предположение о возможности строгого описания зависимости коэффициента k' от избыточной изотермы адсорбции вещества из многокомпонентной системы, что будет предметом следующей публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hansen S. H., Thomsen M.* // J. Chromatography. 1981. V. 209. P. 203.
2. *Hansen S. H., Helboe R., Thomsen M., Zind U.* // Ibid. 1981. V. 210. P. 483.
3. *Hansen S. N., Thomsen M.* // Ibid. 1982. V. 240. P. 24.
4. *Hansen S. N., Zund U.* // Ibid. 1983. V. 270. P. 77.
5. *Hansen S. N., Helboe R.* // Ibid. 1984. V. 285. P. 153.
6. *Hansen S. N., Helboe R., Thomsen M.* // Ibid. 1986. V. 360. P. 53.
7. *Hansen S. N., Helboe R., Thomsen M.* // Ibid. 1986. V. 368. P. 39.
8. *Boumbuhraz M., Davydov V. Ya., Kuselev A. V.* // Chromatographia. 1982. V. 15. № 12. P. 751.
9. *Яшин Я. И.* Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. С. 42.
10. *Curthoyz R., Davydov V. Ya., Kiselev A. V. et al.* // Colloid and Interface Sci. 1974. V. 48. № 1. P. 58.
11. *Eltekov Yu. A., Kazakevitch Yu. V.* // J. Chromatography. 1987. V. 395. P. 473.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
5.X.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 541.183

АНАЛИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ АЗОТА И АРГОНА НА НЕПОРИСТЫХ И ШИРОКОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ. II. АДСОРБЦИЯ АРГОНА НА ГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.

Установлена применимость уравнения многослойной адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях для широкой аппроксимации изотерм адсорбции аргона на гидроксилированных кремнеземах. Параметры уравнения могут быть определены как графически, на основе анализа различных участков изотерм, так и аналитически по известным любым двум точкам. Показано, что значения предельной емкости различных адсорбционных слоев, соответствующие рассматриваемому уравнению, равны между собой и обусловливают в отличие от метода БЭТ полное соответствие в величинах удельных поверхностей, рассчитанных из изотерм адсорбции аргона и азота.

Более обоснованные выводы о реальности различных адсорбционных методов определения удельной поверхности гидроксилированных кремнеземов можно сделать при сопоставлении результатов, полученных с применением различных адсорбтивов. Ниже, по данным работ [1—3], приведен анализ изотерм адсорбции аргона на образцах SiO_2. Адсорбция азота на них рассмотрена в работах [4, 5].

В отличие от азота адсорбция аргона не чувствительна к величине гидратации поверхности [1, 6] и обусловлена лишь дисперсионными взаимодействиями. При этом должно выполняться уравнение многослойной адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях [7]:

$$a=\sum_{i=1}^{n} a_i=\sum_{i=1}^{n} a_{m(i)} \exp[-(A/E_i)^2], \qquad (1)$$

где

$$E_i=E_1\cdot 2^{-3(i-1)/2}, \qquad (2)$$

$$a_{m(1)}=\ldots=a_{m(i)}=\ldots=a_m. \qquad (3)$$

Величина полимолекулярной адсорбции a в (1) определяется как сумма величин адсорбции a_i в различных слоях, для каждого из которых применимо уравнение Дубинина — Радушкевича с характерными для него значениями параметров — энергии E_i и предельной величины адсорбции $a_{m(i)}$ слоя. Суммарная же адсорбция в любых двух (i и $i+1$) смежных слоях в интервале $\theta_{i+(i+1)}=0{,}27\div 1{,}85$ аппроксимируется [7] экспоненциальной зависимостью

$$a_{i+(i+1)}=a_{m(i)} \exp\left[-\left(\frac{A}{E_i}\right)^2\right]+a_{m(i+1)}\times$$

$$\times \exp\left[-\left(\frac{A}{E_{i+1}}\right)^2\right] = 2{,}42 a_{m(i,i+1)} \exp[-1{,}9(A/E_i)]. \qquad (4)$$

В соответствии с (4) значения $a_{m(i)}=a_{m(i+1)}=a_{m(i,\,i+1)}$ определяются как величины, в 2,42 раза меньше отрезка, отсекаемого на оси ординат линейным графиком зависимости $\lg a_{i+(i+1)}=f(\lg(p_s/p))$. Поскольку значениям a_{1+2} первоначально соответствуют экспериментальные значения a, то величины $a_{m(1,2)}$ и E_1 могут быть определены из графиков $\lg a=f(\lg(p_s/p))$. Их линейность (рис. 1) сохраняется до степеней покрытия $\theta_\Sigma \simeq 1{,}4$, характерных для начала формирования третьего слоя [8]. Как видно из рис. 1 и табл. 1, значения параметра E_1 и отношения $a_{m(1,2)}/a_{m(\text{БЭТ})}<1$ практи-

Таблица 1

Результаты анализа изотерм адсорбции аргона на непористых и широкопористых гидроксилированных кремнеземах

T, К	$\frac{a_{m(1,2)}}{a_{m(\text{БЭТ})}}$	E_1, кДж/моль	C (БЭТ)	$w_\text{П}$, нм², соответствующие		w_0, нм²	Источник
				$a_{m(\text{БЭТ})}$	$a_{m(1,2)}$		
77,2	0,818	3,36	25	0,163	0,139	0,138	[1]
77,2	0,818	3,36	31	0,161	0,136	0,138	[2]
87,5	0,824	3,48	23	0,175	0,142	0,142	[3]

чески совпадают, что указывает на близость химического строения поверхности кремнеземов. В табл. 1 приведены также величины молекулярных площадок аргона $w_\text{п}$, удовлетворяющие равенству $s_{\text{Ar}}=s_{\text{N}_2}$ при стандартном для азота значении $w_0=0{,}162$ нм. Их сопоставление с значениями w_0, рассчитанными в соответствии с [9] на основе мольных объемов (v_0, см³/моль) жидкостей при температуре опыта

$$w_0\ (\text{нм}^2) = 1{,}091 \cdot 10^{14} (v_0/N_\text{A})^{2/3} = 1{,}53 \cdot 10^{-2} v_0^{2/3} \qquad (5)$$

позволяет охарактеризовать степень соответствия результатов определения удельных поверхностей кремнеземов двумя методами из изотерм адсорбции азота и аргона.

В случае метода БЭТ значения $w_\text{п}=(a^{\text{N}_2}_{m(\text{БЭТ})}/a^{\text{Ar}}_{m(\text{БЭТ})})\cdot 0{,}162$ в ~1,2 раза больше $w_0=0{,}142$ нм² и в среднем составляют 0,166 нм². Подобные или большие величины $w_\text{п}$ для аргона характерны для большинства непористых оксидных адсорбентов [2]. Обычно, не обсуждая реальность значений $a_{m(\text{БЭТ})}$, такие различия объясняют [2, 6, 10] зависимостью молекулярных площадок от природы адсорбента и адсорбтива. При использовании же значений $a_{m(1,2)}$ практически отпадает необходимость в варьировании величинами w для достижения равенства $s_{\text{N}_2}=s_{\text{Ar}}$.

По данным табл. 1 величины

$$w_\text{п} = \frac{a^{\text{N}_2}_{m(1,2)}/a^{\text{N}_2}_{m(\text{БЭТ})}}{a^{\text{Ar}}_{m(1,2)}/a^{\text{Ar}}_{m(\text{БЭТ})}} \cdot 0{,}162$$

близки к w_0, а следовательно, использование последних при расчете s_{Ar} и s_{N_2} на основе величин $a_{m(1,2)}$ должно приводить к хорошо согласующимся результатам.

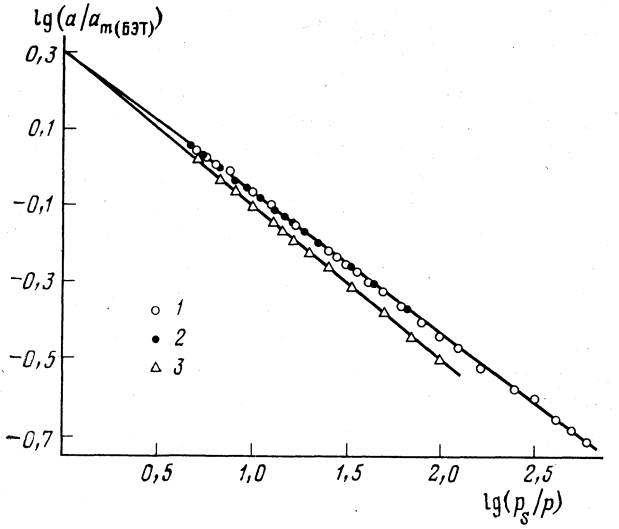


Рис. 1. Изотермы адсорбции аргона при 77,2 К (*1* – данные [1], *2* – [2]) и 87,5 К (*3* – данные [3]) на непористых и широкопористых кремнеземах в координатах уравнения двухслойной адсорбции

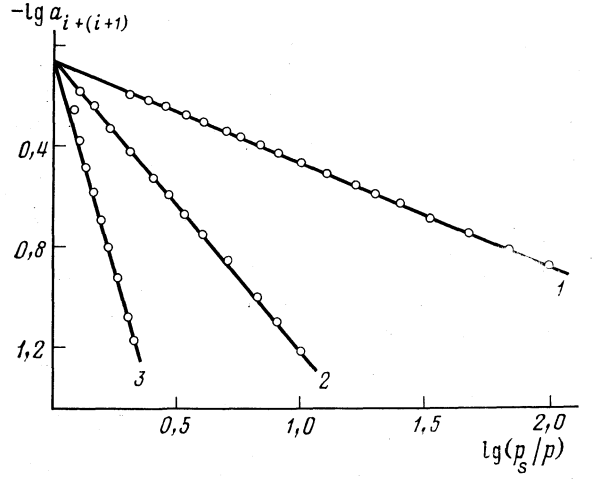


Рис. 2. Применение уравнения двухслойной адсорбции в области заполнения первого и второго (*1*), второго и третьего (*2*), третьего и четвертого (*3*) слоев при адсорбции аргона на гидроксилированном образце (АЕ-50/Т/Н) аэросила ОХ-50 [3]

На рис. 2 в координатах линейной формы уравнения (4) представлены зависимости суммарных чистых величин адсорбции $a_{i+(i+1)}$ в различных смежных (i и $i+1$) слоях от относительного давления. Для определения $a_{i+(i+1)}$ использовались приведенные [11] графики $\theta_\Sigma = f(\theta_{i+(i+1)})$, построенные на основе соотношения $\theta_{i+1} = \theta_i^s$, вытекающего из (1) и (2). Расчет $\theta_\Sigma = a/a_m$ и далее нахождение $a_{i+(i+1)}$ из графически найденных значений $\theta_{i+(i+1)} = a_{i+(i+1)}/a_m$ проводили при $a_m = a_{m(1,2)} = 0{,}824 a_{m(БЭТ)}$ (табл. 1). Как

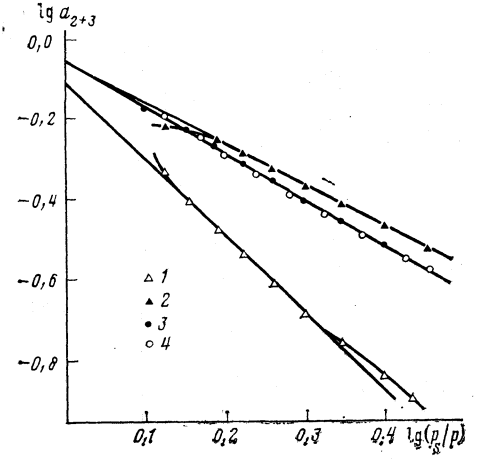


Рис. 3

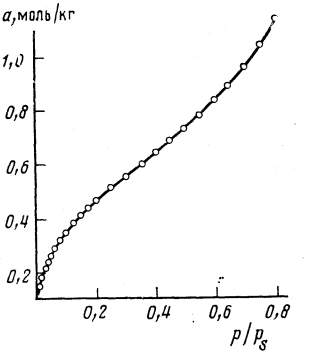


Рис. 4

Рис. 3. Анализ участка изотермы адсорбции ($0{,}35 \leqslant p/p_s \leqslant 0{,}80$) аргона (87,5 К) на SiO_2 [3] при определении параметров уравнения (6); *1*, *2*, *3*, *4* – первое, второе, третье и четвертое приближения при применении уравнения двухслойной адсорбции в области заполнения второго и третьего слоев

Рис. 4. Изотерма адсорбции Ar (87,5 К) на гидроксилированном образце (АЕ-50/Т/Н) аэросила ОХ-50. Точки – эксперимент [3], кривая – расчет по уравнению (6) при E_1=3,64 кДж/моль и a_m=0,348 моль/кг

видно из рис. 2, уравнение (4) применимо к различным смежным слоям и при этом $a_{m(1,2)}=a_{m(2,3)}=a_{m(3,4)}$, что равнозначно выполнимости соотношения (3). Кроме того, близки и значения E_1, рассчитанные в соответствии с (2) на основе графически определенных величин E_i. Выполнимость соотношений (2) и (3) позволяет представить уравнение (1) в следующем виде:

$$\theta_\Sigma = \frac{a}{a_m} = \sum_{i=1}^{n} \exp[-(A/E_1)^2 \cdot 2^{3(i-1)}]. \qquad (6)$$

Удовлетворяющие уравнению (6) стандартные изотермы аргона приведены в табл. 2.

Графическое определение параметров уравнения (6) может быть осуществлено и при отсутствии экспериментальных данных в области низких и средних заполнений. На рис. 3 приведен анализ участка изотермы адсорбции аргона при изменении p/p_s от 0,35 до 0,80. Значение адсорбции в первой его точке принято как грубое начальное приближение для a_m при определении величин a_{2+3} на основе графиков $\theta_\Sigma = f(\theta_{2+3})$. Ниже приведены значения a_m, E_2 и E_1 для различных приближений

Приближение		1	2	3	4
$a_{m(2,3)}$, моль/кг	принято для расчета	0,602	0,317	0,357	0,361
	получено из графика	0,317	0,357	0,361	0,361
E_2, кДж/моль	($E_2=A$ при $\theta_{2+3}=0{,}368$)	0,72	1,35	1,21	1,21
E_1, кДж/моль	($E_1=E_2 \cdot 2^{2/3}$ по (2))	2,03	3,81	3,43	3,43

Как видно из приведенных данных и рис. 3, для получения окончательных значений a_m и E_1 достаточно трех приближений.

Таблица 2

Адсорбция аргона на непористых гидроксилированных кремнеземах (результаты расчета по уравнению (6))

p/p_s	θ_Σ	α	θ_Σ	α
	77,2 К		87,5 К	
0,0001	0,045	0,55	0,025	0,29
0,0005	0,122	1,46	0,080	0,94
0,001	0,175	2,11	0,125	1,46
0,005	0,359	4,32	0,294	3,44
0,01	0,461	5,56	0,396	4,64
0,05	0,794	9,56	0,719	8,42
0,10	1,04	12,5	0,95	11,1
0,15	1,23	14,8	1,14	13,3
0,20	1,38	16,6	1,30	15,2
0,25	1,51	18,2	1,44	16,8
0,30	1,64	19,7	1,56	18,2
0,35	1,76	21,2	1,68	19,6
0,40	1,89	22,8	1,81	21,1
0,45	2,03	24,5	1,94	22,7
0,50	2,18	26,2	2,09	24,4
0,55	2,32	28,0	2,24	26,2
0,60	2,47	29,7	2,39	27,9
0,65	2,62	31,5	2,54	29,7
0,70	2,79	33,7	2,71	31,7
0,75	3,01	36,3	2,92	34,1
0,80			3,18	37,2
0,85			3,48	40,7
0,90			3,88	45,4
0,95			4,56	53,6

Примечания. Расчет $\theta_\Sigma = a/a_m$ проводили при E_1=3,36 (77,2 К) и 3,48 (87,5 К) кДж/моль (табл. 1); значение p_s для аргона при 77,2 К принято равным давлению насыщения переохлажденной жидкости; $\alpha = \theta_\Sigma \alpha_m$ — абсолютное значение адсорбции (мкмоль/м^2), где α_m — емкость монослоя, равная $(\omega_0 N_A)^{-1}$.

Параметры уравнения (6) могут быть определены и аналитически при известных двух точках изотермы — a', p'/p_s и a'', p''/p_s. При этом значения a_m и E_1 находятся в результате решения системы уравнений

$$a' = a_m \sum_{i=1}^{n} \exp[-(A'/E_1)^2 \cdot 2^{3(i-1)}],$$

$$a'' = a_m \sum_{i=1}^{n} \exp[-(A''/E_1)^2 \cdot 2^{3(i-1)}],$$

$$\left(A = RT \ln \frac{p_s}{p}\right).$$

В частности, при значениях a' и a'', отвечающих отношениям p'/p_s=0,4 и p''/p_s=0,7, решение системы дает a_m=0,348 моль/кг и E_1=3,64 кДж/моль. Рассчитанная при данных параметрах изотерма хорошо аппроксимирует экспериментальную (рис. 4) практически во всей исследованной области p/p_s=0,01 : 0,8, что указывает на широкие возможности уравнения (6) для

прогнозирования адсорбционных свойств непористых адсорбентов на основе минимального экспериментального материала.

Таким образом, приведенный анализ изотерм адсорбции аргона на гидроксилированных кремнеземах и сопоставление полученных данных с результатами изучения на них адсорбции азота также свидетельствуют о большей по сравнению с методом БЭТ достоверности результатов определения удельной поверхности адсорбентов с использованием уравнения (6).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аристов Б. Г., Киселев А. В.* // Коллоидн. журн. 1965. Т. 27. № 3. С. 299.
2. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. С. 110.
3. *Gobet J., Kovats E.* // Adsorption Sci. Technol. 1984. V. 1. № 4. P. 285.
4. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 6. С. 1554.
5. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.*// Там же. В печати.
6. *Аристов Б. Г., Киселев А. В.* // Там же. 1963. Т. 37. № 11. С. 2520.
7. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.* // Там же. 1984. Т. 58. № 6. С. 1455.
8. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.* // Там же. 1979. Т. 53. № 3. С. 697.
9. *Emmet P. H., Brunauer S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 1553.
10. *Karnaukhov A. P.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 103. № 2. P. 311.
11. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1459.

Московский институт
стали и сплавов

Поступила в редакцию
3.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 541.1

ПРИСТЕНОЧНОЕ ПРОТОЧНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ

Семенов С. Н.

Проанализирована возможность использования взаимодействия частиц с пристеночными силовыми полями, возникающими вблизи границы раздела фаз, для фракционирования частиц. Обсуждены различные виды пристеночных потенциалов. Вычислены величины, характеризующие эффективность процесса разделения.

Существует целый ряд работ по разделению частиц в потоке жидкости-носителя с помощью действия поперечных сил, возникающих на границе твердой и жидкой фазы. Развиваются капиллярная гидродинамическая хроматография [1], хроматография энергетического барьера [2, 3], адсорбционная хроматография на стеклах [4]. В этих работах в том или ином виде используется взаимодействие разделяемых частиц с полем сил, возникающих вблизи стенок капилляра или вблизи поверхности шариков, которыми набита колонка и изменение концентрации частиц поперек потока в этом поле.

При рассмотрении этого взаимодействия потенциалы пристеночных сил можно разбить на три основные группы.

1. Отталкивающий пристеночный потенциал — когда на стенке энергия взаимодействия принимает наибольшее значение. Этот случай реализуется в капиллярной гидродинамической хроматографии частиц, размер которых намного меньше поперечного размера канала.

2. Притягивающий потенциал — когда вблизи стенки находится минимум энергии взаимодействия или на стенке она принимает наименьшее значение. Этот случай очень близок к ситуации, возникающей при адсорбционной хроматографии на стенках.

3. Притягивающий потенциал с потенциальным барьером. Этот случай отличается от предыдущего наличием максимума на кривой зависимости энергии взаимодействия от координаты, расположенного так, что потенциальная яма вблизи стенки отделена от объема канала потенциальным барьером. Возможности использования такого профиля потенциальной энергии исследуются в работах по хроматографии энергетического барьера.

Все упомянутые выше методики, по крайней мере их капиллярные варианты, основаны в сущности на одном и том же принципе, близком к принципу проточного фракционирования в поперечном поле [5]. Отличие заключается только в том, что поперечная сила, вызывающая перераспределение частиц, действует не по всему поперечному сечению канала, в котором течет ламинарный поток, а только в пристеночной области. Это дает возможность анализировать принципиальные возможности, возникающие при использовании приповерхностных сил, с помощью методов,

применяющихся для описания процессов проточного фракционирования [5–7].

Для средней скорости пика $\bar{u}_1$ и для коэффициента гидродинамической диффузии $D_{эф}$ справедливы следующие выражения:

$$\bar{u}_1=\overline{u(x)\,e^{-\varepsilon(x)}}/\overline{e^{-\varepsilon(x)}}, \tag{1}$$

$$D_{эф}=\overline{\xi(x)\;u(x)}, \tag{2}$$

где $\xi(x)$ — решения уравнения

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\xi=\frac{e^{-\varepsilon(x)}}{Dh\overline{e^{-\varepsilon(x)}}}\left[\bar{u}_1-u(x)\right] \tag{3}$$

с граничными условиями

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\xi=0, \quad \text{при} \quad x=\pm h \tag{4}$$

на стенках канала.

Черта над формулой означает усреднение по поперечному сечению канала, в котором течет ламинарный поток. В данной работе рассматривается плоский канал. В уравнениях (1)–(4) x — координата поперек канала, отсчитываемая от плоскости симметрии, $\varepsilon(x)=W(x)/kT$, где $W(x)$ — потенциал взаимодействия, а kT — тепловая энергия,

$$u(x)=u_0(1-x^2/h^2), \tag{5}$$

u_0 — максимальная скорость потока, h — полуширина канала. В выражения для $\bar{u}_1$ и $D_{эф}$ входит величина

$$\overline{e^{-\varepsilon(x)}}=\frac{1}{h}\int_0^h e^{-\varepsilon(x)}\,dx. \tag{6}$$

Пределы интегрирования в (6) обусловлены симметрией задачи. Всю область интегрирования можно разделить на две части: пристеночная область размером $\simeq h^*$, где действует поперечная сила, и область размером $h-h^*$, где силы нет

$$\overline{e^{-\varepsilon(x)}}=\frac{1}{h}\left[h-h^*+\int_0^{h^*} e^{-\varepsilon(x)}\,dx\right]=\frac{h-h^*}{h}(1+\beta), \tag{7}$$

где

$$\beta=\int_0^{h^*} e^{-\varepsilon(x)}\,dx/(h-h^*). \tag{8}$$

Здесь и далее координата x отсчитывается от одной из стенок канала. Величина β — это отношение числа частиц в пристеночной области к числу частиц вне ее, где поперечная сила равна нулю.

При вычислении средней скорости пика $\bar{u}_1$ область интегрирования также можно разбить на две части

$$\bar{u}_1=\frac{1}{(h-h^*)(1+\beta)}\left[\int_0^{h^*} e^{-\varepsilon(x)}u(x)\,dx+\int_{h^*}^{h} u(x)\,dx\right]. \tag{9}$$

Относительный вклад первого интеграла в квадратных скобках выражения (9) равен $\simeq \beta h^*/(h-h^*)$, поскольку в пристеночной области $u(x) \simeq \simeq u_0 h^*/h$, а вне ее — $\simeq u_0$. Обычно поперечный размер капилляра $\geqslant 10^{-2}$ см, а размер пристеночной области $h^* \leqslant 10^{-5}$ см. Поэтому этот вклад становится заметным только при $\beta \geqslant 10^2$. В случае отталкивающих потенциалов $\beta \ll 1$. При этом средняя скорость пика из-за выталкивания частиц из пристеночной области, где скорости потока малы, должна быть выше чем средняя скорость потока $\bar{u}$. Однако относительная разность этих скоростей $\simeq h^*/h \simeq 10^{-3}$. Пренебрегая вкладом первого интеграла в квадратных скобках в (9) и заменяя во втором интеграле нижний предел интегрирования вместо h^* на нуль, получаем

$$\bar{u}_1 = \bar{u}/(1+\beta) = 2u_0/3(1+\beta), \tag{10}$$

$$\beta = \frac{1}{h}\int_0^{h^*} e^{-\varepsilon(x)}\,dx. \tag{11}$$

Влияние отталкивающего пристеночного потенциала на среднюю скорость пика широко используется в капиллярной гидродинамической хроматографии. Однако малый диапазон изменения скоростей пика при взаимодействии с отталкивающим пристеночным потенциалом означает часто малую эффективность разделения. Поэтому использование притягивающих потенциалов представляется более перспективным.

Выражение (11) для средней скорости пика совпадает с известным выражением в капиллярной жидкостной хроматографии. Это связано с тем, что пренебрегая скоростями потока в пристеночной области, мы по существу считаем ее неподвижной фазой. Уравнение (3) можно переписать в виде

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\xi = \frac{e^{-\varepsilon(x)}}{Dh(1+\beta)}\left[\frac{2u_0}{3(1+\beta)} - u_0\left(1 - \frac{x^2}{h^2}\right)\right]. \tag{12}$$

Величина β в уравнении (12) и в дальнейшем определяется выражением (11). Симметрия задачи позволяет граничные условия к (12) записать в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\xi = 0 \quad \text{при} \quad x = 0, h. \tag{13}$$

Проинтегрируем уравнение (12) один раз по x

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\xi = \frac{1}{D(1+\beta)}\int_0^x e^{-\varepsilon(x)}[\bar{u}_1 - u(x)]\,dx. \tag{14}$$

Правую часть уравнения (14) можно записать в разных областях по-разному

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\xi = \frac{1}{D(1+\beta)h}\begin{cases} \displaystyle\int_0^x \bar{u}_1 e^{-\varepsilon(x)}\,dx, & x \leqslant h^* \\ \displaystyle\int_0^x [\bar{u}_1 - u(x)]\,dx + \beta h \bar{u}_1, & x > h^*. \end{cases} \tag{15}$$

Вкладом пристеночной области в величину $\xi(x)$ можно, как это сделано выше, пренебречь вследствие малости скоростей потока в этой области и из-за ее малых размеров. Вне пристеночной области получаем уравнение

$$\frac{\partial \xi}{\partial x}=\frac{1}{D(1+\beta)h}\int_0^x [\bar{u}_1-u(x)]dx \tag{16}$$

с граничным условием

$$\partial\xi/\partial x=\beta\bar{u}_1/D(1+\beta), \quad x=h. \tag{17}$$

Решая это уравнение и вычисляя $D_{эф}$ по формуле (2), получаем

$$D_{эф}=\frac{8u_0^2h^2}{945D}\frac{14+43\beta}{14(1+\beta)^2}. \tag{18}$$

С помощью выражений (10), (18) получим выражение для высоты, эквивалентной теоретической тарелке H

$$H=\frac{2D_{эф}}{\bar{u}_1}=\frac{24u_0h^2}{945D}\frac{14+43\beta}{14(1+\beta)}. \tag{19}$$

При $\beta\geqslant 10$ из выражения (19) получается предельное значение величины H

$H=({}^{43}/_{14})H_0$, где $H_0=24u_0h^2/945D$ – величина H при $\beta=0$.

Для вычисления величины β нужно более подробно определить вид зависимости $\varepsilon(x)$. Если пристеночный потенциал связан с существованием двойного электрического слоя, то можно, как в [5], положить

$$\varepsilon(x)\approx\varepsilon_0^*(x/\delta-1), \tag{20}$$

где δ – толщина двойного электрического слоя, а $\varepsilon_0^*=q\zeta/kT$. Здесь q – эффективный заряд частицы, а ζ – электростатический потенциал поверхности, который в рассматриваемом приближении можно считать электрокинетическим потенциалом, хотя он может быть и гораздо большим. С учетом (20) для величины β можно получить следующее выражение:

$$\beta=\frac{1}{h}\int_0^\infty \exp[-\varepsilon_0^*(x/\delta-1)]dx=\frac{\delta}{\varepsilon_0^*h}\exp(\varepsilon_0^*). \tag{21}$$

При концентрации одно-двухзарядных ионов в растворе электролита $\simeq 10^{-8}$ моль/см^3 размер $\delta\simeq 10^{-5}$ см, т. е. $\delta/h\simeq 10^{-3}$. Величина ζ обычно составляет $\simeq 10-10^2$ мВ. Для частиц, несущих заряд, равный $\simeq 10$ зарядам электрона при комнатной температуре, в этих условиях величина $\varepsilon_0^*\simeq 10$. Это означает, что при таких условиях можно получить величину $\beta\simeq 10$ уже для частиц, примерно соответствующих белковым макромолекулам. Для этого требуется подобрать материал для стенок капилляра и ионную силу жидкости-носителя.

Если в пристеночный потенциал вносят вклад и другие взаимодействия, то зависимость $\varepsilon(x)$ может иметь минимумы и максимумы [2]. На величину β, согласно (11), оказывает, в типичных условиях для капилляра, только поведение зависимости $\varepsilon(x)$ вблизи минимума (или минимумов, если их несколько), т. е. зависимость $\varepsilon(x)$ при вычислении интегра-

ла (11) можно заменить на

$$\varepsilon(x)\approx\varepsilon_0^*\{-1+[(x-x_0)/h^*]^2\}, \qquad (22)$$

где x_0 — положение минимума $\varepsilon(x)$. Из (22), (11) получаем

$$\beta=(h^*/h)\,(\pi/\varepsilon_0^*)^{1/2}e^{\varepsilon_0^*}. \qquad (23)$$

Из (23) следует, что при тех же значениях h, h^* (или δ), ε_0^*, величина β, определяемая этим выражением, несколько больше, чем β в случае, рассмотренном выше (выражение (21)). Это связано с тем, что эффективный размер области, в которой собираются частицы в потенциальной яме под действием теплового движения по-разному зависит от величины ε_0^*. В первом случае этот размер составляет $\simeq\delta/\varepsilon_0^*$, а во втором — $\simeq h^*/(\varepsilon_0^*)^{1/2}$. Другими словами, в параболической яме эффективный размер, аналогичный толщине слоя неподвижной фазы в капиллярной хроматографии, несколько больше. Если имеется несколько минимумов $\varepsilon(x)$, то величина β определяется суммой выражений (21) или (23).

В работах [2, 3] большое значение придается существованию потенциального барьера, т. е. максимума на кривой $\varepsilon(x)$. Однако из изложенных выше рассуждений следует, что в типичных для капилляра условиях существование такого барьера практически не сказывается на величине β, т. е. на средней скорости пика. Таким образом, в капилляре хроматография потенциального барьера является, по-видимому, хроматографией потенциальной ямы. Наличие потенциального барьера может существенно увеличить время установления равновесия поперек колонки. В этой ситуации возможно разделение по временам установления равновесия, когда частицы одно сорта успевают перераспределиться поперек колонки, а другой — нет.

Притягивающий потенциал вида (20) используется в адсорбционной хроматографии на стеклах для выделения вирусов из смеси их с белками. При этом для вирусов величина $\varepsilon_0^*\simeq10^2\div10^3$, а величина β составляет $10^5\div10^6$, так что вирусы практически неподвижны на поверхности стекла. Для того чтобы вымыть их из колонки, изменяют pH жидкости-носителя так, чтобы притяжение частиц сменилось отталкиванием. Альтернативой является разделение частиц в притягивающем потенциале с величинами $\beta\simeq1\div10$, которые легко достижимы подбором pH и ионной силы жидкости-носителя. Это позволило бы избежать коагуляции частиц вблизи их изоэлектрической точки, если через нее нужно переходить при смене pH, и было бы полезно прежде всего в аналитических целях.

Изучение прохождения пробы, состоящей из частиц одного сорта по капилляру может оказаться полезным при изучении адагуляции. Хотя такие эксперименты сами по себе не дают возможности различать пристеночные потенциалы вида (20) и (22), но позволят определить порядок величины ε_0^*. Более подробные сведения можно получить, изучая зависимость величины β от pH, ионной силы жидкости-носителя, от концентрации других частиц и т. д.

Из выражений (19), (20) следует, что во всем диапазоне величин β высота, эквивалентная теоретической тарелке, изменяется всего в 4 раза. При $u_0\simeq10^{-2}$ см/с, $h\simeq10^{-2}$ см, $D\simeq10^{-7}\div10^{-6}$ см^2/с величина $H\simeq10^{-1}\div1$ см. Это довольно большая величина, хотя того же порядка, что в капиллярной гидродинамической хроматографии. Представляет интерес совместное использование пристеночного потенциала и приложенной поперек капилляра «объемной» разности потенциалов. Такое сочетание электрического

проточного фракционирования с хроматографией пристеночного потенциала позволило бы существенно уменьшить высоту, эквивалентную теоретической тарелке, и увеличить эффективность разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зельвенский В. Ю., Каминский В. А.* // Хроматография. Т. 5. Сер. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1984. С. 3–31.
2. *Ruckenstein E., Marmur A., Gill W. N.* // J. Coll. Interf. Sci. 1977. V. 61. № 1. P. 182.
3. *Shi-HWan Jun, Ruckenstein E.* // Sep. Sci. Technol. 1986. V. 21. № 2. P. 111.
4. *Молодкина Л. М., Мчедлишвили Б. В.* Этиология и профилактика гриппа. Л.: Тр. Ин-та им. Пастера. 1979. Т. 52. С. 34.
5. *Janča J.* // Separation Methods/Ed. Z. Deyl. N. Y.: Elsevier Sci. Publ., 1974. P. 497.
6. *Андреев В. П., Семенов С. Н., Кузнецов А. А., Рейфман Л. С.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 1.
7. *Семенов С. Н., Золотарев П. П.* // Там же. 1986. Т. 60. № 3. С. 747.

Академия наук СССР
Институт химической химии
Москва

Поступила в редакцию
3.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 532.6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ И ПОПЕРЕЧНОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ

Семенов С. Н.

Проанализировано влияние поперечной разности потенциалов на процесс проточного фракционирования в силовых полях, возникающих на границе раздела фаз жидкость-носитель – стенка канала. Показано, что пристеночные взаимодействия могут заметно влиять на процесс электрического проточного фракционирования, а приложение поперечной разности потенциалов может существенно увеличивать эффективность пристеночного фракционирования в ламинарном потоке.

В работе [1] рассмотрены принципиальные возможности использования силовых полей, возникающих вблизи стенок капилляров, для разделения и анализа веществ в жидкости-носителе, текущей через капилляр. При этом оказалось, что эффективность разделения в таких системах сравнима с эффективностью разделения в капиллярной гидродинамической хроматографии. Для максимальной скорости потока $u_0 \simeq 10^{-2}$ см/с полуширины капилляра $h \simeq 10^{-2}$ см, частиц с коэффициентом диффузии $D \simeq 10^{-7} \div 10^{-6}$ см^2/с высота, эквивалентная теоретической тарелке $H \simeq 10^{-1} - 1$ см. С помощью поперечного электрического поля можно в принципе повысить эффективность разделения. В поперечном поле частицы собираются в узком слое вблизи стенки капилляра. Это приводит к тому, что интервал скоростей потока, в котором двигаются частицы вдоль колонки, уменьшается. В результате уменьшения эффективной (для частиц) ширины капилляра и интервала скоростей потока, размывающего пробу, должно уменьшиться и гидродинамическое размытие пика.

Разделение в ламинарном потоке и в поперечном электрическом поле хорошо известно под названием электрополяризационной хроматографии или электрического проточного фракционирования в поперечном поле (ЭПФ) [2–5]. В ряде экспериментов по ЭПФ наблюдались отклонения от результатов, предсказанных теорией. Таким образом, существуют по крайней мере два повода, заставляющие заняться расчетами совместного влияния пристеночных сил и поперечного электрического поля на движения пробы в ламинарном потоке: оценить влияние поперечного электрического поля на эффективность хроматографии, использующей пристеночные силы, и попытаться объяснить отклонения экспериментальных данных от теории в ЭПФ.

Так же, как и в [1], будем считать, что выходная кривая гауссова, а ее форма определяется параметрами $\bar{u}_1$ – средняя скорость пика и $D_{эф}$ – гидродинамический коэффициент диффузии. Для них справедливы следующие выражения:

$$\bar{u}_1 = \overline{e^{-\varepsilon(x)} u(x)} / \overline{e^{-\varepsilon(x)}}, \quad (1)$$

$$D_{эф} = \overline{\xi(x) u(x)}, \quad (2)$$

где величина $\xi(x)$ подчиняется уравнению

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\xi=\frac{e^{-\varepsilon(x)}}{Dh\overline{e^{-\varepsilon(x)}}}[\bar{u}_1-u(x)] \tag{3}$$

с граничными условиями

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\xi=0 \quad \text{при} \quad x=\pm h.$$

Черта над формулой означает усреднение по поперечному сечению канала, который здесь, так же, как и в работе [1], считается плоским.

В уравнениях (1)—(3) x — координата поперек канала, отсчитываемая от плоскости симметрии; $u(x)$ — профиль скоростей ламинарного потока в канале

$$u(x)=u_0(1-x^2/h^2). \tag{4}$$

Здесь D — коэффициент диффузии частиц, u_0 — максимальная скорость потока в канале, h — полуширина канала, $\varepsilon(x)=W(x)/kT$, $W(x)$ — потенциал поперечного силового поля, а kT — тепловая энергия. При наличии поперечного электрического поля потенциал $W(x)$ складывается из потенциала приповерхностных сил $W_s(x)$ и электростатического потенциала $W_v(x)$. В пристеночной области, где действуют приповерхностные силы $W_s(x)\gg W_v(x)$, а вне ее $W_v(x)\gg W_s(x)$.

При вычислении величины $\overline{e^{-\varepsilon(x)}}$ можно, как в работе [1], использовать то обстоятельство, что характерный размер пристеночной области $h^*\ll h$ и разбить всю область интегрирования на две

$$\overline{e^{-\varepsilon(x)}}=\frac{1}{h}\left[\int_0^h e^{-\varepsilon_s(x)}dx+\int_0^h e^{-\varepsilon_v(x)}dx\right]. \tag{5}$$

Здесь $\varepsilon_s(x)=W_s(x)/kT$, $\varepsilon_v=\varepsilon_0 x/h$, $\varepsilon_0=bu/D$, координата x отсчитывается от стенки канала, b — электрофоретическая подвижность частицы, D — разность потенциалов поперек канала. В результате получаем

$$\overline{e^{-\varepsilon(x)}}=(1+\varepsilon_0\beta)/\varepsilon_0, \tag{6}$$

где $\beta=\frac{1}{h}\int_0^{h^*} e^{-\varepsilon_s(x)}dx$ — отношение числа частиц в пристеночной области к числу частиц вне ее в отсутствие поперечной разности потенциалов, т. е. при $\varepsilon_0=0$.

Величина β, введенная в работе [1], характеризует меру влияния пристеночных сил на движение пробы вдоль капилляра. При вычислении средней скорости пробы так же, как в [1], можно пренебречь движением частиц вдоль капилляра в пристеночной области. При $\varepsilon_0\simeq 10\div 10^2$, а это сравнительно легко достижимые для макромолекул величины, можно считать, что скорость потока в пристеночной области изменяется линейно с расстоянием поперек колонки. С учетом этих упрощений получим для средней скорости пика выражение

$$\bar{u}_1=2u_0/\varepsilon_0(1+\varepsilon_0\beta). \tag{7}$$

Из уравнения (3), пренебрегая вкладом пристеночной области в величи-

ну $\xi(x)$, можно получить для этой функции уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial x}\right)\xi=\frac{\varepsilon_0}{Dh(1+\varepsilon_0\beta)}\int^{x} e^{-\varepsilon_0 x/h}[\bar{u}_1-2u_0x/h]dx \qquad (8)$$

с граничными условиями

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial x}\right)\xi=\frac{\varepsilon_0\beta\bar{u}_1}{1+\varepsilon_0\beta}, \quad x=0. \qquad (9)$$

Величина $\bar{u}_1$ в (8), (9) определяется выражением (7). Уравнение (8) справедливо вне пристеночной области, где $\varepsilon_v=0$.

Решив уравнение (8), получим с помощью выражения (2)

$$D_{эф}=\frac{8u_0^2h^2}{D\varepsilon_0^4}\frac{2+3\varepsilon_0\beta}{2(1+\varepsilon_0\beta)^2}. \qquad (10)$$

Из (7), (10) можно получить выражение для высоты, эквивалентной теоретической тарелке H

$$H=\frac{2D_{эф}}{\bar{u}_1}=\frac{8u_0h^2}{D\varepsilon_0^3}\frac{2+3\varepsilon_0\beta}{2(1+\varepsilon_0\beta)}. \qquad (11)$$

Во всем интервале изменения величины β высота, эквивалентная теоретической тарелке, изменяется в интервале $(1\div1{,}5)H_0$, где H_0 — величина H при $\beta=0$. Величина H_0 соответствует высоте, эквивалентной теоретической тарелке в ЭПФ, где она обычно составляет 10^{-3}—10^{-2} см. Таким образом, приложение поперечной разности потенциалов может существенно уменьшить величину H. Другим фактором повышения эффективности разделения в поле приповерхностных сил может стать увеличение «эффективной» величины β. Из выражения (6) следует, что отношение числа частиц в пристеночной области к числу частиц вне ее при наличии поперечной разности потенциалов — это величина $\varepsilon_0\beta$. Это означает, что по сравнению со случаем, когда поперечной разности потенциалов нет, «эффективная» величина β может быть увеличина в ε_0 раз. Этот факт может привести к увеличению разности скоростей фракций и к сокращению времени, необходимого для их разделения.

В ряде работ по ЭПФ наблюдались меньшие, по сравнению с теоретически предсказанными скорости движения пробы. Выражение (7) также свидетельствует об уменьшении средней скорости пробы по сравнению с классическим выражением

$$\bar{u}_1=2u_0/\varepsilon_0. \qquad (12)$$

Хотя количественное сравнение литературных экспериментальных данных и зависимости $\bar{u}_1$ от напряженности поперечного электрического поля по формуле (7) затруднено, представляет интерес оценка порядка относительного изменения средней скорости пробы вследствие пристеночных взаимодействий. Величину β можно оценить по формуле, полученной в [1]:

$$\beta=(\beta\varepsilon_0^*/h)e^{\varepsilon_0^*},$$

где δ — ширина двойного электрического слоя, $\varepsilon_0^*=b\xi/D$, ξ — электрокинетический потенциал. Если $\delta\simeq10^{-5}$ см, $h\simeq10^{-2}$ см, $b\simeq10^{-4}$ см^2/В·с, $D\simeq10^{-6}$ см^2/с, $\xi\approx5\cdot10^{-2}$ В, то $\beta\approx0{,}75$.

Для ряда материалов, из которых делают стенки каналов для ЭПФ, характерны величины электрокинетических потенциалов $\xi\approx10^{-1}$ В. Для

частиц с $D \approx 5 \cdot 10^{-6}$ см^2/с при остальных параметрах тех же, что и выше, получим $\beta \approx 0{,}015$.

Очевидно, что в этих случаях отклонение зависимости $\bar{u}_1(\varepsilon_0)$ от (12) будет заметным уже при значении $\varepsilon_0 \simeq 10$.

Таким образом, приложение поперек капилляра разности потенциалов позволяет увеличить эффективность разделения в поле приповерхностных сил, расширить возможную область применения метода. Одним из возможных применений метода может быть вычисление малых величин β по зависимости средней скорости пробы от поперечной разности потенциалов. Представляется необходимым также учет взаимодействия разделяемых частиц с полем приповерхностных сил в экспериментах по ЭПФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Семенов С. Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 432.
2. *Kesner L. F., Kaldwell K. D., Myers M. N., Giddings J. C.* // Anal. Chem. 1976. V. 48. P. 1834.
3. *Shah A. B., Reiss J. F. G., Lightfoot E. N., Moore R. E.* // Sep. Sci. Technol. 1979. V. 14. № 6. P. 475.
4. *Chiang A. S., Kmiotek E. H., Langan S. M. et al.* // Sep. Sci. Technol. 1979. V. 14. № 6. P. 453.
5. *Lightfoot E. N., Noble P. T., Chiang A. S., Ugulini T. A.* // Ibid. 1981. V. 16. № 6. P. 619.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила в редакцию
3.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 536.75

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОДЕЛИ БЭТ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ В ЛАТЕРАЛЬНОЙ ПЛОСКОСТИ И НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА

Шулепов Ю. В., Кулик В. В., Пустовит А. В., Тарасевич Ю. И.

Исследованы фазовые переходы в модели Брунауэра, Эммета и Теллера с учетом латерального (направленного вдоль поверхности) взаимодействия молекул и неоднородности поверхности адсорбента. Показано, что учет неоднородности поверхности адсорбента приводит к уменьшению области плотности, охватываемой фазовым переходом, по сравнению с однородным случаем.

Модель многослойной локализованной адсорбции без учета взаимодействия молекул в латеральной плоскости (вдоль поверхности адсорбента) была предложена Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ) [1] и получила широкое распространение при интерпретации многочисленных экспериментальных данных (см., например, [2, 3]). Взаимодействие молекул в латеральной плоскости учитывалось в [4—6] и привело (в случае притяжения молекул) к появлению фазовых переходов I рода в системе. В данной работе исследовано влияние неоднородности поверхности на фазовые переходы.

Рассмотрим правильную двумерную решетку, содержащую B узлов, определяющих места локализации молекул адсорбата на поверхности адсорбента. Заполнение молекулами адсорбата последующих слоев над поверхностью адсорбента происходит в узлах правильной трехмерной решетки, находящихся над каждым из B центров, только в том случае, если занят узел предыдущего слоя. Такая модель заполнения пространства над адсорбентом соответствует предположению теории БЭТ, отличие состоит в дополнительном учете взаимодействия молекул в латеральной плоскости и неоднородности поверхности адсорбента.

Выражение для плотности системы, определяемой как сумма плотностей каждого из слоев, принимает вид [5]

$$\rho = \sum_{k=1}^{\infty} \rho^{(k)}, \qquad (1)$$

$$\rho^{(k)} = \langle n \rangle^{(k)} = \sum_{\{n_i^{(p)}\}} n_i^{(k)} \, z_1^{\sum_{i=1}^{B} n_i^{(1)}} \prod_{p=2}^{\infty} z^{\sum_{i=1}^{B} n_i^{(p)}} \times$$

$$\times \exp\left(\beta_B \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{i<j} v_{ij} n_i^{(p)} n_j^{(p)}\right) \Big/ \sum_{\{n_i^{(p)}\}} z_1^{\sum_{i=1}^{B} n_i^{(1)}} \times$$

$$\times z^{\sum_{p=2}^{\infty}\sum_{i=1}^{B} n_i^{(p)}} \exp\left(\beta_B \sum_{p=1}^{\infty}\sum_{i<j} v_{ij} n_i^{(p)} n_j^{(p)}\right), \qquad (2)$$

где $n_i^{(p)}=0,1$ — числа заполнения i-го узла в p-м слое (индекс i нумерует узлы горизонтальной плоскости $(1\leqslant i\leqslant B)$), z_1 — активность молекул в 1-м слое. Предполагается, что во всех последующих слоях, кроме первого, энергия взаимодействия молекул с нижележащим слоем одинакова, поэтому можно записать

$$z_1=k_s z=j(T)\exp(-\beta_B\varepsilon)z,$$

$j(T)$ — статистическая сумма молекулы [5], ε — энергия связи молекулы с подложкой, $k_s(T)$ — постоянная, z — активность молекулы во всех последующих, кроме первого, слоях: $-v_{ij}(v_{ij}>0)$ — энергия взаимодействия молекул в латеральной плоскости, $\beta_B=(k_B T)^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Суммирование в (2) проводится по всем возможным числам заполнения узлов $(n_i^{(p)}=0,1)$ пространственной решетки при условии, что это не противоречит выбранной модели.

Специфический характер заполнения пространства над поверхностью адсорбента, определяемый моделью БЭТ, делает задачу вычисления статистической суммы (2) очень сложной и не позволяет ее свести к уже исследованным задачам теории решеточного газа [5].

Применим метод самосогласованного среднего поля (ССП) для преобразования выражения (2), положив в показателе экспоненты все $n_i^{(p)}$, у которых индекс j не совпадает с индексом r некоторого фиксированного узла, равными $\rho^{(p)}$. В результате получим

$$\rho^{(k)} = \sum_{\{n^{(p)}\}} n^{(k)} z_1^{n^{(1)}} z^{\sum_{p=2}^{\infty} n^{(p)}} \exp\left(u\sum_{p=1}^{\infty} n^{(p)}\rho^{(p)}\right) \Big/ \sum_{\{n^{(p)}\}} \times$$

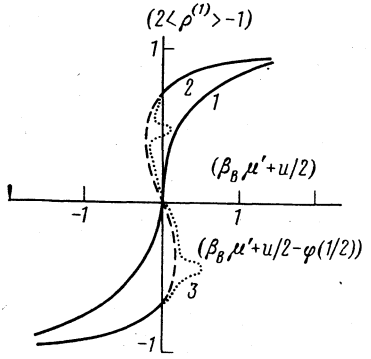
$$\times z_1^{n^{(1)}} z^{\sum_{p=2}^{\infty} n^{(p)}} \exp\left(u\sum_{p=1}^{\infty} n^{(p)}\rho^{(p)}\right), \qquad (3)$$

где $u=\beta_B\sum_{j\neq i} v_{ij}$, $n^{(p)}$ — число заполнения p-го узла «столбика» молекул. Суммирование в (3) проводится по всем возможным числам заполнения узлов «столбиков» молекул в соответствии с требованием модели БЭТ. Суммирование в формуле $u=\beta_B\sum_{j(\neq i)} v_{ij}$ проводится по всем соседним узлам решетки в латеральной плоскости для произвольно выбранного узла i; результат суммирования не зависит от местоположения узла i.

Проводя суммирование в (3), имеем

$$\rho^{(k)}=\sum_{m=k}^{\infty} z_1 z^{m-1}\exp\left(u\sum_{p=1}^{m}\rho^{(p)}\right)\Big/\left[1+\sum_{m=1}^{\infty} z_1 z^{m-1}\exp\left(u\sum_{p=1}^{m}\rho^{(p)}\right)\right], \quad k=1,\ldots \qquad (4)$$

Выражение (4) фактически представляет собой бесконечную систему



Поведение изотермы адсорбции заполнения монослоя: *1*, *2* – уравнение (6) при $u=3$ (*1*) и $u=5$ (*2*), *3* – уравнение (16) при $u=5$, $\alpha=4\cdot10^{-4}$

уравнений для определения $\rho^{(k)}$-плотностей заполнения k-го слоя адсорбата. Исследуем систему уравнений (4). На практике при низкотемпературной адсорбции приходится иметь дело с адсорбентами, у которых энергия их взаимодействия с молекулами адсорбата превосходит (иногда значительно) энергию взаимодействия молекул адсорбата друг с другом в вертикальном направлении, так что $k_s\gg1$. В этом случае имеется область активностей, определяемая некоторым интервалом $0\leqslant z\leqslant z_l$, в которой происходит интенсивное заполнение монослоя поверхности, в то время как рост последующих слоев протекает значительно медленнее. Результаты такого рассмотрения неприменимы для случая плотного заполнения последующих слоев, т. е. когда $\rho^{(k)}\sim1\,(k\geqslant2)$.

Принимая предположения $z<1$, $u\rho^{(k)}\ll1$ $(k\geqslant2)$, получим из (4)

$$\rho^{(k)}=\frac{z_1}{1-z}\exp(u\rho^{(1)})\frac{z^{k-1}}{1+[z_1/(1-z)]\exp(u\rho^{(1)})},$$
$$k\geqslant1,\ldots, \qquad (5)$$
$$\rho=\rho^{(1)}/(1-z).$$

Таким образом, поведение плотностей заполнения слоев и суммарной плотности ρ определяется поведением плотности монослоя поверхности $\rho^{(1)}$. Уравнение изотермы $\rho^{(1)}=\rho^{(1)}(z, z_1)$ из (5) имеет вид

$$2\rho^{(1)}-1=\mathrm{th}\,(^1/_2\beta_B\mu'+u\rho^{(1)}/2),$$
$$\beta_B\mu'=\ln[z_1/(1-z)]=\ln z'. \qquad (6)$$

Кривые зависимости $\rho^{(1)}=\rho^{(1)}(\beta\mu'+u/2,\ T)$ имеют при достаточно низких температурах S-образную ван-дер-ваальсову петлю, отмеченную на рисунке штриховой линией, определяя этим появление фазовых переходов I рода [5].

При пренебрежении взаимодействием в латеральной плоскости ($u=0$) уравнения (5) приводят к точному выражению для изотерм адсорбции БЭТ

$$\rho(z,\ T)=k_sz/(1-z)\,[1+(k_s-1)z]. \qquad (7)$$

Учтем теперь неоднородность поверхности адсорбента и будем полагать, что энергия связи молекулы с подложкой является случайной величиной, определяемой некоторым распределением вероятностей ее значений. Тогда случайными величинами окажутся $\rho^{(1)}$, а также функции от $\rho^{(1)}$ и z_1. Введем средние наблюдаемые величины $\langle\rho^{(1)}\rangle$, $\langle z'\rangle$ и каждую

из случайных величин представим в виде

$$\rho^{(1)}=\langle\rho^{(1)}\rangle+\Delta\rho^{(1)},\ z'=\langle z'\rangle+\Delta z', \tag{8}$$

где символом $\langle\ \rangle$ определяется осреднение случайной величины по вероятностям значений энергии связи молекулы с подложкой.

Подставляя выражения (8) в уравнение (5) для $k=1$, получаем следующее соотношение для средних величин:

$$\left\langle \frac{\langle\rho^{(1)}\rangle\exp(-u\langle\rho^{(1)}\rangle-u\Delta\rho^{(1)})}{(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)\,[1-\Delta\rho^{(1)}/(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)\,]}\left(1+\frac{\Delta\rho^{(1)}}{\langle\rho^{(1)}\rangle}\right)\right\rangle=\langle z'\rangle. \tag{9}$$

Уравнение (9) связывает средние величины $\langle\rho^{(1)}\rangle$, $\langle z'\rangle$ с корреляторами более сложного вида

$$\left\langle \frac{(1+\Delta\rho/\langle\rho^{(1)}\rangle)\exp(-u\Delta\rho^{(1)})}{1-\Delta\rho^{(1)}/(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)}\right\rangle$$

Для относительно малых значений флуктуаций плотности справедливыми окажутся следующие неравенства:

$$\langle|\Delta\rho^{(1)}|\rangle\ll 1-\langle\rho^{(1)}\rangle,\ \langle\rho^{(1)}\rangle. \tag{10}$$

В этом случае (9) можно упростить

$$\frac{\langle\rho^{(1)}\rangle\exp(-u\langle\rho^{(1)}\rangle)}{1-\langle\rho^{(1)}\rangle}\langle\exp(-u\Delta\rho^{(1)})\rangle=\langle z'\rangle. \tag{11}$$

Разлагая экспоненту в ряд, а затем производя логарифмирование полученного разложения и собирая выражения при одинаковых степенях параметров $\xi_i^{\nu_i}$, можно убедиться в справедливости следующей формулы [7]:

$$\left\langle \exp\left(\sum_{i=1}^{n}\xi_i x_i\right)\right\rangle=\exp\left[\sum_{\nu_1\ldots\nu_n}\left(\prod_{i=1}^{n}\frac{1}{\nu_i!}\xi_i^{\nu_i}\right)\langle x_1^{\nu_1}\ldots x_n^{\nu_n}\rangle_c\right], \tag{12}$$

$\nu_i=0,\ 1,\ldots,$ случай $\nu_1=\nu_2=\ldots=\nu_n=0$ исключается из суммы, $\langle x_1^{\nu_1}\ldots x_n^{\nu_n}\rangle_c$ — кумулянтное среднее. Несколько первых значений кумулянтных средних имеют вид

$$\langle x_1\rangle_c=\langle x_1\rangle,\ \langle x_1x_2\rangle_c=\langle x_1x_2\rangle-\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle,$$
$$\langle x_1x_2x_3\rangle_c=\langle x_1x_2x_3\rangle-[\langle x_1\rangle\langle x_2x_3\rangle+$$
$$+\langle x_2\rangle\langle x_1x_3\rangle+\langle x_3\rangle\langle x_1x_2\rangle]+2\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle\langle x_3\rangle.$$

В результате, используя принятые ранее допущения (10) и разложения (12), выражение (11) приводим к виду

$$\frac{\langle\rho^{(1)}\rangle\exp(-u\langle\rho^{(1)}\rangle)}{1-\langle\rho^{(1)}\rangle}\exp\left(\frac{u^2}{2}\langle\Delta\rho^{(1)2}\rangle\right)=\langle z'\rangle. \tag{13}$$

Таким образом, уравнение (13) определяет поведение средней плотности монослоя $\langle\rho^{(1)}\rangle$ в модели БЭТ с учетом как взаимодействий молекул в латеральной плоскости, так и неоднородности подложки адсорбента при условии, что известна еще одна характеристика системы — среднее значение квадрата флуктуации плотности монослоя $\langle\Delta\rho^{(1)2}\rangle$. Эту величину можно получить, варьируя уравнение (5) (при $k=1$), возводя в квадрат и производя усреднение.

Принимая те же допущения (10), что использовались ранее, вычисляем

$$\langle\delta\rho^{(1)2}\rangle=\langle\Delta\rho^{(1)2}\rangle=\left(\frac{(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)\langle\rho^{(1)}\rangle}{1-u(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)\langle\rho^{(1)}\rangle}\right)^2\frac{\langle\Delta z'^2\rangle}{\langle z'^2\rangle}. \qquad (14)$$

Предполагая, что энергия связи адсорбированной молекулы с подложкой распределяется по нормальному закону [8], получаем

$$\langle\Delta z'^2\rangle/\langle z'^2\rangle=\exp(\beta_B\sigma)^2-1,$$

где σ^2 – дисперсия энергии связи адсорбированной молекулы с подложкой. Как следует из выражения (14), при средних плотностях, определяемых равенством $\langle\rho^{(1)}\rangle(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)u=1$, флуктуации плотности становятся аномально велики.

Так как при выводе (14) предполагалось, что $\langle|\Delta\rho^{(1)}|\rangle\ll\langle\rho^{(1)}\rangle$, $(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)$, полученное выражение для квадрата флуктуации плотности будем считать справедливым везде вне области значений плотности, тесно примыкающей к той, которая определяется из равенства

$$\langle\rho^{(1)}\rangle(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)u=1.$$

Будем пользоваться следующей интерполяционной формулой:

$$\varphi(\langle\rho^{(1)}\rangle)=\begin{cases}\dfrac{\alpha u^2}{2}\left[\dfrac{(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)\langle\rho^{(1)}\rangle}{1-u\langle\rho^{(1)}\rangle(1-\langle\rho^{(1)}\rangle)}\right]^2, & \text{для всех } \langle\rho^{(1)}\rangle \text{ при } u<4 \text{ и при } u\geqslant 4 \text{ для } \langle\rho^{(1)}\rangle\notin\Gamma_j \\ \dfrac{8}{u^2} \quad \text{при } u\geqslant 4,\ \langle\rho^{(1)}\rangle\in\Gamma_j\end{cases} \qquad (15)$$

Область Γ_j определяется неравенствами

$$-(m+\Delta)^{1/2}\leqslant 2\langle\rho^{(1)}\rangle-1\leqslant-(m-\Delta)^{1/2},\ (m-\Delta)^{1/2}\leqslant 2\langle\rho^{(1)}\rangle-$$
$$-1\leqslant(m+\Delta)^{1/2},\ m=(u-4)/u,\ \alpha=\langle\Delta z'\rangle^2/\langle z'\rangle^2,$$
$$\Delta=\alpha^{1/2},\ \alpha\ll m.$$

Таким образом, область Γ_j определяет интервал средних плотностей, где флуктуации, согласно формуле (14), аномально возрастают. При ограничении флуктуаций плотности в области Γ_j, как следует из формулы (15), $\langle\Delta\rho^{(1)2}\rangle\sim\langle\Delta z'^2\rangle/\langle z'^2\rangle$. Коэффициент пропорциональности в таком случае не обращается в бесконечность. В области Γ_j для средней квадратичной флуктуации плотности принята постоянная величина $8/u^2$, полученная экстраполяцией формулы (14) на границу области.

Уравнение (13), записанное в форме, аналогичной (6), принимает следующий вид:

$$2\langle\rho^{(1)}\rangle-1=\mathrm{th}\left[{}^1/_2(u\langle\rho^{(1)}\rangle+\beta_B\langle\mu'\rangle-\varphi(\langle\rho^{(1)}\rangle)\right], \qquad (16)$$

где $\beta_B\langle\mu'\rangle=\ln\langle z'\rangle$. Появление дополнительного слагаемого $\varphi(\langle\rho^{(1)}\rangle)$ делает кривую изотермы несимметричной (см. рисунок). Это представляет собой общий результат независимо от характера допущений, использованных при выводе уравнения изотермы (13).

Функция $\langle\rho^{(1)}\rangle$, определяемая уравнением (16), так же как и $\rho^{(1)}$ в (6), содержит при $u>4$ термодинамически нестабильные и метастабильные области (обозначенные на рисунке штриховыми и пунктирными линиями). Для нахождения этих участков и локализации фазового пере-

хода воспользуемся построением Максвелла, определяемым следующими равенствами [9]:

$$\Gamma(\rho_1^*, T)=\Gamma(\rho_2^*, T),$$
$$z(\rho_1^*, T)=z(\rho_2^*, T), \tag{17}$$

где ρ_1^*, ρ_2^* — значения плотностей на кривой изотермы, между которыми проводится прямая линия, $\Gamma(\rho)$, $z(\rho)$ — большой термодинамический потенциал (аналог давления в объемной фазе) и активность. Для большого термодинамического потенциала удобно воспользоваться выражением [5]

$$\Gamma(\rho_2)=\Gamma(\rho_1)+\int_{\rho_1}^{\rho_2}\frac{\rho}{z(\rho)}\frac{\partial z}{\partial \rho}d\rho. \tag{18}$$

Таким образом, первое равенство (17) эквивалентно обращению интеграла в (18) в нуль.

Для малых $\alpha(\alpha^{1/2}\ll m)$ можно показать, что учет неоднородности поверхности адсорбента приводит к уменьшению области, охватываемой фазовым переходом, т. е. разность $\rho_2^*-\rho_1^*$ убывает по сравнению с однородным случаем. Применяя стандартную теорию возмущений, можно получить выражение для этого уменьшения

$$\delta(\rho_2^*-\rho_1^*)=-\frac{64(1-y_0^2)\alpha}{my_0[1-(u/4)(1-y_0^2)]^3}, \tag{19}$$

где $y_0=2\langle\rho^{(1)}\rangle-1$, $\langle\rho^{(1)}\rangle$ соответствует точке пересечения S-образной кривой *2* (см. рисунок) с осью ординат. Для значений параметров $u=5$, $y_0=0{,}71$, $m=0{,}2$ получаем $\delta(\rho_2^*-\rho_1^*)\approx-7\alpha$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290 с.
2. *Брукгофф Н. К. П., Линсен Б. Г.* // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1970. С. 23.
3. *Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д.* // Межфазовая граница газ – твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 77.
4. *Шулепов Ю. В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. № 1. С. 42.
5. *Шулепов Ю. В., Аксененко Е. В.* Решеточный газ. Киев: Наук. думка, 1981. 268 с.
6. *Шулепов Ю. В.* // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974. С. 181.
7. *Kubo R.* // J. Phys. Soc. Jap. 1962. V. 17. № 7. P. 1100.
8. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1970. 720 с.
9. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1968. 520 с.

Академия наук УССР
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского
Киев

Поступила в редакцию
21.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 622.785.001

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ НАЛИЧИИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА ПОВЕРХНОСТИ

Захаров А. Г.

Рассмотрена кинетика адсорбции кислорода на поверхности углеродсодержащих материалов при наличии химического преобразования молекул в сорбированном состоянии. Показано, что в зависимости от соотношения численных значений констант скоростей элементарных стадий суммарного процесса заполнение поверхности может приосходить в трех различных режимах. Определены возникающие в данном случае отличия в равновесной степени покрытия от рассчитываемой по изотермам конкурентной адсорбции Ленгмюра.

Наличие нестационарных режимов в работе ряда промышленных агрегатов [1, 2], а также постоянно существующая необходимость интенсификации горения в слое делает актуальным вопрос о нахождении законов изменения во времени степени заполнения поверхности углеродсодержащих материалов адсорбированными газами. При этом, очевидно, что для охвата практически важных случаев необходимо учитывать зависимость интенсивности сорбции от химического преобразования молекул кислорода в продукты реакции, а также от наличия обратного процесса.

Решение поставленной задачи проведем на основе метода, впервые предложенного И. Ленгмюром (см., например, [3]). Примем, что кроме кислорода в газовой фазе присутствует диоксид углерода, являющийся единственным продуктом реакции полного горения. Тогда суммарное взаимодействие смеси O_2 и CO_2 с поверхностью углеродсодержащего материала можно представить протекающим через следующие стадии:

$$C_{п}C+O_2 \rightleftarrows C_{п}C(O_2)_{адс}, \quad (1)$$

$$C_{п}C(O_2)_{адс} \rightleftarrows C_{п}(CO_2)_{адс}, \quad (2)$$

$$C_{п}(CO_2)_{адс} \rightleftarrows C_{п}+CO_2. \quad (3)$$

Совокупность уравнений, описывающих скорость прямых и обратных реакций (1), (2) и (3), имеет вид

$$N_1=\alpha_1(1-\theta_1-\theta_2)p_1, \quad (4)$$

$$N_1'=\beta_1\theta_1, \quad (5)$$

$$N_{1-2}=\gamma_1\theta_1, \quad (6)$$

$$N_{2-1}=\gamma_2\theta_2, \quad (7)$$

$$N_2=\alpha_2(1-\theta_1-\theta_2)p_2, \quad (8)$$

$$N_2'=\beta_2\theta_2, \quad (9)$$

где N_1 и N_1' — скорости соответственно адсорбции и десорбции O_2, N_2 и N_2' — то же для CO_2, N_{1-2} — скорость преобразования адсорбированных молекул O_2 в адсорбированные же молекулы CO_2, N_{2-1} — то же для обратного процесса, θ_1 и θ_2 — степени заполнения поверхности соответственно кислородом и диоксидом углерода, p_1 и p_2 — парциальные давления этих газов, α_1, β_1, γ_1, α_2, β_2, γ_2 — константы.

Система (4) — (9) отличается от использованной Ленгмюром для получения изотерм конкурентной адсорбции наличием членов (6) и (7), учитывающих возможность химического преобразования молекул на поверхности, и, кроме того, зависимостью, в наиболее общем случае, давления от времени. Последнее отличие, существенно усложняющее дальнейшее рассмотрение, можно устранить, если ограничиться рассмотрением строго определенных систем, обеспечивающих постоянство концентрации реагентов в зоне реакции. Очевидно, что данное требование будет выполняться в реакторах идеального смешения [4], в проточных системах при соответствующим образом подобранных газодинамических условиях и после достижения реакцией равновесия, когда отношение давления p_2 и p_1 становится величиной постоянной.

При выполнении данных условий кинетика заполнения активных центров молекулами O_2 и CO_2 может быть описана следующими уравнениями:

$$d\theta_1/dt=\alpha_1(1-\theta_1-\theta_2)p_1-\beta_1\theta_1-\gamma_1\theta_1+\gamma_2\theta_2, \qquad (10)$$

$$d\theta_2/dt=\alpha_2(1-\theta_1-\theta_2)p_2-\beta_2\theta_2-\gamma_2\theta_2+\gamma_1\theta_1. \qquad (11)$$

Если в первом из них исключить величину θ_1, а во втором величину θ_2, то они сводятся к

$$d^2\theta_1/dt^2+Bd\theta_1/dt+C\theta=D, \qquad (12)$$

$$d^2\theta_2/dt^2+Bd\theta_2/dt+C\theta=E, \qquad (13)$$

линейным неоднородным дифференциальным уравнениям второго порядка с постоянными коэффициентами, подчиняющимися следующим соотношениям:

$$B=[(\alpha_1p_1+\beta_1+\gamma_1)+(\alpha_2p_2+\beta_2+\gamma_2)],$$
$$C=[(\alpha_1p_1+\beta_1+\gamma_1)(\alpha_2p_2+\beta_2+\gamma_2)-(\alpha_1p_1-\gamma_2)(\alpha_2p_2-\gamma_1)],$$
$$D=\alpha_1p_1(\beta_2+\gamma_2)+\alpha_2p_2\gamma_2,\ E=\alpha_2p_2(\beta_1+\gamma_1)+\alpha_1p_1\gamma_1.$$

Как известно [5], подобные уравнения имеют три типа решений в зависимости от соотношения между численными значениями коэффициентов B и C. Так, если $4C=B^2$, то общее решение (12) и (13) имеет вид

$$\theta_1=(C_1t+C_2)\exp(-Bt/2)-(2D/B)t\exp(-Bt/2)+4D/B^2, \qquad (14)$$

$$\theta_2=(C_3t+C_4)\exp(-Bt/2)-(2E/B)t\exp(-Bt/2)+4E/B^2, \qquad (15)$$

где C_1, C_2, C_3 и C_4 — постоянные, определяемые из начальных и конечных условий, которые можно записать в виде: $\theta=0$, при $t=0$ и $\theta=\theta_p$ при $t=t$ (индекс «р» характеризует равновесное состояние). С учетом сказанного из (14) и (15) получим

$$\theta_1=(4D/B^2)[1+(t/t_p-1)\exp(-Bt/2)], \qquad (16)$$

$$\theta_2=(4E/B^2)[1+(t/t_p-1)\exp(-Bt/2)], \qquad (17)$$

при t_p и t_p' — время выхода на равновесную степень заполнения поверхности кислородом и диоксидом углерода.

Если $4C>B^2$, то получаемые из (12) и (13) законы изменения во времени величин θ_1 и θ_2 будут иметь вид

$$\theta_1=C_1\exp\left(-\frac{Bt}{2}\right)\sin\frac{(4C-B^2)^{1/2}(t-C_2)}{2}+\frac{D}{C}-\frac{D}{C}\exp\left(-\frac{Bt}{2}\right)\times$$
$$\times\left[\cos\frac{t(4C-B^2)^{1/2}}{2}-\frac{B}{(4C-B^2)^{1/2}}\sin\frac{(4C-B^2)^{1/2}t}{2}\right], \qquad (18)$$

$$\theta_2=C_3\left(-\frac{Bt}{2}\right)\sin\frac{(4C-B^2)^{1/2}(t-C_4)}{2}+\frac{E}{C}-\frac{E}{C}\exp\left(-\frac{Bt}{2}\right)\times$$
$$\times\left[\cos\frac{(4C-B^2)^{1/2}t}{2}-\frac{B}{(4C-B^2)^{1/2}}\sin\frac{(4C-B^2)^{1/2}}{2}\right]. \qquad (19)$$

Для определения постоянных C_1, C_2, C_3, C_4 имеем очевидное начальное условие $\theta=0$ при $t=0$. Тогда, например, для C_1 и C_2 получим

$$C_1\sin[(4C-B^2)^{1/2}(-C_2)/2]=0. \qquad (20)$$

Последнее равенство будет выполняться либо при $C_1=0$, либо при

$$(4C-B^2)^{1/2}(-C_2)/2=\pi n \quad (n=0, 1, 2).$$

Как можно показать, равенство нулю постоянной C_1 приводит к равенству нулю начальной скорости заполнения поверхности, что, очевидно, неприемлемо. Тогда, анализируя второй случай, получим $C_2=2\pi n/(4C-B^2)^{1/2}$ и, следовательно, для определения постоянной C_1 необходимо дополнительное условие, которое можно принять в виде $d\theta/dt=\alpha p$ при $t=0$. Тогда $C_1=2\alpha_1 p_1/(4C-B^2)^{1/2}$, а (18) и (19) изменятся до

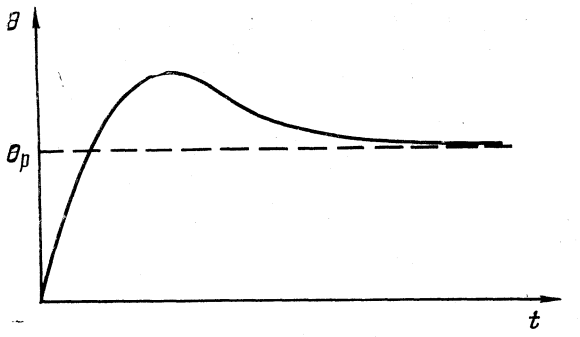
$$\theta_1=\frac{D}{C}\left\{1-\left[\cos\frac{(4C-B^2)^{1/2}t}{2}+\left(\frac{BD+2\alpha_1 p_1 C}{D(4C-B^2)^{1/2}}\right)\sin\frac{(4C-B^2)^{1/2}t}{2}\right]\exp\left(-\frac{Bt}{2}\right)\right\} \qquad (21)$$

$$\theta_2=\frac{E}{C}\left\{1-\left[\cos\frac{(4C-B^2)^{1/2}t}{2}+\left(\frac{BE+2\alpha_2 p_2 C}{E(4C-B^2)^{1/2}}\right)\sin\frac{(4C-B^2)^{1/2}t}{2}\right]\exp\left(-\frac{Bt}{2}\right)\right\}. \qquad (22)$$

Последним из возможных вариантов соотношения между коэффициентами C и B, влияющем на вид решений исходных дифференциальных уравнений, является случай, когда $4C<B^2$. При выполнении этого неравенства величины θ_1 и θ_2 будут определяться следующими выражениями:

$$\theta_1=C_1\exp\frac{-B+(B^2-4C)^{1/2}}{2}t+C_2\exp\frac{-B-(B^2-4C)^{1/2}}{2}t+$$
$$+\frac{D}{C}\left[1-\exp\frac{-B-(B^2-4C)^{1/2}}{2}t\right], \qquad (23)$$

$$\theta_2=C_3\exp\frac{-B+(B^2-4C)^{1/2}}{2}t+C_4\exp\frac{-B-(B^2-4C)^{1/2}}{2}t+$$
$$+\frac{D}{C}\left[1-\exp\frac{-B-(B^2-4C)^{1/2}}{2}t\right]. \qquad (24)$$



Графическое представление выражений (16), (17) и (25), (26); θ_p – значение равновесного заполнения поверхности

Учитывая начальные условия, которые имеют вид $\theta=0$ и $d\theta/dt=\alpha p$ при $t=0$, получим

$$C_2=-C_1=\left[\frac{D}{2C}\frac{B}{(B^2-4C)^{1/2}}+\frac{D}{2C}+\frac{\alpha p_1}{(B^2-4C)^{1/2}}\right].$$

Тогда вместо (23) и (24) будем иметь

$$\theta_1=\frac{D}{C}\left[1+\left(C_1\exp\frac{(B^2-4C)^{1/2}}{2}t-(C_1+1)\exp\frac{-(B^2-4C)^{1/2}}{2}t\right)\exp\left(-\frac{Bt}{2}\right)\right], \tag{25}$$

$$\theta_2=\frac{E}{C}\left[1+\left(C_3\exp\frac{(B^2-4C)^{1/2}}{2}t-(C_3-1)\exp\frac{-(B^2-4C)^{1/2}}{2}t\right)\exp\left(-\frac{Bt}{2}\right)\right]. \tag{26}$$

Проводя сопоставительный анализ выражений (16) и (25), (17) и (26) нетрудно показать, что обе пары зависимостей обеспечивают достижение сверхравновесного уровня заполнения с последующим приближением к равновесию за счет уменьшения степени покрытия материала сорбированным газом (рисунок). Различным в обоих случаях будет время достижения максимума покрытия и численное значение его отклонения от равновесного уровня, которые легко рассчитываются на основе исходных выражений. Обеспечиваемая последними стабильность величины θ при $t\to\infty$ сохраняется и при подчинении процесса зависимостям (21) и (22). Отличие должно наблюдаться на начальных участках, где θ будет совершать затухающие колебания возле положения равновесия с частотой $(4C-B^2)^{1/2}/2$.

Если учесть сделанное при выводе (16) и (17) допущение о равенстве $4C=B^2$, то можно утверждать, что равновесное заполнение во всех рассмотренных случаях определяется выражениями $\theta_1=D/C$ и $\theta_2=E/C$ соответственно для O_2 и CO_2. Расписывая эти выражения, будем иметь

$$\theta_{1p}=\frac{(\gamma_2+\beta_2)\alpha_1p_1+\gamma_2\alpha_2p_2}{\beta_1\beta_2+\beta_1\gamma_2+\beta_2\gamma_1+(\beta_2+\gamma_2+\gamma_1)\alpha_1p_1+(\beta_1+\gamma_1+\gamma_2)\alpha_2p_2}, \tag{27}$$

$$\theta_{2p}=\frac{(\gamma_1+\beta_1)\alpha_2p_2+\gamma_1\alpha_1p_1}{\beta_1\beta_2+\beta_1\gamma_2+\beta_2\gamma_1+(\beta_2+\gamma_2+\gamma_1)\alpha_1p_1+(\beta_1+\gamma_1+\gamma_2)\alpha_2p_2}. \tag{28}$$

Нетрудно показать, что при отсутствии химического превращения на поверхности адсорбированного O_2 в адсорбированное же CO_2 последние зависимости сводятся к известным уравнениям конкурентной адсорбции **Ленгмюра**

$$\theta_1 = \frac{(\alpha_1/\beta_1)p_1}{1+(\alpha_1/\beta_1)p_1+(\alpha_2/\beta_2)p_2}$$
$$\theta_2 = \frac{(\alpha_2/\beta_2)p_2}{1+(\alpha_1/\beta_1)p_1+(\alpha_2/\beta_2)p_2} \qquad (29)$$

а если при этом принять, что давление CO_2 в газовой фазе равно нулю, то (27) упрощается до вида обыкновенной изотермы Ленгмюра

$$\theta_{1p} = \frac{(\alpha_1/\beta_1)p_1}{1+(\alpha_1/\beta_1)p_1}, \qquad (30)$$

в то время как θ_2 становится равным нулю. Подобный переход к общепринятым формам, при соответствующем изменении условий, может, по нашему мнению, рассматриваться как подтверждение корректности проделанных **выкладок.**

В заключение следует отметить, что последние из полученных выражений позволяют описывать ситуации, анализ которых с помощью изотерм Ленгмюра приводит к ошибочным выводам. Так, например, рассмотрим адсорбцию CO на поверхности при наличии его преобразования в CO_2, но отсутствии десорбции последнего в газовую фазу, т. е. $\gamma_1 \neq 0$, $\gamma_2 \neq 0$, $\beta_2 = 0$, $p_2 = 0$. Очевидно, что формально подобное взаимодействие можно описать как с помощью (30), так и полученными изотермами (27) и (28), которые в связи со сделанными допущениями можно записать в виде

$$\theta_1 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1+\gamma_2}\frac{[(\gamma_2+\gamma_1)/\gamma_1](\alpha_1/\beta_1)p_1}{1+[(\gamma_2+\gamma_1)/\gamma_2](\alpha_1/\beta_1)p_1}, \qquad (31)$$

$$\theta_2 = \frac{\gamma_1}{\gamma_2+\gamma_1}\frac{[(\gamma_2+\gamma_1)/\gamma_2](\alpha_1/\beta_1)p_1}{1+[(\gamma_2+\gamma_1)/\gamma_2](\alpha_1/\beta_1)p_1}. \qquad (32)$$

При значительной интенсивности сорбции, когда в знаменателе (30), (31) и (32) можно пренебречь единицей по сравнению со вторым слагаемым, из изотермы Ленгмюра получим $\theta = 1$, а из (31) и (32) имеем $\theta_1 = \gamma_2/(\gamma_2+\gamma_1)$ и $\theta_2 = \gamma_1/(\gamma_2+\gamma_1)$, т. е. $\theta_1+\theta_2$ также равно единице.

В другом крайнем случае, при малой интенсивности сорбции, из (30) имеем $\theta = (\alpha_1/\beta_1)p_1$, а (31) и (32) соответственно дают

$$\theta_1 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)p_1, \qquad (33)$$

$$\theta_2 = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)p_1. \qquad (34)$$

Суммируя последние выражения, получим

$$\theta_1+\theta_2 = \frac{\gamma_2^2+\gamma_1^2}{\gamma_1\gamma_2}\left(\frac{\alpha_1}{\beta_1}\right)p_1. \qquad (35)$$

Поскольку коэффициент $(\gamma_2^2+\gamma_1^2)/\gamma_1\gamma_2$ всегда больше единицы, то можно утверждать, что (33) превосходит степень заполнения поверхности, обес-

печиваемую при действенности изотермы Ленгмюра. Так, при $\gamma_1=\gamma_2$ это увеличение будет составлять 100%.

Таким образом, резюмируя проделанную работу, можно заключить что в ней показано наличие трех различных путей при заполнении поверхности углеродсодержащих материалов химически реагирующей с ней газовой смесью, а также выявлено влияние химической реакции на параметры изотерм равновесной сорбции каждой газовой компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Торопов Е. В.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1978. № 4. С. 29.
2. *Торопов Е. В., Сажнев Н. Н.* // Инж.-физ. журн. 1979. № 1. С. 98.
3. *Джейкок М., Парфит Д.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. С. 269.
4. *Иоффе И. И., Решетов В. А., Добротворский А. М.* Гетерогенный катализ. Л.: Химия, 1985. С. 224.
5. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1965. С. 703.

Академия наук КазССР
Химико-металлургический институт
Караганда

Поступила в редакцию
25.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

ПЕНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ АЛЬБУМИНА КАК МОДЕЛИ ПЛАЗМЫ КРОВИ

Хачатурян М. А., Захарченко В. Н., Карпов Ф. Ф.

Установлена аналогия в изменении характеристик пен концентрированных растворов сывороточного альбумина и биологической плазмы. Показано, что введением в белковые растворы декстрана и поливинилпирролидона можно моделировать свойства биологической плазмы, частично замещенной плазмозаменителем.

Изучение модельных систем, содержащих белковые компоненты, представляет значительный интерес для разработки физико-химических методов воздействия на биологические среды. К таким методам следует отнести барботаж воздуха, позволяющий успешно осуществлять детоксикацию биологической плазмы и ее смесей с искусственно вводимыми плазмозаменителями.

В данной работе рассмотрены некоторые свойства пен растворов, содержащих в качестве одного из растворенных компонентов плазменный белок — сывороточный альбумин (СА). Его содержание варьировали в пределах 0,75—3 масс.%. Из неионогенных полимеров-плазмозаменителей были использованы поливинилпирролидон (ПВП) и частично гидролизованный декстран (ПГ) [1]. Растворы белка готовили на фосфатном буфере, pH=7,5.

Пену получали барботажем воздуха при постоянном давлении через пористый стеклянный фильтр типа ФКП (диаметр фильтра $2{,}2\cdot10^{-2}$ м, диаметр пор $2\cdot10^{-4}$ м) в цилиндр до фиксированной высоты H, равной 0,28 м. Объем пены составлял 550 см^3. Время образования ($T_н$) служило характеристикой пенообразующей способности исследуемых растворов, устойчивость пен оценивали по кинетике разрушения пенного столба. Начальную кратность пен ($K_{нач}$), представляющую собой отношение объема пены к объему раствора, пошедшего на ее образование, определяли весовым методом [2], дисперсность, характеризуемую средним диаметром пузырька ($d_{ср}$),— методом микрофотографирования [2].

Для описания кинетики истечения жидкости из пен (синерезиса пен) используют целый ряд уравнений [3]. Наиболее точно к изученным нами белковым пенам применимо уравнение, предложенное для модели с системой цилиндрических капилляров [4],

$$V_\tau = V_0 \frac{\tau}{V_0/\omega_0 + \tau},$$

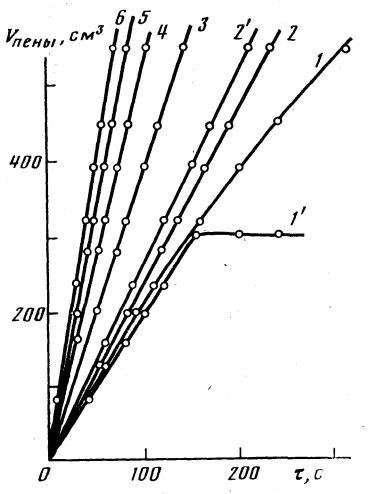


Рис. 1

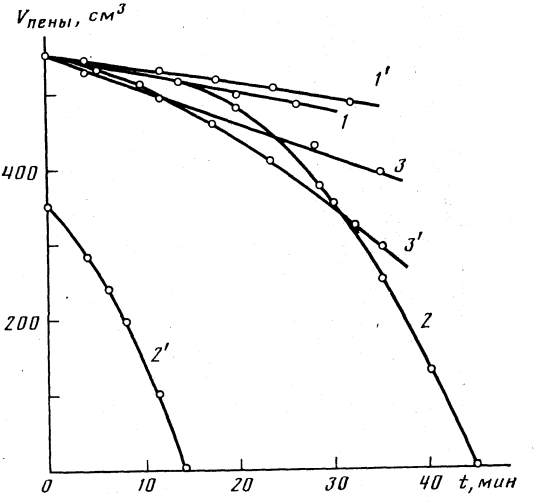


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика образования пенного столба; *1–6* – сывороточный альбумин (3 масс.%); *1′*, *2′* – биологическая плазма. Объем раствора: *1*, *1′* – 5, *2′*, *2* – 6–15 см³. Скорость барботажа воздуха: *1*, *1′*, *2*, *2′* – $4{,}7 \cdot 10^{-4}$, *3* – $9{,}5 \cdot 10^{-4}$, *4* – $1{,}4 \cdot 10^{-3}$, *5* – $1{,}9 \cdot 10^{-3}$, *6* – $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ м³/с·м²

Рис. 2. Кинетика разрушения пенного столба; *1–3* – сывороточный альбумин (3 масс.%); *1′–3′* – биологическая плазма. Объем раствора: *1*, *1′*, *3*, *3′* – 15, *2*, *2′* – 5 см³; *3*, *3′* – содержание раствора ПВП 25 об.%

где V_τ – объем жидкости, вытекший из пены к моменту времени τ, V_0 – начальный объем жидкости в пене, ω_0 – начальная объемная скорость вытекания. Значения этих параметров отнесены к площади поперечного сечения столба пены. Константы V_0 и ω_0 определяют, используя спрямленную форму данного уравнения. Время вытекания половины объема жидкости в пене $\tau_{1/2} = V_0/\omega_0$ характеризует скорость синерезиса пен.

Поскольку при пенной обработке биологических жидкостей важную роль играют скорость барботажа воздуха ($v_{возд}$) и исходный объем раствора ($V_р$), нами было прослежено влияние этих факторов на исследуемые характеристики пен растворов белка. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1–3. Там же приведены соответствующие данные по биологической плазме, полученные ранее [5].

Таблица 1

Сравнительные характеристики пен растворов (3%) сывороточного альбумина и биологической плазмы (вторые строчки)

$V_р$, см³	$v_{возд} \cdot 10^4$, м³/с·м²	$T_н$, с	$K_{нач}$	$V_0 \cdot 10^3$, м	$\omega_0 \cdot 10^5$, м/с	$\tau_{1/2}$, с	$d_{ср} \cdot 10^3$, м
5	4,7	315	167	1,38	0,51	270	
		150 *	106	1,36	2,08	66	
15	4,7	225	55	4,88	2,5	195	1,58
		212	50	5,19	3,21	161	1,16
15	23	70	56	6,66	4,93	74	
	19	83	58	3,64	20	18	

* H=0,18 м.

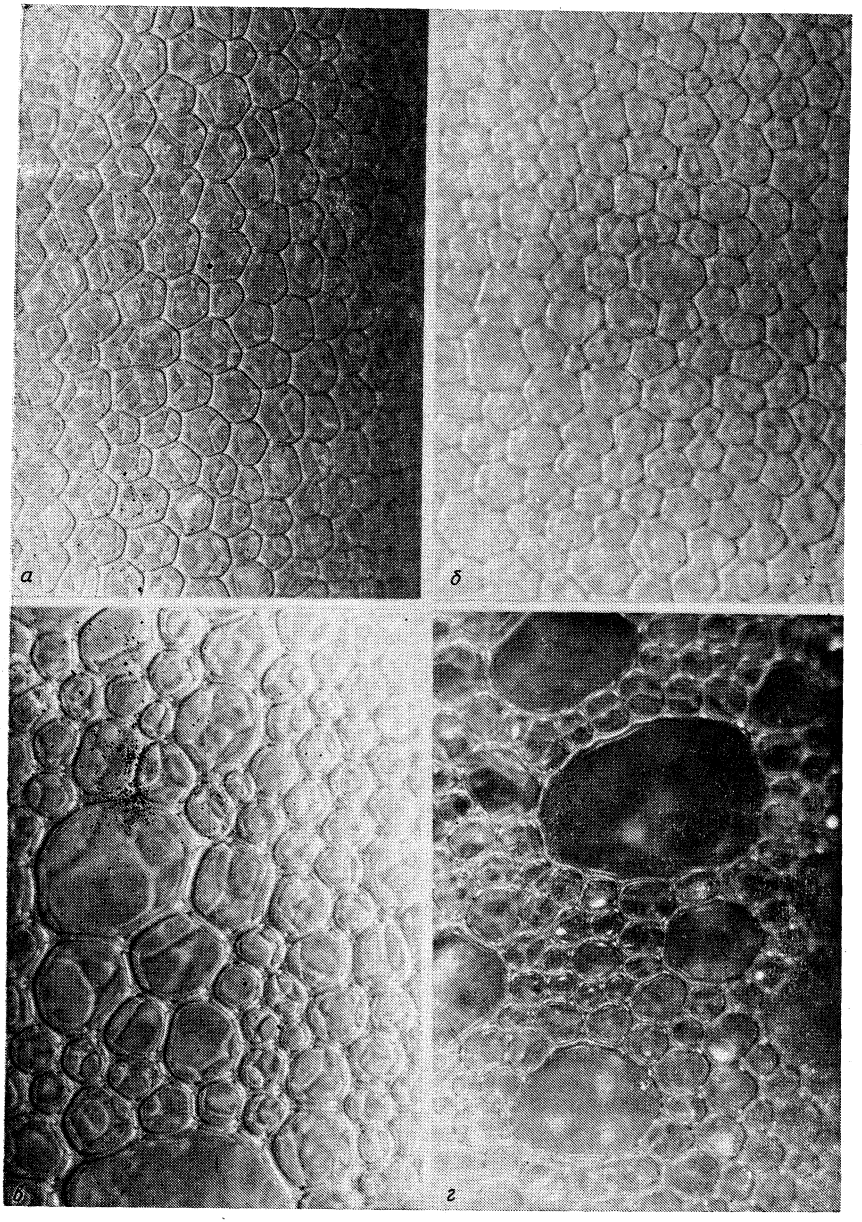


Рис. 3. Микрофотографии исследуемых пен. Сопоставление структуры пен модельной системы и плазмы. Увеличение ×6. Скорость барботажа воздуха: *а*, *б* – $4{,}7 \cdot 10^{-4}$, *в*, *г* – $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ м^3/с·м^2; *а*, *в* – сывороточный альбумин (3 масс.%); *б*, *г* – биологическая плазма

Как видно из табл. 1 и рис. 1 (кривые 1,1′) при малых исходных объемах белкового раствора его пенообразующая способность (величина, обратная $T_н$) невелика, пены высокократны, полидисперсны ($d_{мин}=1{,}1 \cdot 10^{-3}$ м, $d_{макс}=2{,}1 \cdot 10^{-3}$ м), характеризуются малой скоростью синерезиса. Устойчивость пенного каркаса незначительна (рис. 2, кривая *2*). С ростом

количества пенообразователя повышаются пенообразующая способность, содержание жидкости в пене, понижается кратность. Синерезис протекает быстрее, устойчивость пенного каркаса возрастает (рис. 2, кривая *1*). Дисперсность белковых пен (величина, обратная $d_{ср}$) несколько ниже, чем плазменных (рис. 3, *а*). Увеличение скорости барботажа воздуха повышает пенообразующую способность растворов (рис. 1, кривые *3—6*) и полидисперсность пен (рис. 3, *в*). Для них характерен ускоренный синерезис (табл. 1).

Сопоставление данных результатов с ранее полученными для биологической плазмы (табл. 1, рис. 1, кривые *1'*, *2'*; рис. 3) обнаруживает идентичность в характере изменения основных пенных характеристик исследуемых систем, тем самым выявляет существенный вклад альбумина в формирование пенных свойств плазмы. Это позволяет использовать концентрированные растворы альбумина в качестве модели при оптимизации условий пенного режима детоксикационной обработки биологических жидкостей.

Поскольку в практике в большинстве случаев осуществляют частичную замену плазмы плазмозаменителями, представляло интерес изучение пенных свойств соответствующей модели: концентрированные растворы белка с частичной (до 75 об.%) заменой растворами ПВП и ПГ. Исходные концентрации растворов ПВП и ПГ составляли 6 масс.%, pH растворов доводили до 7,5 с помощью 10^{-2} М раствора NaOH. Эксперимент проводили при скорости барботажа воздуха, равной $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ м^3/с·м^2, исходный объем раствора составлял 15 см^3. Именно эти условия обеспе-

Таблица 2

Физико-химические и пенные свойства растворов сывороточного альбумина, содержащих полимеры (*c* – концентрации СА)

c, об.%	$T_н$, с	$K_{нач}$	$V_0 \cdot 10^3$, м	$\omega_0 \cdot 10^5$	$\tau_{1/2}$, с	$d_{ср} \cdot 10^3$, м	$s_{уд} \cdot 10^{-3}$, м$^{-1}$	η, мПа·с	D_{366}
СА									
100	202	50	5,6	2,5	224	1,58	186	1,26	0,238
75	229	53	5,55	2,66	206	1,6	194	1,2	0,177
50	231	59	4,96	2,7	183	1,63	214	1,1	0,118
25	270	62	3,95	2,86	138	2,1	176	1,05	0,06
СА – ПГ									
100	202	50	5,5	2,5	224	1,58	186	1,26	0,238
75	211	51	5,4	2,35	230	1,45	207	1,78	0,186
50	252	46	6,09	2,35	259	1,82	148	2,3	0,135
25	205	62	6,09	2,28	267	2,14	126	2,85	0,085
СА – ПВП									
100	202	50	5,6	2,5	224	1,58	186	1,26	0,238
75	241	50	5,4	2,38	227	1,4	210	1,35	0,215
50	246	51	5,4	2,34	231	1,21	247	1,45	0,193
25	189	50	5,6	3,33	186	1,52	193	1,5	0,17
БП – ПГ									
100				3,12	139			1,4	
75				2,26	192			1,85	
50				2,02	215			2,35	
25				1,95	223			2,8	

чивали однородность пен, стабильную вспениваемость, высокую воспроизводимость при оценке устойчивости пен и их синерезиса.

В табл. 2 приведены характеристики пен 3%-ных растворов сывороточного альбумина, разбавленных растворами полимеров до соответствующих объемных концентраций. Там же приведены характеристики пен растворов альбумина, полученные разбавлением фосфатным буфером. Как видно из табл. 2, с уменьшением концентрации пенообразователя в результате разбавления буфером пенообразующая способность растворов падает, кратность несколько возрастает, дисперсность пен понижается. Введение полимеров практически не изменяет этих свойств пен альбумина. Однако на устойчивость пенного каркаса влияние полимеров, особенно ПВП, значительно. Как видно из рис. 2 (кривая *3*), введение ПВП заметно ускоряет процесс разрушения пленок белка, кривая кинетики разрушения пены 0,75%-ного раствора альбумина совпадала с кривой *1*. Такое же действие ПВП оказывает на устойчивость пен биологической плазмы (рис. 2, кривая *3*). По-видимому, высокая дегидратирующая способность данного полимера [6] является причиной понижения стабильности как альбуминовых, так и плазменных пен. Различия обнаружены при оценке синерезиса пен белка; разбавление исходного раствора буфером ускоряет истечение жидкости из пен, введение полимеров замедляет синерезис. Наиболее заметен этот эффект при использовании ПГ (табл. 2). Такое замедление истечения жидкости можно объяснить ростом объемной вязкости (η) растворов альбумина с введением полимеров (табл. 2). Аналогичная взаимосвязь между ростом объемной вязкости и замедлением синерезиса была установлена для растворов сульфанола с добавками сахарозы [7]. Частичная замена биологической плазмы (БП) раствором ПГ также сопровождалась замедлением скорости синерезиса пен (табл. 2). Изменение оптической плотности растворов (D_λ) альбумина и плазмы с ростом доли полимера носило линейный характер.

На основании изложенного можно утверждать, что свойства пен, получаемых в условиях барботажа воздуха, у индивидуального белка (альбумина) и биологической плазмы близки по пенным показателям. Введение полимеров в растворы альбумина и биологическую плазму приводит к тождественным изменениям ряда характеристик пен. Таким образом, растворы альбумина можно рассматривать как модельную систему, имитирующую по ряду важных показателей свойства биологической плазмы и пригодную для прогнозирования эффекта действия на эти свойства различных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные кровезаменители/Под ред. П. М. Кочергина. М.: Ин-т медиц. и медико-техн. информации, 1980. С. 14, 21.
2. *Тихомиров В. К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1983. С. 96, 106.
3. *Bikerman J.* Foams. R.— Heidelberg — N. Y.: Springer-Verlag, 1973. С. 337.
4. *Кругляков П. М., Таубе П. Р.* // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 7. С. 1514.
5. *Хачатурян М. А., Захарченко В. Н.* // Коллоид. журн. В печати.
6. *Сидельковская Ф. П.* Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970. С. 99.
7. *Кругляков П. М., Таубе П. Р.* // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 304.

2-й Московский государственный медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию 19.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 541.183

ИНДУЦИРОВАННЫЙ МЕДЬЮ ОБМЕН КАТИОНОВ В БАКТЕРИЯХ E. COLI

Лебедев В. С.

На примере ионов Ca^{2+} изучено индуцированное медью поглощение двухвалентных катионов бактериями E. coli, зависимое от утечки из них ионов K^+. Качественный и количественный анализ экспериментальных данных позволил построить электрофизическую модель индуцированного медью катионного обмена в E. coli. В рамках этой модели предположено, что действием Cu^{2+} происходит электрический пробой цитоплазматической мембраны, сопровождающийся электронейтральной утечкой в периплазму катионов K^+ и анионов. При этом первые эффективно обмениваются через внешнюю мембрану с катионами среды (в основном $Трис^+$), тогда как вторые задерживаются в периплазме, увеличивая содержание в ней анионов и вызывая тем самым дополнительное неспецифическое поглощение из среды катионов в соответствии с новым доннановским равновесием между средой и периплазмой.

В работе [1] было показано, что медь индуцирует накопление катионов стрептомицина покоящимися бактериями. Предполагалось, что в основе этого явления может лежать изменение проводимости мембраны E. coli под действием меди, вследствие чего катионы лекарства получают возможность транспортироваться в клетку по градиенту электрического поля. При таком механизме накопления естественно ожидать электронейтрального обмена катионами между клетками и внешней средой. Это предположение согласуется с данными о способности меди вызывать утечку ионов K^+ из клеток [2]. Однако характер взаимосвязи между выходом K^+ и индуцированным $CuCl_2$ поглощением бактериями катионов из среды инкубации в настоящее время неясен и требует специального изучения. Этому вопросу и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила 18-часовая культура бактерий E. coli B, выращенная и подготовленная к опытам, как в предыдущей работе [1]. В качестве основной инкубационной среды использовали 10 мМ *трис*-HCl буфер (pH=7,2÷7,3). Концентрация клеток в суспензии была эквивалентна оптической плотности $D=1.0$ на длине волны 630 нм, что соответствовало 3,44 мг с. в. кл./мл. Меньшие плотности бактерий получали разведением исходной суспензии в том же самом буфере.

Концентрацию ионов Mg^{2+}, Ca^{2+} и Cu^{2+} в среде инкубации при необходимости варьировали введением в суспензию микродобавок из концентрированных растворов хлоридов соответствующих катионов. За индуцированными $CuCl_2$ потоками K^+, H^+, Ca^{2+} следили по изменению концентрации этих катионов в суспензии бактерий с помощью ион-селективных электродов (Orion Risearch), записывая данные на диаграммной ленте самописца. В отдельных опытах на атомно-абсорбционном спектрофотометре A-5000 (Perkin Elmer) измеряли содержание Mg^{2+} в супернатанте.

За вариациями объема бактерий, связанными с нарушением осмотического равновесия между цитоплазмой и периплазмой, следили по изменению поглощения суспензии при длине волны 630 нм в соответствии с известными рекомендациями [3]. В работе использовали реактивы отечественного производства марки «х. ч.».

Обсуждение результатов

Предварительными опытами было установлено, что обнаруженный ранее на стрептомицине эффект индуцированного медью поглощения бактериями катионов из среды инкубации [1] сохраняется при замене антибиотика на другие двухвалентные катионы (Mg^{2+}, Ca^{2+}) и, следовательно, имеет неспецифический характер. При изучении взаимосвязи между утечкой K^+ из E. coli и поглощением клетками катионов под действием $CuCl_2$ предпочтение было отдано Ca^{2+}, поскольку использование ион-селективных электродов (по K^+ и Ca^{2+}) позволило одновременно следить за изменением содержания в среде указанных катионов.

Как показали проведенные исследования, $CuCl_2$ в концентрациях, вызывающих дополнительное поглощение бактериями двухвалентных катионов, индуцирует утечку из клеток K^+. Результаты одного из опытов, в котором одновременно изучали кинетику выхода из клеток K^+ и поглощение Ca^{2+} под действием 100 мкМ $CuCl_2$, представлены на рис. 1. Из него следует, что после введения 200 мкМ $CaCl_2$ в суспензию интактных клеток (кривая *1*) концентрация Ca^{2+} в среде скачком возрастает от фонового значения (20 мкМ в данном опыте) до 72 мкМ и далее не изменяется. Это означает, что ~75% добавленного Ca^{2+} быстро поглощается клетками. Высокая скорость процесса в совокупности с известной способностью систем активного транспорта Ca^{2+} у бактерий выбрасывать его из цитоплазмы [4] указывают на то, что катион поглощается внешними относительно цитоплазматической мембраны структурами клетки. И уровень его накопления скорее всего в основном должен определяться доннановским потенциалом периплазмы E. coli [5].

После введения в среду $CuCl_2$ концентрация Ca^{2+} в ней скачком увеличивается еще на 12 мкМ, очевидно, за счет его частичного замещения в клетках медью, а затем с некоторой задержкой начинается поглощение Ca^{2+} бактериями. На начальном этапе этот процесс протекает синхронно с утечкой K^+ из E. coli. Однако часто на заключительной стадии отмеченная синхронность нарушается, и на фоне продолжающейся утечки K^+ из клеток направление движения Ca^{2+} обращается и некоторое количество этого катиона выходит из бактерий. Введение в эту же пробу после уста-

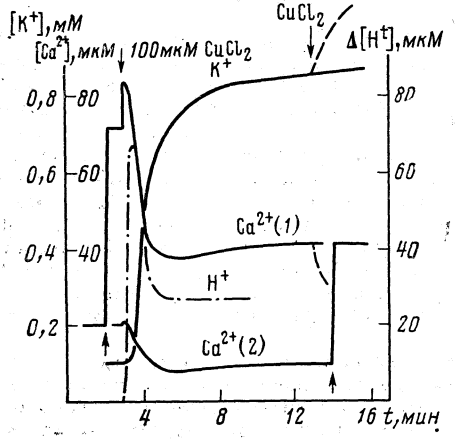


Рис. 1. Кинетика изменения содержания в среде инкубации катионов Ca^{2+} и H^+ при индуцированной $CuCl_2$ утечке K^+ из E. coli. Стрелками без сопроводительных надписей указаны моменты введения в суспензию 200 мкМ $CaCl_2$

новления равновесия новой порции $CuCl_2$ приводит к дополнительной утечке K^+ и поглощению Ca^{2+} (показано на рис. 1 пунктиром). Такая синхронность указывает на наличие определенной взаимосвязи между потоками этих ионов. Вместе с тем жесткое сцепление между ними отсутствует.

Такое заключение непосредственно следует из опытов, в которых клетки сначала обрабатывали 100 мкМ $CuCl_2$, а затем, после установления равновесия по K^+, суспензию нагружали Ca^{2+}. В этом случае утечка K^+ практически происходит в соответствии с кривой, представленной для высокой предварительной нагрузки кальцием. Фоновое содержание Ca^{2+} в среде (рис. 1, кривая *2*) изменяется за счет его поглощения клетками, но количество накопленного катиона существенно меньше, чем в первом опыте. Последующее введение 200 мкМ $CaCl_2$ не вызывает дополнительной утечки K^+ из E. coli, а концентрация Ca^{2+} в среде скачком устанавливается на том же самом уровне, который в опыте с предварительной нагрузкой достигался в процессе, синхронном с утечкой K^+ из E. coli.

Очевидно, что для индуцированного медью поглощения бактериями Ca^{2+} из среды инкубации не столько важен сам процесс утечки K^+ из E. coli, сколько установление в результате этого нового состояния клеток с повышенной способностью накапливать Ca^{2+}. Причем степень компетентности клеток к этому катиону пропорциональна количеству вышедшего из них K^+. В этом связи, чтобы понять основные особенности медь-индуцированного состояния клеток в первую очередь необходимо иметь ясное представление о механизме поддержания электронейтральности в цитоплазме в процессе утечки K^+ из бактерий.

В распоряжении клеток для этого имеются две возможности. Во-первых, поддерживать ее за счет электронейтрального обмена K^+ на катионы среды и, во-вторых, путем симпорта из цитоплазмы вместе с K^+ каких-то анионов. Объясняя утечку K^+ из бактерий под действием различных SH-реагентов, в частности N-этилмалеимида, многие исследователи отдают предпочтение предположению об электронейтральном обмене K^+ на катионы среды, начиная с H^+ [6] и кончая $Трис^+$ [7]. Чтобы проверить роль обмена K^+/H^+ в индуцированной $CuCl_2$ утечке K^+ из E. coli, изучали кинетику изменения концентрации H^+ в среде после воздействия (рис. 1). В течение 30 с концентрация H^+ в среде увеличивается на 80 мкМ, а затем падает, и к моменту установления равновесия по K^+ превышает контрольный уровень. Чем обусловлен такой сложный характер движения H^+ между клетками и средой неясно, однако конечный прирост концентрации H^+ в среде по сравнению с контролем однозначно указывает на то, что K^+/H^+-обмен по крайней мере не может претендовать на поддержание электронейтральности цитоплазмы при утечке K^+ в наших опытах.

Учет других катионов в среде, потенциально способных обмениваться на K^+, как фоновых (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), так и использованных для обработки клеток (Cu^{2+}) с позиций электронейтрального обмена не может объяснить и 30% выхода K^+ от величины, реально наблюдаемой в наших опытах. В этой связи поддержание электронейтральности в цитоплазме бактерий за счет обмена катионов принципиально возможно лишь в том случае, если основной катион среды $Трис^+$ принимает в нем непосредственное участие. Полагая, что медь действительно индуцирует в цитоплазматической мембране такие изменения, что цитоплазма начинает вести себя как катионобменник, качественно легко объяснить полученные нами данные об отсутствии жесткой взаимосвязи между утечкой K^+ и поглощением Ca^{2+}.

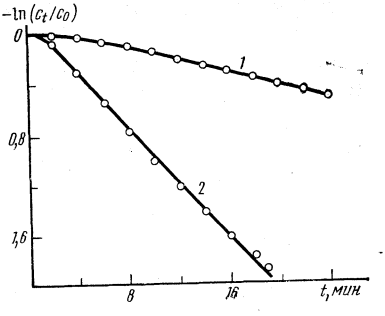


Рис. 2

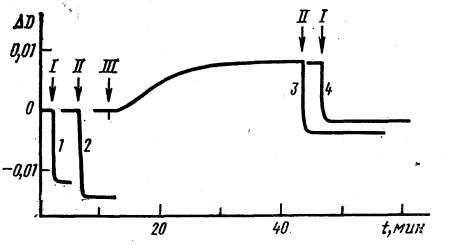


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости логарифма отношений исходной и текущей концентрации K^+ в E. coli от времени при обработке клеток 25 мкМ (*1*) и 100 мкМ (*2*) $CuCl_2$

Рис. 3. Изменение оптической плотности суспензии интактных бактерий под действием 1 мМ $CaCl_2$ и $MgCl_2$ (*1*, *2*) и после обработки клеток 100 мкМ $CuCl_2$ (*3*, *4*). Стрелки указывают момент введения соли Ca (I), Mg (II), Cu(III)

Действительно, поскольку $Трис^+$ — основной катион среды (при pH= =7,2 его концентрация составляет 9 мМ), относительно небольшие вариации в среде концентрации Ca^{2+} не должны сказываться сколько-нибудь существенным образом на утечке K^+. В то же время, когда утечка K^+ закончилась, основным катионом цитоплазмы будет $Трис^+$ и введенный после установления равновесия в среду Ca^{2+} должен обмениваться в основном на $Трис^+$, а не на K^+. Но в таком случае, если после установления равновесия по K^+ вместо Ca^{2+} в аналогичном опыте ввести новую порцию $CuCl_2$, заметной дополнительной утечки K^+ по изложенным выше соображениям не должно быть. Однако на самом деле она происходит (рис. 1). Из клеток при этом может выйти примерно столько же K^+, как и после первичного воздействия 100 мкМ $CuCl_2$ на E. coli.

Это противоречие можно устранить, предположив высокую гетерогенность клеток в суспензии по чувствительности к меди. В таком случае при заданной концентрации $CuCl_2$ только часть клеток должна переходить в состояние катионобменника, а дополнительная обработка медью в рамках этого предположения должна переключать в это состояние новую, более устойчивую к $CuCl_2$ фракцию бактерий.

С другой стороны, если скорость утечки K^+ находится под контролем равновесной концентрации Cu^{2+} в среде, то ее снижение в результате поглощения меди клетками, синхронно с выходом калия, должно привести к прогрессивному уменьшению потока K^+ из бактерий вплоть до полной его остановки и одновременно к прекращению накопления Cu^{2+}. Ясно, что в этом случае неполный выход K^+ из бактерий в наших опытах мог осуществляться и в отсутствие гетерогенности клеток в суспензии. Косвенно на возможность частичного выхода калия по такому механизму при обработке бактерий медью указывают наблюдения Балдри и Дина [8], обнаруживших, что при больших биомассах количество накапливаемой меди уменьшается значительно сильнее, чем можно было ожидать исходя из независимости характеристик связывания металла от концентрации клеток.

Чтобы проверить, какая из указанных возможностей реализуется на практике, изучали кинетику выхода K^+ под действием $CuCl_2$, снизив концентрацию бактерий в 20 раз. Результаты представлены на рис. 2. Из них следует, что после некоторой задержки утечка K^+ происходит по экспоненциальному закону с постоянной константой скорости, величина которой пропорциональна концентрации меди в среде. Причем при обработке бактерий 100 мкМ $CuCl_2$ такая закономерность практически сохраняется по крайней мере вплоть до потери клетками 90% калия и, следовательно, указывает на близкую чувствительность большинства из них к меди. Этот факт свидетельствует против гипотезы, согласно которой медь модифицирует цитоплазматическую мембрану в катионобменник, способный осуществлять обмен K^+/Трис$^+$. Приведенные ниже данные показывают, что даже при полном выходе K^+ из клеток под действием меди цитоплазматическая мембрана не обладает свойствами катионобменника по Трис$^+$, Mg^{2+} и Ca^{2+} (рис. 3).

На рис. 3 представлены данные об изменении оптической плотности разбавленной суспензии бактерий, отражающие реакцию клеток на нарушение осмотического равновесия между цитоплазмой и периплазмой после обработки E. coli 100 мкМ $CuCl_2$ и введения в среду 1 мМ $MgCl_2$ или $CaCl_2$. Видно, что физиологические катионы вызывают быстрое увеличение объема цитоплазмы интактных клеток, обусловленное снижением осмотики в периплазме за счет поглощения Me^{2+} по градиенту доннановского потенциала и замещения при этом эквивалентного по заряду количества катионов Трис$^+$. Действие $CuCl_2$ на бактерии характеризуется противоположным эффектом. После непродолжительной задержки происходит сжатие цитоплазмы.

Специальная проверка показала, что оно осуществляется синхронно с утечкой K^+ из клеток. Если бы эта утечка происходила в обмен на Трис$^+$, осмотическое равновесие должно было сохраняться на прежнем уровне без уменьшения объема.

Обращает на себя внимание также тот факт, что плазмолизированные медью клетки подобно интактным сохраняют способность к увеличению объема цитоплазмы под действием Mg^{2+} и Ca^{2+}. Причем последующего уменьшения объема, которого можно было ожидать при наличии обмена через цитоплазматическую мембрану Me^{2+} на одновалентные катионы цитоплазмы, также не происходит. Это означает, что и плазмолизированные медью клетки не обладают способностью к сколько-нибудь существенному обмену указанными выше катионами через цитоплазматическую мембрану.

Таким образом, гипотеза о том, что электронейтральность цитоплазмы при индуцированной медью утечке K^+ поддерживается путем обмена последнего на катионы среды, плохо согласуется с представленными экспериментальными данными. Поэтому в поисках причин поглощения клетками двухвалентных катионов под действием меди и зависимости степени их накопления от размеров утечки K^+ из бактерий следует опираться на то, что электронейтральность цитоплазмы в процессе выхода K^+ в основном поддерживается за счет его симпорта с какими-то анионами. С учетом этого обстоятельства и привлечением развиваемых Ю. А. Владимировым представлений об электрическом пробое биологических мембран [9] наиболее вероятный механизм индуцированного медью поглощения бактериями катионов можно представить следующим образом.

Под действием меди понижается электрическая прочность мембраны, в результате чего по градиенту электрического поля в периплазму выхо-

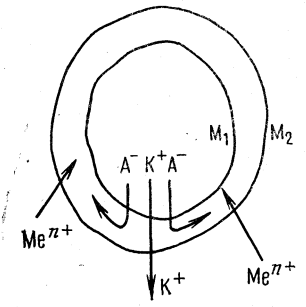


Рис. 4. Схема индуцированных медью ионных потоков через мембраны E. coli: M_1 — цитоплазматическая мембрана, M_2 — внешняя мембрана

дят анионы. Связанное с этим процессом снижение трансмембранного потенциала, экспериментально обнаруженное нами ранее [1], приводит к утечке K^+ по градиенту концентрации. Процесс пробоя мембраны может прекратиться либо путем уменьшения эффективной концентрации меди в растворе за счет ее инактивации при поглощении клетками (что возможно в случае высокой плотности культуры в суспензии), либо по достижении некоторой пороговой величины потенциала, при которой электрическая прочность мембраны, модифицированной $CuCl_2$, будет достаточной для того, чтобы утечка через нее анионов прекратилась. Независимо от того, по какому механизму завершится пробой, суммарный заряд, перенесенный через цитоплазматическую мембрану, практически должен быть равным нулю, т. е. число отрицательных зарядов, прошедших через нее, должно соответствовать количеству K^+, покинувших цитоплазму.

Как следует из наших экспериментальных данных, K^+ выходит из клеток в окружающую среду. Если при этом допустить, что покидающие цитоплазму симпортом с K^+ анионы по каким-то причинам на длительное время задерживаются в периплазме, содержание анионов в ней будет увеличиваться пропорционально размерам утечки K^+, обеспечивая дополнительное поглощение катионов из среды инкубации доннановской фазой периплазмы бактерий. Для наглядности совокупность ионных потоков, индуцированных медью в бактериальной клетке, можно представить в виде простой эквивалентной схемы (рис. 4).

Задержка анионов в периплазме может быть обусловлена различными причинами. Например, она возможна из-за низкой проницаемости для них катионобменника [10], которым по существу является периплазма [5], или вследствие низкой проницаемости поринов внешней мембраны для потока анионов, направленного наружу. Возможно также индуцированное медью снижение проницаемости внешней мембраны для анионов аналогично тому, как это зарегистрировано на коже лягушки [11], или связывание анионов с макромолекулами периплазмы, исключающее их выход из клетки в окружающую среду. Независимо от конкретного механизма задержки анионов в периплазме именно они в конечном итоге в рамках предлагаемой гипотезы должны обеспечивать индуцированные медью накопления бактериями катионов из среды инкубации. С этих позиций находят естественное объяснение все известные на сегодняшний день факты об индуцированном медью поглощении катионов бактериями E. coli. Это и неспецифичность к виду катиона (Mg^{2+}, Ca^{2+}, стрептомицин, Cu^{2+}), и отсутствие жесткой взаимосвязи между потоками K^+ и Ca^{2+} при различных вариантах введения последнего в суспензию, и увеличение поглощения катионов из среды с ростом общего выхода K^+ из клеток. Кроме того, полученные в нашей работе данные позволяют провести количественную оценку справедливости предложенного механизма индуцированного медью транспорта катионов в клетки.

Задавшись по данным Стока [5] относительным объемом периплазмы на 1 мл суспензии бактерий (сухой вес клеток равен 3,44 мг/мл) $V_п$ = =2 мкл, по распределению Ca^{2+} между клетками и средой до и после до-

бавления 100 мкМ $CuCl_2$ из представленных на рис. 1 данных и других подобных опытов были рассчитаны эффективные значения доннановских потенциалов в периплазме, которые оказались равными соответственно $\varphi_д$=89±5 мВ и φ_{Cu}=102±4 мВ. Используя известные уравнения, характеризующие равновесие между доннановской фазой и окружающей средой [12], нетрудно показать, что индуцированный медью прирост величины $\varphi_д$ в периплазме требует увеличения в ней концентрации непроникающих через внешнюю мембрану анионов ΔA^-=250 мМ. В то же время расчет из размеров утечки K^+ дает значение ΔA^-=380 мМ, что на 130 мМ выше величины, вычисленной из потенциала $\varphi_д$.

Выявленное несоответствие могло быть результатом частичной утечки анионов через внешнюю мембрану или частичного обмена K^+ на катионы периплазмы. Однако другое объяснение этого несоответствия, по нашему мнению, более предпочтительно. Дело в том, что при расчетах величины $\varphi_д$ не было учтено увеличение объема периплазмы после отравления клеток медью. Учет этого обстоятельства приводит к уменьшению различий в величинах ΔA^-, вычисленных разными методами, а при определенных условиях позволяет вообще свести их к нулю.

Таким образом, проведенный нами качественный и количественный анализ представленных выше экспериментальных данных по индуцированному медью катионному обмену в E. coli значительно лучше согласуется с последней гипотезой, согласно которой под действием Cu^{2+} происходит электрический пробой цитоплазматической мембраны, сопровождающийся электронейтральной утечкой в периплазму катионов K^+ и анионов. Причем первые эффективно обмениваются через внешнюю мембрану с катионами среды (в основном $Трис^+$), тогда как вторые задерживаются в периплазме, увеличивая содержание в ней анионов и вызывая тем самым дополнительное неспецифическое поглощение из среды катионов в соответствии с новым доннановским равновесием между средой и периплазмой.

К настоящему времени в литературе накопилось много данных о том, что различные органические яды [13, 14], SH-реагенты [6], тяжелые металлы [2, 15] вызывают утечку K^+ из микроорганизмов. В большинстве случаев при этом обнаружена способность клеток поглощать Ca^{2+}, которую объясняют либо гиперполяризацией мембраны, обеспечивающей увеличенный вход Ca^{2+}, как, например, при действии на микроорганизмы фенотиазинов [14], либо увеличением проницаемости клеточной мембраны для этих катионов, когда, несмотря на деполяризацию, возможно дополнительное накопление Ca^{2+} в цитоплазме по градиенту электрического поля. Полагают, что по последнему механизму стимулируют вход Ca^{2+} в клетки миконазол, бромистый этидий [13] и Cd^{2+} [15].

По формальным признакам (способности вызывать утечку K^+, деполяризовать мембрану, стимулировать поглощение Ca^{2+}) к этой группе ядов следует отнести и медь. Однако проведенные нами исследования выявили ряд важных деталей индуцированного медью накопления катионов в бактериях. Во-первых, оно имеет неспецифический характер и, во-вторых, поглощаемые в наших условиях катионы преимущественно должны быть локализованы в периплазме. Пока неясно, в какой степени предложенный нами механизм индуцированного медью поглощения бактериями катионов из среды инкубации имеет универсальный характер при электрическом пробое цитоплазматической мембраны. Тем не менее очевидно, что во всех таких случаях необходимо учитывать возможность дополнительного накопления катионов в периплазме за счет изменения в ней

доннановской ситуации. Связанное с этим перераспределение катионов между окружающей средой, внешней мембраной и периплазмой в определенных условиях может оказаться вполне достаточным, чтобы вызвать гиперполяризацию внешней поверхности E. coli, обнаруженную при изучении действия различных дезинфектантов на бактерии [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лебедев В. С., Кузовникова Т. А., Корнев А. П., Федоров Ю. И.* // Биофизика. 1987. Т. 32. № 4. С. 638.
2. *McBrien D. C. H., Hassall K. A.* // Physiol. Plant. 1965. V. 18. № 4. P. 1059.
3. *Heller K. B., Wilson T. H.* // J. Bakteriol. 1979. V. 140. № 2. P. 395.
4. *Rosen B. P.* // Biochim. et Biophys. Acta. 1987. V. 906. № 1. P. 101.
5. *Stock J. B., Rauch B., Roseman S.* // J. Biol. Chem. 1977. V. 252. № 21. P. 7850.
6. *Bakker E. P., Mangerich W. E.* // FEBS Lett. 1982. V. 140. № 2. P. 177.
7. *Kepes A., Meury J., Robin A.* // The Enzymes of Biological Membranes, Second Edition/Ed. by A. N. Martonosi. N. Y.— L.: Plenum Press, 1985. V. 3. P. 653—666.
8. *Baldry M. G. C., Dean A. C. R.* // Microbios Lett. 1980. V. 15. № 59—60. P. 105.
9. *Vladimirov Yu. A., Puchkova T. V., Putvinsky A. V., Parnev O. M.* // Gen. Physiol. and Biophys. 1986. V. 5. № 3. P. 231.
10. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. С. 240.
11. *Passow H., Rothstein A., Clarkson T. W.* // Pharmacol. Rev. 1961. V. 13. № 2. P. 185.
12. *Котык А., Яначек К.* Мембранный транспорт. М.: Мир, 1980. С. 245.
13. *Eilam Y., Lavi H., Grossowicz N.* // Microbios. 1985. V. 44. № 177. P. 51.
14. *Eilam Y.* // Biochim. Biophys. Acta. 1984. V. 769. № 3. P. 601.
15. *Kessels B. G. F., Theuvenet A. P. R., Peters P. H. J. et al.* // J. Gen. Microbiol. 1987. V. 133. № 4. P. 843.
16. *Кульский Л. А., Савлук О. С., Дейнега Е. Ю.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 187.

Академия наук СССР
Институт энергетических
проблем химической физики
Москва

Поступила в редакцию
20.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 541.124

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПРОБЛЕМА ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Бабижаев М. А.

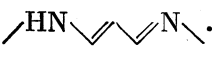
Исследован механизм фотохимического образования компонентов городского смога. Исследованы пробы выхлопного газа автомобиля, состав углеводородного компонента пыли, оседающей на внутренней поверхности выхлопной трубы автомобиля, а также состав частиц смога города Москвы. Показано, что смог начинает развиваться с появлением в атмосфере летучих углеводородов из выхлопа автомашин, которые на свету подвергаются свободнорадикальной окислительной модификации в присутствии NO_2 и NO. Предположено, что ингибиторы свободнорадикального окисления углеводородов могут быть эффективным средством защиты воздушного бассейна города от загрязнения.

Известно, что моноксид углерода является основным загрязнителем городского воздушного бассейна. Вместе с тем в последние годы приобретает все больший интерес вопрос о механизмах образования городского смога. Этот процесс происходит у поверхности Земли при участии выхлопа автомобилей на солнечном свету. Смог начинает развиваться с появлением первичных продуктов, загрязняющих атмосферу, которые сами по себе могут быть неядовитыми и неактивными в химическом отношении. Первичные продукты в основном состоят из окиси азота, окиси углерода, а также из несгоревших алифатических и ароматических углеводородов [1]. Из этих первичных веществ затем образуются вторичные примеси в воздухе, которые и определяют возникновение мелкодисперсных частиц смога.

Еще в 60-х годах были сформулированы представления о возможности возникновения и развития реакций свободнорадикального окисления углеводородов, базирующиеся на детально разработанной теории их жидкофазного окисления [2—4]. Генерация свободнорадикальных состояний в молекулах углеводородов может осуществляться как в ходе темновых реакций, так и в результате фотохимических процессов. При этом если в темновых окислительно-восстановительных реакциях образуются сравнительно устойчивые долгоживущие радикалы, то разрыв связей в молекулах алифатических и ароматических углеводородов под действием света приводит к появлению высокореакционных короткоживущих радикальных фрагментов этих молекул, а также широкого набора низкомолекулярных конечных соединений и продуктов полимеризации с неопределенной химической структурой [5—7].

Один из методов количественной оценки интенсивности процессов свободнорадикального окисления (СРО) углеводородов основан на определении содержания стабильных, или «конечных», флуоресцирующих продуктов СРО, утилизация которых в окружающей среде происходит с очень низкой скоростью [8]. На модельных системах в лабораторных исследованиях показано, что при облучении смеси NO, NO_2, воздуха и углеводо

родов солнечным светом или лампами, имитирующими солнечную радиацию, происходит образование продуктов типа RCO_3NO, где R — углеводород или какая-нибудь алкильная группа [9]. В результате такого внедрения атомов азота в молекулы углеводородов можно допустить возможность образования 1-амино-3-иминопропеновых групп вследствие бифункциональной реакции диальдегидов (промежуточных молекулярных продуктов реакций СРО углеводородов) с двумя азотсодержащими группами и обобществлением неподеленных электронных пар обоих атомов азота. Это позволяет предположить, что углеводородный компонент смога будет обладать характерной флуоресценцией, легко взобуждаемой 6π-электронной конъюгированной системы

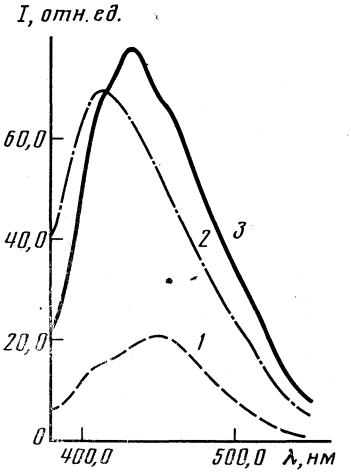


Регистрация указанных соединений с помощью флуоресцентной спектроскопии может явиться чувствительным и селективным методом процессов загрязнения воздушного бассейна города. При заборе исследуемых образцов стеклянные пробирки, наполненные хлороформ-метанольной смесью (2 : 1) с добавкой антиоксиданта 4-метил-2,6-дитретбутилфенола (50 мкМ), продували смесью выхлопных газов автомашины Волга-ГАЗ-24 в течение 5 мин. С внутренней поверхности выхлопной трубы получали также образцы осевшей углеводородной пыли. Частицы смога, накапливающиеся на окнах, выходящих на сторону Садового кольца Московского НИИ глазных болезней им. Гельмгольца, растворяли в хлороформ-метанольной смеси в количестве 1 мг. Экстракцию углеводородов проводили по методу Folch при непрерывном встряхивании в течение 10 мин [10]. После фильтрования полученная проба расслаивалась в делительной воронке. Для расслаивания добавляли воду до соотношения 7 : 1. Все операции проводили при 0° С. Нижнюю хлороформную фракцию упаривали под вакуумом на роторном испарителе. Содержание углеводородов определяли по характерному поглощению препаратов в области 206—210 нм в УФ-области спектра после растворения углеводородного остатка в смеси метанол — гептан (5 : 1) на спектрофотометре «Shimadzu UV-260», Япония.

Образцы углеводородов для регистрации люминесценции готовили путем выравнивания содержания исследуемого материала по поглощению при 206—210 нм добавлением растворителя (метанол — гептан, 5 : 1). Величина поглощения образцов при указанных длинах волн составила 1,0 ед. ОП. Спектры испускания и возбуждения флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре «Shimadzu RF-540», Япония. Прибор калибровали по стандартному раствору хинин-сульфата (1 мкг хинин-сульфата/мл 0,1 н. H_2SO_4). Измерения проводили при комнатной температуре. Спектр испускания флуоресценции прописывали в диапазоне длин волн 380—550 нм при постоянной длине волны возбуждения флуоресценции 360 нм.

Забор исследуемых проб выявил высокое содержание несгоревших углеводородов в выхлопных газах автомобиля. На рисунке представлены результаты определения флуоресцирующих продуктов СРО углеводородов в полученных образцах. Видно, что уровень конечных флуоресцирующих продуктов СРО углеводородов незначителен в выхлопе автомобиля. Вместе с тем в образцах осевшей углеводородной пыли на стенках выхлопной трубы автомобиля интенсивность флуоресценции указанных продуктов увеличивается в 4 раза.

Данные модельных экспериментов и литературы позволяют считать, что структура и молекулярная масса флуоресцирующих продуктов СРО



Спектры флуоресценции (*I* – интенсивность, λ – длина волны) раствора углеводородов в метанол-гептане (5 : 1) при длине волны возбуждения 360 нм: *1* – выхлопной газ автомобиля, *2* – углеводородный компонент смога, *3* – углеводородный остаток с внутренней поверхности выхлопной трубы

углеводородов обусловлены как степенью окисленности, так и химическим составом углеводородной системы [11]. Как следует из рисунка, спектр люминесценции углеводородного компонента смога имеет широкую интенсивную полосу с максимумом флуоресценции в области 420 нм. При возбуждении раствора углеводородов светом длиной волны 360 нм спектр флуоресценции представляет собой наложение трех перекрывающихся полос с максимумами 405, 450, 510 нм (рисунок). Это указывает на присутствие в растворе нескольких хромофорных систем.

Спектры флуоресценции углеводородной фракции выхлопного газа и частиц смога совпадают по областям их проявления, но различаются по соотношению интенсивностей. Так, в спектре люминесценции углеводородов выхлопного газа автомобиля максимальную интенсивность имеет полоса в области 450 нм, тогда как в спектре углеводородов частиц смога данная полоса выражена менее ярко, а преобладает полоса в более коротковолновой области. При этом ее интенсивность увеличивается в 5 раз. Такой характер спектров флуоресценции, наиболее вероятно, связан с эффектом наложения свечения в данной области двух типов хромофоров: шиффовых оснований и сопряженных систем двойных связей в молекулах углеводородов, образующихся в результате свободнорадикального окисления углеводородных цепей.

Полученные результаты позволяют заключить, что углеводородный компонент смога представляет собой конечный продукт окислительной модификации несгоревших углеводородов, попадающих в атмосферу из выхлопного газа автомашин. Такие продукты являются гетерогенными комплексами неопределенного состава с широким диапазоном молекулярной массы (липофусциноподобные пигменты), что и объясняет образование бурых мелкодисперсных частиц смога, определяющих загрязнение воздуха. Указанные частицы, в отличие от выхлопных газов, не обладают летучестью и накапливаются в нижних слоях атмосферы.

Поскольку реакции СРО вовлечены в развитие различных патологических состояний организма, загрязнение окружающей среды в результате образования смога, наряду с накоплением окиси углерода в атмосфере, оказывает вредное воздействие на человека. Однако можно ожидать, что использование ингибиторов СРО (антиоксидантов) различной химической природы в качестве дезактиваторов смога в той или иной мере будет спо-

собно предупреждать или ограничивать загрязнение окружающего воздуха продуктами фотохимического превращения выхлопных газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cadle R. D., Allen E. R.* // Science. 1970. V. 167. P. 243.
2. *Тарусов Б. Н.* Первичные процессы лучевого поражения. М.: Госатомиздат, 1962. 96 с.
3. *Эмануэль Н. М., Липчина Л. П.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121. С. 141.
4. ***Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.*** Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
5. *Foote C. S.* // Science. 1968. V. 162. P. 963.
6. *Singh A.* // Photochem. Photobiol. 1978. V. 28. P. 429.
7. *Esterbauer H.* // Free Radicals. Lipid Peroxidation and Cancer/Eds D. G. H. McBrien, T. F. Slater. L.; N. Y.: Acad. Press, 1982. P. 101.
8. *Chio K. S., Tappel A. L.* // Biochemistry. 1969. V. 8. P. 2821.
9. *Chang R.* Physical Chemistry with Applications to Biological Systems. L.: Macmillan Publishing Co., Inc., 1977. 663 p.
10. *Folch J., Lees M., Sloane-Stanley G. H.* // J. Biol. Chem. 1957. V. 226. P. 497.
11. *Nielsen N.* // Lipids. 1981. V. 16. P. 215.

Московский научно-исследовательский институт глазных болезней им. Гельмгольца

Поступила в редакцию 4.V.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.231

КРИТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА И АКУСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕМАТИКА В ОКРЕСТНОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОСВЕТЛЕНИЯ

Пасечник С. В., Баландин В. А., Прокопьев В. И., Шмелев О. Я.

Представлены результаты измерения коэффициента поглощения и скорости ультразвука на частотах 0,15—1,2 МГц в ориентированных магнитным полем жидких кристаллах — бутоксибензилиденбутиланилине и нитрофенилоктилоксибензоате. Показана возможность описания обнаруженных в окрестности температуры просветления закономерностей в рамках критической динамики.

Акустическим исследованиям фазового перехода нематик — изотропная жидкость (N—I) посвящено значительное количество работ [1], однако до настоящего времени отсутствует единый подход к описанию особенностей поведения совокупности акустических параметров, как выше, так и ниже температуры просветления (T_c). Это связано, в первую очередь, с тем, что данный переход, являющийся переходом первого рода, в то же время обнаруживает ряд черт, характерных для критических явлений. Учитывая, что близость фазового перехода N—I к переходу первого рода определяется особенностями строения и взаимодействия мезогенных молекул, можно понять сложность теоретической интерпретации и сравнения результатов измерений, полученных разными авторами. Установить общие закономерности, присущие N—I-переходу, очевидно, наиболее доступно в случаях предельно низких ($\omega\tau \ll 1$) и высоких ($\omega\tau \gg 1$) частот (τ — характерное время динамических процессов, влияющих на акустические параметры, $\omega = 2\pi f$, f — частота ультразвука).

В этих случаях различные теоретические подходы приводят к асимптотическим температурно-частотным зависимостям, которые поддаются экспериментальной проверке. Отметим необходимость экспериментальной оценки в каждом конкретном случае произведения $\omega\tau$, поскольку время τ может существенно отличаться для различных соединений, а также возрастать с приближением к температуре T_c.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию особенностей проявления критической динамики фазового перехода N—I в области низких ультразвуковых частот. Измерения скорости (c) и коэффициента поглощения (α) ультразвука проводили резонаторным методом [2, 3] в диапазоне частот 0,15—1,2 МГц. Объектами исследования являлись бутоксибензилиденбутиланилин (ББББА) и нитрофенилоктилоксибензоат (НФОБ), имевшие температуру просветления 343,60 и

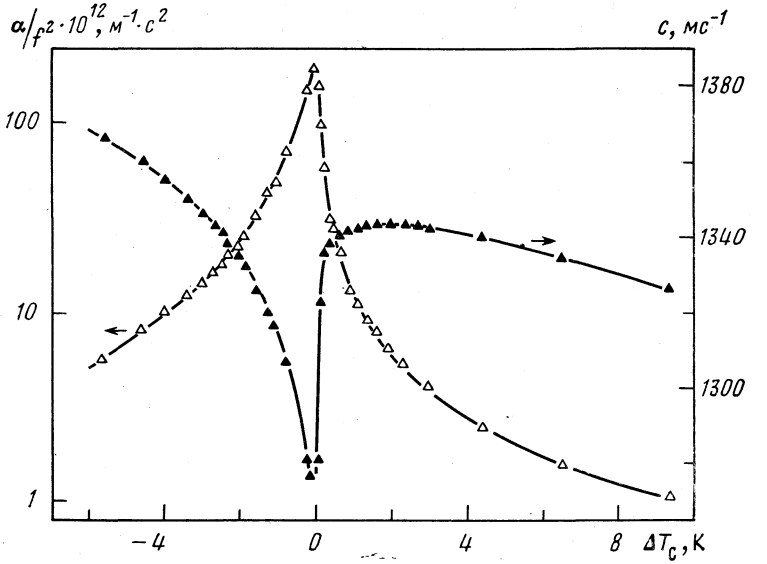


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента поглощения и скорости ультразвука в окрестности температуры T_c для ББВА

340,00 К соответственно. Температуру образцов фиксировали с погрешностью, не превышавшей 0,01 К. Максимальные погрешности измерения величины α/f^2 и c составляли 5 и 0,2% соответственно. В нематической фазе параметры α/f^2 и c измеряли в образцах, ориентированных магнитным полем индукции 0,29 T нормально относительно волнового вектора.

На рис. 1 показаны температурные зависимости величин α/f^2 и c в окрестности значения T_c для ББВА. Наблюдаемый асимметричный относительно T_c вид зависимостей типичен для нематиков [1]. Отметим, что в исследованном интервале частот в пределах погрешности эксперимента отсутствует зависимость величин α/f^2 и c от частоты, что свидетельствует о реализации условия низкочастотного предела $\omega\tau \ll 1$ как выше, так и ниже значения T_c.

Наблюдаемое в окрестности T_c возрастание коэффициента поглощения ультразвука приводит к сокращению частотного диапазона, в котором возможно проведение измерений. В связи с этим в непосредственной близости от значения T_c приведены данные только на нижней частоте диапазона (150 кГц), и вопрос о частотной зависимости измеряемых параметров в данной температурной области остается открытым. В отличие от ББВА акустические параметры НФОБ обнаруживают частотную зависимость в том же интервале значений $\Delta T_c = T - T_c$ (таблица).

Наиболее общее рассмотрение критической динамики N—I-перехода выполнено в работе [4]. В изотропной фазе наблюдаемые аномалии акустических параметров связываются с развитыми флуктуациями тензорного параметра порядка. Флуктуационный вклад в акустические параметры описывается выражениями [4]

$$1-(c/c_\infty)^2 = A(T)\varphi_1(\omega\tau), \qquad (1)$$

$$\alpha\lambda = \pi A(T)\varphi_2(\omega\tau), \qquad (2)$$

где $\lambda = c/f$ — длина ультразвуковой волны, c_∞ — скорость ультразвука при

$\omega\tau \gg 1$, $A(T)$ – функция температуры, φ_1 и φ_2 – функции $\omega\tau$, имеющие вид

$$\varphi_1(x) = x^{-1/2}[2x^{-1} + (1+4x^{-2})^{1/2}]^{-1/2}, \quad (3)$$

$$\varphi_2(x) = x^{-1/2}\{[2x^{-1} + (1+4x^{-2})^{1/2}]^{1/2} - 2x^{-1/2}\}, \quad (4)$$

$$x = \omega\tau.$$

Данные выражения аналогичны полученным в работе [5]. В рамках приближения среднего поля величина $A(T) \sim (\Delta T_c)^{-1/2}$. При $x \ll 1$ из (1) – (4) можно получить следующие зависимости:

$$1 - (c/c_\infty)^2 \sim A(T)\,(\Delta T)^{-1/2}, \quad (5)$$

$$\alpha/f^2 \sim A(T)\,\tau \sim (\Delta T)^{-3/2}, \quad (6)$$

где $\Delta T = T - T^*$, T^* – температура расходимости, $\tau \sim (\Delta T)^{-1}$.

В рамках динамического скейлинга для низкочастотного предела справедливы выражения [4]

$$1 - (c/c_\infty)^2 \sim A(T) \sim \tau^y, \quad (7)$$

$$\alpha/f^2 \sim A(T)\,\tau \sim \tau^{y+1}, \quad (8)$$

где y – отношение критических индексов теплоемкости и времени релаксации. В соответствии со скейлингом критический индекс теплоемкости либо равен 0, либо мал (–0,08) [6].

На рис. 2 показаны зависимости α/f^2 (ΔT_c) в логарифмическом масштабе для изотропной и нематической фаз ББВА. В обеих фазах критический индекс параметра α/f^2 близок к 1. Отметим, что вдали от температуры T_c величина α/f^2 мала и составляет $\sim 10 \cdot 10^{-13}$ м$^{-1}\cdot$с^2 при $\Delta T_c \sim$ $\sim$10 К и $20 \cdot 10^{-13}$ м$^{-1}\cdot$с^2 при $\Delta T_c \sim -15$ К, что свидетельствует о том, что некритическими вкладами в α/f^2 для данного интервала частот в окрестности T_c можно пренебречь.

Экспериментальные результаты для изотропной фазы подтверждают выводы скейлинга для низкочастотного предела, если считать, что температура расходимости близка к T_c, а параметр y мал. В нематической фазе наряду с возможным флуктуационным вкладом имеет место процесс, обусловленный релаксацией параметра порядка. Тот факт, что величина α/f^2 при изменении параметра ΔT_c в нематической фазе ББВА описывается простым степенным законом, свидетельствует об идентичности температурных зависимостей релаксационного и флуктуационного вкладов в низкочастотное значение коэффициента поглощения ультразвука.

Акустические параметры НФОБ (α/f^2, м$^{-1}\cdot$с^2; c, м$\cdot$с$^{-1}$) в интервале значений $\Delta T_c = T - T_c$

f, МГц	$(d/f^2)\cdot 10^{13}$	c	$(d/f^2)\cdot 10^{13}$	c	$(d/f^2)\cdot 10^{13}$	c
	$\Delta T_c = 1{,}0$ К		$\Delta T_c = 0{,}74$ К		$\Delta T_c = -3{,}0$ К	
0,150	370	1367	650	1366	563	1376
0,260	220	1367	400	1367	298	1375
0,370	190	1369	320	1371	272	1377
0,610	140	1370	290	1372	–	–
0,770	–	–	244	1372	254	1380
0,970	123	1371	144	1372	–	–
1,200	88	1374	—	—	160	1386

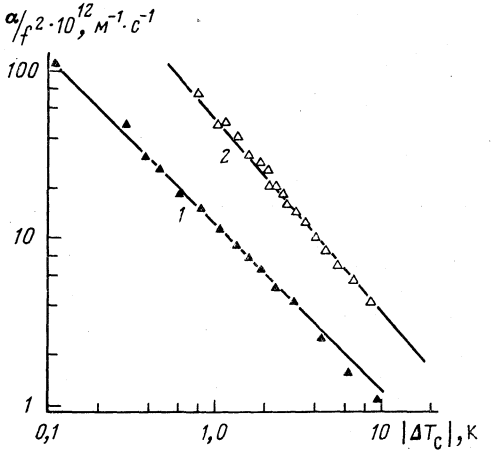


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\alpha/f^2(|\Delta T_c|)$ в изотропной (*1*) и нематической (*2*) фазах БББА

Рис. 3. Температурная зависимость критического вклада в скорость ультразвука в изотропной (*1*) и нематической (*2*) фазах БББА

Рис. 4. Универсальная зависимость коэффициента поглощения на длину волны от параметра $\omega\tau$ в НФОБ

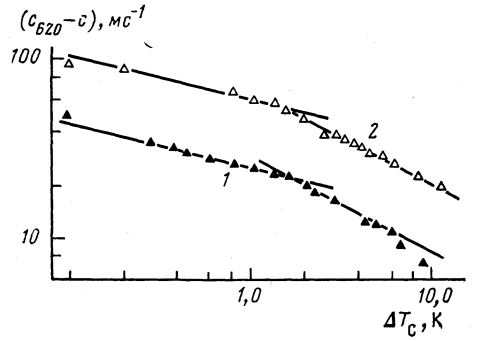


Рис. 3

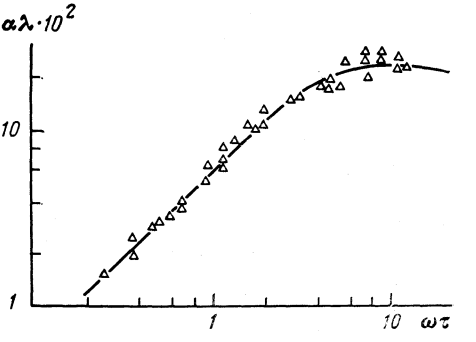


Рис. 4

На рис. 3 изображена зависимость величины $\Delta c = c_\infty - c$ от параметра ΔT_c. Значения c_∞ взяты по аппроксимации экспериментальных данных [7] на частоте 620 МГц линейным законом вида c_∞, мс$^{-1}$=1372–4,2 ΔT_c. Сплошные линии на рис. 3 соответствуют степенным законам с показателями 0,25 и 0,50. При $\Delta T_c \geqslant 2$ К величина критического показателя близка к среднеполевому значению ($\sim -0{,}5$), с приближением к T_c величина показателя уменьшается, но не достигает значения, вытекающего из скейлинга (7). Интересно отметить, что в нематической фазе температурная зависимость величины $(c_\infty - c)$, также как и параметра α/f^2, с точностью до множителя аналогична соответствующей зависимости в изотропной фазе. Вместе с тем приведенные результаты не следует рассматривать как однозначное указание на справедливость средне-полевого или скейлингового описания. Во-первых, в использованные значения c_∞ могут вносить вклады и релаксационные процессы иной природы. С другой стороны, отметим, что экспериментально измеренные значения критического индекса теплоемкости для фазового перехода N–I, который определяет зависимость $\Delta c(\Delta T_c)$, как правило, находятся между значениями, соответствующими среднему полю и скейлингу, хотя и ближе к последнему.

Поскольку в НФОБ акустические параметры зависят от частоты и, следовательно, условие $\omega\tau \ll 1$ не реализуется, сравнение эксперименталь-

ных данных с рассмотренными выше асимптотическими зависимостями не правомерно. В этом случае мы использовали предложенный в работе [4] подход, основанный на гипотезе об универсальности описания критической динамики фазового перехода N—I с использованием в качестве масштабного фактора параметра $\omega\tau$.

На рис. 4 приведена построенная по экспериментальным данным универсальная кривая зависимости коэффициента поглощения на длину волны от параметра $\omega\tau$. Экспериментальные точки на рис. 4 соответствуют различным значениям ΔT_c и f. Процедура построения зависимости $\alpha\lambda$ $(\omega\tau)$ подробно описана в работе [4]. Показанная сплошной линией теоретическая кривая построена согласно (2) при $A(T)=\text{const}$, т. е. в рамках гипотезы динамического скейлинга. Определенная при этом температурная зависимость времени релаксации описывается простым степенным законом $\tau=6{,}3\cdot10^{-11}(\Delta T_c/T_c)^{-1{,}09}$ (время в секундах), что соответствует выводам, сделанным для БББА.

Интервал существования нематической фазы НФОБ составляет всего 6,4 К, поэтому провести аналогичный анализ в области значений $T<T_c$ затруднительно вследствие возможного влияния смектической А мезофазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Natale G.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1978. V. 63. P. 1265.
2. *Eggers F., Funk T.* // Rev. Sci. Instr. 1973. V. 44. P. 969.
3. *Кононенко В. С.* Применение ультраакустики к исследованию вещества. М.: Изд-во ВЗМИ, 1983. 48 с.
4. *Анисимов М. А., Воронов В. П., Гольденштейн А. С. и др* // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 1969.
5. *Imura H., Okano K.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 387.
6. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 536 с.
7. *Баландин В. А.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ВЗМИ, 1979.

Всесоюзный заочный машиностроительный институт
Москва

Поступила в редакцию
23.VII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 548.52+66.065—51

ОБ ОСНОВНОМ ЗАКОНЕ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Мелихов И. В.

В результате обобщения опытных данных о распределении частиц кристаллизующейся фазы по размеру при кристаллизации десяти веществ различной природы сформулировано основное уравнение эволюции функции распределения кристаллов по размеру в процессе спонтанной кристаллизации из сильнопересыщенных сред. Установлено, что при нуклеации и росте кристаллов с симметрично-флуктуирующей скоростью функция распределения кристаллов по размеру достаточно точно описывается уравнением Фоккера — Планка — Колмогорова.

Кристаллизация из сильнопересыщенных сред без внешнего инициирования (спонтанная кристаллизация) — широко распространенный процесс. Частные ее виды детально исследованы [1, 2]. Накопленный экспериментальный материал достаточно велик для того, чтобы сделать попытку его обобщения с целью формулирования основного закона кристаллизации, определяющего изменение функции распределения образующихся кристаллов по состояниям во времени. В данной работе эта функция анализируется на основе формализма марковских процессов. При спонтанной кристаллизации в среде образуется множество кристаллов. Состояние каждого из них определяется рядом параметров (координатами центра масс, импульсом, габитусом, дефектностью и т. д.), а состояние всего множества — функцией $\varphi(m_i, t)$ их распределения по этим параметрам m_i. Функция распределения определяет вероятность появления кристаллов в данном состоянии и удовлетворяет условию

$$N(t) = \int_0^\infty \varphi(m_i, t)\, dm_i, \qquad (1)$$

где $N(t)$ — число кристаллов в системе в момент времени t.

Изменение функции обусловлено взаимодействием кристаллов со средой, друг с другом и со стенками системы. Первое приводит к непрерывному переходу кристаллизующегося вещества из среды в кристаллы и обратно, второе и третье — к агрегации, а иногда к разрушению кристаллов. Агрегаты и осколки имеют собственные функции распределения, которые здесь не рассматриваются.

Вероятность появления кристаллов в состоянии m_i в момент t_1 равна сумме вероятностей их появления за счет перехода в течение интервала $\Delta t = t_1 - t_0$ из любого состояния m_{i0}, характерного для момента t_0, за вычетом вероятности ухода кристаллов в агрегаты и осколки:

$$\varphi(m_i, t_1) = \int_0^\infty \omega(m_{i0}, m_i, \Delta t)\, \varphi(m_{i0}, t_1)\, dm_{i0} - \alpha(m_i, t_1)\, \Delta t. \qquad (2)$$

Здесь $\omega(m_{i0}, m_i, \Delta t)$ — вероятность перехода кристаллов из состояния m_{i0} в состояние m_i за интервал Δt, $\alpha(m_i, t_1)$ — частота ухода кристаллов в агрегаты и осколки.

Из уравнения (2) при наличии конечных производных любого порядка от $\varphi(m_i, t)$, как показано в теории марковских процессов [3], следует соотношение

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial m_i}\left[G_i\varphi - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial m_i}\left(G_{ij}\varphi - \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial m_k}\{G_{ijk}\varphi - \ldots\}\right)\right] - \alpha(m_i, t). \tag{3}$$

Здесь $G_i = \lim\limits_{\Delta t \to 0} \int\limits_0^\infty \frac{(m_i - m_{i0})}{\Delta t}\omega(m_{i0}, m_i, \Delta t)\, dm_i,$

$$G_{ij} = \lim_{\Delta t \to 0} \int_0^\infty \frac{(m_i - m_{i0})(m_j - m_{j0})}{\Delta t}\omega(m_{j0}, m_j, \Delta t)\, dm_j$$

и т. д.; по индексам i, j, k и т. д. проводится суммирование. При $\alpha=0$ и

$$G_{ij}\varphi \gg \frac{1}{3}\sum_k \frac{\partial}{\partial m_k}\{G_{ijk}\varphi - \ldots\} \tag{4}$$

соотношение (3) упрощается до уравнения Фоккера — Планка — Колмогорова. Простейшим реальным видом кристаллизации является процесс в перемешиваемой гомогенизированной среде с выделением совершенных кристаллов одинаковой огранки при $\alpha=0$. В этом случае перемещение кристаллов по объему среды делает их свойства независимыми от координат центров масс или импульсов, а состояние каждого из них однозначно определяется его габитусом. Охарактеризовав габитус L_i независимо меняющимися размерами, получим

$$\varphi(m_i, t) = \prod_{i=1}^{q} \varphi_i(L_i, t), \tag{5}$$

где $\varphi_i(L_i, t)$ — функции распределения каждого независимого параметра габитуса, q — число таких параметров. При условиях (4) и (5) уравнение (3) распадается на q уравнений

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial L_i}\left[G_i\varphi_i - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial L_i}(G_{ii}\varphi_i)\right]. \tag{6}$$

Уравнение (6) при $G_{ii}=0$ было использовано в работах [1, 4], при $G_{ii} \neq G(L_i)$ — в [5, 6], а в полной форме — в [7]. Оно рассматривалось как отражение аналогии изменения свойств кристаллов и конвективной диффузии. Однако эта аналогия была принята без экспериментальной проверки и доказательства реальности условия (4). Правомерность условия (4) позволяет оценить данные о кристаллизации веществ разной природы, приведенные ниже.

Гидроксид железа осаждали [8], добавив порцию щелочи к перемешиваемому водному раствору соли железа(III). Частицы гидроксида имели округлую неправильную форму и размер 0,8—4 нм. Большинство

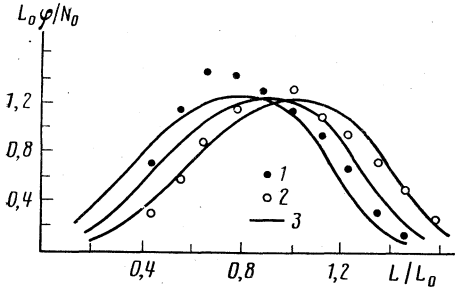


Рис. 1

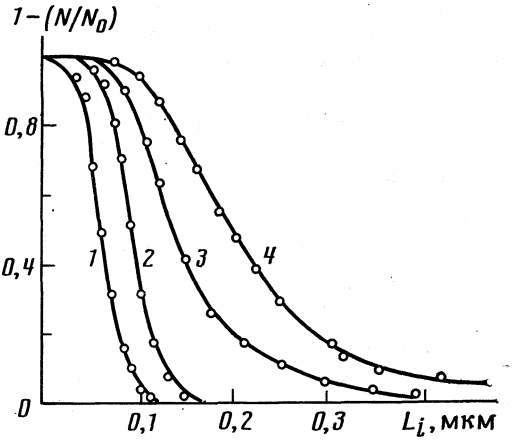


Рис. 2

Рис. 1. Распределение частиц твердой фазы по размеру при гидролизе хлорида железа; точки – экспериментальные данные при t=3 (*1*) и 24 ч (*2*), линии – расчет по уравнениям (6)–(8) при $\beta=4{,}4\cdot10^{-30}$ см·с$^{-1}$, n=1, $\gamma=6{,}4\cdot10^{-62}$ см$^{-3}$·с$^{-1}$, m=4, ПР$=2\cdot10^{-38}$ моль^4·дм$^{-12}$. Функции нормированы на размер L_0=1,75 нм

Рис. 2. Эволюция распределения кристаллов $ZnC_2O_4\cdot2H_2O$ по размеру в процессе кристаллизации, z_0=400, pH=5, Re$=6\cdot10^3-10^4$, 298 К, t=22 (*1*), 27 (*2*), 40 (*3*), 54 мин (*4*), линии – расчет по формулам (6) и (9) при $G_i=\beta L_i^2\ln(z^{1/2}+1)$, $G_{ii}=pG_i$, $\beta=1{,}15\cdot10^2$ см$^{-1}$·с$^{-1}$, p=2,6 нм

частиц тотчас после их образования объединялось в агрегаты, где сохраняли свою целостность. Это позволило не учитывать агрегирования при анализе функции $\varphi(L_i, t)$. В качестве размера частицы принимали диаметр круга, площадь которого равна площади проекции частицы, видимой в электронный микроскоп [9]. Функции $\varphi(L_i, t)$ приведены на рис. 1. Они описываются уравнением (6) при условиях

$$G_i=\beta(z^n-1),\quad G_{ii}=pG_i,\quad \varphi_i(L_i,0)=\varphi_i(\infty,t)=0, \tag{7}$$

$$\lim_{L_i\to0}(G_i\varphi_i-{}^1/_2G_{ii}\,\partial\varphi_i/\partial L_i)=\gamma(z^m-1). \tag{8}$$

Здесь β, p и γ – неизменные параметры осаждения, $z=c_{Fe}c_{OH}{}^3/ПР$ – относительное произведение концентрации ионов железа и свободного гидроксила в растворе, ПР – концентрационное произведение растворимостей, n=1, m=4. Параметры осаждения оказались близкими к молекулярно-кинетическим оценкам.

Фторид кальция осаждали [10] путем смешивания струй эквивалентных растворов $CaCl_2$ и NaF или добавлением NaF к раствору $CaCl_2$ ($z_0=300\div10^4$). Твердая фаза состояла из кристаллов размером 1–10 нм, собранных в агрегаты, которые укрупнялись или разрушались при снижении или увеличении интенсивности перемешивания. Размер кристаллов характеризовали стороной квадрата, площадь которого равна площади проекции кристалла на поле зрения микроскопа. Функция $\varphi(L_i, t)$ для интервала $t=60\div10^4$ с описывается уравнением (6). Интеграл этого уравнения при условиях (7) и

$$\lim_{L_i\to0}(G_i\varphi_i-{}^1/_2G_{ii}\,\partial\varphi_i/\partial L_i)=N_0\delta(t) \tag{9}$$

имеет вид

$$\varphi_i = N_0 \left[\left(\frac{\text{ПР}}{2} A \right)^{-1/2} \exp(-X_-^2) - \frac{1}{p} \exp\left(\frac{2A}{p} \right) \operatorname{erfc}(X_+) \right], \quad (10)$$

где N_0 — число центров кристаллизации в системе; $\delta(t)$ — функция Дирака для момента t;

$$A = \int_0^t G_i \, dt, \quad X_\pm = (L_i \pm A)/2pA^{1/2}, \quad \operatorname{erfc}(X_+) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_+}^{\infty} \exp(-x^2) \, dx.$$

Формула (10) точно передает опытные данные в течение всего процесса, кроме конечной стадии. В конечный период, когда в осадок переходили последние 5% растворенного фторида, а размер кристаллов оставался в пределах 3—10 нм, скорость роста кристаллов зависела от их размера по закону

$$G_i = \beta \{ z - \exp[4\sigma v / RT(L_i + h)] \}, \quad (11)$$

где $z = c_{Ca} c_F^2 / \text{ПР}$, $\sigma = 0{,}20 \pm 0{,}08$ Дж/м^2 — поверхностная избыточная свободная энергия кристаллов, v — мольный объем CaF_2, R — газовая постоянная, T — температура, $h = 1$ нм.

Сульфат кальция полугидрат, оксалат цинка дигидрат. Кристаллизацию проводили при быстром смешивании эквимолярных растворов $Ca(H_2PO_4)_2$ и H_2SO_4 ($z_0 = 8 \div 50$) в фосфорной кислоте [11] или $K_2C_2O_4$ и $ZnSO_4$ ($z_0 = 400$) в воде [12]. В конце осаждения кристаллы $CaSO_4 \cdot 5H_2O$ имели размер 0,01—0,1 мкм и форму гексагональных призм. Их конечное распределение по длине и ширине совпало с результатами численного решения уравнений (6)—(8) при $n = 0{,}5$ и $m = 1$. Кристаллы ZnC_2O_4 росли в виде усеченных пирамид с гексагональным основанием. Они не имели правильной формы вследствие флуктуаций скоростей роста боковых граней. Изменение распределения кристаллов по осредненному расстоянию между параллельными ребрами их оснований показано на рис. 2. Оно описывается уравнениями (6) и (9) при $G_i = \beta L_i^2 \ln(z^{1/2} + 1)$, $G_{ii} = pG_i$.

Сульфат и карбонат бария. Кристаллизация из сильнопересыщенных сред ($z_0 = 10^7 \div 10^8$) в условиях быстрого смешивания эквимолярных растворов $BaCl_2$ и K_2SO_4 или Na_2CO_3 завершалась за секунды [13]. В конце осаждения кристаллы имели размер 1—20 нм (рис. 3). Их агрегацию удавалось замедлить добавлением поверхностно-активных веществ. При $z_0 = 10^5 \div 10^6$ формировались пластинчатые кристаллы $BaSO_4$ размером 0,5—2 мкм с дендритными боковыми гранями, которые росли без заметных флуктуаций [14]. При кристаллизации $BaSO_4$ из перемешиваемого раствора низкого пересыщения ($z_0 = 9$) формировалось постоянное число кристаллов призматической формы [15]. Кристаллизация при высоких пересыщениях описывается уравнениями (6)—(8), а при средних и низких — уравнениями (6), (7) и (9) при $n = 1$, $m = 2$. При низких пересыщениях $G_i = \text{const} \cdot L_i$ и $G_{ii} = 0$ для длины и при $G_i \neq G(L_i)$ и $G_{ii} = pG_i$ для ширины кристаллов. За удлинение кристаллов несли ответственность плоские грани (100), а за расширение — ступенчатые грани (011). Различие в рельефе граней отразилось на значении G_{ii}.

Гидроксиды магния и кадмия осаждали, добавив порцию щелочи в кислый раствор $MgCl_2$ или $CdCl_2$ при перемешивании [5, 16]. В растворе формировались кристаллы в форме прямоугольных призм. Конечное их распределение по размеру описывается формулой (10).

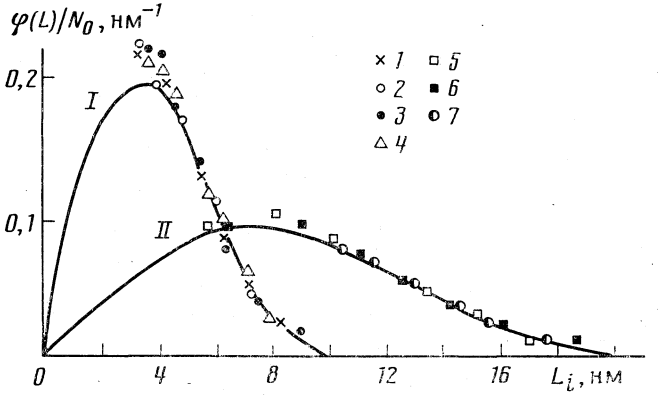


Рис. 3. Конечные функции $\varphi(L_i)$ для высокодисперсных твердых фаз $BaCO_3$ (I) и $BaSO_4$ (II) при 298 К, концентрации растворов реагентов c_0, моль·дм$^{-3}$, равны: *1* – $2{,}5\cdot10^{-3}$, *2* – $5\cdot10^{-3}$, *3* – $2{,}5\cdot10^{-2}$, *4* – $5\cdot10^{-2}$, *5* – $5\cdot10^{-2}$, *6* – 0,1, *7* – 0,2. Линии – расчет по уравнениям (6)–(8) при $n=1$, $p=1{,}0$ нм, $m=1{,}5$, $\beta=1{,}1\cdot10^{-12}$ (I) и $9\cdot10^{-12}$ см·с$^{-1}$ (II), $\gamma=1{,}4\cdot10^{11}$ (I) и $5\cdot10^{8}$ см$^{-3}$·с$^{-1}$ (II), ПР$=5{,}62\cdot10^{-9}$ (I) и $1{,}08\cdot10^{-10}$ моль^2·дм$^{-6}$ (II)

Хлорид натрия. Насыщенный раствор охлаждали на несколько градусов без перемешивания, а затем интенсивным перемешиванием вызывали кристаллизацию. Кристаллы имели форму прямоугольных параллелепипедов, близких к кубам [15]. Распределение кристаллов, имеющих два одинаковых ребра, по длине третьего ребра было нормальным в соответствии с уравнением (6). Средние скорости роста граней каждого кристалла не зависели от его размера, а отношение G_{ii}/G_i колебалось в пределах 0,85±0,15 мкм при размере кристаллов 5–50 мкм.

1,4-бис-трихлорметилбензол. Кристаллизацию проводили [17] при охлаждении насыщенного раствора в гептане при перемешивании. Твердая фаза состояла из призматических кристаллов размером до 0,5 мм. Они формировались в начале охлаждения и росли с сохранением формы в соответствии с формулой (10). Скорость их роста флуктуировала вокруг сред-

Кристаллизат	L_i, нм	p, нм	q_0	Источник
$BaSO_4$	2–5	1,0	1	[13]
	$(2\div20)\cdot10^3$	$(5\pm1)\cdot10^2$	1	[15]
$BaCO_3$	2–10	1,0	2	[13]
CaF_2	2–200	0,5±0,1	2	[10]
$CaSO_4\cdot0{,}5H_2O$	20–300	1,3±0,1	1	[11]
$Cd(OH)_2$	20–100	1,2±0,1 грани (100) 2,4±0,1 грани (010)	1	[5]
$Fe(OH)_3$	0,8–3	0,035	–	[8, 9]
NaCl	$5\cdot10^3$–$5\cdot10^4$	$(8{,}5\pm1{,}5)\cdot10^2$	1	[15]
$Mg(OH)_2$	20–100	0,7±0,1	2	[16]
$ZnC_2O_4\cdot2H_2O$	50–500	2,6	1	[12]
1,4-*бис*-трихлорметилбензол	$4\cdot10^4$–$4\cdot10^5$	$3{,}6\cdot10^2$	1	[17]

него значения, которое не зависело от размера кристаллов. Это было показано на крупных кристаллах, опущенных в раствор.

Приведенные выше опытные данные указывают на то, что при спонтанной кристаллизации веществ различной природы в широком интервале пересыщений при различном габитусе кристаллов применимо уравнение (6). Это означает, что кристаллизация характеризуется условием (4). Данный вывод не является неожиданным. Неравенство (4) характерно для медленных процессов, в частности для теплопереноса. Уравнение (6) с достаточной точностью описывает все имеющиеся в литературе данные о кристаллизации в однородных средах без агрегирования. В эти данные не вошли сведения о системах без перемешивания, где не гарантировалась однородность. Не учитывались также работы, в которых использовались методы, не позволяющие разграничить индивидуальные кристаллы и агрегаты. Уравнение (6) указывает на то, что в перемешиваемых средах состояние кристаллов можно охарактеризовать только их размером, отразив различия всех других свойств кристаллов и условий их роста в единственном параметре — коэффициенте симметричных флуктуаций p. Данные о p приведены в таблице. Как следует из таблицы, при высоких пересыщениях, приводящих к размерам $L_i<0{,}1$ мкм, имеем $p=q_0^{-1}kb$ и

$$-\frac{\partial\varphi}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial L_i}(G_i\varphi_i)-\frac{kb}{2q_0}\frac{\partial^2}{\partial L_i^2}(G_i\varphi_i). \qquad (12)$$

Здесь q_0 — число граней, размеры которых осредняются при определении размера L_i; k — коэффициент, соизмеримый с единицей, b — параметр решетки в направлении роста кристаллов. Это означает, что рост кристаллов при высоких пересыщениях происходит путем отложения фрагментов, соизмеримых с монослоем (тогда $G_i\sim\omega b$, $G_{ii}\sim\omega b^2$ и $p\sim b$). Средняя скорость роста при этом, согласно соотношениям (7) и (11), равна

$$G_i=\beta\{F(z)-\exp[\alpha_0\sigma v/RT(L_i+h)]\}, \qquad (13)$$

где $F(z)$ — функция пересыщения, α_0 — фактор формы.

Соотношения (12) и (13) сохраняют силу и при малых исходных пересыщениях среды, но коэффициент β становится зависящим от размера кристаллов, а коэффициент k увеличивается. Уравнения (12) и (13) действуют не только при спонтанной кристаллизации, но и при ее инициировании затравочными кристаллами в перемешиваемых средах. На это указывают работы [18—22].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тодес О. М., Себалло В. А., Гольцикер А. Д.* Массовая кристаллизация из растворов. Л.: Химия, 1984. 232 с.
2. Industrial crystallization 84. Proc. 9th Symposium on Industrial Crystallization. The Hague, Sept. 25—28. Amsterdam: Elsevier, 1984. 498 p.
3. *Баруча-Рид А. Т.* Элементы теории марковских процессов и их приложения. М.: Наука, 1969. 511 с.
4. *Тодес О. М.* // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1949. Т. 7. С. 91—122.
5. *Мелихов И. В., Белоусова М. Я., Руднев Н. А., Будулов Н. Г.* // Кристаллография. 1974. Т. 9. № 2. С. 219.
6. *Randolph A. D., White E. T.* // Chem. Engng. Sci. 1977. V. 32. № 5. P. 1067.
7. *Мелихов И. В.* // Массовая кристаллизация. М. 1976. № 2. С. 5—22.
8. *Murphy P. J., Posner A. M., Quirk J. P.* // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 56. № 2. P. 284.
9. *Melikhov I. V., Kozlovskaya E. D., Berliner L. B., Prokofiev M. A.* // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 117. № 1. P. 1.
10. *Мелихов И. В., Комаров В. Ф., Козел Ю. А.* // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 9. С. 1023.

11. *Мелихов И. В., Михеева И. Е., Рудин В. Н.* // Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 19. № 3. С. 742.
12. *Melikhov I. V., Kirkova E. K., Djarova M. D.* // J. Crystal Growth. 1981. V. 53. N 3. P. 547.
13. *Melikhov I. V., Kelebeev A. S., Bacic S.* // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 112. № 1. P. 54.
14. *Мелихов И. В., Вукович Ж.* // Теорет. основы хим. технологии. 1972. Т. 6. № 2. С. 163.
15. *Мелихов И. В., Небылицын Б. Д.* // Рост кристаллов. Ереван: Изд. ЕГУ, 1977. Т. 12. С. 103.
16. *Белоусова М. Я., Мелихов И. В., Пешкова В. М.* // Радиохимия. 1971. Т. 13. № 4. С. 515.
17. *Мелихов И. В., Михин Е. В., Пеклер А. М.* // Теорет. основы хим. технологии. 1975. Т. 9. № 2. С. 219.
18. *Rusli L. T., Larson M. A., Garside J.* // AICh. Symp. Series. 1980. V. 76. № 193. P. 52.
19. *Tavare N. S., Garside J.* // Trans. Instn. Chem. Engrs. 1982. V. 60. № 2. P. 334.
20. *Jancic S. J., Rosmalen G. M., Peeters J. P.* // Industrial Crystallization 84//Ed. by S. J. Jancic, E. J. Jong. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 43.
21. *Tavare N. S., Garside J.* // Chem. Engng. J. (Research and dev.) 1982. V. 25. № 2. P. 229.
22. *White E. T., Wright P. G.* // Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. 1971. V. 67. № 110. P. 81.

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

Поступила в редакцию
11.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 536.42

АВТОКОЛЕБАНИЯ И АВТОВОЛНЫ В МОДЕЛИ ИНТЕРФАЗНОГО ОСЦИЛЛЯТОРА БУРАВЦЕВА

Зайкин А. Н.

Предложена и обсуждена математическая модель явления периодической кристаллизации и плавления приповерхностного слоя системы, находящейся в изотермических условиях при температуре, близкой к температуре замерзания.

Явление, модель которого будет рассмотрена ниже, состоит в следующем [1]. В сосуде со слабым раствором аммиака или спирта в изотермических условиях при температуре, близкой к температуре замерзания раствора, происходит периодическая кристаллизация и плавление приповерхностного слоя. В этой системе можно наблюдать и регистрировать волны прямого и обратного фазового перехода первого рода, распространяющиеся в глубину раствора и по его поверхности.

Периодические процессы в распределенных активных системах могут быть представлены решениями таких модельных уравнений в частных производных, точечная часть которых не имеет особых точек, квазистационарных характеристик и часто физически не может быть реализована [2]. Физический смысл таким системам сообщает добавление диффузионных членов и граничных условий первого рода. При этом точечная система моделирует только взаимодействие компонентов, а диффузионные члены организуют связь между точками пространства, диффузионную эмиграцию продуктов взаимодействия и диффузионный импорт необходимых ресурсов. В класс таких модельных систем входит и модель интерфазного осциллятора, которую можно представить следующим набором дифференциальных уравений и граничных условий:

$$\partial c/\partial t = D\partial^2 c/\partial x^2, \quad (1)$$

$$\partial z/\partial t = -Q\partial c/\partial x|_{x=z}, \quad (2)$$

$$c|_{z=0} = 0, \quad (3)$$

$$c|_{x=L} = c_0, \quad (4)$$

где c — концентрация примеси; D — коэффициент диффузии; x — глубина, отсчитываемая от поверхности раствора; z — глубина, на которой находится граница между фазами; $Q = RDT_з^2/q(T_з - T)$; R — газовая постоянная; $T_з$ — температура замерзания раствора в отсутствие примеси; q — удельная теплота плавления; T — температура, при которой идет процесс; c_0 — концентрация примеси, которая поддерживается на глубине L.

Замечание. Экспериментальные результаты пионерской работы [1] устанавливают наличие автоколебаний, их частоту и характер изменения светового потока при периодических изменениях толщины и структуры слоя с кристаллической фазой. Изменения в поглощении света должны

коррелировать с изменением переменной z в модели, однако эффекты отражения, преломления и рассеяния света могут привести к серьезным количественным расхождениям. Это обстоятельство не позволяет сравнивать форму колебаний экспериментальных и модельных переменных.

Результаты вычислительных экспериментов на модели. Каждый период автоколебательного процесса в модельной системе состоит из трех временных интервалов (рис. 1).

Интервал I_1. Здесь выполняется граничное условие (3). В предыдущем интервале I_3 кристаллический слой исчез, поэтому происходит диффузия примеси через поверхность, образуется метастабильная фаза жидкости и граница метастабильной и жидкой фаз смещается вглубь по линии g_1 (рис. 1). Критическая концентрация примеси, при которой происходит фазовый переход $c_к=q(T_з-T)/RT_з^2$. Степень метастабильности жидкости определяется разностью $\Delta=c_к-c$. Эта разность в интервале I_1 максимальна на границе ($x=0$), следовательно, там же максимальны вероятность возникновения зародышей кристаллической фазы и скорость их роста. К концу интервала I_1 на поверхности раствора возникает сплошной кристаллический слой.

Интервал I_2. В этом интервале от поверхности в глубину распространяется автоволна кристаллизации. Скорость движения волны автоматически устанавливается такой, при которой на границе метастабильная жидкость — кристалл концентрация примеси равна критической ($c=c_к$). Эта скорость постоянна, если волна движется по беспримесной метастабильной фазе, а фронт кристаллизации перемещает перед собой небольшое постоянное количество примеси M. Выражение для скорости можно получить, используя уравнение (1) и автомодельную подстановку $\xi=x-vt$, где v — скорость движения фронта. Результатом автомодельной подстановки будет

$$v\dot{c}+D\ddot{c}=0.$$

Одним из решений этого уравнения будет $c=\text{const}$. Если кристалл полностью вытесняет примесь и если фронт имеет координату $\xi=0$, то при $\xi<0$ значение $c=0$. При $\xi>0$ концентрация $c=c_к\exp(-v\xi/D)$. Если учесть, что $c|_{\xi=0}=c_к$ величина

$$v=-\frac{D}{c_к}\frac{dc}{d\xi}\Bigg|_{\xi=0}. \qquad (5)$$

Из (5) после подстановки соответствующих величин получается граничное условие (2) модельной системы.

Количество примеси перед фронтом $M=\int_0^\infty c\,d\xi=c_кD/v$, отсюда

$$v=qD(T_з-T)/MRT_з^2. \qquad (6)$$

Поскольку в реальной системе автоволна кристаллизации движется по метастабильной жидкости, содержащей примесь, величина M растет, скорость движения падает и к концу интервала I_2 фронт кристаллизации останавливается. Траектория фронта изображена на рис. 1 кривой $z_1(t)$. Противоположная граница метастабильной области с приближением фронта кристаллизации начинает двигаться по кривой g_2 навстречу ему. С этой стороны метастабильность исчезает за счет увеличения концентрации примеси в результате процесса диффузии от границы $x=L$. После того как кри-

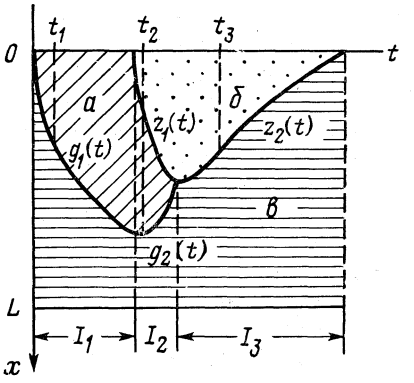


Рис. 1

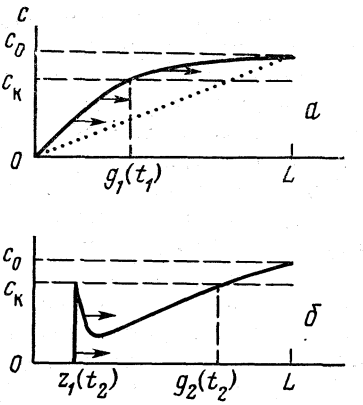


Рис. 2

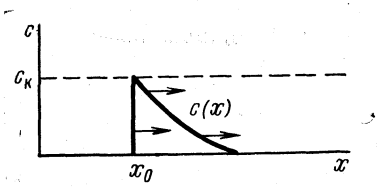


Рис. 3

Рис. 1. Траектории движения фронта кристаллизации $z_1(t)$, плавления $z_2(t)$ и второй границы метастабильной зоны $g_1(t)$ и $g_2(t)$ в течение одного цикла периодического процесса в областях метастабильной ($а$), кристаллической ($б$), жидкой ($в$) фаз

Рис. 2. Концентрационные профили, характерные для разных интервалов периода: $а$ – в интервале I_1 (рис. 1) происходит интенсивный сток примеси через границу $x=0$ и образование метастабильной фазы в области $x=0 \div g_1(t)$. Система стремится к стационарному (при данных граничных условиях) состоянию, обозначенному пунктирной линией; $б$ – автоволновой фронт кристаллизации движется слева направо (левее $x=z_1(t_2)$ – кристаллическая фаза). Между z_1 и g_2 – метастабильная фаза, правее g_2 – жидкость; $в$ – фронт плавления движется справа налево (левее $x=z_2(t_3)$ – кристаллическая фаза)

Рис. 3. Установившийся концентрационный профиль примеси в автоволне кристаллизации. Справа от x_0 – беспримесная метастабильная фаза, слева – кристаллическая. Некоторое количество примеси $M=\int_{x_0}^{\infty} c(x)\,dx$ введено в систему перед запуском волны в окрестности $x \ll x_0$, $c(x)=c_к \exp[-v(x-x_0)/D]$

вые z_1 и g_2 встречаются на границе интервала, начинается обратное движение фронта.

Интервал I_3. Фронт плавления кристаллической фазы движется по кривой $z_2(t)$. Превращение в жидкость идет до конца, после этого граничное условие (2) меняется на (3). Далее система переходит к новому циклу.

Рассмотренная выше одномерная и неоднородная по вертикали система может служить элементом однородной по горизонтали активной среды. Условия для появления поверхностной волны возникают уже в начале интервала I_1 (рис. 1). Если в поверхностном слое есть локальная неоднородность, на которой раньше, чем в других точках поверхности (при $I_1^* < I_1$), возникает автоволна, идущая в глубину (рис. 2, $б$), то она может пойти и по поверхности, причем с большой скоростью и на большое рас-

стояние, поскольку концентрация примеси на поверхности в это время мала. Концентрационный профиль волны в беспримесном растворе с ограниченным количеством примеси перед фронтом показан на рис. 3, скорость волны определяется выражением (6), полученным ранее. При малой концентрации распределенной по раствору примеси качественно картина останется той же, только с продвижением фронта количество примеси перед ним будет увеличиваться, а скорость движения — уменьшаться.

Эти выводы, полученные в результате расчетов и вычислительных экспериментов на модели, соответствуют результатам натурных экспериментов [1], в которых наблюдались волны кристаллизации и плавления, пробегавшие по поверхности раствора с постепенным замедлением.

Замечание. Процесс образования кристаллической фазы в недрах метастабильной поддается формализации с большим трудом, однако описание кинетики системы с надкритическими размерами зародышей и процессами коалесценции в некоторых частных случаях доведено до формул [3]. Пока этот процесс в цикле интерфазных превращений не имеет адекватного математического оформления, поэтому длительность интервала I_1 для количественных расчетов необходимо брать из натурных экспериментов.

Таким образом, предложенная модель объясняет имеющиеся экспериментальные данные, делает ясной физическую картину явления, указывает возможности и способы управления процессом. Например, если к концу интервала I_3 либо остановить плавление отбором примеси в приповерхностном слое, либо наращивать сверху кристаллический слой подачей чистого растворителя, можно получить ждущий режим генерации. При разрушении этого тонкого кристаллического слоя в системе будет возникать однократный регенеративный импульс ответа на возмущение. Обращает на себя внимание способность периодического фазового перехода совершать работу. Источником энергии, который поддерживает автоколебания и за счет которого фазовый переход может совершать работу, является разность химических потенциалов молекул примеси, входящих в сосуд снизу, и молекул, удаляемых через поверхность. Мощность, потребляемая слоем O—L, определяется выражением $W(DSRT/\beta L)(c_0-c_1)\ln(c_0/c_1)$, где S — площадь поверхности раствора; β — эффективная скважность генерируемых импульсов, приближенно равная отношению периода колебаний к длительности интервала I_1; c_1 — концентрация примеси на поверхности (она мала и ранее ею можно было обоснованно пренебрегать).

Фронт кристаллизации может перемещать любую примесь (не только ту, которая поддерживает режим автоколебаний) латерально и с поверхности в глубину. Эта примесь может концентрироваться в глубине, если ее коэффициент диффузии достаточно мал. Такая особенность системы важна, по-видимому, для понимания механизмов некоторых химических и биологических процессов. Расширенная модель, построенная с учетом источника электрического напряжения, возникающего на движущейся границе раздела фаз [4], может способствовать выяснению природы процессов активного транспорта ионов в биологических мембранах [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Буравцев В. Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1822.
2. *Заикин А. Н.* // Биофизика. 1987. Т. 32. № 6. С. 1038.
3. *Лившиц Е. М., Питаевский Л. П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
4. *Cobb A. W., Gross G. W.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 6. P. 796.
5. *Болдырев А. А., Твердислов В. А.* // Итоги науки и техники. Сер. Биофизика. Т. 10/ Под ред. Л. А. Блюменфельда. М.: ВИНИТИ, 1978.

Академия наук СССР
Институт биологической физики, Пущино-на-Оке

Поступила в редакцию
27.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

УДК 548.3

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $M(D)O_{2-x}$

Старцева М. И.

Представлена феноменологическая модель ионной проводимости кристаллов типа $M(D)O_{2-x}$, которая количественно согласуется с существованием вакансий в трех энергетических состояниях. Рассмотрены теоретические вычисления ионной проводимости в легированном цирконии. Показано, что хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями ионной проводимости можно получить, если учесть свойства твердых электролитов, обусловленных взаимодействием дефектов и их химической природой. Расчеты произведены с помощью ограниченного количества экспериментальных исходных данных.

Зависимость ионной проводимости от температуры и концентрации дефектов в окислах $M(D)O_{2-x}$, описывается моделью Хонка [1], которая количественно согласуется с существованием вакансий в трех энергетических состояниях: изолированном, ассоциированном и в глубокой энергетической яме. Анализ экспериментальных зависимостей ионной проводимости σ от температуры T и добавки x [2—6] показал, что с ростом количества добавки проводимость увеличивается и достигает максимума при значении $x=x_0$, а после этого уменьшается. Графическое представление зависимости оседания дефектов на трех энергетических уровнях (G_1, G_2, G_3) от расстояния между дефектами дает частичное объяснение такого характера проводимости ионного кристалла (рис. 1).

При введении в кристалл иновалентной примеси между дефектами, находящимися на уровнях G_2 и G_3, возникают взаимодействия: либо притяжение, либо отталкивание, в зависимости от того, какая вакансия находится в яме $(V_M)^{4-}$ или $(V_O)^{2+}$. Нахождение на уровне G_2 комплексов с эффективным зарядом, отличным от нуля, приводит к электростатическим взаимодействиям с вакансиями, находящимися в энергетической яме, на эти взаимодействия влияют и свободные дефекты первого уровня. Если концентрация примеси увеличивается, то на уровне с энергией G_2 будут находиться и дефекты $(2D_M^{-}V_O^{2+})^{\times}$ с нулевым эффективным зарядом, которые электростатически взаимодействовать с вакансиями не будут (рис. 1). Весьма вероятно, что повышение концентрации примеси, приводящее к увеличению взаимодействий между дефектами, является причиной оседания вакансий на третьем энергетическом уровне G_3 и приводит к уменьшению проводимости кристалла.

Из графического представления существования вакансий в трех энергетических состояниях можно сделать вывод: проводимость ионных кристаллов будет возрастать пропорционально увеличению концентрации примеси. И при достижении некоторого значения концентрации x_0 проводимость станет максимальной, т. е. произойдет насыщение подвижными вакансиями. При дальнейшем увеличении примеси проводимость возрастать не будет, так как дефекты потеряют большую подвижность вслед-

ствие тормозящего влияния скопления примесных факторов. Возрастание же температуры приведет к тому, что потенциальный барьер будет настолько размыт, что его размеры станут сравнимы с осцилляциями дефектов, не связанных в комплексы, и вероятность преодоления потенциального барьера возрастет. Поэтому при некотором значении температуры T_0 у кристаллов с разной концентрацией примеси будет происходить сходимость — фокусировка значений проводимости. Так, для $Zr(Ca)O_{2-x}$, $Zr(Y)O_{2-x}$ и $Zr(In)O_{2-x}$ температура T_0 равна соответственно 2300, 2600 и 850 К и проводимость становится независимой от количества введенной добавки. Ионная проводимость определяется плотностью несвязанных вакансий и их подвижностью. Подвижность определяется при термическом перескакивании

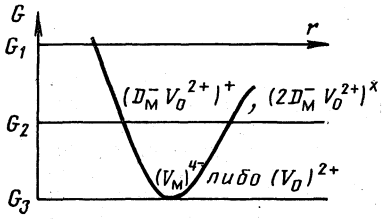


Рис. 1. Электростатические взаимодействия между дефектами

$$\mu = \frac{ea^2}{kT} \nu \exp(-G_m/kT), \qquad (1)$$

где ν — частота колебаний вакансий в их потенциальной яме (примерно равная частоте Дебая), G_m — энергия барьера между эквивалентными потенциальными ямами на расстоянии $a/2$, e — заряд, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Включение членов, описывающих взаимодействие дефектов на близких и на дальних расстояниях, а выражение для ионной проводимости в окислах $M(D)O_{2-x}$ при всех значениях температуры дает хорошее соответствие с экспериментальными данными [1].

Общее выражение для проводимости в окислах флюоритного типа имеет вид

$$\sigma = \frac{4e^2 x \nu}{akT} \exp\left(-\frac{G_m}{kT}\right) \Big/ \left\{\left[1 + \exp\left(\frac{iG_B}{2kT}\right)\right]\left[1 + \exp\left(-\frac{G_D(x-x_0)}{kT}\right)\right]\right\}, \qquad (2)$$

где x — концентрация дефектов, a — постоянная решетки, G_B — энергия взаимодействия на близких расстояниях, G_D — энергия взаимодействия на дальних расстояниях. На основе статистической теории можно определить энергию высоты потенциального барьера G_m, препятствующую вакансионному прыжку

$$G_m = 9kT\left(-\frac{T_D}{8T} + \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x})\,dx\right), \qquad (3)$$

где T_D — температура Дебая. Энергия взаимодействия на близких расстояниях определяется степенью ближнего порядка. Возникновение ближнего порядка обусловлено неравенством энергии взаимодействия для различных пар атомов. Это неравенство порождает зависимость энергии твердого раствора не только от его состава, но и от взаимного расположения разноименных атомов. Степень ближнего порядка определяется из уравнения

$$B = [2ML + 1 - (4ML + 1)^{1/2}]/2ML, \qquad (4)$$

где $M = c_A V_A c_B V_B$; V_A, c_A и V_B, c_B — концентрации вакансий и атомов сор-

та A и B, зависящие от количества и структуры добавки,

$$L=\exp(-2W/kT)-1,$$

W — энергия упорядочения для ближайших соседей. Энергия взаимодействия ближнего порядка G_B твердого раствора вычисляется следующим образом:

$$G_B=-kT\frac{Nc_1}{2}\{c_A(c_A+c_BB)\ln c_A(c_A+c_BB)+$$
$$+c_B(c_B+c_AB)\ln c_B(c_B+c_AB)+2c_Ac_B(1-B)\ln c_Ac_B(1-B)\}, \quad (5)$$

где N — общее число атомов, c_1 — число узлов на первой координационной сфере.

Для определения параметра дальнего порядка D использовалась простая статистическая трактовка зависимости упорядочения от температуры в сплаве типа MO_2 с гранецентрированной структурой. Степень дальнего порядка как функция температуры имеет вид

$$D=\frac{T_c-T}{2T_c}+\left[\left(\frac{T_c-T}{2T_c}\right)^2+\frac{T_cT-T^2}{T_c^2}\right]^{1/2}, \quad (6)$$

где T_c — температура фазового перехода ионного кристалла (для $Zr(Y)O_{2-x}$ значение $T_c=-56V_{ij}/k$, V_{ij} — энергия связи i и j атомов, k — постоянная Больцмана). Энергия взаимодействия дальнего порядка рассчитывается аналогично свободной энергии Гиббса по формуле

$$G_D=kT_0\left(\frac{2N_A}{N_A+N_B}\ln\frac{N_A}{N_A+N_B}+\frac{2N_B}{N_A+N_B}\ln\frac{N_B}{N_A+N_B}+\right.$$
$$\left.+\ln(1+D^2)+D\ln\frac{1+D}{1-D}\right), \quad (7)$$

где N_A, N_B — число атомов A и B, T_0 — температура сходимости (фокусировки) проводимости, при которой величина σ (2) становится независимой от x. Производя эти вычисления при разных значениях температуры и концентрации добавки, можно убедиться, что описание ионной проводимости кристалла типа $M(D)O_{2-x}$ вполне реально, т. е. совпадает с экспериментальными данными [2].

На основе термодинамических свойств твердых растворов $M(D)O_{2-x}$ найдено аналитическое выражение (2) для определения ионной проводимости σ. Оно учитывает степени дальнего и ближнего порядков, энергию взаимодействий дальнего и ближнего порядков, энергию высоты потенциального барьера, а также некоторые особенности кристаллов диоксида циркония, полученные опытным путем. При легировании ионных кристаллов иновалентной примесью можно достичь высоких концентраций заряженных дефектов. Так, диоксид циркония, широко используемый в качестве твердого электролита, допускает растворение в катионной подрешетке ионов иттрия до 60 ат.%. Поскольку иттрий входит в решетку в виде трехзарядных ионов (Y^{3+}), на фоне четырехзарядных ионов циркония (Y_{Zr}^{1-}) он образует дефекты замещения с эффективным зарядом -1: $(Y_{Zr})^-$. Компенсируется этот заряд анионными вакансиями (рис. 1).

На рис. 2 представлена температурная зависимость энергии G_m. Увеличение температуры, как и предполагалось, приводит к уменьшению высоты потенциального барьера и, следовательно, возрастает подвижность дефектов.

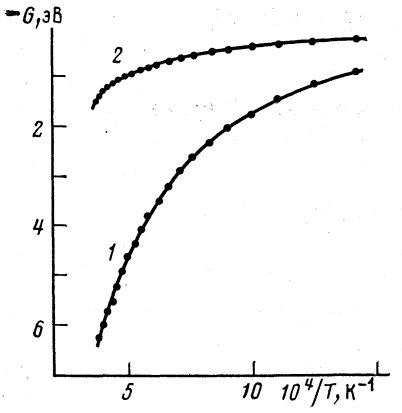


Рис. 2

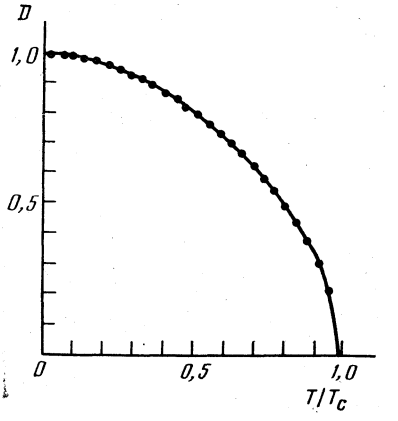


Рис. 3

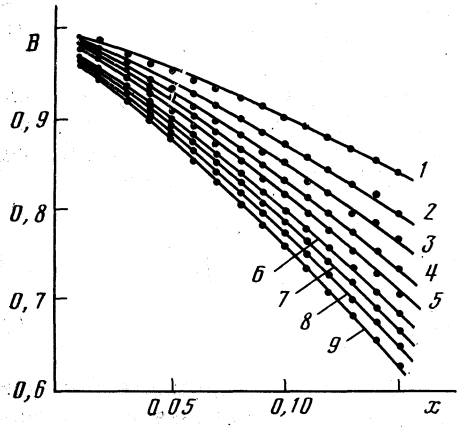


Рис. 4

Рис. 2. Температурные зависимости энергии взаимодействия дальнего порядка (*1*) и энергии высоты потенциального барьера (*2*) в ZrO_2

Рис. 3. Зависимость степени дальнего порядка D в $Zr(Y)O_{2-x}$ от температуры

Рис. 4. Зависимости степени ближнего порядка B в $Zr(Y)O_{2-x}$ от количества Y_2O_3 при различных температурах: *1* – 600, *2* – 800, *3* – 1000, *4* – 1200, *5* – 1400, *6* – 1600, *7* – 1800, *8* – 2000, *9* – 2200 К

Расчетная кривая степени дальнего порядка для ZrO_2 (рис. 3) качественно правильно описывает зависимость D от температуры. При этом порядок определялся распределением ионов по всем (в том числе и отдаленным) узлам в кристалле. Как видно из приведенного графика, вблизи критической температуры T_c кривая дальнего порядка спадает и обращается в нуль. При этом твердый раствор испытывает фазовый переход, характеризующийся плавным изменением теплосодержания. Согласно определению степени дальнего порядка для неупорядоченных сплавов любого состава, значение D равно нулю, при наибольшем упорядочении оно становится максимальным.

Аналогично свободной энергии Гиббса вычисляется энергия взаимодействия дальнего порядка G_D. На рис. 2 представлены зависимости между энергией G_D и T. Значения G_D вычислялись без учета изменений, обусловленных добавками. Предполагалось, что на расчеты проводимости эти изменения существенного влияния не окажут.

При температурах выше критической дальний порядок в сплаве исчезает, и для полного описания структуры твердого раствора наряду со степенью дальнего порядка необходимо знать окружение атома его ближай-

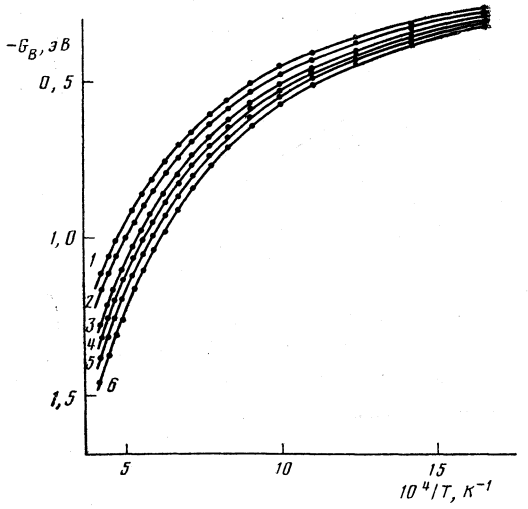


Рис. 5

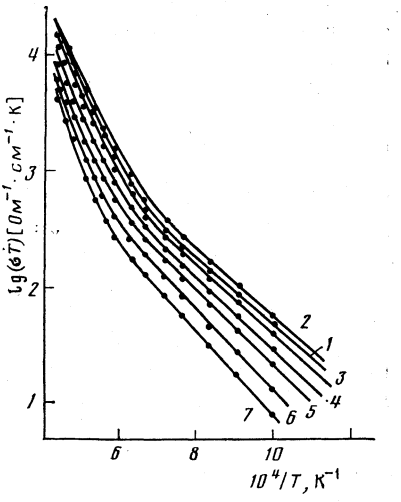


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости энергии взаимодействия ближнего порядка в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ при различных количествах Y_2O_3: *1* – 0,03; *2* – 0,04; *3* – 0,07; *4* – 0,08; *5* – 0,11; *6* – 0,15

Рис. 6. Зависимости ионной проводимости σ в $Zr(Y)O_{2-x}$ от температуры при разных количествах Y_2O_3: *1* – 0,5; *2* – 0,7; *3* – 0,8; *4* – 0,9; *5* – 0,11; *6* – 0,13; *7* – 0,15

шими соседями, т. е. ближний порядок. В ионных кристаллах положительные ионы окружены в первой координационной сфере преимущественно отрицательными ионами, поэтому ближний порядок в них выражен достаточно ярко.

Графики температурной зависимости степени ближнего порядка изображены на рис. 4. Степень ближнего порядка имеет конечное значение при любой конечной температуре. В соотношение для степени ближнего порядка не входит критическая температура T_c, так как предполагалось, что в этом случае она не играет существенной роли: даже при высоких температурах имеется какое-то число пар атомов AB, превышающее то, которое отвечает полностью неупорядоченному состоянию. Эти пары, однако, не способны объединиться так, чтобы образовать большие области дальнего порядка, но они могут образовывать очень малые домены, внутри которых осуществляется упорядоченное состояние. Проведенные вычисления указывают на то, что, даже при высоких температурах и большом количестве инородной добавки $B \neq 0$.

Зависимости G_B диоксида циркония, легированного иттрием, от температуры и концентрации добавки приведены на рис. 5. Видно, что с ростом температуры и концентрации добавки Y_2O_3 энергия взаимодействия ближнего порядка существенно уменьшается. При разных значениях температуры и концентрации добавки неизвестны экспериментальные данные, ни подтверждающие, ни опровергающие результаты расчетов G_m, G_B, G_D.

Вычисленные значения ионной проводимости $Zr(Y)O_{2-x}$ от температуры и концентрации добавки представлены на рис. 6. Характерной особенностью всех графиков является возрастание проводимости с увеличением температуры и концентрации добавки. При $x = x_0$ достигается максимальное значение проводимости.

Таким образом, проведенные вычисления (на ЭВМ «Мир-1») показали, что проводимость ионного кристалла диоксида циркония, легированного иттрием, во многом определяется температурой, количеством введенной добавки, ее структурой, эффективным зарядом, энергией связи атомов.

В заключение отметим, что предложенная феноменологическая модель позволяет рассчитать ионную проводимость кристаллов типа $M(D)O_{2-x}$ с помощью ограниченного количества экспериментальных исходных данных (x_0, T_0, T_D). Рассчитанные величины согласуются с общей качественной характеристикой твердых электролитов. Расчетная ионная проводимость хорошо совпадает с экспериментальными результатами, что следует из сравнения рис. 6 настоящей работы с данными [6]. Необходимо заметить, что значения, рассчитанные при высоких температурах, лучше согласуются с экспериментом, а при низких температурах наблюдается некоторое расхождение, по-видимому, обусловленное какой-либо неучтенной в предлагаемой модели особенностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hohnke D. K.* // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 531.
2. *Hohnke D. K.* Fast. Ion Tramsp. Solids Electrodesand Electrolytes Proc. Intern. Conf. Lake Geneva Wisc. N. Y. 1979. P. 669–672.
3. *Александров В. И., Китаева В. Р.* ФТТ. 1974. Т. 16. № 8. С. 2230.
4. *Subbarao E. C., Ramakrshnan T. V.* Fast Ion. Transp. Solids Electrodes and Electrolytes Proc. Int. Conf. Lake Geneva. Wisc. 1979. P. 653–656.
5. *Gupta T. K., Grekila R. B.* // J. Electrochem. Soc. USA. 1981. V. 128. № 4. P. 929.
6. *Hohnke D. K.* // J. Phys. Chem. Solides. 1980. V. 41. P. 771.

Поступила в редакцию
20.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.44:541.123:542.61:532:536.7

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ — ПРОЯВЛЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

Юркин В. Г.

Развита ранее предложенная трактовка аномалий мицеллярной экстракции как проявления универсального свойства мицеллярных растворов: обусловленной фазовыми переходами второго рода повышенной способности растворять любые компоненты сопряженных фаз. Приведены термодинамическое обоснование справедливости такого объяснения аномалий мицеллярной экстракции и подтверждения его путем интерпретации новейших литературных данных. Показано, что, поскольку повышенная растворяющая способность мицеллярных растворов обусловлена фазовыми переходами второго рода, она, во-первых, универсальна и проявляется в отношении любых компонентов сопряженных фаз, во-вторых, наиболее ярко выражена при обилии фазовых переходов второго рода в мицеллярной системе и, в-третьих, всегда заметна при сопоставлении с растворяющей способностью систем того же состава, но в состоянии микроэмульсии, когда фазовые переходы мономер – частица дисперсной фазы ближе к переходам первого рода.

В [1] экспериментальные данные об аномалиях в экстракционных системах с мицеллярной фазой трактуются как проявление универсальных физических свойств вещества в области фазовых переходов второго рода. В [2] эта концепция обоснована термодинамически и подтверждена интерпретацией результатов новейших литературных экспериментальных и теоретических исследований. Цель данной работы – дальнейшее развитие представлений об универсальном свойстве мицеллярных растворов – повышенной способности растворять любые компоненты сопряженных фаз за счет фазовых переходов второго рода.

В обоснование прогноза [1] в [2] известные экспериментальные данные о поверхностном натяжении (σ) и др. вблизи критической точки (КТ) в рамках классической термодинамики сопоставлены с выводом современной теории фазовых переходов (см. [3]) об отсутствии неаналитичности химического потенциала (μ) в предпереходной области.

В соответствии с определением

$$\mu=\mu^{\circ}+RT\ln x\gamma, \qquad (1)$$

где x и γ – соответственно концентрации и коэффициент активности, вопрос о возможности повышения растворимости третьего компонента в бинарной предпереходной системе сводится к вопросу о возможности особенностей коэффициентов активности в этой области [1].

Из (1) и уравнения Гиббса – Дюгема в форме

$$\Sigma x_i D\ln\gamma_i=0,$$

с учетом отсутствия особенностей μ следует, что особенности γ на пути к КТ должны компенсироваться изменениями x. Возможность аномалий γ в предкритической области доказывают результаты работы [4], согласно которым, вблизи КТ расслаивания жидкость – жидкость (КТР) наблюдается диффузия против концентрационно-

го градиента. Рассмотрение предкритической фазы в равновесии с чистым третьим компонентом на пути к КТР трехкомпонентной системы позволяет утверждать, что рост x третьего компонента (x_3) в предкритической фазе должен сопровождаться уменьшением γ_3. Выполненный нами по данным [5, 6] расчет γ_3 вблизи КТР показывает, что в обеих исследованных там системах величина γ_3 уменьшается с ростом x_3.

Такой вид изменений γ_3 и x_3 на пути к КТР и представления об универсальности свойств вещества в предпереходной области (см. [3]) позволяют ожидать аналогичную закономерность в системах жидкость – жидкость на пути к фазовому переходу второго рода. Это предположение может быть доказано применительно к мицеллярным системам.

Согласно флуктуационной теории критических явлений $\partial x/\partial\mu=\tau^{-\gamma}$, где τ – приведенная температура, γ – критический показатель [3, 7]. Однако для мицеллярных систем флуктуационная теория еще не разработана.

Запишем уравнение Гиббса – Дюгема для псевдотрехкомпонентных систем в форме, даваемой в [8]:

$$x_1\delta\mu_1+x_2\delta\mu_2+x_3\delta\mu_3=0. \qquad (2)$$

На основании вывода авторов и [9], и [10] о минимуме энергии Гиббса в области мицеллообразования можно написать $\delta\mu_1=0$ и $\delta\mu_2=0$. Тогда из (2) применительно к псевдобинарной [1] системе в области спонтанного мицеллообразования для растворяемого третьего компонента следует $\delta\mu_3=0$. Представления об универсальности предпереходных свойств позволяют ожидать для мицеллярных растворов в равновесии с чистым третьим компонентом уменьшение γ_3 и рост x_3 по аналогии с предкритическими растворами. Но тот же результат можно получить и без использования постулата универсальности, учитывая лишь экспериментальные данные о коэффициенте поверхностного натяжения (σ) в предкритических системах в области спонтанного мицеллообразования в сочетании с термодинамическим уравнением Чена – Праусница – Пригожина для σ [11, 12]. Известно, что на пути к КТР из области расслаивания величина σ быстро уменьшается [9, 13, 14], достигая в области спонтанного мицеллообразования значений 10^{-3}–10^{-4} дин/см [9].

При изотермическом пути к КТР также, согласно [15], существует область крайне малых значений σ, где с точностью $\simeq$0,01 дин/см можно положить $\sigma\simeq0$. Тогда уравнение Чена – Праусница – Пригожина для расслаивающейся системы в области спонтанного мицеллообразования приобретает вид

$$0=\sigma_i\overline{\Omega_i}^0-RT\ln(x_i\gamma_i/x_i^*\gamma_i), \qquad (3)$$

где σ_i и $\overline{\Omega_i}^0$ – соответственно поверхностное натяжение и мольная поверхность чистого компонента, существенно постоянные величины, а $x_i^*\gamma_i^*$ и $x_i\gamma_i$ – относятся к компонентам соответственно на поверхности раздела и в объеме фазы. Очевидно, что компоненты, концентрации которых в сопряженных фазах малы и будут возрастать, должны характеризоваться соответствующими уменьшениями γ, и наоборот. При наличии сопряженной с предкритическими мицеллярными фазами некритической фазы, содержащей третий компонент, мы приходим к необходимости растворения третьего компонента мицеллярными фазами в области спонтанного мицеллообразования (подробнее см. [2]).

Для мицеллярных растворов не на пути к КТР данное рассуждение тоже применимо с учетом положения об исчезновении понятия поверхности раздела между сплошной и диспергированной фазами при переходе от микроэмульсионной системы к мицеллярной (см. [9]). Согласно [9], поверхность раздела между сплошной и дисперсной фазами сохраняется до значений $\sigma\approx10^{-1}\div10^{-2}$ дин/см. При меньших значениях σ и соответственно большей степени диспергирования микроэмульсионной системы эта система рассматривается как однофазная мицеллярная [9]. Соответственно меняется и тип фазового перехода мономер – диспергированная частица. Как показано в [3] и подробнее в [10], фазовый переход мономер – мицелла является фазовым переходом второго рода.

Второй род перехода мономер – мицелла как причина повышенной растворяющей способности мицеллярных систем позволяет с единой точки зрения объяснить ряд их особых свойств. Это, прежде всего, способность мицеллярных систем солюбилизировать органические компоненты [16], нашедшая практическое применение для доизвлечения нефти с помощью мицеллярных оторочек [17] и для отмывки от масел деталей машин и механизмов [18]. В последнем случае было даже найдено,

[1] Мицеллообразование вблизи КТР [9] наблюдается лишь в многокомпонентных системах, содержащих сорастворитель и поверхностно-активное вещество.

что мицеллярные растворители в 5–15 раз эффективнее микроэмульсионных. Низкая растворимость воды в микроэмульсиях по сравнению с мицеллами отмечена в [19] как нашедшая практическое применение для предотвращения разрушения водой мицеллярных оторочек. Указанные факты объяснимы в свете прогноза [1] и приведенных в [2] и здесь доказательств; одновременно они являются экспериментальным подтверждением достоверности этих доказательств. Особенно важен факт повышения растворяющей способности мицелл по сравнению с микроэмульсиями, подтверждающий обусловленность такого повышения фазовыми переходами второго рода. Факт солюбилизации мицеллярными растворами типа масло в воде CsI [20] подтверждает и независимость растворяющей способности от типа мицеллы, и растворимость в мицеллярной фазе не только органических, но и неорганических веществ.

Универсальность растворяющих свойств мицеллярных систем, обусловленная фазовыми переходами второго рода, ярко иллюстрируется аномалиями мицеллярной экстракции, найденными, но не получившими объяснения в работах [21–23]. В указанных работах описан переход в органическую (алкилфенольную) мицеллярную фазу всех без исключения компонентов водной фазы, включая неэкстрагируемые фенолами соли, щелочи и самую воду вплоть до полного перехода водно-солевой системы в мицеллярную фазу и исчезновения водной фазы. В свете прогноза [1] особенностью перечисленных аномалий является лишь исключительно ярко выраженная повышенная растворяющая способность мицеллярных систем, обусловленная обилием фазовых переходов второго рода в этом случае: помимо перехода мономер – мицелла должны быть еще переходы между различными смектическими жидкокристаллическими фазами. Авторы [21–23] наблюдали несколько смектических фаз. Все перечисленные типы фазовых переходов, согласно [3], являются фазовыми переходами второго рода. Доказательствами справедливости предложенного в [1] объяснения является наличие перехода в органическую фазу в области фазовых переходов в ней всех компонентов водной фазы, реэкстракции при удалении от области фазовых переходов и низкая селективность извлечения щелочных металлов в области фазовых переходов.

Аномалиями мицеллярной экстракции авторы [24] сочли найденные ими закономерности распределения дибутилфосфата меди между двумя мицеллярными фазами: CCl_4 и водой. Размер мицелл в водной фазе на порядок больше, чем в органической, согласно рентгеноструктурным данным и авторов [24], и других [14]. Отсюда при рассмотрении мицеллообразования как самоассоциации следует преимущественная экстракция в фазу с бо́льшим размером мицелл. Экспериментально же найдено преимущественное извлечение в органическую фазу [24]. Однако это доказывает лишь неприменимость квазихимических представлений к мицеллообразованию.

В теории [25, 26] причиной термодинамической устойчивости мицеллярных систем считается повышение энтропии за счет высокой степени диспергирования. Это повышение энтропии по [25, 26] прямо пропорционально числу мицелл в системе. А поскольку каждая фаза характеризуется некоторым термодинамически оптимальным средним размером мицелл, органическая фаза более устойчива благодаря большему числу мицелл, и именно в нее идет извлечение в полном соответствии с экспериментом. В [24] найден также показанный на рис. 1, *б* аномальный вид изотермы экстракции: линейное возрастание концентрации в органической фазе по отношению к концентрации в водной фазе без обычной тенденции к насыщению органической фазы. Сопоставление рис. 1, *б* (по [24]) с рис. 1, *а* (по [10]) показывает, что закономерности мицеллярной экстракции и мицеллообразования идентичны. В [10] рис. 1, *а* количественно интерпретируется с помощью теории мицеллообразования как фазового перехода второго рода, подобной классической теории Ландау. Следовательно, аномальные изотермы экстракции [24] экспериментально подтверждают и теорию [10], и трактовку мицеллообразования как фазового перехода второго рода, и повышенную способность мицеллярных систем растворять компоненты сопряженных фаз за счет фазовых переходов второго рода, т. е. справедливость прогноза [1].

Не менее наглядно справедливость прогноза [1] иллюстрируется показанным на рис. 2 обобщением результатов исследования трехфазных экстракционных систем со средней амфифильной фазой, приведенных в [27, 28]. Рис. 2 хорошо иллюстрирует положение [27] об увеличении растворяющей способности амфифильной фазы в области ультранизких значений σ за счет образования капелек микроэмульсии и солюбилизации внутри них. При этом очевидно, что степень солюбилизации должна зависеть от типа эмульсии. Справедливость данного утверждения также иллюстрируется на рис. 2 некоторым расхождением кривых обогащения средней амфифильной фазы компонентами верхней органической и нижней водно-солевой фаз в микроэмульсионной области при значениях $\sigma \approx 10^{-1} \div 10^{-2}$ дин/см (указанные значения

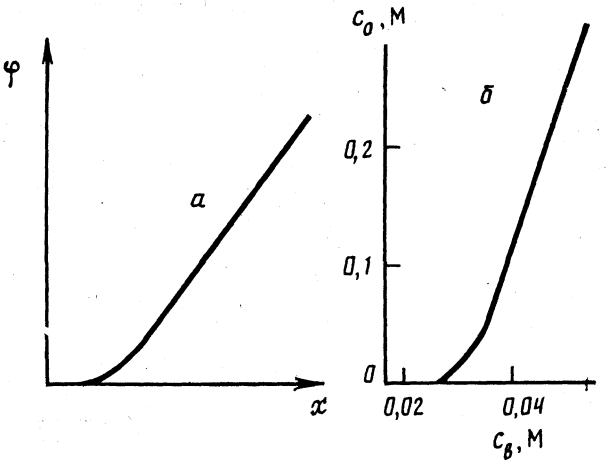


Рис. 1. Зависимости концентрации мономеров, объединенных в мицеллы (φ), от концентрации мономеров (x) по [10] ($а$) и концентрации в органической фазе (c_o) от концентрации в водной фазе ($c_в$) при мицеллярной экстракции дибутилфосфата меди тетрахлорметаном по [24] ($б$)

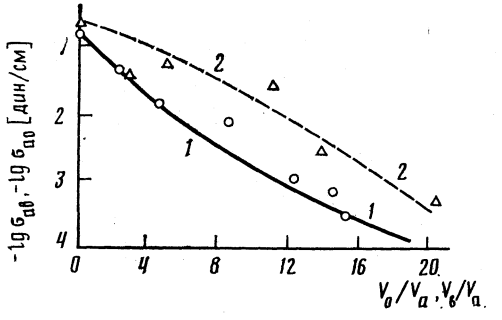


Рис. 2. Зависимости логарифма ультранизких значений поверхностного натяжения на поверхностях раздела средней амфифильной микроэмульсионно-мицеллярной фазы с верхней масляной и с нижней водно-солевой (1 – $\sigma_{ао}$, 2 – $\sigma_{ав}$) фазами от степени объемного обогащения амфифильной фазы компонентами верхней масляной ($V_o/V_а$) и нижней водно-солевой ($V_в/V_а$) фаз соответственно (по [28]). Кривая 1 проведена по экспериментальным точкам авторами [28], кривая 2 проведена нами по приводимым в [28] экспериментальным точкам с учетом установленной в [27] тенденции к полному взаимному смещению всех трех фаз в трикритической точке

соответствуют, согласно [9], микроэмульсионному состоянию) [2]. Однако при дальнейшем снижении σ и постепенном переходе от микроэмульсионной области к мицеллярной ($\sigma\approx10^{-3}\div10^{-5}$ дин/см, согласно [9]) наблюдаются не только рост степени обогащения средней фазы компонентами как верхней, так и нижней фаз, но и уменьшение различия в степени обогащения компонентами различных фаз – в соответствии с установленной в [27] тенденцией к полному взаимному смещению всех трех фаз в трикритической точке. Существен плавный характер этих изменений, согласующийся с известным теоретическим положением о плавном переходе кривых фазовых переходов первого и второго родов друг в друга с общей касательной [29].

[2] Авторы [27, 28] не занимались вопросами связи наблюдавшихся ими явлений со степенью диспергирования амфифильной фазы и типом фазового перехода сплошная фаза – дисперсная фаза. Интерпретация с учетом выводов [9] дана нами.

Изложенное еще раз подтверждает универсальность повышенной растворяющей способности мицеллярных систем, обусловленную фазовыми переходами второго рода и проявляющуюся в универсальности экстракционного извлечения в мицеллярные системы. Не менее наглядно наша интерпретация приводимых на рис. 2 данных [27, 28] с учетом результатов [9] подтверждает и положение о превышении растворяющей способности мицеллярных систем по сравнению с микроэмульсионными, опять-таки связанном с изменением типа фазового перехода (очевидно, постепенном, через слабые фазовые переходы первого рода с постепенным повышением роли флуктуационной природы перехода с ростом степени диспергирования).

Таким образом, на основании термодинамических доказательств и критического анализа литературных данных о мицеллярных системах можно утверждать, что прогноз [1] полностью подтвержден: доказана реальность универсального свойства мицеллярных систем жидкость – жидкость, заключающегося в способности этих систем растворять любые компоненты сопряженных фаз, обусловленной фазовыми переходами второго рода и потому повышенной по сравнению с системами того же состава в состоянии микроэмульсии, когда фазовые переходы мономер – частица дисперсной фазы ближе к фазовому переходу первого рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Юркин В. Г., Розен А. М., Никифоров А. С.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 163.
2. *Юркин В. Г., Никифоров А. С.* // Там же. 1983. Т. 302. № 4. С. 896.
3. *Анисимов М. А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
4. *Clarc W. M., Rowley R. L.* // Int. J. Thermophis. 1985. V. 6. № 6. P. 631.
5. *Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 2. С. 298.
6. *Кальсина М. В., Никифорова М. Б., Хазанова Н. Е.* // Там же. 1964. Т. 38. № 2. С. 398.
7. *Казаков С. В., Филиппов Л. П., Чернова Н. П.* // Там же. 1987. Т. 61. № 2. С. 335.
8. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
9. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. О.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 352 с.
10. *Анисимов М. А., Казакова Н., Курляндский А. С.* // Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 8. С. 424.
11. *Shain C. A., Prausnitz G. M.* // AICHE Journal, 1964. V. 10. P. 766.
12. *Defay R., Prigogin J.* Surfase Tensions and Adsorbtion. L.: Larengmon, 1966. P. 267.
13. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.: Химия, 1952.
14. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. С. 29.
15. *Кучумова В. М., Федосеева Н. П., Кочанова Л. А., Щукин Е. Д.* // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1976. С. 100–103.
16. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии/Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980.
17. *Забродин Д. П., Коцонис А. Н., Старковский А. В., Арушанов М. П.* Применение мицеллярных растворов для увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении. М.: ВНИИОЭНГ, 1975. 48 с.
18. *Козлов Ю. С., Кузнецов О. К., Тельпов А. Ф.* Очистка изделий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1982. С. 40.
19. *Мартос В. Н., Палий А. О., Аминн А. В.* Увеличение нефтеотдачи пластов путем вытеснения нефти различными агентами. I. Вытеснение нефти смешивающимися с нею агентами. М.: ВНИИОЭНГ, 1972. 110 с.
20. *Schulman I. K., Friend J. A.* // J. Colloid. Sci. 1948. V. 4. № 2. P. 497.
21. *Апанасенко В. В., Резник А. М., Букин В. И., Панич Р. М.* // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 11. С. 2648.
22. *Апанасенко В. В., Резник А. М., Молочко В. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 7. С. 1681.
23. *Апанасенко В. В., Резник А. М., Букин В. И.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 8. С. 2187.
24. *Голованов В. И., Голованов А. И., Леухин С. Г.* // Там же. 1986. Т. 31. № 10. С. 2594.
25. *Фролов Ю. Г.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 293. С. 942.
26. *Фролов Ю. Г.* // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 93.
27. *Puig I. E., Hemcer D. L., Gupta A. et al.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 5. P. 1137.

28. *Puig J. E., Davis H. T., Scriven L. E. et al.* // Amer. J. Chem. Eng. Appl. Chem. 1986. V. 16. № 1. P. 181.
29. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. Гл. 14. С. 558.

Поступила в редакцию
3.XI.1987

УДК 542.61:541.123:533.7:311:532

О ВОЗМОЖНОСТИ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ СВЕРХЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ. ОСОБЕННОСТИ ПРЕДКРИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ В НИХ

Юркин В. Г.

Обсуждена возможность проявления бинарной жидкой системой вблизи ее критической точки расслаивания повышенной растворяющей способности по отношению к компонентам сопряженных фаз. Отмечено что это, ранее спрогнозированное явление неизбежно должно быть связано с аномалиями коэффициентов активности в предкритической области. Термодинамические доказательства наличия аномалий коэффициентов активности на пути к критической точке расслаивания жидкость – жидкость и согласующегося с возможностью физической сверхэкстракции характера этих аномалий подтверждены литературными экспериментальными данными об аномалиях коэффициентов активности в предкритических системах. Обсуждены новейшие литературные экспериментальные подтверждения реальности спрогнозированных явлений.

В [1–3] прогнозируется возможность явления физической околокритической сверхэкстракции вблизи критической точки расслаивания жидкость – жидкость (КТР). При этом теория [2] прогнозирует сингулярность температурной производной растворимости третьего компонента вблизи КТР тройной системы, тогда как качественный прогноз [1, 3] предполагает повышенную растворяющую способность бинарной системы вблизи ее КТР по аналогии с известной повышенной растворяющей способностью сверхкритических флюидов вблизи критической точки (КТ) жидкость – газ. В развитие этого прогноза в [4] предлагается объяснение ряда экспериментально найденных аномалий при мицеллярной экстракции как проявления физической сверхэкстракции, обусловленной фазовыми переходами второго рода. В [5, 6] показано, что прогноз [4] полностью подтвержден.

Однако доказанная в [5, 6] универсальность мицеллярной экстракции как проявления обусловленной фазовыми переходами второго рода повышенной растворяющей способности мицеллярных систем лишь косвенно подтверждает прогнозы [1–3]: все рассмотренные системы не являются предкритическими. Универсальность повышенной растворяющей способности мицеллярных систем и обусловленная ею универсальность мицеллярной экстракции представляет собой самостоятельное явление, не предкритическую, а предпереходную физическую сверхэкстракцию в системах жидкость – жидкость. Доказанная универсальность мицеллярной экстракции не снимает вопроса о возможности или невозможности экспериментального обнаружения области универсальной физической околокритической сверхэкстракции в системах жидкость – жидкость вблизи КТР.

В [4–6] показано, что предкритическое повышение растворимости компонента должно компенсироваться понижением его коэффициента активности (γ). В [5, 6] показано также, что понижение γ третьего компонента при приближении к КТР трехкомпонентной системы следует из термодинамического уравнения Чена – Праусница – Пригожина для коэффициентов поверхностного натяжения (σ) при сопоставлении этого уравнения с экспериментальными значениями σ в предкритической области. Расчет γ третьего компонента вблизи КТР бинарной системы по экспериментальным данным [7, 8] также показывает, что с ростом концентрации третьего компонента его значения γ уменьшаются.

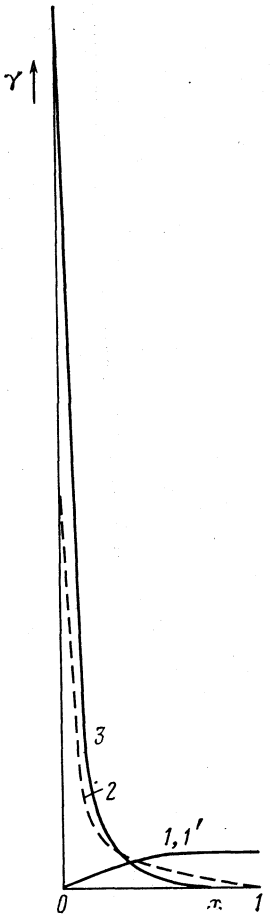


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости коэффициентов активности для гексана (*1*) и трибутилфосфата (*2*) от состава бинарной смеси трибутилфосфат – гексан и коэффициентов активности для гексана (*1′*) и ТБФ-дисольвата уранилнитрата (*3*) от состава бинарной смеси ТБФ-дисольват уранилнитрата – гексан при 25° С (по [5, 12])

Рис. 2. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ε в однородной области выше критической точки жидкость – жидкость смеси перфторметилциклогексан – CCl_4, содержащей около 1,6% растворенного NO_2; *R* – отношение ε для смеси с растворенным NO_2 к ε для смеси без растворенного NO_2 (по [15])

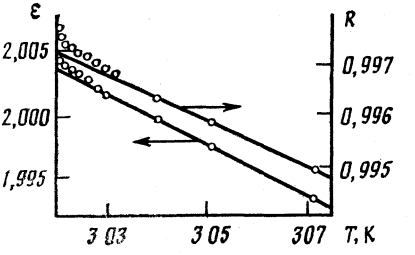


Рис. 2

В этой работе мы приведем ряд дополнительных экспериментальных свидетельств в пользу справедливости прогноза [1–3]: доказательства наличия аномалий коэффициентов активности на пути к КТР.

Согласно классической термодинамике, парциальная мольная величина для растворителя с разбавлением приближается к соответствующей мольной величине с горизонтальной касательной [9]. Отсутствие горизонтальной касательной влечет, в соответствии с уравнение Гиббса – Дюгема, стремление парциальной мольной величины для растворенного вещества к бесконечности, и в [9] утверждается, что этот случай на практике не реализуется. Однако подобные аномалии найдены в [10] для критических бесконечно разбавленных растворов, а в [11] – для критических азеотропных растворов. В [3] предположено наличие подобных аномалий вблизи КТР. С этой точки зрения можно интерпретировать экспериментальные значения γ в системах трибутилфосфат (ТБФ) – гексан и ТБФ-дисольват уранилнитрата – гексан [5, 12].

Первая система не расслаивается в исследованном интервале температур (от 20 до 50° С), вторая при 25° С гомогенна, но находится вблизи КТР (при 20° С в системе наблюдается уже широкая область расслаивания). Системы с ТБФ и ТБФ-сольватом, как показано в [12], термодинамически подобны, поэтому переход от первой системы ко второй можно рассматривать как приближение к КТР. Из рис. 1, *а* видно, что уже система с ТБФ проявляет тенденцию к уменьшению области горизонтальной касательной для γ_1 (растворителя), и соответственно наблюдается резкое возрастание с разбавлением величины γ_2 (растворенного вещества). В системе с

ТБФ-сольватом, как видно из рис. 1, *б*, это возрастание выражено еще резче и можно сделать вывод о тенденции к устремлению в бесконечность.

Весьма существенно, что мы рассматриваем не путь к КТР, а путь к разбавлению, при котором система удаляется от КТР по концентрации. Из этого, в частности, вытекает, что влияние КТР на свойства системы распространяется гораздо дальше, чем принято полагать, далеко за пределы области предпереходных явлений, обсуждаемых в современных теориях фазовых переходов и критических явлений. Подобное же соотношение между значениями γ растворителя (воды) и растворенных веществ (хлорированных углеводородов) найдено в работе [13] для гомогенных участков расслаивающихся смесей. В [13] величины γ растворенных веществ превышают значения γ растворителя на несколько порядков, что авторами [13] отмечено как аномалия. На особенности γ вблизи КТР указывают и результаты [14], согласно которым, в этой области наблюдается диффузия против концентрационного градиента.

Наконец, прямым экспериментальным подтверждением наличия аномалий γ на пути к КТР являются результаты работы [15]: константа диссоциации димера NO_2 (т. е. распада молекул N_2O_4) имеет особенность вблизи КТР с критическим индексом $(1-\alpha)$ ($K \approx \Theta^{(1-\alpha)}$, где Θ – приведенная температура). Эта особенность может быть связана только с особенностями γ, поскольку термодинамическая константа химического равновесия выражается через химические потенциалы и соответственно особенностей не имеет (точнее, согласно [16], химические потенциалы могут иметь неаналитичность вблизи КТ, но лишь в высших производных).

Авторы [15] исследовали химическую реакцию димеризации NO_2 вблизи КТР системы перфторметилциклогексан – CCl_4 путем измерений статической диэлектрической проницаемости (ε). Существенно, что молекулы NO_2 полярны, в отличие от молекул димера N_2O_4, а также то, что в экспериментах [15] в равновесии с околокритической жидкой фазой находилась некритическая газовая фаза, содержащая NO_2 и N_2O_4. Обнаруженный экспериментально рост ε вблизи КТР (см. рис. 2) авторы [15] интерпретировали как аномальную расходимость температурной производной константы диссоциации димера. При интерпретации данных авторы [15], хотя и обсуждали возможность извлечения NO_2 в критическую фазу согласно теории [2], однако без убедительного объяснения постулировали отсутствие такого извлечения, т. е. несправедливость прогнозов [1–3].

Между тем, если сверхэкстракция в критическую фазу вблизи КТР – реальность, то легко объяснить результат, приведший в недоумение авторов [15]: расходимость температурной производной не константы димеризации, а константы диссоциации. Как отмечено самими авторами [15], растворением NO_2 из некритической газовой фазы вблизи КТР данные об ε могут быть объяснены точно так же, как изменениями константы равновесия. Действительно, при приближении к КТР преимущественное извлечение в неполярную жидкую фазу неполярного газа N_2O_4 должно во все большей степени дополняться извлечением и полярного газа NO_2. Увеличение же количества NO_2 в жидкой фазе выглядело, а, точнее, интерпретировалось авторами [15] как увеличение диссоциации N_2O_4.

Таким образом, при любом способе интерпретации результатов [15] они оказываются подтверждением реальности прогнозов [1–3]: при справедливости трактовки данных авторами [15] мы имеем экспериментальное подтверждение предкритических аномалий γ, если же авторы [15] не правы, постулировав отсутствие предкритического извлечения NO_2, то очевидно, что их данные прямо подтверждают наличие околокритической экстракции вблизи КТР.

Эта статья уже была в печати, когда появилась публикация [17], содержащая целый ряд экспериментальных свидетельств проявления бинарными системами вблизи их КТР повышенной растворяющей способности по отношению к третьим компонентам. Развитая в [17] количественная теория явления относится к сверхэкстракции микроколичеств третьего компонента бинарной системы, а не КТР тройной системы, как в теории [2]. Заметим также, что экспериментальные максимумы растворимости обнаружены в [17] для макроколичеств третьего компонента и даже вдали от КТР бинарной системы по температуре (но не по концентрации!!), т. е. даже далеко за пределами применимости развитой в [17] теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Юркин В. Г.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1292.
2. *Procaccia J., Gitterman M.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 8. P. 527.
3. *Юркин В. Г.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 2104.
4. *Юркин В. Г., Розен А. М., Никифоров А. С.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 163.

5. *Юркин В. Г., Никифоров А. С.* // Там же. 1988. Т. 302. № 4. С. 896.
6. *Юркин В. Г.* // Журн. физ. химии, 1989. Т. 63. № 2.
7. *Кричевский И. Р., Заханова Н. Е., Линшиц Л. Р.* // Там же. 1962. Т. 36. № 2. С. 298.
8. *Кальсина М. В., Никифорова М. Б., Заханова Н. Е.* // Там же. 1964. Т. 38. № 2. С. 368.
9. *Пригожин И., Дерэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. С. 35.
10. *Кричевский И. Р.* Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М.: Химия, 1975. 120 с.
11. *Хазанова Н. Е.* Системы с азеотропизмом при высоких давлениях. М.: Химия, 1978. 216 с.
12. *Розен А. М., Хорхорина Л. П., Юркин В. Г.* // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. № 1. С. 244.
13. *Barr R. S., Newsham D. M. T.* // Fluid Fase Equilibria, 1987. V. 35. P. 189.
14. *Clarc W. M., Rowley R. L.* // Int. J. Thermophys. 1985. V. 6. № 6. P. 631.
15. *Tveecrem J. L., Cohn R. H., Greer S. C.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 6. P. 3602.
16. *Анисимов М. А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
17. *Ludmer Z., Shinnar R., Yakhot V.* // AJChE. Journal. 1987. V. 33. № 11. P. 1776.

Поступила в редакцию
3.XI.1987

УДК 542.61.541.123

О МЕЖФАЗНОМ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ НА ПУТИ К КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

Юркин В. Г.

Межфазное перераспределение компонентов на пути к критической точке (КТ) рассмотрено как фазовый переход первого рода. Постулировано, что с приближением к КТ этот фазовый переход во все большей степени становится слабым фазовым переходом первого рода: уменьшается скачок энтальпии и возрастает влияние флуктуаций. Согласно предлагаемой гипотезе, скачок энтальпии стремится в нуль быстрее скачка энтропийной составляющей свободной энергии; соответственно модули скачков свободной энергии и ее энтропийной составляющей должны сближаться до их обращения в нуль. Показано, что, согласно гипотезе, в любой двухфазной системе на пути к КТ должна существовать область повышенной чувствительности межфазного перераспределения к энтропийным различиям между компонентами; в многокомпонентных системах соответственно должен существовать максимум селективности межфазного перераспределения на пути к КТ. Показано, что предлагаемая гипотеза-прогноз позволяет с единой точки зрения объяснить целый ряд различных экспериментальных данных, одни из которых считаются аномалиями, другие обычно не рассматриваются как предкритические явления. На основании анализа имеющихся литературных данных приведены косвенные и прямые подтверждения справедливости этой гипотезы-прогноза для ряда частных случаев.

Перераспределение компонентов между сопряженными фазами на пути к критической точке (КТ) вдоль кривой равновесия можно рассматривать как фазовый переход первого рода, т. е. со скачком первых производных термодинамического потенциала, энтальпии и энтропии. Для такого перехода можно написать

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S. \qquad (1)$$

Учитывая непрерывный и чисто энтропийный характер перехода в самой КТ [1], можно утверждать, что по мере приближения к КТ перераспределение становится все более слабым переходом первого рода: уменьшается ΔH, возрастает влияние энтропии и флуктуаций с постепенным исчезновением перехода первого рода. Это

можно утверждать и на основании известного положения о том, что кривая фазовых переходов второго рода не может просто окончиться в точке, а должна непрерывным образом перейти в кривую фазовых переходов первого рода, причем обе эти кривые должны иметь общую касательную [2]. Известно также, что слабые фазовые переходы первого рода близки к фазовым переходам второго рода [3].

В данной работе мы постулируем, что на пути к КТ величина ΔH межфазного перераспределения стремится в нуль быстрее, чем $T\Delta S$, и рассматриваем следующие из этой гипотезы закономерности.

Если величина ΔH межфазного перераспределения на пути к КТ стремится в нуль быстрее, чем $T\Delta S$, то модули скачков ΔG и $T\Delta S$ должны стремиться в нуль с тенденцией к слиянию в единую кривую. Известно, что интенсивное межфазное перераспределение на пути к КТ в области малых значений межфазного поверхностного натяжения σ ($\leqslant$0,1 дин/см) слабо влияет на термодинамические свойства системы [4]. Между тем, согласно уравнению Чена – Праусница – Пригожина [5, 6]:

$$\sigma = \frac{RT}{A} \ln\left(\frac{x_i'\gamma_i'}{x_i''\gamma_i''}\right) \qquad (2)$$

(где A – парциальная удельная поверхность, x – концентрация, γ – коэффициент активности, верхние индексы обозначают фазы, нижние – компоненты), при приближении к КТ, когда $\sigma \approx 0$, в каждой из равновесных фаз должны наблюдаться интенсивные изменения γ (подробнее см. [7, 8]). Эти интенсивные изменения γ с приближением рассматриваемого слабого фазового перехода первого рода к непрерывному чисто энтропийному должны иметь все более «чистую» энтропийную природу и соответственно характеризовать в первую очередь изменения структуры сопряженных фаз. Структуры сопряженных фаз как бы постепенно приспосабливаются друг к другу с тем, чтобы стать неразличимыми в критической фазе. Здесь важно, что согласно [4, 9], $\sigma \approx 0$ (с точностью до 0,1 дин/см) [1] еще за $\approx$6 К до КТ. Согласно экспериментальным данным [12], при изотермическом пути к КТ в трехкомпонентной системе можно с той же точностью полагать $\sigma \approx 0$ еще задолго до КТ по концентрации.

Эта работа была уже в печати, когда появилась публикация [13], посвященная калориметрическим исследованиям теплоты мицеллообразования в зависимости от индивидуальности компонента-мицеллообразователя и температуры. Поскольку в литературе имеются серьезные доказательства в пользу того, что фазовый переход мономер – мицелла второго рода [7, 11, 14], найденные в [13] теплоты перехода свидетельствуют о том, что рассматриваемый фазовый переход как раз и является интересующим нас слабым фазовым переходом первого рода. При этом, как видно из приводимой в [13] таблицы, буквально для всех исследованных соединений значение ΔH перехода уменьшается с ростом температуры, а также с ростом размера гидрофобной части компонента-мицеллообразователя. И во всех без исключения случаях, два из которых проиллюстрированы сделанным нами по данным [13] рис. 1, энтальпийная составляющая свободной энергии убывает быстрее, чем энтропийная, и это различие тем больше, чем меньше относительная доля ΔH в общем изменении ΔG. Из рис. 1 видна также, особенно на примере $C_{12}[(OC_2H_4)OH]_8$ (вещества с минимальной теплотой перехода мономер – мицелла), явная тенденция к стремлению ΔH к нулю при температуре выше 45° и соответственно к слиянию кривых $T\Delta S$ и $-\Delta G$.

Следует отметить, что авторы [13] при интерпретации данных и расчете ΔG использовали очень грубые представления квазихимической модели. Однако в [15] показано, что, несмотря на очевидную неадекватность, квазихимическая модель может давать достаточно точные результаты. Приводимые на рис. 1 данные [13] подтверждают приведенную выше гипотезу об ослаблении фазового перехода первого рода в первую очередь за счет энтальпийной составляющей и соответственно существовании области слияния кривых $T\Delta S$ и $-\Delta G$ при $\Delta G \to 0$ ($\Delta G \approx -T\Delta S$). Применительно к слабым фазовым переходам при межфазном перераспределении на пути к КТ это означает существование еще достаточно далеко от КТ области межфазного перераспределения в основном энтропийной природы и минимума ΔG межфазного перераспределения в области $\Delta H \approx 0$.

Косвенным аргументом в пользу гипотезы о существовании на пути к КТ области в основном энтропийного межфазного перераспределения являются приводимые в [16] экспериментальные данные о зависимости энтропии плавления от изменений объема при плавлении. Хотя плавление и не может быть (в трехмерном случае)

[1] Фактически σ в билогарифмических координатах приближается к КТ строго по прямой [10] с критическим индексом $\gamma \approx 1{,}3$ [11].

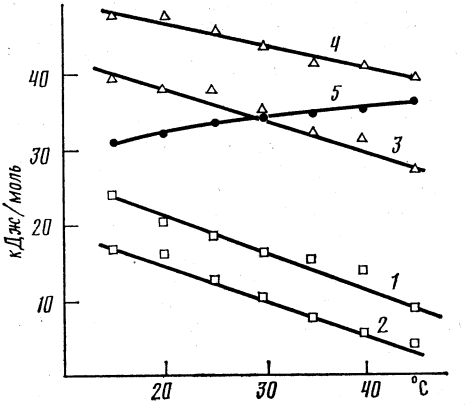


Рис. 1. Изменения энтальпии ($1-\Delta H_1$, $2-\Delta H_2$), энтропии ($3-T\Delta S_1$, $4-T\Delta S_2$) и свободной энергии ($5-\Delta G_2$) мицеллообразования для оксиэтилированных спиртов в зависимости от степени гидрофобности спирта и температуры (по [13]); *1*, *3* – $C_6((OC_2H_4)OH)_6$, *2*, *4*, *5* – $C_{12}((OC_2H_4)OH)_8$

фазовым переходом второго рода, все же наличие «остаточной энтропии» при стремлении изменений объема при плавлении к нулю, т. е. при ослаблении перехода первого рода, свидетельствует в пользу нашей гипотезы.

Если изложенная гипотеза о существовании общей термодинамической закономерности межфазного перераспределения на пути к КТ ($\Delta G \approx T\Delta S$) справедлива, то из нее следует и существование области повышенной чувствительности межфазного перераспределения к энтропийным различиям между перераспределяемыми компонентами. Применительно к многокомпонентным системам это означает существование области повышенной селективности межфазного перераспределения. Априори ясно, что если такая область существует, то достаточно далеко от КТ, от области предпереходных явлений, обсуждаемых в современных теориях, которую мы назовем ближней предкритической областью. Согласно одному из основных выводов современной теории критических явлений, в этой области резкое увеличение флуктуаций нивелирует индивидуальность компонентов и приводит к проявлению универсальных свойств вещества. Следовательно, извлечение в критическую фазу должно быть универсальным или стремиться к универсальности. Существование в ближней предкритической области максимума селективности противоречило бы существу современной теории критических явлений.

Изложенные соображения находят косвенное экспериментальное подтверждение в известных процессах газовой экстракции: в [17] отмечается, что с увеличением растворимости, т. е. с приближением к критической области, селективность уменьшается. Такое же влияние на селективность оказывает, согласно [18], увеличение давления газа-экстрагента, равно как и увеличение температуры [19] с приближением к критической области. Но в процессах газовой экстракции происходит перераспределение компонентов некритической фазы в околокритическую, а не перераспределение компонентов через предкритическую поверхность раздела. Значительно больший интерес с позиций развиваемой здесь концепции представляют найденные в целом ряде работ факты высокоселективного межфазного перераспределения компонентов через предкритическую поверхность раздела в дальней предкритической области, которые мы рассмотрим подробнее.

Необходимо отметить, что ни один из указанных экспериментальных фактов исследователи не пытались рассматривать как предкритические явления. Одна из причин этого – удаленность области исследований от КТ. Трактовка межфазного перераспределения в дальней предкритической области как предкритического явления впервые дается здесь (см. также [20]). Возможность такой трактовки, объясняющей ряд экспериментальных фактов, часто просто приводимых как аномалии, по-видимому, означает, что влияние КТ распространяется значительно дальше, чем принято полагать, далеко за пределы предпереходных явлений, обсуждаемых в современных теориях. (К подобному выводу мы пришли и в [8] на основании анализа обсуждаемых там экспериментальных данных.)

Процессы перераспределения компонентов через межфазную предкритическую поверхность раздела в дальней предкритической области, известные пока только для систем жидкость – жидкость, несмотря на удаленность от КТ могут быть отнесены к критическим явлениям по признаку близости свойств фаз, возникающих за счет расслоения одной (обычно водной) фазы и потому имеющих в своей основе один и тот же компонент – воду.

Впервые подобные системы найдены и процессы осуществлены в работах [21–26], в которых исследованы трехфазные экстракционные системы и обнаружен новый тип таких систем: системы, содержащие две равновесные водные фазы. В [25] показано, что вторая водная фаза образуется при расслоении водной фазы исходной двухфазной системы эфир – солянокислый водный раствор хлоридов металлов за счет «обратной экстракции» эфира в водную фазу хлороводородом в виде гидратированного комплекса эфир – хлороводород, плохо растворимого как в водной, так и в эфирных фазах. Образовавшаяся третья жидкая, а, точнее, вторая водная фаза обладает свойством извлекать в той или иной степени все без исключения компоненты исходной водной фазы, в том числе и плохо экстрагируемые и практически неэкстрагируемые эфиром. Так проявляется относительная близость системы к критической точке расслаивания (КТР), в которой вторая водная фаза исчезает. В то же время КТР еще достаточно далека, что обеспечивает высокую селективность при извлечении различных компонентов. Например, коэффициенты распределения для Fe выше 200, для Sn, Zn – 2÷5, для Co~1, для Ni – <0,1. Наиболее высока селективность при образовании извлекаемыми компонентами смешанных металлоловохлоридных комплексов: селективная химическая реакция позволяет резко увеличить и степень извлечения, и степень разделения [23, 24].

Можно утверждать, что в работах [21–26] обнаружена не только вторая равновесная водная фаза, но и общее свойство трехфазных экстракционных систем, в которых две из трех равновесных жидких фаз находятся в дальней предкритической области: при образовании третьей жидкой фазы путем расслоения одной из двух жидких фаз исходной системы образовавшаяся в таких условиях третья фаза является экстрагентом для всех без исключения компонентов расслоившейся фазы и обеспечивает возможность разделения и концентрирования этих компонентов. Степень извлечения компонентов в третью фазу через предкритическую поверхность раздела в дальней предкритической области определяется как универсальными физическими, так и высокоселективными химическими эффектами (комплексообразованием в фазе-экстрагенте).

Важно, что найденное свойство второй водной фазы трехфазных экстракционных систем проявлять высокую экстракционную способность и селективность – естественное следствие нахождения системы в дальней предкритической области. Как показано в [23], это свойство никак не связано с наличием в системе третьей, некритической жидкой фазы, не играющей какой-либо роли в процессах разделения. Совершенно аналогичный эффект найден в работах [27–29] в экстракционной системе из двух равновесных водных фаз, различающихся содержанием воды благодаря наличию полиэтиленгликоля – компонента-фазообразователя. Аналогичен и способ повышения извлечения и разделения введением в систему органических или неорганических комплексообразователей. Очевидно, что в обоих случаях мы имеем дело с универсальной физической экстракцией, слабо выраженной в дальней предкритической области, и одним и тем же способом повышения извлечения и разделения введением комплексообразователей, обеспечивающих высокоселективное извлечение комплексующихся компонентов. Обнаруженные в [21–29] эффекты ни в одной из цитированных работ не рассматриваются как предкритические явления. Тем не менее ясно, что эти эффекты согласуются с гипотезой о существовании максимума селективности на пути к КТ, и с этих позиций их можно рассматривать как принципиально новый способ использования предкритического состояния вещества для целей извлечения, разделения и концентрирования путем осуществления перераспределения компонентов через предкритическую поверхность раздела фаз.

Есть и косвенные экспериментальные подтверждения гипотезы о структурной, энтропийной природе различия близких по свойствам, а потому предкритических фаз. В случае перераспределения органических веществ между двумя фазами, различающимися структурой воды, для компонентов различных гомологических серий изменение свободной энергии на одну группу CH_2 возрастает с удалением от КТР [30]. При близости энергий взаимодействия двух полимеров с водой влияние их на структуру воды обеспечивает существенную перестройку этой структуры с образованием двух равновесных водных фаз, состоящих из воды на >99 мол.% [31].

Единственное известное нам прямое экспериментальное доказательство справедливости гипотезы о существовании предкритического максимума разделения в основном энтропийной природы приведено как аномалия в [32]. В указанной монографии описывается уникальный характер межфазного перераспределения макромолекул – ДНК и полиУ на пути к КТР в системе двух расслаивающихся водных фаз с компонентом-фазообразователем – декстрином. Как видно на рис. 2, с уменьшением содержания декстрина и приближением к КТР коэффициенты распределения обоих компонентов не стремятся монотонно к единице, а от величин, много меньших единицы, проходят для обоих компонентов через максимум с величинами

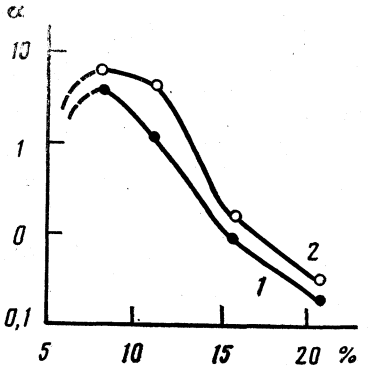


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения денатурированных ДНК (*1*) и полиУ (*2*) от различия в концентрациях декстрина между верхней и нижней водными фазами (по [32])

~10. При этом, как ясно видно из рис. 2, в области максимума коэффициентов распределения различие между ними тоже увеличивается, т. е. существует область повышенного разделения. В [32] это явление не интерпретируется, мы же полагаем, что его причина в высокой конформационной энтропии разветвленных молекул ДНК, равно как и в малом и преимущественно энтропийном различии в структуре сосуществующих водных фаз, оказывающейся весьма чувствительной к энтропийным различиям между перераспределяемыми компонентами.

Мы предполагаем, что иллюстрируемые на рис. 2 явления, согласующиеся и с гипотезой об энтропийной природе межфазного перераспределения на пути к КТР, и с гипотезой о существовании максимума селективности на этом пути, универсальны, и, пусть менее ярко, но должны наблюдаться для любой пары близких по свойствам веществ при их межфазном перераспределении на пути к КТР в дальней предкритической области.

В заключение напомним выводы [7, 8] об универсальности и, следовательно, низкой селективности извлечения по крайней мере для микрокомпонентов некритической фазы в критическую или мицеллярную. В соответствии с этим поиски возможностей разделения при извлечении непосредственно в критическую фазу, как, например, в [33], по-видимому, малоперспективны. Однако на пути к КТ, как показывают наши результаты, область повышенной селективности, вероятно, существует.

Данная работа была уже в печати, когда появилась публикация [34], в которой сообщается о найденном максимуме разделения некоторых аминокислот вблизи КТР бинарных жидких смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 222 с.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. 583 с.
3. *Мамницкий В. М.* Калориметрическое исследование слабых фазовых переходов первого рода: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИНГ, 1983.
4. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.: Химия, 1964.
5. *Chain S. A., Prausnitz J. M.* // AICHE Journal. 1964. V. 10. P. 116.
6. *Defay R., Prigogin J.* Surface Tensions and Adsorbtion. L.: Larengmon, 1966. P. 267.
7. *Юркин В. Г.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2.
8. *Юркин В. Г.* // Там же. 1989. Т. 63. № 2.
9. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. С. 29.
10. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. О.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982.
11. *Анисимов М. А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
12. *Кучумова В. М., Федосеева Н. П., Кочанова Л. А., Щукин Е. Д.* // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1976. С. 100–103.
13. *Исакович Л. Г., Маркина З. Н.* // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 3. С. 571.
14. *Анисимов М. А., Казакова Н. Ф., Курляндский А. С.* // Там же 1987. Т. 49. № 3. С. 424.
15. *Русанов А. И.* // Там же. 1988. Т. 50. № 3. С. 513.
16. *Стишов С. М.* // Успехи физ. наук. 1988. Т. 151. № 1. С. 93.
17. *Yanaguichi M., Matsuhara K., Heda T. et al.* // Int. Solv. Extr. Conf., München, 1986. V. III. P. 507.

18. *Deac G., Kasa Z.* // Ibid. P. 515.
19. *Braun G., Host A. G.* // Ibid. P. 799.
20. *Юркин В. Г.* // Теор. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 6.
21. *Денисов Ю. П., Калинина Л. Б., Халонин А. С.* // II Всесоюз. конф. по методам концентрирования в аналитической химии/Тез. докл. М. Наука, 1977. С. 33–37.
22. *Денисов Ю. П., Калинина Л. Б., Халонин А. С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 1. С. 47.
23. *Калинина Л. Б.* // Исследования металлических и полупроводниковых систем. Тр. Ленингр. политехн. ин-та № 373. Л., 1980. С. 65–68.
24. *Новаковская Э. Г., Калинина Л. Б., Халонин А. С.* // Там же. С. 72–76.
25. *Калинина Л. Б., Халонин А. С., Юркин В. Г.* // VII Всесоюз. конф. по химии экстракции. М., 1984/Тез. докл. М., Наука. 1984. С. 47.
26. *Калинина Л. Б., Новаковская Э. Г., Халонин А. С.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 1983. Т. 26. № 2. С. 177.
27. *Царева Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Ю., Золотов Ю. А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 107.
28. *Spivacov B. I., Shkinev T. M., Zvarova C. A. et al.* // Int. Solv. Extr. Conf. Munchen, 1986. V. II. P. 547.
29. *Молочников Н. П., Шкинев В. М., Френкель В. Я., Мясоедов Б. Ф.* // Химия нептуния и плутония/Тез докл. Третьей всесоюз. конф. Л., 24–26 ноября 1987 г. Л.: Наука, 1987. С. 23.
30. *Zaslavsky B. Yu., Micheeva L. M., Casanova G. Z., Mahmudov A. U.* // J. Chromatography. 1987. V. 407. P. 123.
31. *Заславский Б. Ю., Левин В. Ю., Махмудов А. У. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 649.
32. *Альбертсон П. О.* Разделение клеточных частиц и макромолекул. М.: Мир, 1974. С. 96.
33. *Кричевский И. Р., Ходеева С. М., Корбутова И. А., Соколова Е. С.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1408.
34. *Ludmer Z., Shinnar R., Yakhot K.* // AJChE Jornal 1987. V. 33, № 11. P. 1776.

Поступила в редакцию
3.XI.1987

УДК 541.183

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕЗОПОР УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Гунько В. М.

Предложен способ переопределения поверхности мезопор с помощью оптимизированного поправочного коэффициента и одновременного расчета структурных характеристик микропор на основе адсорбционных данных.

Адсорбция газов в микро- и мезопорах углеродных адсорбентов зависит от структурных параметров пор, температуры и свойств адсорбата различным образом [1, 2]. Эти функциональные различия позволяют выделить адсорбцию в мезопорах и затем рассчитать структурные характеристики микропор. Следовательно, правильное определение удельной поверхности мезопор ($S_{мез}$) необходимо при расчетах микропористой структуры адсорбентов, например в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [3].

Расчеты удельной поверхности мезопор по уравнению Киселева – Кистлера (методом [4] или прямым интегрированием выражения:

$$S_{мез} = \sigma^{-1} \int_{a_0}^{a_\infty} A \, da, \qquad (1)$$

Параметры пористой структуры углеродных адсорбентов

Параметры	СКН$_1$	СКН$_2$	СКН$_3$
$S_{мез}$, м^2/г	54,6	30,1	33,1
α	0,23	0,20	0,15
$S'_{мез}$, м^2/г	41,8	24,2	28,2
$S''_{мез}$, м^2/г	39,9	23,7	28,1
$S_{ДА2}$, м^2/г	476,6	423,3	68,4
x_{01}, нм	1,106	0,553	1,271
x_{02}, нм	1,159	0,725	1,293
W_{01}, см^3/г	0,174	0,076	0,071
W_{02}, см^3/г	0,370	0,181	0,016
$S^2_{ДА2}$, м^2/г	496,6	378,8	73,4
x_{01} *, нм	1,192	0,727	1,154
x_{02} *, нм	1,192	1,599	1,154
W_{01} *, см^3/г	0,336	0,249	0,055
W_{02} *, см^3/г	0,251	0,050	0,029
$S_{ДА1}$, м^2/г	499,3	455,8	70,0
x_0, нм	1,070	0,572	1,192
W_0, см^3/г	0,534	0,261	0,083
$S_{ДС}$, м^2/г	493,3	438,1	77,4
$x_{ДС}$, нм	1,092	0,586	1,189
$W_{ДС}$, см^3/г	0,527	0,253	0,085
$S^*_{ДС}$, м^2/г	572,8	386,7	78,4
$x^*_{ДС}$, нм	1,154	0,799	1,125
$W^*_{ДС}$, см^3/г	0,609	0,284	0,082
$S_{БЭТ}$, м^2/г	1024,8	499,1	184,5

Примечание. Образец СКН$_1$ — исходный, СКН$_2$ и СКН$_3$ — окисленные при различных условиях. Экспериментальные данные получены Лукьянчуком В. М. Звездочкой отмечены значения, полученные при $\alpha=0$, $n=2$.

где σ – поверхностное натяжение, A – изменение свободной энергии Гиббса:

$$A=RT\ln(p_s/p), \qquad (2)$$

a – адсорбция, p/p_s – относительное давление) дают завышенное значение $S_{мез}$. Использование γ/F-метода [5] повышает точность результатов при однородном распределении микропор, но в случае неоднородного распределения погрешность в вычислении $S_{мез}$ возрастает, так как $F(p)$ описывает адсорбцию только для однородного распределения. Кроме того, для определения характеристической энергии адсорбции E_0 в уравнении Дубинина – Кадлеца [5] необходимы значения адсорбции $a(p)$ при низких давлениях, где относительные ошибки измерений увеличиваются. Более надежны результаты вычисления $S_{мез}$ по десорбционным данным при расчете поверхности мезопор по капиллярному испарению (см. таблицу, $S''_{мез}$) [6, 7] или при совместном анализе с адсорбционными данными [8]. Однако можно уточнить значение $S_{мез}$, вычисленное согласно [4] или [5], используя ТОЗМ для неоднородного распределения пор по размерам, т. е. двухчленное уравнение Дубинина – Астахова (ДА2) или уравнение Дубинина – Стокли (ДС) [3, 4]. Поправка α для $S_{мез}$, определяемая при минимизации функционала

$$\Phi(\bar{z}, S'_{мез}) = \int_0^1 (\mathrm{Spl}(a_э(p')) - a_т(\bar{z}, p') - \gamma(p')S'_{мез})^2 \frac{dp'}{p'}. \qquad (3)$$

(где $\bar{z}$ – вектор параметров теоретического уравнения, описывающего адсорбцию $a_т$; Spl – сплайн-аппроксимация [9]; $a_э$ – экспериментальные данные; $\gamma(p)$ – функ-

ция, описывающая адсорбцию в мезопорах [5], p' – относительное давление), связана с новым значением $S'_{\text{мез}}$ следующим образом:

$$S''_{\text{мез}} = (1-\alpha) S_{\text{мез}}.$$

Для уравнения ДА2 $\bar{z} = (W_{0i}, E_{0i}, n_i)$, где $i=1, 2$; W_{0i} – удельный объем микропор ($i=1$) и супермикропор ($i=2$), E_{0i} – характеристическая энергия адсорбции, n_i – показатель степени отношения изменения свободной энергии Гиббса к E_{0i} [3]. Для уравнения ДС $\mathbf{z} = (W_0^0, x_0, \delta, n)$, где x_0 – полуширина пор, соответствующая максимуму распределения dW/dx, δ – дисперсия распределения [3]. Однозначное определение поправки α в (3) или $S'_{\text{мез}}$ возможно по той причине, что $a(p)$ и $\gamma(p)$ различным образом зависят от $A(p)$; так, для уравнения ДА2 $a_т \sim \exp(-A^2)$, а $\gamma \sim \exp(-A)$. В случае уравнения ДС отличие еще более существенное [3, 4]. Одновременный поиск параметров, характеризующих структуру мезо- и микропор, позволяет значительно понизить погрешности их определения относительно варианта с раздельным определением этих параметров.

Поиск глобального минимума Ф в пространстве параметров $\bar{z}$ и α надежней проводить градиентными методами нелинейного программирования, так как использование метода Пауэлла и ему подобных [10] приводит к значениям параметров вплоть до отрицательных полуширин пор x и величина $\alpha \gg 1$ сильно занижает дисперсию $\delta \ll 1$. При градиентной минимизации Ф производные $\partial\Phi/\partial z_i$ и $\partial\Phi/\partial\alpha$ вычислялись аналитически, а интегрирование выражения (3) проводилось методом Ньютона – Котеса [9]. Использовались минимизационные методы Давидона – Флетчера – Пауэлла (ДФП), Флетчера – Ривса (ФР) и Флетчера (Ф) [11]. Минимизация функционала (3) дает более надежные результаты, чем минимизация суммы квадратов невязок [12], так как значение интеграла (3) более чувствительно к изменению параметров $\bar{z}$ и α, чем сумма с сильно ограниченным числом слагаемых.

Получение разумных значений $\alpha(\alpha<1)$ в (3) возможно при использовании ступенчатого алгоритма минимизации Ф, на первом этапе которого полагаем $\alpha=0$ и $n=2$ (для углеродных адсорбентов). На втором этапе используются полученные значения W_{0i} и E_{0i} в качестве начального приближения и производится полная оптимизация по $\bar{z}$ и α. При расчетах по уравнению ДС целесообразно на начальном этапе положить $W_0 = W_{\text{ДА1}}$ и $x_0 = x_{\text{ДА1}}$. Полная минимизация проводится в три этапа: 1) используется метод Ф, 2) метод ДФП или ФР, 3) метод Ф.

При проведении расчетов для различным образом подготовленных трех углей СКН значения α составили ~0,2 (см. таблицу) при определении $S_{\text{мез}}$ по Киселеву – Кистлеру [4]. Новое значение $S'_{\text{мез}}$ хорошо согласуется со значением $S''_{\text{мез}}$, определенным по капиллярному испарению из мезопор:

$$S''_{\text{мез}} = 2 \int_{p_0}^{1} \frac{V'(p)}{r(p)}\, dp, \qquad (4)$$

где

$$V(p) = v^* \left(\int_{p}^{p_s} \left(1 + \frac{2t(y)}{r(y)-t(y)} \right) a(y)\, dy - \int_{p}^{p_s} t'(y) \int_{y}^{p_s} \frac{a'(z)\, dz}{r(z)-t(z)}\, dy \right), \qquad (5)$$

здесь $t(p)$ – толщина адсорбционного слоя, $r(p)$ – радиус мезопор, из которых происходит десорбция при относительном давлении p; V', t' и a' – производные по p, v^* – объем единицы массы адсорбата. Значения $t(p)$ и $r(p)$ определялись согласно [7]. Переход к непрерывной функции $a(p)$ от дискретных экспериментальных данных осуществлялся сплайн-аппроксимацией. Отметим, что величины $S_{\text{мез}}$, рассчитанные согласно [6], меньше полученных по выражению (4) на 1–5%. При расчетах выражений (4) и (5) полагали $p_0 = 0{,}05$, $p_s = 0{,}98$.

Значения удельной поверхности микропор, определяемые по уравнениям ДА2 и ДС (см. таблицу), отличаются между собой по той причине, что в $S_{\text{ДС}}$ вносят вклад поры с $x > x_{\text{макс}}$ ($x_{\text{макс}}$ – максимальный размер супермикропор), так как при вычислении $S_{\text{ДС}}$ интегрирование ведется в пределах $x_0 < x < \infty$ с учетом нормального распределения пор по размерам с дисперсией δ [3]. Ограничение верхнего предела интегрирования $x_{\text{макс}}$ приближает $S_{\text{ДС}}$ к $S_{\text{ДА2}}$. В уравнении ДА2 оптимизационных параметров больше, чем в ДС, а в целом наблюдается тенденция: увеличение числа варьируемых параметров в уравнении адсорбции $a_т$ зачастую приводит к снижению

S и других величин (см. таблицу). Одновременно увеличение числа варьируемых параметров в (3) для $a_т$ по уравнению ДА2 от 4 до 7 позволяет снизить величину функционала Ф на два порядка (до 10^{-3}), что соответствует по порядку величины 10^{-5} для суммы квадратов невязок. При этом величины $\partial\Phi/\partial z_i$ и $\partial\Phi/\partial\alpha$ не превышают 10^{-3}–10^{-4}. Следовательно, получаемая зависимость $a_т(\bar{z}, p)$ более точно согласуется с экспериментальными данными $a_э$. Изменения $\Delta S_{ДА2}$ превышают соответствующее изменение $\Delta S_{мез}$ (вследствие различного характера зависимости a и γ от параметров $\bar{z}, p$) при включении в оптимизацию n и α (см. таблицу). Расширение числа оптимизационных параметров в уравнениях ДА2 и ДС согласованно снижает размеры x и удельный объем для образцов 1 и 2 и увеличивает их для образца 3 (см. таблицу).

Таким образом, предлагаемая поправка в вычислении $S_{мез}$ при увеличении числа оптимизируемых параметров в $a_т(\bar{z}, p)$ позволяет уточнить значения не только удельной поверхности мезопор, но и уменьшить погрешности в определении структурных параметров микропор вследствие снижения величины функционала невязок на два порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
2. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
3. *Дубинин М. М., Ефремов С. Н., Катаева Л. И., Устинов Е. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 2. С. 255.
4. *Brzeski P., Choma J., Pietrzyk S.* // Biul. Wojsk. Akad. Techn. 1981. V. 30. № 4. P. 344.
5. *Дубинин М. М., Поляков Н. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 9. С. 1943.
6. *Дубинин М. М., Катаева Л. И.* // Там же. 1977. № 3. С. 516.
7. *Дубинин М. М.* // Там же. 1980. № 1. С. 22.
8. *Неймарк А. В.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 657.
9. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.
10. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
11. *Fletcher R. U. K.* Atom. Energy Auth. Res. Group. 1972. NAERE. R7125. 29 p.
12. *Волгин Л. Н.* Оптимальное дискретное управление динамическими системами. М.: Наука, 1986. 240 с.

Академия наук УССР
Институт химии поверхности
Киев

Поступила в редакцию
20.VI.1987

УДК 541.183

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОНИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗА ПРИ АДСОРБЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА В СООТВЕТСТВИИ С ИЗОТЕРМОЙ ТЕМКИНА

Вигдорович М. В., Вигдорович В. И.

Осуществлен анализ формы поляризационной кривой анодного растворения железа при различных вариантах реализации стадийного механизма и в условиях применимости изотермы Темкина.

Ранее [1] было показано, что кинетика ионизации железа по механизму

$$Fe + A \xrightarrow{k_1} FeB\ (адс) + C, \qquad (1)$$

$$FeB\ (адс) + D \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Fe\ (BD)\ (адс) + e. \qquad (2)$$

$$Fe\ (BD)\ (адс) + M \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} Fe^{2+} + BDC + e \qquad (3)$$

при подчинении адсорбции промежуточных продуктов квазиравновесных стадий (1)

и (2) изотерме Темкина протекает в соответствии с уравнением:

$$i_a^* = k a_A a_M a_C^{-1} a_D^{m/(m+1)} \exp\left[\frac{3m+1}{2(m+1)}\frac{\varphi F}{RT}\right], \quad (4)$$

здесь i_a – скорость анодной ионизации.

Если химическая стадия является второй, то вместо (4) реализуется зависимость

$$i_a = k a_D a_M a_A^{0,5m} a_C^{-0,5m} \exp\left[\frac{1+m}{2}\frac{\varphi F}{RT}\right]. \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) получены с учетом равенства 0,5 истинных коэффициентов переноса отдельных стадий; m – отношение θ_2/θ_1, где θ_1 – степень заполнения поверхности промежуточными продуктами FeB(адс), θ_2 – то же для Fe(BD)(адс) (на величину m не накладывается каких-либо ограничений, кроме $m>0$); φ – потенциал электрода.

Теоретический анализ, проведенный в [1], показал, что если стадия (1) механизма (1)–(3) является химической, то реализуется

$$\theta_2/\theta_1 = K_3\varphi + K_4, \quad (6)$$

где

$$K_3 = 2F/[RT \ln (a_A a_C^{-1} K_{p1})],$$
$$K_4 = -1 + \ln[(K_{p2} a_D)^2/K_{p1} a_A a_C^{-1}],$$

K_{pi} – константы равновесия соответствующих стадий.

В случае химической стадии (2)

$$\theta_2/\theta_1 = (K_3 - K_5\varphi)/(K_4 + K_5\varphi), \quad (7)$$

где $K_3 = 2\ln(K_{p2} a_D) - \ln(K_{p1} a_A a_C^{-1})$, $K_4 = \ln(K_{p2} a_A a_C^{-1})$ и $K_5 = F/RT$, причем K_3, K_4 и K_5 всегда положительны. Важно было выяснить наличие на анодных поляризационных кривых в этих условиях линейных тафелевых участков и характер зависимости их протяженности от потенциала электрода.

Механизм I (химической является стадия (1)). Подставив (6) в (4) и объединив все предэкспоненциальные члены в константу, что соответствует постоянству состава раствора, получим

$$i_a = \gamma \exp\left[\frac{3K_3\varphi + K_4 + 1}{2(K_3\varphi + K_4 + 1)}\frac{\varphi F}{RT}\right].$$

Для простоты примем $\gamma = 1$, так как ее абсолютная величина не влияет на дальнейшую интерпретацию результатов, и прологарифмируем последнее уравнение:

$$\ln i_a = \frac{3(K_3\varphi + K_4) + 1}{2(K_3\varphi + K_4 + 1)} \cdot \frac{\varphi F}{RT}. \quad (8)$$

Зависимость (8) носит гиперболический характер и может быть приведена к каноническому виду

$$\frac{(2K_3 \ln i_a + 3K_5 P + 2K_5)^2}{24K_5^2} - \frac{[(3K_3K_5)^{1/2}\varphi + (3K_5P - 2K_5 - 2K_3 \ln i_a)/2(3K_3K_5)^{1/2}}{2K_5P/K_3} = 1, \quad (8a)$$

где $P = K_4 + 1$.

Рассматривая гиперболу

$$x^2/a^2 - y^2/b^2 = 1$$

в декартовой системе координат (рис. 1), найдем координаты центра кривизны $C(\alpha, \beta)$ в точке $A(a, 0)$ и радиус кривизны $R_к$:

$$\alpha = (a^2 + b^2)/a, \quad \beta = 0, \quad R_к = b^2/a.$$

Таким образом, радиус кривизны ($R_к$) – монотонно возрастающая функция от b и монотонно убывающая функция от a, что справедливо для любой точки гиперболы. Из рассмотрения уравнения (8а) следует, что величина $R_к$ гиперболы возрастает с уменьшением K_3 и увеличением K_4 и, следовательно, зависимость (8) бо-

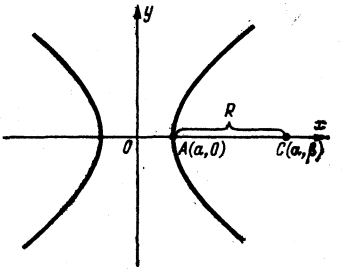


Рис. 1. Общий вид гиперболической зависимости в декартовой системе координат; C – центр кривизны с координатами (α, β), R – радиус кривизны в вершине $A(a, 0)$

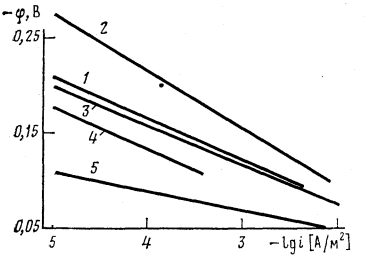


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, *1–4* – расчет по уравнению (9), *5* – (10); *1*, *5* – $K_3=K_4=15$; *2* – $K_3=K_4=2$; *3* – $K_3=2$, $K_4=50$; *4* – $K_3=50$, $K_4=2$, $T=293$ К

лее надежно аппроксимируется прямой в определенной области φ при малых K_3 и больших K_4.

После несложных преобразований (8) имеем

$$\varphi=\{2K_3 \ln i_a - K_5(3P-2) \pm ([K_5(3P-2)-2K_3 \ln i_a]^2+24K_3K_5P \ln i_a)^{1/2}\}/6K_3K_5. \quad (9)$$

Для реальных значений ионизации железа ($a_A \sim 20$ (неводные среды) $\div 50$ (вода), $a_C=0{,}01 \div 5$ моль/л, $a_D=0{,}01 \div 5$ моль/л, $K_{p1}=10 \div 10^3$, $K_{p2}=10^2 \div 10^5$) отрицательное значение корня не имеет физического смысла, так как в этом случае уравнение описывает высокую катодную область потенциалов, в которой анодная ионизация железа полностью подавлена. Численный расчет по уравнению (9) при $K_3=K_4=15$ приводит к кривой *1* рис. 2. Легко видеть, что при реализации изотермы Темкина анодная поляризационная кривая (АПК) в области потенциалов, характерных для активной анодной ионизации железа, линейна в полулогарифмических координатах. Изменение величин K_3 и K_4 в достаточно широких пределах смещает АПК относительно кривой *1* по оси потенциалов (рис. 2), не влияя на их характер.

Механизм II. Сочетание уравнений (5) и (7) приводит к выражению:

$$\varphi=K_4 \ln i_a/K_5(K_4+K_3-\ln i_a). \quad (10)$$

Приведение уравнений, описывающих характер АПК, к каноническому виду, показывает, что радиус кривизны в любой точке АПК, отвечающей механизму I, меньше, чем в соответствующей точке АПК, обусловленной механизмом II. Действительно, для механизма I значение $R_к$ описывается зависимостью:

$$R_{кI}={}^1/_6(K_4+1)/K_3^2.$$

Для кривых механизма II соответствующее выражение имеет вид:

$$R_{кII}=(K_3+K_4)K_4,$$

т. е. величина $R_к$ гиперболы и надежность аппроксимации прямой в определенной области потенциалов возрастают с увеличением K_3 и K_4. Если $K_3 \approx K_4$ и $K_3>0{,}6$, то $R_{кI}<R_{кII}$. Значения $R_{кi}$ в относительных единицах для механизмов I и II приведены ниже:

K_3	15	2	50	50	2
K_4	15	2	50	2	50
$R_{кI}$	10^{-2}	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	2,1
$R_{кII}$	22,6	2,8	70,7	10,2	51

Численный расчет АПК для механизма II при $K_3=K_4=15$ и $K_5=40$ (F/RT) приводит к кривой *5* рис. 2.

Таким образом, в полулогарифмических координатах в сравнительно широкой области потенциалов зависимости (4) и (5) в пределах ошибки эксперимента надежно аппроксимируются уравнением прямой, и, следовательно, на анодных поляризационных кривых в координатах $\varphi - \lg i$ реализуются линейные участки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 1003.

Тамбовский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
6.VII.1987

УДК 536.7

ЭНЕРГИЯ ГИББСА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ИОНОГЕННЫХ ПАВ В ДУАЛИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Миргород Ю. А.

Предложено уравнение для расчета энергии Гиббса мицеллообразования в дуалистической модели. Указаны исходные положения модели и границы ее применимости.

Энергию Гиббса мицеллообразования ионогенных ПАВ в псевдофазной модели определяют как энергию Гиббса растворения [1]

$$\Delta G_м^\circ = 2RT \ln ККМ, \qquad (1)$$

где ККМ – критическая концентрация мицеллообразования. В модели действующих масс мицеллу считают ассоциатом и учитывают ее диссоциацию:

$$\Delta G_м^\circ = (1+K_д)RT \ln ККМ, \qquad (2)$$

где $K_д$ – отношение числа противоионов к органическим ионам в мицелле. Расчет $\Delta G_м$ по уравнению (1) не корректен вследствие того, что мицелла не является фазой, а расчет по уравнению (2) затруднителен из-за сложности определения $K_д$. Так, в 14 исследованиях [2] по определению $K_д$ додецилсульфата натрия (DCNa) разными методами значения $K_д$ колебалось от 0,46 до 0,86. Такое большое колебание нельзя объяснить погрешностями измерений.

В последнее время появились и другие противоречия. Оказалось, что образование кристаллической фазы из дифильных молекул сопровождается отрицательными значениями $\Delta H_м$ и $\Delta S_м$, а ассоциата – положительными [3]. Энергия Гиббса мицеллообразования в зависимости от температуры проходит через минимум, что может быть следствием компенсации $\Delta H_м$ и $\Delta S_м$ двух видов. Кроме того, мицелла ионогенных ПАВ имеет два времени диссоциации ($\sim 10^{-3}$ и 10^{-6} с) и две энергии Гиббса солюбилизации на метиленовую группу (1,2 и 2,9 кДж/моль) [3]. Таким образом, перечисленные выше модели требуют пересмотра, тем более что они не учитывают субмицеллообразования.

Цель данного исследования – теоретическое обоснование нового метода расчета $\Delta G_м^\circ$ ионогенных ПАВ в рамках дуалистической модели. Экспериментальное обоснование представлено в [3]. Как доказано экспериментом [3], ассоциация ионогенных ПАВ начинается не на ККМ, а на критической концентрации субмицеллообразования (ККСМ). На ККСМ образуется тройник $DC^-Na^+DC^-$. Тройник следует понимать как ассоциат (а не мицеллу) с соотношением ионов DC^- и Na^+, равным 2 : 1, т. е. в субмицелле $K_д$=0,5. Принимаем, что тройник, в силу двойственности экспериментальных свойств мицеллы, является в одно время контактной, а в другое время разделенной ионной парой

$$\begin{array}{l} DC^-(р) + Na^+(р) \rightleftarrows DCNa(р) \text{ (контактная пара)}, \\ \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \\ DC(р) + Na^+(р) \rightleftarrows DC^-Na^+(р) \text{ (разделенная пара)}. \end{array} \qquad (3)$$

Тройники (субмицеллы) подготавливают мицеллообразование, и при ККМ образуются мицеллы. Мицелла обладает свойствами и фазы, и ассоциата, т. е., как и при субмицеллообразовании, происходят сопряженная и сопрягающая реакции:

образование фазы и образование ассоциата

$$\begin{array}{l} \mathrm{DCNa\,(р)} \rightleftarrows 0{,}75x\,\mathrm{DCNa\ (м)\ (фаза)}, \\ x \quad \downarrow\uparrow \qquad\qquad \downarrow\uparrow \\ \mathrm{DC^-Na^+\,(р)} \rightleftarrows 0{,}25x\,\mathrm{DC^-Na\ (м)\ (ассоциат)}. \end{array} \tag{4}$$

Экстенсивная величина $K_д$, по-видимому, флуктуирует от 0,5 (ассоциат) до 1,0 (фаза). На флуктуацию $K_д$ для данного ПАВ влияют температура, концентрация. Поэтому при расчете $\Delta G_м$ в рамках классической равновесной термодинамики вместо $K_д$ лучше пользоваться интенсивной величиной.

Как подтверждает эксперимент [3], можно раздельно определить вклад в энергию Гиббса мицеллообразования ассоциата и фазы. Представим, что при добавлении NaCl к DCNa величина ККМ уменьшается и становится равной $ККМ_{Na^+}$. Образуется дополнительное количество ассоциата

$$\mathrm{DC^-\,(р)} + m\mathrm{Na^+\,(р)} \rightleftarrows \mathrm{DC^-}m\mathrm{Na^+\,(м)}. \tag{5}$$

Стандартную константу равновесия можно выразить через равновесные концентрации

$$K_{АС} = [\mathrm{DC^-Na}_m{}^+\,(м)]/[\mathrm{DC^-\,(р)}][\mathrm{Na^+\,(р)}]^m. \tag{6}$$

Обозначим $ККМ_{Na^+}$ через $ККМ_0$, если концентрация c_{Na^+} стремится к нулю, тогда, имея в виду (5), получим

$$ККМ_0 = ККМ_{Na^+} + [\mathrm{DC^-Na}_m{}^+\,(м)]. \tag{7}$$

Подставляя (6) в (7), приходим к выражению

$$ККМ_0 = ККМ_{Na^+} + K_{АС}[\mathrm{DC^-\,(р)}][\mathrm{Na^+\,(р)}]^m. \tag{8}$$

Так как $[\mathrm{DC^-\,(р)}] = ККМ_{Na^+}$, а $[\mathrm{Na^+\,(р)}] = ККМ_{Na^+}c_{Na}{}' = c_{Na^+}$, уравнение (8) преобразуется

$$K_{АС} = (ККМ_0/ККМ - 1)/c_{Na^+}{}^m. \tag{9}$$

Логарифмируя уравнение (9), имеем

$$\lg(ККМ_0/ККМ_{Na^+} - 1) = \lg K_{АС} + m \lg c_{Na^+}. \tag{10}$$

Определив ККМ чистого ПАВ и используя уменьшения $ККМ_0$ в зависимости от добавки противоиона, получаем стандартную константу равновесия реакции образования ассоциата мицеллы и стехиометрический коэффициент m.

С другой стороны, константу равновесия ассоциата можно получить по изменению $ККСМ_0$ в присутствии противоиона. Для расчета $K_{АС}$ используется аналогичное (10) уравнение

$$\lg(ККСМ_0/ККСМ - 1) = \lg K_{АС} + m \lg c_{Na^+}. \tag{11}$$

Экспериментальные данные доказывают, что если исследовать растворы ПАВ по уравнению (11), то получается соотношение ионов и противоионов в ассоциате 2 : 1, а если исследовать по уравнению (10), то – 1 : 1 [3]. Энергии Гиббса, полученные по этим значениям $K_{АС}$, одинаковы. По уравнению (10) о мицелле можно получить информацию только как об ассоциате. Энергия Гиббса ассоциата является одновременно энергией Гиббса субмицелл.

Ассоциат мицеллы образуется уже на ККСМ, на ККМ происходит выделение фазы. Тогда можно записать уравнение (4) фазового перехода ПАВ. Для нейтральной фазы $K_д = 1{,}0$. Для стандартной константы равновесия при фазовом переходе $K_ф = 1/ККМ_0$. Энергию Гиббса мицеллообразования в дуалистической модели получаем как сумму энергий Гиббса образования фазы и ассоциата

$$\Delta G_м^\circ = RT \ln ККМ_0 - RT \ln K_{АС}. \tag{12}$$

Преимущество (12) перед уравнением (2) заключается в том, что в первом нет экстенсивных величин, а определение $K_{АС}$ и $ККМ_0$ не представляет экспериментальных трудностей. Уравнения (10)–(12) проверены для гомологического ряда алкилсульфатов натрия [3] и подтвердились. Уравнение (12) можно применять и для расчета энергии Гиббса катионоактивных ПАВ.

В рамках дуалистической модели можно оценить наиболее вероятную величину $K_д$ додецилсульфата натрия при 298 К. Установлено [3], что мицелла гептилсульфата натрия при ККМ является только ассоциатом, поэтому для его мицелл $K_д = 0{,}5$. С другой стороны, мицелла гексадецилсульфата натрия является фазой, так как его ККМ совпадает с растворимостью, поэтому $K_д = 1{,}0$. Иными словами, в гомологическом ряду алкилсульфатов на ККМ величина $K_д$ монотонно увеличивается от

0,5 до 1,0. Принимая, что $K_д$, как и $\Delta G_м$, увеличивается на одинаковую величину с ростом длины цепи на одну метиленовую группу, получаем, что наиболее вероятное значение $K_д$ для алкилсульфатов натрия C_8, C_{10} и C_{12} равно соответственно 0,55; 0,66 и 0,76. Эти величины совпадают со значениями $K_д$, определенными с помощью относительных активностей ионов ПАВ методом ЭДС: 0,54; 0,70 и 0,75 [2, 4].

Таким образом, дуалистическая модель мицеллообразования учитывает субмицеллообразование, хорошо объясняет двойственные свойства мицелл и значительные флуктуации (до 40%) объема и формы мицелл [5]. Но представленные экспериментальные свойства указывают и границы применимости модели. Данная термодинамическая модель мицеллообразования может применяться в рамках обычной классической равновесной термодинамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fisher L. R., Oakenfull D. G.* // Chem. Soc. Revs. 1977. V. 6. № 1. P. 25.
2. *Sasaki T., Hattory M., Sasaki J., Nukina K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. № 5. P. 1397.
3. *Миргород Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 51. № 2. С. 1418.
4. *Moroi Y., Nishikido N., Uehara H.* // J. Colloid and Interf. Sci. 1975. V. 50. № 2. P. 254.
5. *Cabane B., Duplesix R., Zemb T.* // J. Phys. (Fr.). 1985. № 12. P. 2891.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина
Сумский филиал

Поступила в редакцию
21.VII.1987

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА СОЕДИНЕНИЯХ InB^5

Штабнова В. Л., Кировская И. А.

Представлены результаты комплексного исследования адсорбции кислорода на реальной поверхности соединений типа A^3B^5 индиевой группы. Определены адсорбционные характеристики и закономерности их изменения в ряду InSb, InAs, InP. Изучено влияние адсорбированного кислорода на электрофизические и магнитные свойства указанных соединений. Предложена схема механизма взаимодействия кислорода с поверхностью InB^5.

Экспериментальная часть. Адсорбцию изучали в интервале температур 250–670 К и давлений 1–150 Па объемным методом на установке, снабженной компрессионным вакуумметром, а также методами программированной термодесорбции [1], измерения поверхностной проводимости σ_s [2, 3] и ЭПР [4]. Для измерения σ_s четырехзондовым методом Ван-дер-Пау [3] использовали монокристаллические пластины прямоугольной формы $((0{,}2\times5\times15)\cdot10^{-6}$ м^3) с преимущественной ориентацией (111) и (211). Адсорбенты представляли собой поликристаллы с $2\cdot10^{-4}$ м$\leqslant d\leqslant 5\cdot10^{-5}$ м, полученные измельчением протравленных монокристаллов. Их удельная поверхность, найденная по адсорбции криптона на автоматическом многогазовом анализаторе площади поверхности и объема пор «Digisorb-2500» и хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, составляла ~0,040 м^2/г. Выбранные условия тренировки (653–673 К, 10^{-4} Па) обеспечивали хорошую воспроизводимость результатов. Расчеты изобар адсорбции и статистическую обработку результатов проводили на ЭВМ ЕС-1020.

Обсуждение результатов. Основные опытные зависимости адсорбции представлены на рис. 1, 2. Кривые $a_p=f(T)$, сходные между собой по внешнему виду для всех изученных образцов и с изобарами адсорбции кислорода на арсениде галлия, указывают на наличие необратимой химической адсорбции в интервалах 250–400 К (для InSb), 300–450 К (для InAs), 350–500 К (для InP). С ростом давления кислорода в системе происходит смещение начала активированной адсорбции в более высокотемпературную область. Величины адсорбции на всех образцах InB^5 одного порядка (10^{-3}–10^{-2} ммоль/м^2). Такого же порядка адсорбция кислорода на арсениде

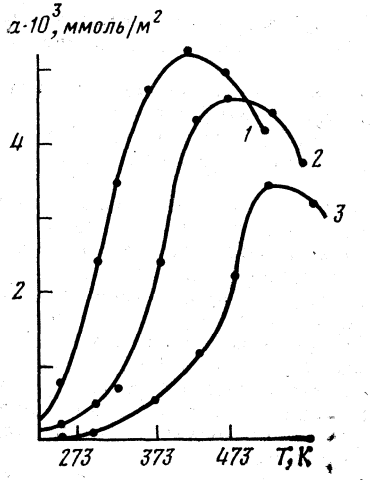


Рис. 1

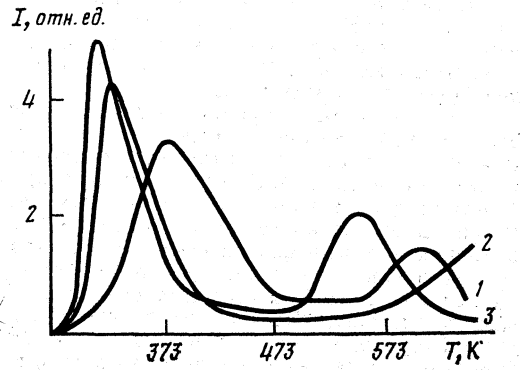


Рис. 3

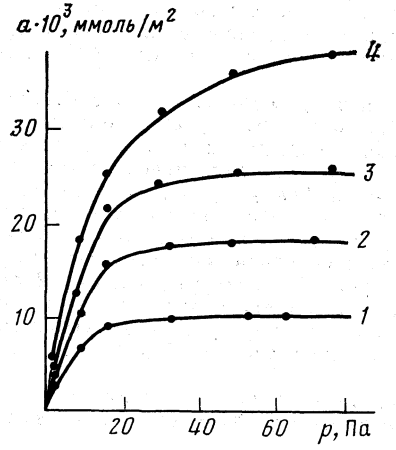


Рис. 2

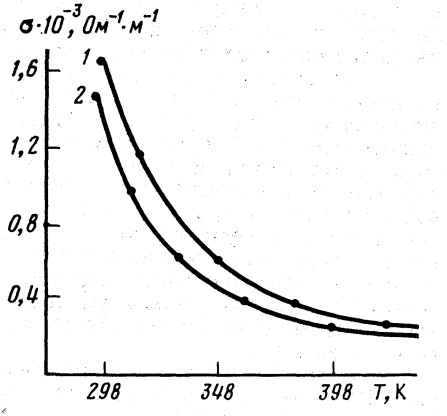


Рис. 4

Рис. 1. Изобары адсорбции кислорода на InSb (*1*), InAs (*2*), InP (*3*) при 2,5 Па

Рис. 2. Начальный участок изотерм адсорбции кислорода на антимониде индия: *1* – 295, *2* – 323, *3* – 350, *4* – 373 К

Рис. 3. Термодесорбция кислорода с поверхности InP (*1*), InAs (*2*), InSb (*3*)

Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности *n*-InP в вакууме (*1*) и в условиях адсорбции кислорода (*2*)

галлия [5]. Отмеченную общность адсорбционных свойств полупроводников типа A^3B^5 естественно связать с общностью основного типа химической связи.

Вместе с тем наблюдается некоторая тенденция к уменьшению a_{O_2} в ряду InSb→InAs→InP, что обусловлено увеличением различия в химической природе компонентов, образующих соединение, и соответственно нарастанием доли ионной связи. В противоположном направлении изменяются дифференциальные теплоты (q) и энергии активации адсорбции (E_a), что согласуется с результатами теоретических расчетов [6]. Найденные по уравнению, предложенному в [7], при различных температурах и заполнениях (θ) дифференциальные теплоты адсорбции составляют 14–34 кДж/моль (для InSb), 16–44 кДж/моль (для InAs), 17–53 кДж/моль (для

InP), уменьшаясь с ростом θ. Энергии активации адсорбции, рассчитанные по уравнению Рогинского и Аррениуса, лежат в пределе 5–45 кДж/моль и увеличиваются с заполнением поверхности.

Кинетические изотермы адсорбции спрямляются при низких давлениях в интервале 270–573 К в логарифмических координатах уравнения Рогинского – Зельдовича – Еловича, при повышенных давлениях ($p>120$ Па) и температурах ($T>470$ К) в координатах $a-t^{1/2}$. Последний факт может быть связан с окислением образцов и диффузией кислорода в оксид.

Спектры термодесорбции кислорода (рис. 3) для всех образцов содержат ярко выраженный несимметричный пик при 297–473 К. Максимум пика не зависит от степени заполнения поверхности и смещается в область более высоких температур в ряду InSb→InAs→InP. При этом суммарная интенсивность пиков возрастает в обратном направлении в согласии с результатами адсорбционных измерений. Симметрия десорбционного пика, независимость положения максимума от степени заполнения, а также кинетический анализ кривых [8] указывают на первый порядок термодесорбции кислорода при низких температурах ($E_д=40\div60$ кДж/моль для различных соединений) и соответственно удаление при этих температурах молекул связанного кислорода. Прочность его связи с поверхностью возрастает от антимонида к фосфиду индия, что хорошо согласуется с результатами прямых адсорбционных измерений (нарастание в указанном ряду q и E_a, а $E_д=E_a+q$).

Кроме пика в области 297–423 К, наблюдается также второй симметричный пик при 500–650 К для антимонида и фосфида индия и выше 560 К (за пределами границ исследуемых температур) для арсенида индия ($E_д=220\div230$ кДж/моль). Смещение максимума второго пика в низкотемпературную область с увеличением степени заполнения поверхности свидетельствует как о неоднородности поверхности исследуемых полупроводников, так и о наличии десорбционного процесса второго порядка, что подтверждено прямым кинетическим анализом, т. е. выше 423 К имеет место диссоциативная адсорбция кислорода.

Как показали измерения поверхностной электропроводности σ_s (они были выполнены на фосфиде индия), адсорбция кислорода приводит к уменьшению электропроводности n-InP (рис. 4). Обращает на себя внимание нисходящий характер кривых $\sigma_s=f(T)$. Его мы связываем с работой полупроводника преимущественно в области истощения. В общем случае $\sigma=en\mu$, $\sigma=en\mu_n+ep\mu_p$. В области примесной и собственной электропроводности ход функции $\sigma=f(T)$ определяется экспоненциальной зависимостью $n_i(T)$, так как зависимости $\mu_n(T)$ и $\mu_p(T)$ весьма слабые. В области истощения ход функции $\sigma(T)$ определяется температурной зависимостью величины μ, которая при средних и относительно высоких температурах должна убывать вследствие превалирующего влияния рассеяния на тепловых колебаниях решетки ($\mu=bT^{-3/2}$). Отсюда должна уменьшаться с ростом температуры и электропроводность. Уменьшение электропроводности n-InP в интервале 250–573 К было отмечено также в [9].

Акцепторное действие адсорбированного кислорода нашло отражение и в спектрах ЭПР; ответственными за него в случае соединений указанного типа выступают так называемые F-центры [4, 5].

На основании приведенных выше данных, а также с учетом родства изученных соединений InB^5 с GaAs, механизм адсорбции кислорода на них можно представить, как и в [5], следующим образом:

$$O_2(г)+F-O^-(адс),$$
$$O_2^-(адс)+F-2O^-(адс).$$

При этом нельзя исключить и взаимодействия кислорода со сверхстехиометрическими поверхностными атомами B^5 с образованием связей типа $O_2^{-\delta}-B^{+\delta}$ или $O^{-\delta}-B^{+\delta}$ (B–Sb, As, P).

Выполненные в данной работе исследования позволили установить особенности и определенные закономерности адсорбции кислорода на реальной поверхности полупроводниковых соединений и внесли необходимый вклад в развиваемый общий подход к описанию поверхностных явлений на алмазоподобных полупроводниках [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кировская И. А., Штабнова В. Л., Юрьева А. В.* Термодесорбционные исследования кислотно-основных свойств поверхности алмазоподобных полупроводников. Омск, 1982. 8 с.– Деп. в ОНИИТЭХИМ 17.10.82, № 1010 хп-82.
2. *Кировская И. А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 20. № 11. С. 2066.
3. *Горбачев В. В., Синицына Л. Г.* Физика полупроводников и металлов. М.: Металлургия, 1982. 435 с.

4. *Кировская И. А., Юрьева А. В., Сараев В. В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 11. С. 2066.
5. *Кировская И. А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 160 с.
6. *Davison S. Y.* // Solid State Comm. 1974. V. 15. № 5. P. 863.
7. *Майдановская Л. Г., Кировская И. А.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 3. С. 609.
8. *Штабнова В. Л.* Состав и физико-химические свойства поверхности полупроводников типа A^3B^5: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1985. 15 с.
9. *Атабаев Х.* Исследование электрических и фотоэлектрических свойств InP, $InAs_xP_{1-x}$ и $p-n$-переходов на их основе: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ашхабад, 1979. 139 с.
10. *Кировская И. А.* Исследование физико-химического состояния реальной поверхности группы алмазоподобных полупроводников: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1983. 36 с.

Омский политехнический
институт

Поступила в редакцию
9.XI.1987

УДК 541.183:678.046.361

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАН(IV) СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Тихомирова И. Ю., Николаев Ю. С., Буркат Т. М., Рагулин Г. К., Пак В. Н.

Установлено, что полученные для титан(IV) содержащих силикагелей зависимости дифференциальных теплот адсорбции паров воды от заполнения поверхности содержат характерные периодические участки, свидетельствующие о стадийности и локализованной форме адсорбции. Сделан вывод, что существенное увеличение (по сравнению с исходным силикагелем) измеренных теплот и их зависимость от толщины титаноксидного слоя указывают на определяющую роль поверхностных ОН-групп в адсорбции и соответствуют характеру изменения их кислотности в ряду изученных адсорбентов.

Реальная поверхность оксидов неоднородна и в зависимости от «биографии» конкретного образца содержит адсорбционные центры разной активности [1] – в первую очередь гидроксильные группы, как правило, нескольких типов [1, 2] и координационно-ненасыщенные атомы элемента, образующего оксид. Несмотря на очевидный факт наличия в системах оксид – вода набора дискретных энергетических состояний, теплоты адсорбции в различных ее стадиях и на различных центрах зачастую отличаются незначительно, что приводит к сглаживанию зависимостей их дифференциальных величин от заполнения поверхности. Типичным и хорошо известным примером такого поведения является адсорбция воды силикагелями (СГ), в ходе которой теплота адсорбции монотонно снижается, приближаясь к теплоте конденсации [1] [1].

В данной работе приведены результаты исследования систем титан(IV) содержащие силикагели (ТСГ) – вода, для которых удалось наблюдать отчетливое разрешение полос в адсорбционно-калориметрическом «спектре», отражающее стадийность процесса адсорбции. Метод молекулярного наслаивания [3] как способ получения указанных адсорбентов обеспечивал последовательный переход от поверхности исходного силикагеля к гидроксилированным поверхностям ТСГ в результате осуществления заданного числа циклов взаимодействия газообразных (г) реагентов с

[1] Адсорбция на катионных центрах цеолитов и глинистых минералов имеет свои специфические проявления и в данном сообщении не рассматривается.

поверхностными (п) функциональными группами

$$n(-OH)(п) - TiCl_4(г) \rightarrow [(-O-)_nTiCl_{4-n}](п) + nHCl(г), \quad (1)$$

$$[(-O-)_nTiCl_{4-n}](п) + (4-n)H_2O(г) \rightarrow [(-O-)_nTi(OH)_{4-n}](п) + (4-n)HCl(г). \quad (2)$$

Следует отметить, что уже поверхность образца $ТСГ_1$, полученного однократной реализацией реакций (1), (2), является по существу титангидроксидной, так как степень использования ОН-групп СГ при взаимодействии с $TiCl_4$ близка 100% [3]. В ряду $ТСГ_1$, $ТСГ_2$, $ТСГ_3$ «фронт» гидроксилированной титаноксидной поверхности постепенно удаляется от носителя – СГ, что, как будет показано, проявляется в измеряемых теплотах адсорбции воды.

Экспериментальная часть. В работе использовали отмытый от примесей [4] силикагель КСК-2,5 с величиной удельной поверхности $S_{уд}$=270 м²/г, определенной методом тепловой десорбции аргона [5]. Титан(IV)оксидные слои получали по реакции (1), (2) при 180° С в соответствии с методикой [3]. Содержание титана(IV) в образцах контролировали путем химического анализа [3]; в ряду $ТСГ_1 - ТСГ_3$ оно составило 4,1; 5,7; 7,6 мкмоль/м² соответственно, что в целом согласуется с данными [3]. Характерно, что при этом количество атомов Ti(IV), несущих ОН-группы, остается примерно постоянным, а небольшое снижение величины $S_{уд}$ от 270 (СГ) до 245 м²/г ($ТСГ_3$) соответствует представлениям [3] о характере изменения геометрической структуры СГ при наслаивании.

Изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции паров воды измеряли при 25° С на адсорбционно-калориметрической установке [6]; точность калориметрических измерений составляла 2% при общем тепловом эффекте 4,19 кДж; исследуемые образцы предварительно вакуумировали при 140° С до постоянной массы.

Обсуждение результатов. Зависимости дифференциальных теплот адсорбции (ТА) паров воды от заполнения для образцов ТСГ внешне сходны и имеют сложный характер, что составляет их принципиальное отличие от ТА на силикагеле (рис. 1). Основной особенностью здесь является наличие ясно выраженных участков; при этом границы между ними приходятся на значения заполнений, кратные 4 мкмоль/м². В области заполнений 14–18 мкмоль/м² на зависимостях ТА для ТСГ наблюдаются два всплеска. Следует отметить, что и на изотермах адсорбции ТСГ, измеренных с большой частотой адсорбционного шага, обнаруживаются изломы, указывающие на возможное изменение характера адсорбции. На рис. 2 приведена изотерма образца $ТСГ_2$; обращает на себя внимание то, что величины адсорбции, отвечающие изломам, также кратны ~4 мкмоль/м². И, наконец, подчеркнем заметно повышенные (по сравнению с СГ) значения дифференциальных теплот на ТСГ и плавное их снижение в ряду $ТСГ_1$–$ТСГ_3$ (рис. 1).

Среди наблюдаемых особенностей адсорбционного поведения титансиликагелей последняя находит наиболее удовлетворительное объяснение. В работах [7, 8] экспериментально обнаружена повышенная бренстедовская кислотность титангидроксидного монослоя на поверхности СГ; протонизация поверхностных ОН-групп вызвана сильной электронакцепторной способностью кремнезема и осуществляется путем последовательной поляризации элементкислородных связей [7]; удаление поверхности от носителя в результате увеличения толщины синтезированного титаноксидного слоя сопровождается снижением кислотности гидроксилов. По всей видимости, повышение теплот адсорбции на образце $ТСГ_1$ и последующее их снижение на $ТСГ_2$ и $ТСГ_3$ (рис. 1) связано прежде всего с характерным изменением кислотности в указанном ряду. Следует подчеркнуть, что наблюдаемый процесс идет на ОН-группах (лигандную сорбцию воды по атомам Ti(IV) можно исключить), поскольку изотермы адсорбции оказываются полностью обратимыми.

Основной причиной стадийности адсорбции в случае ТСГ нам представляется, с одной стороны, увеличение кислотности (адсорбционной активности), а с другой – заметное сокращение числа поверхностных ОН-групп в результате химического модифицирования СГ: от 7–11 [1] до 2–3 мкмоль/м² [3]. Гидроксилы в таком случае могут служить центрами локализованной адсорбции, что обусловливает как периодичность дифференциальных теплот, так и повышенные их значения. Четко выделяемые на ТА (рис. 1) участки соответствуют стадиям адсорбции, подчиняющимся своим «локальным» изотермам (рис. 2), о чем свидетельствует совпадение положения изгибов на изотермах с местами, где скачкообразно изменяются дифференциальные теплоты. При этом существенно, что достоверно определяемое аналитически содержание поверхностных (несущих ОН-группы) атомов Ti(IV) ТСГ, равное 4,1 мкмоль/м², четко соответствует обнаруживаемому в шкале адсорбции периоду, кратному 4 мкмоль/м².

По-видимому, это отражает наличие определенного соответствия геометрических параметров в системах ТСГ – H_2O. В самом деле, при условии среднестатистического распределения на одну титангидроксидную группировку приходится ~0,4 нм². Далее,

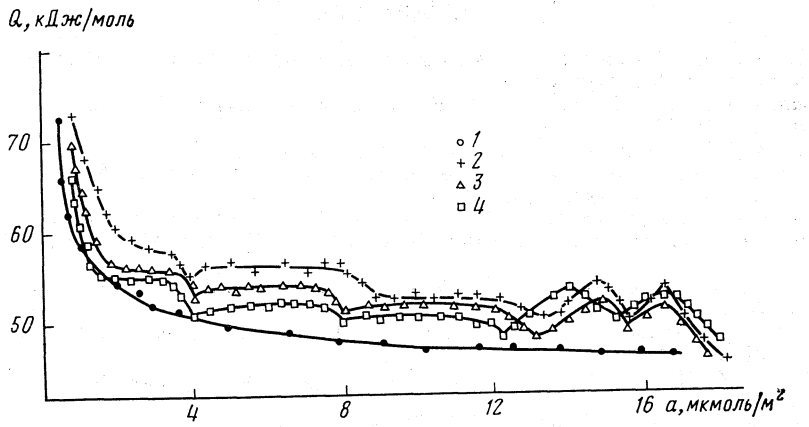


Рис. 1. Дифференциальные теплоты адсорбции паров воды силикагелем (*1*) и титансиликагелями $ТСГ_1$ (*2*), $ТСГ_2$ (*3*), $ТСГ_3$ (*4*)

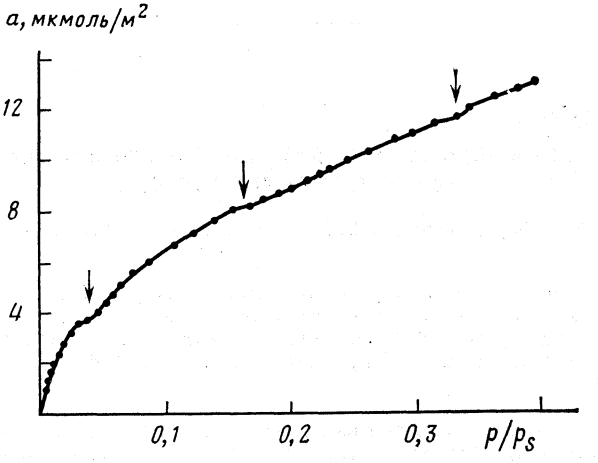


Рис. 2. Начальный участок изотермы адсорбции воды титансиликагелем $ТСГ_2$

если принять в качестве посадочной площадки молекулы воды величину 0,105 нм², то окажется, что вблизи атома Ti(IV) может разместиться не более четырех молекул H_2O. Таким образом, не исключено, что последовательное присоединение молекул воды на начальных стадиях протекает при соблюдении определенной стерической упорядоченности, задаваемой пониженной (по сравнению с СГ) концентрацией и повышенной адсорбционной активностью поверхностных гидроксилов.

По мере заполнения адсорбционных центров неизбежно усиливаются взаимодействия между адсорбированными молекулами. В связи с этим наблюдаемые «всплески» тепла в окрестности заполнения ~15,5 мкмоль H_2O/м² (рис. 1) могут означать реализацию монослоя молекул воды при величине посадочной площадки 0,105 нм², что характеризует, по нашему мнению, существенное изменение структуры адсорбированной фазы, состоящее, вероятно, в переходе от локализованного адсорбированного состояния роев молекул – кластеров к сплошной пленке. Такая сугубо качественная трактовка согласуется, в частности, с представлениями авторов [9], наблюдавших при исследовании адсорбции воды на TiO_2 изломы изотерм в области монослойного заполнения при величине площадки, приходящейся на одну молекулу ~0,101 нм²,

ЛИТЕРАТУРА

1. *Киселев В. Ф., Крылов О. В.* Адсорбционные процессы на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1978. С. 286.
2. *Цыганенко А. А., Филимонов В. Н.* // Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. Вып. 4. С. 51–74.
3. *Кольцов С. И.* // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023.
4. *Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.* Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1973. 200 с.
5. *Буянова Н. Е., Гудкова Г. Б., Карнаухов А. П.* // Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1965. Т. 2. С. 55.
6. *Николаев Ю. С., Дивин Н. П., Рагулин Г. К., Пак В. Н.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 787.
7. *Пак В. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* // Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. № 6. С. 839.
8. *Постнова А. М., Пак В. Н, Кольцов С. И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 8. С. 2140.
9. *Dawson P. T.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 4. P. 838.

Ленинградский государственный педагогический институт им. А. И. Герцена

Поступила в редакцию 26.XI.1987

УДК 536.631+546.27'662

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО GdB_4 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Болгар А. С., Муратов В. Б., Лазоренко В. И., Блиндер А. В.

Впервые в интервале 60–300 К адиабатическим методом измерена теплоемкость монокристаллического тетраборида гадолиния. Рассчитаны стандартные (при 298,15 К) термодинамические функции (энтальпия, теплоемкость, энтропия, приведенная энергия Гиббса) тетраборида гадолиния.

Тетраборид гадолиния, имеющий высокую температуру плавления, конгруэнтный характер плавления и испарения в вакууме, удовлетворительные эмиссионные свойства [1], может рассматриваться как перспективный эмитирующий материал для электронной техники наряду с широко применяемым гексаборидом лантана. Сведения об исследовании термодинамических свойств тетраборида гадолиния как в отечественной, так и в зарубежной литературе отсутствуют.

Цель данной работы – экспериментальное исследование теплоемкости GdB_4 в интервале 60–300 К и расчет его термодинамических характеристик при стандартных (298,15 К) условиях.

Монокристаллический GdB_4 был получен методом зонной плавки в атмосфере очищенного аргона. Исходный порошок тетраборида синтезирован боротермическим восстановлением оксида гадолиния в вакууме. По данным химического анализа, выполненного методом объемометрического титрования, исследуемый препарат содержал (масс.%) 78,4 Gd и 21,6 B. Анализы на примеси, выполненные во избежание загрязнения препаратов во время измельчения на рентгеновском микроанализаторе «Superprobe-2733» с чувствительностью 0,1%, не обнаружили наличия углерода, кислорода, азота и железа. Рентгеновский анализ образца показал наличие лишь фазы GdB_4 с периодами решетки a=0,715 нм и c=0,4042 нм, хорошо соответствующим приведенным в [2]. Более чувствительным (~0,1%) фазовым анализом [3] других боридных фаз гадолиния (в том числе и GdB_6) не обнаружено.

Измерения выполнены адиабатическим методом на образцовой низкотемпературной теплофизической установке с погрешностью не выше 0,38% [4]. Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1, а сглаженные величины – в табл. 2. По предложенной в [4] методике рассчитаны энтальпия (Дж·моль$^{-1}$), энтропия и приведенная энергия Гиббса (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) тетраборида гадолиния при стандарт-

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкости (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) монокристаллического GdB_4

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
66,52	14,14	131,26	31,20	181,41	46,35	243,81	59,36
69,66	14,77	135,79	32,70	186,37	47,44	247,46	59,89
72,66	14,98	138,93	33,21	191,35	48,76	251,09	60,47
75,55	15,53	142,39	34,07	194,57	49,55	254,68	60,97
80,70	16,80	145,95	35,61	199,34	50,64	258,24	61,47
93,53	20,21	149,43	36,13	204,00	51,90	261,77	62,37
98,03	21,71	156,30	37,96	208,60	52,91	265,26	63,38
100,93	22,61	159,62	39,35	216,14	54,15	268,71	64,14
103,75	23,46	162,89	40,42	223,75	55,27	272,14	64,30
110,40	26,24	166,09	41,45	228,18	56,30	275,53	65,42
113,54	26,46	170,65	42,60	231,08	56,65	280,54	66,13
116,71	27,51	175,31	44,07	236,85	57,43	285,56	66,76
119,97	28,45	178,26	45,47	240,12	58,43	290,50	67,59

Таблица 2

Сглаженные значения теплоемкости (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) GdB_4

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
70	14,74	130	30,89	190	48,20	250	60,32
80	16,63	140	33,60	200	50,68	260	62,16
90	19,30	150	36,48	210	52,86	270	64,11
100	22,48	160	39,56	220	54,80	273,15	64,73
110	25,44	170	42,57	230	56,61	280	65,98
120	28,24	180	45,48	240	58,47	290	67,51
						298,15	68,75

ных условиях: $H^\circ(298{,}15\ К) - H^\circ(0) = 10\,498 \pm 84$; $S^\circ(298{,}15\ К) = 62{,}4 \pm 0{,}6$; $\Phi^\circ(298{,}15\ К) = 27{,}2 \pm 0{,}8$.

Сопоставление величин теплоемкости, рассчитанных на усредненный г-атом, исследованного нами GdB_4 и GdB_6 [5] при 100, 200 и 298,15 К показало их близость и отсутствие систематического расхождения. Очевидно, это связано с тем, что в структурах ThB_4 и CaB_6 [2], в которых кристаллизуются соответственно GdB_4 и GdB_6, имеются обособленные фрагменты – октаэдры из атомов бора; их взаимодействие с металлической подрешеткой, а также внутри октаэдра является определяющим в образовании химической связи обоих соединений. Поэтому можно ожидать близость теплоемкостей (на 1 г-ат) тетра- и гексаборидов других РЗМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Самсонов Г. В., Виницкий И. М.* Тугоплавкие соединения. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
2. *Кузьма Ю. Б.* Кристаллохимия боридов. Львов: Вища школа, 1983. 164 с.
3. *Ткач А. В., Падерно Ю. Б.* // Докл. АН УССР. Сер. В. 1984. № 9. С. 50.
4. *Туров В. П., Болгар А. С., Блиндер А. В. и др.* Теплоемкость диборида циркония и моноборида молибдена при низких температурах. М., 1986. 14 с.– Деп. в ВИНИТИ 20.05.86, № 3657-В86.
5. *Westrum E. F.* // Les elements des terres rares. Paris: Centre nat. rech. Sci., 1970. P. 443–451.

Академия наук УССР
Институт проблем материаловедения
Киев

Поступила в редакцию
1.II.1988

УДК 536.63:541.11

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ

Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Шейман М. С., Климов К. Н., Камелов Г. П., Зорин А. Д.

В адиабатическом вакуумном калориметре измерена теплоемкость триэтилалюминия в области 5–313 К. Определены температура, энтальпия и энтропия его плавления. Рассчитаны термодинамические функции во всей изученной области температур. Вычислены стандартные энтропия и энергия Гиббса образования изученного вещества в жидком и газообразном состояниях при 298,15К, а также средние энтропия и энергия Гиббса диссоциации связи Al – C_2H_5.

Данная работа является продолжением проводимых авторами систематических исследований в области термодинамики элементоорганических соединений [1–3]. Впервые изучена температурная зависимость изобарной теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции триэтилалюминия в области 5–313 К.

Образец триэтилалюминия (ТЭА) очищался от примесей вакуумной ректификацией и по калориметрическим данным о депрессии температуры плавления содержал 99,05 мол.% основного вещества. Определение теплоемкости проводили в вакуумном калориметре с автоматическим поддержанием адиабатических условий. Конструкция калориметра описана в работе [2]. Там же приводятся особенности методики измерений, калибровки и расчета. Погрешность экспериментальных данных о теплоемкости вещества составляла около 1,5% ниже 12 К; 0,5% между 12 и 35 К и 0,2% при более высоких температурах. Загрузку вещества (3,4748 г) в платиновую калориметрическую ампулу объемом 7,5 см^3 проводили под вакуумом, переливанием.

Выполнено 17 серий измерений теплоемкости, которые представлены в табл. 1 в хронологическом порядке. Теплоемкость триэтилалюминия монотонно возрастает с повышением температуры в области 5–220 К. Около 225 К наблюдается разрыв кривой теплоемкости, обусловленный плавлением кристаллов изучаемого вещества. Температуры плавления исследованного образца ($T_{m,1}$) и чистого триэтилалюминия ($T_{m,0}$) определили по графику зависимости температуры равновесия жидкой и кристаллической фаз в процессе плавления от обратной величины доли расплава (F). Этот график представлял собой прямую линию для интервала значений $1/F$ от 1,5 до 10. Найденные значения $T_{m,1}$ и $T_{m,0}$ равны соответственно 224,63±0,02 и 225,00±0,02 К.

Энтальпию плавления $Al(C_2H_5)_3$ определяли методом непрерывного ввода энергии в калориметр с веществом. По данным трех опытов средняя величина энтальпии плавления $\Delta_m H$=10 600±11 Дж·моль$^{-1}$. Энтропия плавления $\Delta_m S$=47,11 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Рассчитаны первая, вторая и третья криоскопические постоянные тетраэтилалюминия, равные соответственно: $A=(2{,}518\pm0{,}003)\cdot10^{-2}$ К$^{-1}$, $B=(3{,}07\pm0{,}05)\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$ и $C=(1{,}16\pm0{,}04)\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$. Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в изученном образце N_2^*=0,95 мол.% рассчитано по уравнению $-\ln N_1 = A(\Delta T_m + B\Delta T_m^2 + C\Delta T_m^3)$, где $N_1=1-N_2$; $A=\Delta_m H/RT^2$; $B=1/T_{m,0}-\Delta C_p/2\Delta_m H$; $C=1/T_{m,0}^2-{}^2/_3\Delta C_p/\Delta_m H T_{m,0}$; ΔC_p – разность теплоемкостей жидкой и кристаллической фаз при $T_{m,0}$; $\Delta T_m=T_{m,0}-T_{m,1}$ – депрессия температуры плавления; $N_2^*=100\cdot N_2$.

По экспериментальным данным о теплоемкости триэтилалюминия рассчитаны термодинамические функции его во всей изученной области температур. Расчет величин $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ проводили интегрированием кривых $C_p^\circ=f(T)$ и $C_p^\circ=f(\ln T)$ соответственно. Функция $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ рассчитана по энтальпии и энтропии. Результаты расчета представлены в табл. 2. Необходимые для расчета величины теплоемкости в интервале 0–5 К вычислены по уравнению $C_p=0{,}00242\cdot T^3$, которое описывает экспериментальные значения теплоемкости триэтилалюминия в интервале 5,8–11,3 К с погрешностью 0,9%.

Рассчитаны также стандартные энтропия и энергия Гиббса образования жидкого триэтилалюминия при 298,15 К. При этом использовались величины абсолютной энтропии соответствующих простых веществ, приведенные в [4], и значение стандартной энтальпии образования ТЭА $\Delta_f H^\circ$(298,15; ж)=–217,6±8,4 кДж·моль$^{-1}$ из работы [5]. Получены значения $\Delta_f S^\circ$(298,15; ж)=–733,7±1,1 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ и $\Delta_f G^\circ$(298,15; ж)=–1,2±8,4 кДж·моль$^{-1}$. По величине стандартной энтропии жидкого ТЭА при 298,15 К (табл. 2) S°(298,15; ж)=308,0±0,8 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ и данным [4] о величинах давления насыщенного пара $p=8{,}74\cdot10^{-5}$ атм и энтальпии испарения ТЭА при 298,15 К ($\Delta_V H$=69,45±2,09 кДж·моль$^{-1}$) рассчитана стандартная энтропия изученного вещест-

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкости триэтилалюминия (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
Серия 1		Серия 4		Серия 7		Серия 14		Серия 16	
90,39	92,64	184,06	164,8	124,67	122,7	257,27	226,4	5,84	0,409
95,92	97,52	187,63	167,8	126,99	124,3	260,09	227,5	6,14	0,546
101,13	101,9	191,07	171,2	129,65	126,1	263,80	228,3	7,11	0,886
105,85	105,9	194,47	174,9	132,75	127,9	268,31	229,7	8,44	1,461
110,40	109,0	197,81	180,7	136,28	130,6	272,79	231,4	9,97	2,400
114,83	112,6	201,12	186,2	139,81	132,6	277,20	231,9	11,33	3,078
119,13	117,4	206,26	200,7			281,58	232,9	12,71	4,086
123,28	121,6	208,18	210,2	Серия 8		285,95	235,2	14,25	5,523
127,34	124,4	209,99	222,4			290,28	237,1	16,19	7,743
131,33	126,3	211,75	238,9	80,95	83,67	294,64	238,2	21,16	12,78
135,26	128,9	213,43	262,3	84,17	86,85	301,50	241,8	23,62	15,78
		214,98	297,5 *			308,39	243,2	26,45	19,47
Серия 2		216,38	341,7 *	Серия 9		312,89	245,0	29,64	23,50
		217,96	449,1 *					33,04	27,83
148,64	138,7	219,69	621,8 *	112,68	111,1	Серия 15		35,95	31,52
152,86	140,8			116,23	113,8			39,12	35,64
		Серия 5		114,87	112,5	219,48	547,2 *	42,51	40,16
Серия 3				117,31	114,6	220,86	826,7 *	45,74	44,19
		248,65	224,4	119,82	117,2	222,06	1376,6 *		
86,02	88,59	251,29	225,4			222,84	2157,7 *	Серия 17	
92,12	94,17	254,39	225,8	Серия 10		223,39	3424,9 *		
		258,01	226,8			224,71	1629,7 *	55,09	55,73
Серия 4		262,27	227,4	129,26	126,0	226,61	230,3 *	58,33	59,62
				138,80	131,9	228,23	229,5 *	61,70	63,94
158,79	145,9	Серия 6				230,27	219,7	65,15	66,47
163,07	148,4			Серия 11		233,99	220,2	69,00	71,35
166,47	150,3	289,23	235,3			238,23	221,1	72,94	75,75
169,58	152,4	293,52	236,4	298,05	237,8	242,45	222,4	76,64	79,62
173,34	155,4					246,68	223,3		
177,05	157,6			Серия 12					
176,90	158,4								
180,46	162,6			121,35	120,2				
				124,41	122,2				
				Серия 13					
				141,89	133,9				
				145,50	136,3				
				149,06	138,6				

* Кажущиеся значения теплоемкости в области плавления.

ьа в газовом состоянии $S°(298{,}15;\ г) = 463{,}3 \pm 7{,}0$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Нами рассчитаны также стандартные энтропия и энергия Гиббса образования $Al(C_2H_5)_3$ в газовом состоянии, равные соответственно $\Delta_f S°(298{,}15;\ г) = -578{,}4 \pm 7{,}0$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ и $\Delta_f G(298{,}15;\ г) = 24{,}4 \pm 8{,}5$ кДж·моль$^{-1}$.

Полученные данные позволили рассчитать среднюю энтропию и энергию Гиббса диссоциации связи алюминий – этильный радикал как одну третью часть величины соответственно энтропии и энергии Гиббса реакции разложения триэтилалюминия на алюминий и этильные радикалы в газовой фазе при 298,15 К. Использованные в расчетах термодинамические характеристики газообразных алюминия и этильного радикала при 298,15 К взяты из [6]. Средняя энергия (точнее, энтальпия) диссоциации связи $Al-C_2H_5$ в ТЭА равна $267{,}8 \pm 4{,}2$ кДж·моль$^{-1}$ [5]. Получены значения $\overline{\Delta S}(Al-C_2H_5) = 152{,}0 \pm 2{,}4$ Дж·моль·К$^{-1}$ и $\overline{\Delta G}(Al-C_2H_5) = 225{,}5 \pm 3{,}3$ кДж·моль$^{-1}$.

Таблица 2

Термодинамические функции триэтилалюминия (C_p, $S°(T)$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $H°(T) - H°(0)$ и $G°(T) - H°(0)$, кДж·моль$^{-1}$)

T, К	C_p	$H°(T)-H°(0)$	$S°(T)$	$-[G°(T)-H°(0)]$
		Кристалл		
5	0,250	0,000367	0,103	0,000148
10	2,425	0,006284	0,8384	0,002100
15	6,330	0,02721	2,486	0,01008
20	11,70	0,07182	5,017	0,02852
25	17,57	0,1449	8,255	0,06148
30	23,75	0,2482	12,02	0,1124
35	30,25	0,3832	16,18	0,1831
40	36,55	0,5504	20,64	0,2752
45	43,00	0,7493	25,33	0,3906
50	49,30	0,9800	30,19	0,5295
55	55,37	1,242	35,18	0,6929
60	61,45	1,534	40,26	0,8816
65	67,10	1,855	45,40	1,096
70	72,52	2,204	50,58	1,337
75	77,95	2,580	55,77	1,603
80	82,90	2,982	60,96	1,895
85	89,75	3,414	66,19	2,212
90	92,90	3,871	71,41	2,556
95	96,70	4,345	76,54	2,926
100	100,8	4,838	81,60	3,322
110	108,7	5,886	91,59	4,189
120	117,7	7,016	101,4	5,152
130	125,4	8,238	111,2	6,218
140	132,9	9,533	120,8	7,379
150	139,3	10,89	130,2	8,640
160	146,2	12,32	139,4	9,984
170	153,2	13,82	148,5	11,42
180	160,3	15,39	157,4	12,94
190	167,4	17,02	166,3	14,58
200	174,7	18,73	175,0	16,27
210	181,9	20,52	183,7	18,06
220	190,5	22,38	192,4	19,95
225,00	191,5	23,33	196,7	20,93
		Жидкость		
225,00	220,6	33,93	243,8	20,93
230	221,2	35,04	248,6	22,14
240	223,2	37,26	258,1	24,68
250	225,1	39,50	267,3	27,39
260	227,2	41,76	276,1	30,03
270	229,9	44,05	284,8	32,85
280	233,0	46,36	293,2	35,74
290	236,3	48,71	301,4	38,70
298,15	239,0	50,65	308,0	41,18
300	239,6	51,09	309,5	41,76
310	243,4	53,50	317,4	44,89

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rabinovich I. B., Nistratov V. P., Sheiman M. S., Burchalova G. V.* // J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 10. P. 523.
2. *Рабинович И. Б., Шейман М. С., Нистратов В. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
3. *Нистратов В. П., Рабинович И. Б.* // Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. М.: Наука, 1986. С. 34.

4. Термические константы вещества/Под ред. В. П. Глушко. Вып. 4, 5. М.: ВИНИТИ, 1970, 1971.
5. *Тельной В. И., Рабинович И. Б.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 7. С. 1137.
6. *Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев А. И. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. 3-е изд., перераб. и расшир. Т. 2. Кн. 2; т. 3, кн. 2. М.: Наука, 1979, 1981.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
10.II.1988

УДК 541.123.2+541.12.017

СОГЛАСОВАНИЕ ДАННЫХ ПО ФАЗОВЫМ РАВНОВЕСИЯМ
II. УЧАСТОК ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ $RbNO_3 - Sr(NO_3)_2$

Малахов Д. В., Косяков В. И., Зыкин С. В.

Метод совместной обработки данных по фазовым равновесиям использован для описания участка ликвидуса системы $RbNO_3 - Sr(NO_3)_2$. Метод основан на изогеометрической аппроксимации кубическими сплайнами, позволяющей воспроизвести требуемую геометрическую структуру линии фазового равновесия.

В работе [1] предложен метод совместной обработки данных по фазовым равновесиям, учитывающий геометрическую структуру элементов фазовой диаграммы. В настоящей работе этот метод использован (сохранены обозначения, принятые в [1]) для описания моновариантной линии фазового равновесия (ЛФР) $L/(L+Sr(NO_3)_2)$ на $T-x$-сечении (p=101 325 Па) фазовой диаграммы системы $RbNO_3 - Sr(NO_3)_2$.

Координаты рассматриваемого участка ликвидуса определялись в [2–4]. Результаты этих работ представлены в табл. 1. В этой таблице и всюду далее приняты сле-

Таблица 1

Набор первичных данных

№ п. п.	t	x	T	№ п. п.	t	x	T	№ п. п.	t	x	T
Данные [2]				17	0	0,8	864,2	Данные [4]			
				18	0	0,9	888,2				
1	−1	0,2	473,7	19	1	1	918	31	−1	0,275	481,2
2	0	0,225	491,2					32	0	0,3	519,2
3	0	0,25	523,2	Данные [3]				33	0	0,325	548,2
4	0	0,275	548,2					34	0	0,35	573,2
5	0	0,3	565,2	20	−1	0,25	483,2	35	0	0,375	593,2
6	0	0,325	578,2	21	0	0,3	521,2	36	0	0,4	613,2
7	0	0,35	600,2	22	0	0,35	570,2	37	0	0,45	653,2
8	0	0,375	630,2	23	0	0,4	606,2	38	0	0,5	690,2
9	0	0,4	646,2	24	0	0,45	643,2	39	0	0,55	724,2
10	0	0,45	693,2	25	0	0,5	677,2	40	0	0,6	752,2
11	0	0,5	721,2	26	0	0,55	709,2	41	0	0,65	777,2
12	0	0,55	756,2	27	0	0,6	736,2	42	0	0,7	792,2
13	0	0,6	849,2	28	0	0,65	761,2	43	0	0,75	805,2
14	0	0,65	813,2	29	0	0,7	785,2	44	2	1	843
15	0	0,7	838,2	30	1	1	908				
16	0	0,75	853,2								

Примечание. Значения Δx=0 для № 19 и № 30, Δx=0,00017 для №№ 1—18 и 31—44 и Δx=0,0017 для №№ 20—29. Значения ΔT=0,5 для № 1, ΔT=0,2 — для №№ 2—18, ΔT=3 — для №№ 19, 30, 44, ΔT=1,7 — для №№ 20, 31 и ΔT=0,7 — для №№ 21—29, 32—43.

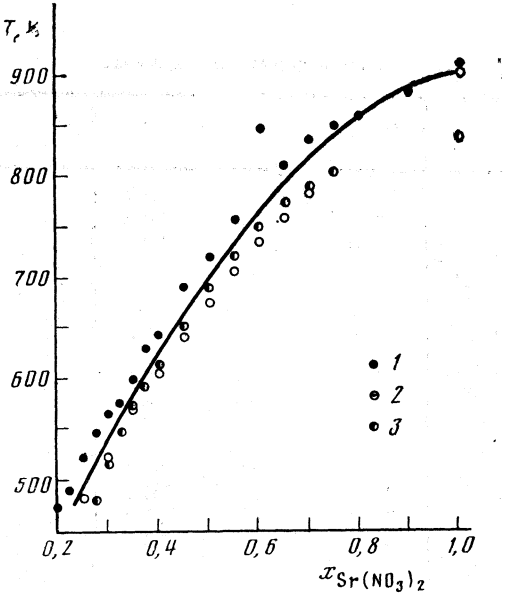
Таблица 2

Согласованный набор данных

№ п. п.	x	Δx	T	ΔT	№ п. п.	x	Δx	T	ΔT
1	0,23756	0,00012	474,9	0,5	14	0,575	0,005	734	7
2	0,270	0,007	509,8	0,4	15	0,593	0,004	745	4
3	0,289	0,005	528	5	16	0,626	0,004	764	28
4	0,320	0,007	557,9	0,5	17	0,644	0,004	775	5
5	0,340	0,005	576	3	18	0,666	0,006	787	8
6	0,369	0,006	599,1	2,3	19	0,685	0,005	798	14
7	0,393	0,004	617	4	20	0,695	0,003	803	6
8	0,425	0,007	639,4	2,2	21	0,714	0,005	814	7
9	0,441	0,005	650	4	22	0,737	0,004	825	15
10	0,475	0,006	672	7	23	0,762	0,004	837	4
11	0,492	0,004	683	3	24	0,809	0,003	856,0	1,3
12	0,525	0,006	704	5	25	0,9047	0,0017	885,8	1,6
13	0,543	0,004	714,3	2,7	26	1	0	913,1	2,1

дующие обозначения: t – тип точки (см. [1]), x – состав в мольных долях $Sr(NO_3)_2$, T – температура в К, Δx, ΔT – оценки соответствующих дисперсий. Величины Δx и ΔT, фигурирующие в табл. 1, не оценивались авторами работ, поэтому их значения назначены при экспертизе. Учитывались особенности использованных методов исследования и чистота исходных веществ.

Погрешности ΔT для точек 1, 19, 20, 30 и 31 увеличены с целью обеспечения корректности расчета по формуле для взвешенных средних [5]. Температура плавления $Sr(NO_3)_2$, определенная в работе [4], сильно отличается от величин, полученных в работах [2] и [3] (918 и 908 К соответственно). По этой причине ордината точки 44 не учитывается при расчете температуры дистектического равновесия $L/Sr(NO_3)_2$. Отметим, что в точке 13 нарушается монотонный ход зависимости T от x вдоль ЛФР. Это связано либо с грубой ошибкой авторов работы [2], либо с типо-



Экспериментальные точки и согласованный участок ликвидуса в системе $RbNO_3$ – $Sr(NO_3)_2$: *1* – данные [2], *2* – [3], *3* – [4]

графской опечаткой. В любом случае это выброс, и точку 13 следовало бы исключить из рассмотрения, но метод изогеометрической сплайн-аппроксимации является помехозащищенным, устойчивым по отношению к подобным выбросам.

Анализ экспериментальных данных показывает, что рассматриваемая ЛФР не имеет точек перегиба. При построении сплайна с верной геометрической структурой использовались так называемые «естественные» граничные условия $Sp''(x_1)=Sp''(x_N)=0$. Результаты согласования приведены на рисунке и в табл. 2. Видно, что для обеспечения требуемой геометрической структуры участка ликвидуса необходимо увеличение погрешностей температуры, причем максимальное значение $\Delta T=28$ достигается при $x=0{,}626$, т. е. в окрестностях выброса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малахов Д. В., Зыкин С. В., Косяков В. И.* // Журн. физ. химии. В печати
2. *Плющев В. Е., Маркина И. Б., Шкловер Л. П.* // Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1. № 7. С. 1613.
3. *Проценко П. И., Шурдумов Г. К.* // Там же. 1962. Т. 7. № 7. С. 1644.
4. *Искандров К. Й., Литвинов Ю. Г., Ильясов И. И., Савва В. И.* // Там же. 1974. Т. 19. № 6. С. 1641.
5. *Свешников А. А.* Основы теории ошибок. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972. 122 с.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт неорганической химии
Новосибирск

Поступила в редакцию
16.II.1988

УДК 541.183.26

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В СИСТЕМЕ СИЛИКАГЕЛЬ — ГАЗ

Баженова С. Н., Штабнова В. Л., Никитина Н. В., Петров С. А.

Методом программированной термодесорбции изучена кинетика десорбции в системе силикагель – газ. Рассчитаны кинетические параметры десорбции аммиака и CO_2 с использованием модифицированного интегрального уравнения Поляни – Вигнера. Показано, что десорбция диоксида углерода описывается кинетическим уравнением первого порядка с энергиями, характерными для обратимой физической адсорбции; в случае десорбции аммиака необходимо учитывать характер неоднородности поверхности адсорбента и зависимость энергии активации от степени покрытия $E_д(\theta)$.

Роль адсорбционно-десорбционных процессов непрерывно возрастает в связи с применением сорбционных систем в различных отраслях науки и техники, в том числе для конструирования высоковакуумных устройств, стабильность работы которых в значительной мере определяется кинетикой поверхностных процессов.

Кинетика адсорбционно-десорбционных процессов зависит от взаимодействия между частицами адсорбата и поверхностью адсорбента. Метод программированной термодесорбции (ТПД) дает возможность получить информацию о кинетике процесса десорбции, порядке реакции и энергиях связи.

Экспериментальная часть. Используемые в работе газы получали стандартными методами [1]: аммиак – разложением хлорида аммония с последующим фракционным вымораживанием воды и сушкой через колонку, заполненную свежепрокаленным оксидом кальция; диоксид углерода – разложением карбоната кальция при 973 К. В качестве адсорбента использовали крупнопористый силикагель марки ШСКГ с удельной поверхностью 225 м^2/г, удельным сорбционным объемом 0,94 см^2/г и размером пор 17,2 нм [2]. Опытные навески составляли от 0,01 до 0,03 г (фракция $(0{,}2\div0{,}4)\cdot10^{-3}$ м).

Исследование термодесорбции проводили на стандартной вакуумной установке, снабженной форвакуумным и фракционным стеклянным паромасляным насосом

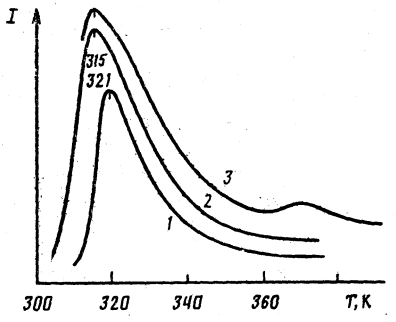


Рис. 1

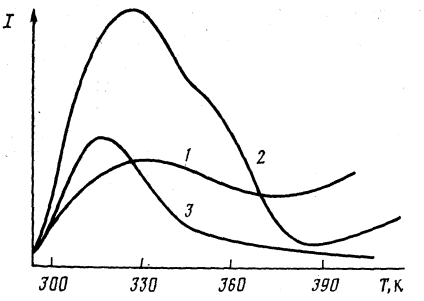


Рис. 2

Рис. 1. Термодесорбционные кривые аммиака при различных степенях заполнения θ_0: *1* – 0,1; *2* – 0,3÷0,4; *3* – ⩾1

Рис. 2. Термодесорбционные кривые диоксида углерода при различных температурах регенерации образца: *1*, *2* – 363, *3* – 400 К; $T_{адс}$: *1* – 298; *2*, *3* – 273 К

СДН-1. При этом давление остаточных газов составляло $\sim 10^{-3}$ Па. Поскольку скорость откачки насосом в этом диапазоне давлений постоянна, изменение давления в процессе термодесорбции практически пропорционально скорости десорбции.

В качестве датчика давления использовали вакуумметр ВИТ-2 с термопарным и ионизационным преобразователями. Показания регистрировали потенциометром в координатах $\Delta p - f(T)$. Температуру внутри адсорбента контролировали с помощью платино-платинородиевой термопары. Термодесорбцию проводили в режиме линейного нагрева от 273 до 450 К со скоростью от 1 до 10 К/мин при постоянной откачке вакуумной системы.

Подготовку образцов проводили путем термовакуумной обработки при 400 К в течение 36 часов (десорбция аммиака) и при 363, 400 К в течение 36 часов (десорбция CO_2). Адсорбцию аммиака проводили при 298 К, CO_2 – при 273, 298 К до установления равновесия. Перед термодесорбцией проводили холостой опыт.

Обсуждение результатов. При выборе метода оценки кинетических параметров десорбции были сделаны следующие допущения: 1) диффузионные ограничения в процессе десорбции отсутствуют; 2) в процессе десорбции на поверхности адсорбента устанавливается квазиравновесие, при этом константа скорости десорбции описывается уравнением Аррениуса; 3) отсутствует реадсорбция, которая вызывает постепенное уменьшение скорости реакции с уменьшением степени покрытия, в результате чего процесс десорбции заканчивается при более высоких температурах.

Первое допущение основано на выборе условий эксперимента (навеска, размер частиц адсорбента, скорость откачки). Оценка по критериям Горта [3] для пористых сорбентов показала, что влиянием диффузионных ограничений можно пренебречь при правильном выборе экспериментальных условий. Для того чтобы отклонения от квазиравновесных условий в поверхностном адсорбционном слое были минимальными, выбрали низкие скорости нагрева.

Создание экспериментальных условий, полностью исключающих вклад реадсорбции, практически нереально. Последняя может составлять при низких степенях заполнения до 25% [3].

Оценка кинетических параметров десорбции газов была выполнена по методу Спиницци [4], основанном на анализе ТД-кривой, имеющей один пик, при условии приведенных выше допущений. Наиболее важным преимуществом метода является возможность нахождения различных областей относительных степеней покрытия θ, в которых действительно уравнение Аррениуса. Аналитическая обработка экспериментальных данных основана на применении модифицированного интегрального уравнения Поляни – Вигнера [4]. Относительная погрешность в расчете энергии активации составляет ±5%, предэкспоненциального коэффициента ±10%.

На рис. 1, 2 представлены ТД-кривые аммиака и диоксида углерода. Как видно из рис. 1 (кривые *1*, *2*), для аммиака, адсорбированного при комнатной температуре, характерен один асимметричный пик. При увеличении первоначальной степени покрытия от 0,1 до 1 наблюдается тенденция к сдвигу температуры максимума пика

Кинетические параметры десорбции газов

Газ	n	θ	$E_д$, кДж/моль	z, $с^{-1}$
NH_3	1	0,9–0,6	96,9±5,0	$1{,}8\cdot10^{12}$
	2	0,6–0,3	38,0±2,0	$7{,}6\cdot10^{3}$
CO_2	1	0,9–0,5	48,3±2,5 [а]	$4{,}7\cdot10^{5}$
	1	0,9–0,3	28,5±1,5 [б]	$2{,}1\cdot10^{2}$

Примечания. а,б — температура регенерации адсорбента 363 и 400 К соответственно; n — порядок реакции, θ — степень покрытия, $E_д$ — энергия активации десорбции, Z — предэкспоненциальный коэффициент.

T_m в сторону более низких температур (от 321 до 315 К), характеризующаяся изменением порядка реакции десорбции. Подобная зависимость характерна для влияния неоднородности поверхности адсорбента и качественно аналогична зависимости T_m от θ_0 для случая десорбции молекул воды [5]. Форма ТД-кривой (рис. 1, кривая *3*) в области покрытий $\theta<0{,}5$, полученной после трехразового термоциклирования (периодического повышения температуры до 450 К и снижения до комнатной) с последующей адсорбцией аммиака свидетельствует о присутствии на поверхности адсорбента прочносвязанных форм адсорбированных молекул аммиака и влиянии неоднородности поверхности.

Рассчитанные кинетические параметры термодесорбции газов приведены в таблице. Термодесорбция аммиака в низкотемпературной части ТД-пика описывается кинетической реакцией первого порядка с энергиями активации ~100 кДж/моль. При уменьшении степени покрытия $\theta<0{,}5$ кинетика десорбции свидетельствует о тенденции к реакции второго порядка с энергией активации, близкой к теплоте конденсации. Порядок предэкспоненциального коэффициента указывает на переход от локализованной адсорбции на неоднородной поверхности к подвижной диффузионной в приповерхностном слое адсорбента.

Как видно из рис. 2 (кривая *1*), при регенерации адсорбента при 363 К и последующей адсорбции диоксида углерода при 298 К форма ТД-кривой является неразрешенной. Выше 380 К заметно появление второго пика незначительной интенсивности. Следует отметить, что после проведения холостого опыта термодесорбции (без адсорбции газа) в спектре обнаружены пики, почти повторяющие ТД-спектр, но малой интенсивности. В случае адсорбции диоксида углерода при 273 К, ТД-кривая полностью разрешена, причем в высокотемпературной области также имеется небольшой по интенсивности пик с T_m~420 К. Качественно это согласуется с тем, что десорбция CO_2 происходит одновременно с дегидратацией и дегидроксилированием ОН-групп на поверхности адсорбента [6]. Процесс растянут во времени. Степень дегидратации и дегидроксилирования является функцией температуры регенерации адсорбента [7].

При регенерации силикагеля при 400 К и последующей адсорбции CO_2 при 273 К получена ТД-кривая (рис. 2, кривая *3*), характеризующаяся одним пиком, что свидетельствует о полном удалении связанной воды. Процесс десорбции CO_2 описывается кинетическим уравнением первого порядка с энергиями активации от 28 до 50 кДж/моль в зависимости от концентрации гидроксильных групп на поверхности адсорбента. Уменьшение энергии активации при увеличении температуры подготовки связано, вероятно, с увеличением доли изолированных ОН-групп, энергия связи с которыми ниже, чем с вицинальными группами [8]. Снижение предэкспоненциального коэффициента качественно отражает изменение характера адсорбции в сторону слабосвязанных состояний молекул CO_2 на поверхности адсорбента, характерных для физической адсорбции. Адсорбция подобных молекул, имеющих диполи и квадруполи, зависит от концентрации силанольных групп на поверхности адсорбента [9, 10].

В заключение следует отметить, что для получения кинетических параметров газов, приближенных к реальной модели десорбции, представления о протекании десорбции по первому или второму порядку не всегда оправданы, и более общим подходом является учет характера неоднородности поверхности, который не исключает существование нескольких форм адсорбции, в том числе реадсорбции [11, 12]. Такой подход требует не только достаточно точных экспериментальных данных, но прежде всего определения характера неоднородности поверхности и зависимости энергии активации от степени покрытия $E_д(\theta)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А.* Лабораторные методы получения газов. М.: Госхимиздат, 1963, 435 с.
2. *Шамриков В. М., Малкиман В. И., Кесарева Г. М.* // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 1506.
3. *Gorte R. J.* // J. Catal. 1982. V. 75. P. 164.
4. *Spinicci R.* // J. Therm. Anal. 1984. V. 24. P. 1061.
5. *Якерсон В. И., Розанов В. В.* // Итоги науки и техники. Серия физическая химия, кинетика. М.: ВИНИТИ, 1974. Т. 3. С. 114.
6. *Dunken H., Hammerschein H. J., Frasche S., Wittkopf H.* // Z. Chem. 1985. B. 25. H. 3. S. 93.
7. *Michail R. Sh., Shell F. A.* // J. Colloid. Interface Sci. 1972. V. 38. P. 35.
8. *Тарасевич Ю. И.* // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 2. С. 133.
9. *Snyder L. R., Ward J. W.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 2. P. 3941.
10. *Sing K. S. W., Bhambhani M. R., Cutting R. A., Turk D. H.* // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 38. P. 109.
11. *Dondur V., Vucelic D.* // Thermochim. Acta. 1983. V. 63. P. 113.
12. *Lee P. J., Schwarz P.* // J. Catal. 1982. V. 73. P. 272.

Омский политехнический
институт

Поступила в редакцию
18.III.1988

УДК 541.123.3

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА ТРОЙНОЙ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СПОСОБА ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

Воробьева В. П., Луцык В. И., Сумкина О. Г., Мэрдыгеев З. Р.

Рассмотрено изменение зависимости состав – свойство тройной системы при переходе от одного способа выражения концентрации к другому. На примере линейной модели фазового комплекса тройной эвтектической диаграммы плавкости показан характер изменения поверхностей первичной кристаллизации и моновариантных линий при пересчете составов, выраженных в мольных долях, в массовые.

При разработке информационно-решающих систем для хранения и анализа данных по гетерогенным равновесиям в многокомпонентных системах возникают задачи, требующие дальнейшего развития теории физико-химического анализа. В частности, при проверке адекватности уравнений фазового комплекса тройной диаграммы плавкости требуют самостоятельного рассмотрения вопросы, связанные с преобразованием моделей при использовании различных координатных систем (взаимные переходы между физико-химической системой и ее подсистемами, пересчет концентрационных координат, проецирование элементов фазового комплекса на треугольник составов и грани призмы). Выполнить такое исследование применительно к тройной системе удобнее на самой простой – линейной или аддитивной [1, 2] – модели фазового комплекса.

В [3] подробно рассмотрено изменение вида кривой состав – свойство двойной системы при переходе от выражения концентрации в массовых долях к мольным и наоборот. Показано, что если данное свойство в массовых долях изображается прямой линией, то при выражении состава в мольных долях оно преобразуется в гиперболу. И наоборот, аддитивному в мольных долях свойству при переходе к массовым долям соответствует уравнение гиперболы.

Рассмотрим, как изменяется зависимость состав – свойство тройной системы при пересчете концентраций на примере эвтектической диаграммы плавкости. В общем случае для n-компонентной системы справедливо [4]

$$B_i = P_i M_i \Big/ \sum_{j=1}^{n} (P_j M_j) = Q_i M_i / K_i V_i \sum_{j=1}^{n} (Q_j M_j / K_j V_j),$$

$$P_i=B_i/M_i\sum_{j=1}^{n}(B_j/M_j)=Q_i/K_iV_i\sum_{j=1}^{n}(Q_j/K_jV_j), \quad (1)$$

$$Q_i=B_iK_iV_i/M_i\sum_{j=1}^{n}(B_jK_jV_j/M_j)=P_iK_iV_i\Big/\sum_{j=1}^{n}(P_jK_jV_j),$$

где B_i, P_i, Q_i – соответственно массовая, мольная и эквивалентная доли i-го компонента в смеси; M_i – масса 1 моля i-го компонента; K_i, V_i – индекс при катионе и валентность катиона в химической формуле i-го компонента.

Аддитивное свойство тройной системы A – B – C выражается уравнением

$$y=y_Ax_A+y_Bx_B+y_Cx_C.$$

Применительно к линейной модели тройной эвтектической диаграммы плавкости получим систему уравнений, описывающих три поверхности первичной кристаллизации

$$\begin{cases} N_1z_1+N_2z_2+N_3z_3-T=0, \\ N_4z_1+N_5z_2+N_6z_3-T=0, \\ N_7z_1+N_8z_2+N_9z_3-T=0, \\ z_1+z_2+z_3=1. \end{cases} \quad (2)$$

Преобразуем заданную в мольных долях плоскость ликвидуса первого компонента

$$T=N_1z_{1M}+N_2z_{2M}+N_3z_{3M}$$

в массовые доли (здесь и далее индексы «M» и «b» определяют соответственно мольные и массовые доли). Согласно (1), при $n=3$

$$T\left(\frac{z_{1b}}{M_1}+\frac{z_{2b}}{M_2}+\frac{z_{3b}}{M_3}\right)=N_1\frac{z_{1b}}{M_1}+N_2\frac{z_{2b}}{M_2}+N_3\frac{z_{3b}}{M_3}.$$

Используя условие $\sum_{i=1}^{3} z_{ib}=1$, избавимся от z_{3b}. Получим

$$Tz_{1b}\left(\frac{1}{M_1}-\frac{1}{M_3}\right)+Tz_{2b}\left(\frac{1}{M_2}-\frac{1}{M_3}\right)+\frac{T}{M_3}-z_{1b}\left(\frac{N_1}{M_1}-\frac{N_3}{M_3}\right)-$$

$$-z_{2b}\left(\frac{N_2}{M_2}-\frac{N_3}{M_3}\right)-\frac{N_3}{M_3}=0. \quad (3)$$

Это уравнение поверхности второго порядка. Исследуя его, получаем, что поверхность, описанная этим уравнением,– гиперболический параболоид [5].

Аналогичные результаты получим при переводе линейной модели из массовых долей в мольные. Для частного случая справедливо и обратное. Если поверхность первичной кристаллизации компонента A задана уравнением вида (3), где $N_1=T_1$ [1]

$$N_2=(T_2-T_1z_{A(AB)})/z_{B(AB)},\ N_3=(T_3-T_1z_{A(AC)})/z_{C(AC)},$$

T_1 – температура плавления компонента A; T_2, T_3 – температуры, а $z_{A(AB)}$, $z_{B(AB)}$, $z_{A(AC)}$, $z_{C(AC)}$ соответственно составы двойных эвтектик A–B и A–C и концентрация выражена в массовых долях, то при переходе к мольным долям мы получим уравнением поверхности первой степени.

Кривизна каждой из трех поверхностей ликвидуса исходных компонентов, как и в случае кривизны линий состав – свойство двойной системы [3, с. 62], полученных при переводе аддитивной модели в другую систему концентрационных координат, будет определяться соотношением молекулярных масс компонентов A, B и C, характером ограняющих линий (нисходящая, восходящая), а также разностью температур двойных эвтектик. Действительно, преобразованием линейной модели эвтектической

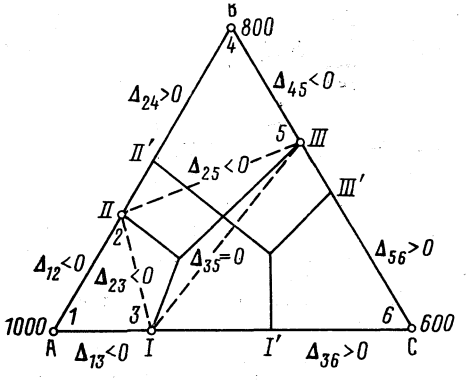


Рис. 1

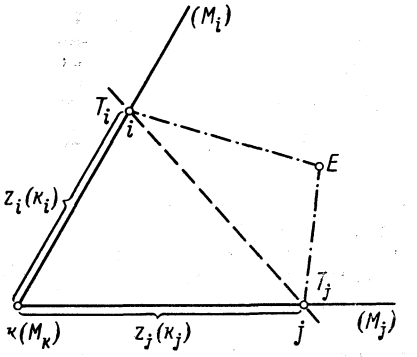


Рис. 2

Рис. 1. Преобразование плоскостей ликвидуса тройной эвтектической системы в пересекающиеся поверхности второго порядка при переходе от молярных концентраций к массовым ($M_A=2M_B=4M_C$). Для точек I – $z_{1b}=0{,}73$, $T=450$, II – $z_{1b}=0{,}62$, $T=650$, III – $z_{2b}=0{,}62$, $T=450$; I′ – $z_{1M}=0{,}4$, $T=450$, II′ – $z_{1M}=0{,}45$, $T=650$, III′ – $z_{2M}=0{,}45$, $T=450$

Рис. 2. Схема определения кривизны ликвидуса компонента тройной системы после преобразования концентрационных координат

диаграммы плавкости гипотетической тройной системы A – B – C [2, с. 52] при соотношении молекулярных масс компонентов $M_A>M_B>M_C$ из молярной в массовую систему концентрационных координат получим три пересекающихся поверхности второго порядка с отклонениями $\Delta_{23}<0$, $\Delta_{25}<0$, $\Delta_{35}=0$ в серединах отрезков, соединяющих температуры плавления чистых компонентов и бинарных эвтектик, от аддитивных прямых (рис. 1).

Определим характер этих отклонений. Рассмотрим линию пересечения поверхности первого компонента (3) вертикальной плоскостью, проходящей через эвтектики A–B и A–C. Кривизна этой линии будет определяться знаком второй производной для T по z_{1b} или z_{2b}. После преобразований получим, что знак второй производной зависит от разности температур в эвтектиках A–B и A–C (T_3-T_2) и соотношения молекулярных масс исходных компонентов и составов двойных эвтектик A–B и A–C в виде

$$\left(\frac{M_1-M_2}{M_2}-\frac{z_{C(AC)b}}{z_{B(AB)b}}\cdot\frac{M_1-M_3}{M_3}\right).$$

Аналогичные преобразования свидетельствуют о том, что кривизна поверхности, полученной при переходе от линейной модели в мольных долях в массовые доли, по линии, соединяющей близлежащие эвтектики, зависит от знаков выражений

$$\left(\frac{M_k-M_i}{M_i}-\frac{z_{j(kj)}}{z_{i(ki)}}\frac{M_k-M_j}{M_j}\right) \text{ и } (T_j-T_i)$$

для любого из трех треугольников $k-i-j$, где k – вершина, соответствующая чистому компоненту, а i и j соответствуют двойным эвтектикам (рис. 2). Если оба этих выражения имеют одинаковые знаки, то кривая вогнута, а если разные – то выпукла в положительном направлении по оси температур. При равенстве температур двойных эвтектик проходящее через них вертикальное сечение поверхности ликвидуса будет прямолинейным.

Интересно, что проекции линий пересечения таких поверхностей (линий совместной кристаллизации) на треугольник составов остаются прямыми. Действительно, линию пересечения двух поверхностей, например A и B, можно выразить в виде системы двух уравнений этих поверхностей. Используя (2) и (3), запишем

$$Tz_{1b}\left(\frac{1}{M_1}-\frac{1}{M_3}\right)+Tz_{2b}\left(\frac{1}{M_2}-\frac{1}{M_3}\right)+\frac{T}{M_3}-z_{1b}\left(\frac{N_1}{M_1}-\frac{N_3}{M_3}\right)-z_{2b}\left(\frac{N_2}{M_2}-\frac{N_3}{M_3}\right)-\frac{N_3}{M_3}=0,$$

$$Tz_{1b}\left(\frac{1}{M_1}-\frac{1}{M_3}\right)+Tz_{2b}\left(\frac{1}{M_2}-\frac{1}{M_3}\right)+\frac{T}{M_3}-z_{1b}\left(\frac{N_4}{M_1}-\frac{N_6}{M_3}\right)-z_{2b}\left(\frac{N_5}{M_2}-\frac{N_6}{M_3}\right)-\frac{N_6}{M_3}=0.$$

Вычитая из первого уравнения второе, получим уравнение проекции линии пересечения поверхностей первичной кристаллизации компонентов A и B на треугольник составов

$$z_{1b}\left(\frac{N_4-N_1}{M_1}-\frac{N_3-N_6}{M_3}\right)+z_{2b}\left(\frac{N_5-N_2}{M_2}-\frac{N_3-N_6}{M_3}\right)+\frac{N_6-N_3}{M_3}=0$$

– это уравнение прямой линии.

Независимо от вида проецирования на грани призмы (ортогональное, центральное) после изменения способа выражения концентрации моновариантные равновесия (в том числе и прямолинейные в исходной модели) описываются линиями второго порядка. Характер линейчатых поверхностей вторичной кристаллизации определяется линиями пересечения поверхностей первичной кристаллизации и в соответствии с ними изменяется при переходе в другую систему концентрационных координат.

Таким образом, исследование закономерностей преобразования элементов фазового комплекса тройной эвтектической системы при изменении способа выражения концентрации на примере ее линейной модели позволяет разграничить требования к построению адекватных моделей гетерогенных равновесий от их преобразований, вызываемых при использовании различных систем концентрационных координат.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Луцык В. И., Воробьева В. П., Мохосоев М. В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2923.
2. *Луцык В. И.* Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
3. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
4. *Луцык В. И., Воробьева В. П., Мохосоев М. В. и др.* Модели линий моновариантных равновесий на $T-x$-диаграммах. Препринт. Улан-Удэ: БФ СО АН СССР. 1987. 49 с.
5. *Корн Г., Корн А.* Справочник по математике. М.: Наука, 1973. С. 65.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Бурятский филиал

Институт естественных наук
Улан-Удэ

Поступила в редакцию
25.III.1988

УДК 539.194+547.7

ПРИРОДА НИЗШИХ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ГЕТЕРОПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРЕНА

Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Родин О. Г., Шигорин Д. Н.

Исследовано влияние строения валентной оболочки гетероатома элементов V и VI группы на орбитальную природу и энергии S_1- и T_1-состояний производных флуорена. Показано, что в молекулах, содержащих элементы VI группы, помимо πl, π^*-конфигураций в формирование электронно-возбужденных состояний может вносить вклад n,π^*-конфигурация. В этом случае природа состояний носит смешанный характер и определяется соотношением вкладов πl, π^*- и $n\pi^*$-конфигураций. В ряду O, S, Se, Te наблюдается некоторое увеличение вклада n, π-конфигураций, что связано как с уменьшением вклада $\pi l,\pi^*$-конфигураций, так и с увеличением уровня энергии n-МО в указанном ряду.

Орбитальная природа электронно-возбужденных состояний (ЭВС) сложных гетероароматических молекул, как правило, носит смешанный характер, существенным образом зависит от электронной структуры гетероатома (атомный номер Z, наличие n-, l-, v-АО) и геометрии молекулы. Волновая функция синглетных и триплетных состояний (ψ_i) таких молекул может быть представлена в методе МО ЛКАО КВ в виде линейной комбинации конфигураций (φ)

$$\psi(S_i)=C_1\varphi(\sigma,\pi^*)+C_2\varphi(\pi,\pi^*)+C_3\varphi(l,\pi^*)+C_4\varphi(n,\pi^*)+C_5\varphi(\pi,v). \qquad (1)$$

Орбитальная природа состояния ψ_i будет определяться относительной величиной вклада каждой конфигурации в данное состояние. При этом вклады первых двух членов выражения (1) в основном определяются строением органической части молекулы, а последние три – электронной структурой гетероатома.

В случае плоских гетеропроизводных флуоренового ряда элементов V и VI групп (точечная группа симметрии C_{2v}), содержащих в валентной оболочке неподеленные пары электронов на n- или l-АО, а также, начиная с элементов III периода, вакантные v-АО, основной вклад в формирование низших ЭВМ вносят $\varphi(\pi,\pi^*)$- и $\varphi(l,\pi^*)$-конфигурации. Вклады остальных конфигураций в формирование S_1- и T_1-состояний гетеропроизводных флуорена на порядок ниже и поэтому оказывают существенно меньшее влияние на основные спектрально-люминесцентные характеристики. На основании экспериментальных данных [1] и квантово-химических расчетов орбитальная природа низших синглетных и триплетных состояний флуореновых производных как V, так и VI групп была отнесена к $^1A_1(\pi, l, \pi^*)$- и $^3B_2(\pi,\pi^*)$-типам.

Тем не менее при более детальном изучении орбитальной природы ЭВС и спектрально-люминесцентных свойств (СЛС) производных V и VI групп необходимо учитывать различие в электронной структуре элементов (наличие у элементов VI группы второй пары n-электронов). При этом, если одна неподеленная пара электронов, имеющаяся в валентной оболочке гетероатомов V и VI групп, расположена на орбитали ортогональной плоскости флуоренового фрагмента и эффективно взаимодействует с π-системой молекулы (l, π^*-конфигурация), то вторая имеется только у гетероато-

М	E_{S_1}, см$^{-1}$	E_{T_1}, см$^{-1}$	$\Delta E_{S_1T_1}$, см$^{-1}$	$\varphi_{фл}$	$\varphi_{ф}$	τ, с	$K_{фл}$, с$^{-1}$	$K_{ик}\cdot10^{-6}$ с$^{-1}$	$K_{ф}$, с$^{-1}$
C–$(CH_3)_2$	33 330	23 520	9810	0,90	0,1	7,3	90	10	0,137
N–CH_3	29 000	24 450	4550	0,50	0,10	7	31,3	31,3	0,029
P–Ph	32 200	22 090	10 110	0,20	0,12	1,4	46,5	186	0,107
As–Ph	33 060	22 080	10 980	0,003	0,88	0,13	2,5	830	6,77
Sb–Ph	33 110	21 790	11 320	0,001	0,61	$1,4\cdot10^{-2}$			50
O	33 020	24 590	8430	0,30	0,30	4,1	42,5	94,5	0,109
S	30 870	24 380	6290	0,027	0,96	1,3	34	1200	0,754
Se	29 850	24 720	5130	0,0003	1	$1,5\cdot10^{-2}$	–	–	66,7
Te	27 780	22 730	5050	–	0,51	$2,4\cdot10^{-5}$	–	–	

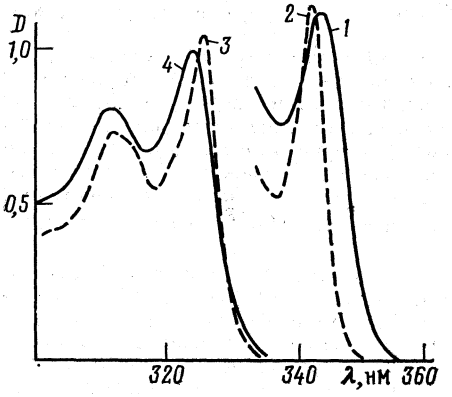


Рис. 1

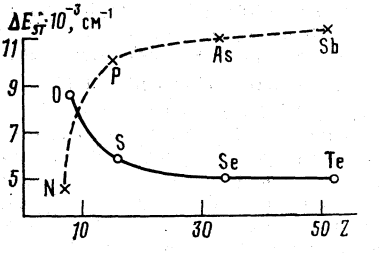


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения метилкарбазола в этаноле (*1*), в гексане (*2*); дибензтиофена в гексане (*3*), в этаноле (*4*)

Рис. 2. Зависимость значения синглет-триплетного интервала от номера элемента для гетеропроизводных дигидроантрацена

Рис. 3. Зависимость времени жизни фосфоресценции от номера элемента для гетеропроизводных дигидроантрацена

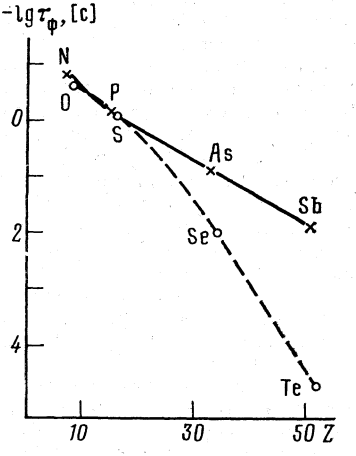


Рис. 3

мов VI группы и ее расположение и влияние на СЛС изучено значительно меньше. В то же время геометрия орбитали, на которой она расположена, определяет степень ее взаимодействия с π-системой молекулы, что в свою очередь способно влиять на энергетику и орбитальную природу электронных состояний благодаря дополнительному вкладу в их формирование $n\pi^*$- или $l\pi^*$-конфигураций.

На основании известных эмпирических закономерностей спектральных характеристик n, π^*- и $\pi l, \pi^*$-переходов [2] рассмотрим СЛС флуореновых производных элементов V и VI групп (таблица). С этой целью в настоящей работе изучены спектры поглощения и испускания, а также времена жизни S_1- и T_1-состояний и квантовые выходы люминесценции флуореновых производных элементов V (N, P, As, Sb) и VI (O, S, Se, Te) групп в полярных (этанол, изопропанол) и неполярных (гексан, метилциклогексан, изопентан) растворителях при 273 и 77 К.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре «Shimadzu-UV-365», а флуоресценции и фосфоресценции – на спектрофлуориметре «Perkin-Elmer MPF-44».

Времена жизни фосфоресценции ($\tau_ф$) получали на установке, описанной в [3]. Исследованные соединения очищали хроматографически. Контроль чистоты соединений проводили по спектрам поглощения и температурам плавления. Растворители очищали по методикам [4]. Константы скорости флуоресценции ($K_{фл}$), *ST*-конверсии ($K_{ик}$) и фосфоресценции ($K_ф$) рассчитывали по известным формулам [5]. Квантовохимические расчеты проводили в приближении ЧПДП/С-КВ [6]. Для карбазола – флуоренового производного наиболее легкого элемента V группы азота – наблюдается достаточно высокая интенсивность длинноволновой полосы поглощения (5000 л/(моль·см)), ее заметный батохромный сдвиг в полярном растворителе (рис. 1), а также

характерная величина ST-интервала (ΔE_{ST}=4550 см$^{-1}$), что подтверждает характер S_I-S_0-перехода.

Замещение в молекуле карбазола атома азота на другие элементы V группы (P, As, Sb) не приводит к качественному изменению орбитальной природы S_I-состояния. Однако по мере роста атомного номера гетероатома Z_M вклад πl-конфигурации снижается, что проявляется в гипсохромном сдвиге максимума длинноволновой полосы (таблица), росте ST-расщепления (рис. 2) и снижении или полном исчезновении эффекта полярного растворителя. Квантово-химический расчет подтверждает существенный вклад $l\pi$-конфигурации в формирование S_I-состояния флуореновых производных элементов V группы и его падение с ростом Z_M ($\Delta\rho_{pz}^{\circ S_I}$ (M)=−0,106 (N); −0,045 (P); −0,030 (As); −0,011 (Sb)).

Анализ СЛС флуореновых производных элементов VI группы указывает на более сложную природу низших электронно-возбужденных состояний. Сравним некоторые спектральные данные для производных VI и V групп, приведенных в таблице и на рис. 2. С одной стороны, ряд характеристик (батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения по сравнению с незамещенным флуореном, достаточно высокая интенсивность S_I-S_0-перехода ($\varepsilon\sim10^4$ л/(моль·м)), близкие значения времен жизни фосфоресцентных состояний первых членов каждого ряда (N и O)) подтверждают общий для производных V и VI групп $\pi l, \pi^*$- и π, π^*-характер S_I- и T_I-состояний соответственно. С другой стороны, в ряде случаев наблюдаются существенные различия в спектральных свойствах производных VI группы по сравнению с аналогичными соединениями элементов V группы. Так, энергия S_I-состояния производных VI группы уже не растет, как в случае производных V группы, а падает с ростом величины Z_M гетероатома.

Длинноволновая полоса поглощения в полярном растворителе испытывает, в отличие от производных V группы, гипсохромный сдвиг, величина которого растет в ряду O(45 см$^{-1}$)<S(170 см$^{-1}$)<Se(185 см$^{-1}$)<Te(200 см$^{-1}$). Отличительной чертой производных VI группы является симбатность сдвига S_I- и T_I-состояний в полярном растворителе, в то время как T_I-состояния производных V группы практически не чувствительны к природе использованных в работе растворителей. Далее, величина ST-интервала, характерная для $\pi l, \pi^*$-природы электронных состояний производных легких элементов V и VI групп (ΔE_{ST}=8430 см$^{-1}$ (O); 4550 см$^{-1}$ (N)) резко возрастает с ростом величины Z_M элементов V группы, приближаясь к значению ST-расщепления флуорена, и, наоборот, падает в случае производных VI группы (рис. 2), что свидетельствует об увеличении вклада АО гетероатома в формирование состояний в ряду O–Te.

Существенное различие наблюдается также в изменении значений τ_Φ при увеличении значения Z_M. Если для легких элементов одного периода N и O величины τ_Φ – одного порядка, то для элементов 3–5 периодов увеличение Z_M приводит к более резкому уменьшению значения τ_Φ для элементов VI группы (τ_Φ(P)/τ_Φ(S)$\approx$1; τ_Φ(As)/τ_Φ(Se)$\approx$10; τ_Φ(Sb)/τ_Φ(Te)$\approx10^3$ (рис. 3)). Увеличение спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в рассмотренных рядах указывает на то, что помимо эффекта тяжелого атома значительную роль в СОВ играет природа S_I- и T_I-состояний ($\langle S_{\pi\pi^*}|\hat{H}_{\text{СОВ}}|T_{\pi\pi^*}\rangle/\langle S_{\pi\pi^*}|\hat{H}_{\text{СОВ}}|T_{\pi\pi^*}\rangle\approx10^3$).

Наблюдаемые различия в спектральных характеристиках флуореновых производных V и VI групп могут быть связаны с вкладом n, π^*-конфигурации в низшие электронно-возбужденные состояния $\pi l, \pi^*$-природы. Для исследуемого класса соединений по энергии n, π^*-состояния не являются низшими, но поскольку энергия n-АО зависит от главного квантового числа гетероатома и возрастает в ряду O<S<Se<Te (потенциалы ионизации Me_2O, Me_2S, Me_2Se, Me_2Te соответственно равны 10,04; 8,67; 8,4; 7,89 эВ – соответственно [7]), следует ожидать ее сближения с высшей занятой МО и увеличения вклада n, π^*-конфигураций в низшие ЭВС.

Из расчета для молекул дибензофурана и дибензтиофена [6] следует, что вклад конфигураций с переносом заряда в S_I-состояние составляет ~40%, а изменение электронной плотности на гетероатомах кислорода $\Delta\rho_O^{os_1}$ и серы $\Delta\rho_S^{os_1}$ равны −0,041 и −0,076 заряда электрона соответственно. При этом $\Delta\rho_O^{os_1}$ и $\Delta\rho_S^{os_1}$ локализованы в основном на p_z-АО гетероатомов, т. е. участвуют в формировании $\pi l, \pi^*$-конфигураций.

При переходе к высшим синглетным состояниям картина существенно меняется. Так, для молекулы дибензофурана локализация $\Delta\rho_O^{os}$ на $2p_z$-АО кислорода сохраняется до S_8-состояния и только в S_9- и S_{10}-состояниях $\Delta\rho_O^{os_9}$ и $\Delta\rho_O^{os_{10}}$ локализованы

преимущественно на $2p_x$-АО атома кислорода, формирующих σ,π^*- и n,π^*-конфигурации. В случае дибензтиофена изменение электронной плотности на атоме серы уже в S_4- и S_5-состояниях составляют 0,300 и 0,320 а.е., причем 75 и 60% этой плотности локализовано на $3p_x$-АО атома серы. Можно ожидать, что при переходе к производным селена и теллура локализация $\Delta\rho_{Se}$ и $\Delta\rho_{Te}$ на $4p_x$- и $5p_x$-АО гетероатомов будет наблюдаться уже в низших синглетных состояниях, что приведет к росту вклада n,π^*-конфигурации в формирование орбитальной природы S_1-состояний и объясняет наблюдаемые особенности спектрально-люминесцентных свойств флуореновых производных элементов VI группы.

Таким образом, наличие двух неподеленных пар электронов у гетероатомов, входящих в VI группу, приводит к подмешиванию n,π^*-конфигураций в S_1- и T_1-состояния, природа которых носит смешанный $\pi ln,\pi^*$-характер. Вклад n,π^*-конфигураций возрастает в ряду O, S, Se, Te.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Давыдов С. Н., Родионов А. Н., Шигорин Д. Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 784.
2. *Нуржмухаметов Р. Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. С. 216.
3. *Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Нестерова О. В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 1097.
4. *Вайсберг А., Проскауэр Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 418 с.
5. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
6. *Годик В. А., Коноплев Г. Г., Родионов А. Н., Шигорин Д. Н.* // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № 2. С. 259.
7. *Родин О. Г., Травень В. Ф., Радченко В. В. и др.* // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 11. С. 2537.

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

Поступила в редакцию
25.III.1988

УДК 536.7

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ РАСТВОРЕННОГО КОМПОНЕНТА В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Намиот А. Ю.

На основании известных экспериментальных фактов дано объяснение аномальному изменению парциальных мольных объемов растворенного вещества с изменением его мольной доли вблизи критической точки растворителя.

Парциальные мольные объемы определяют влияние давления на термодинамические свойства вещества. Для изучения особенностей парциального мольного объема растворенного компонента большое значение имеет анализ поведения парциального мольного объема растворенного вещества в его бесконечно-разбавленном растворе в растворителе, находящемся в критическом состоянии [1]. Согласно И. Р. Кричевскому [1], на всех путях к критической точке чистого растворителя значение парциального мольного объема растворенного компонента стремится к бесконечности.

В согласии с этим утверждением экспериментальные данные свидетельствуют о том, что парциальные мольные объемы растворенного вещества имеют резко аномальные значения в определенной области состояний, примыкающей к критической точке растворителя. Наиболее простым предположением о характере этого изменения по мере отхода от критической точки чистого растворителя по температуре, давлению и составу будет предположение о монотонном изменении парциального

мольного объема под влиянием перечисленных параметров. Однако такое предположение не подтверждается экспериментальными данными об объемном поведении систем в окрестности критической точки при тех температурах, когда может происходить разделение на фазы.

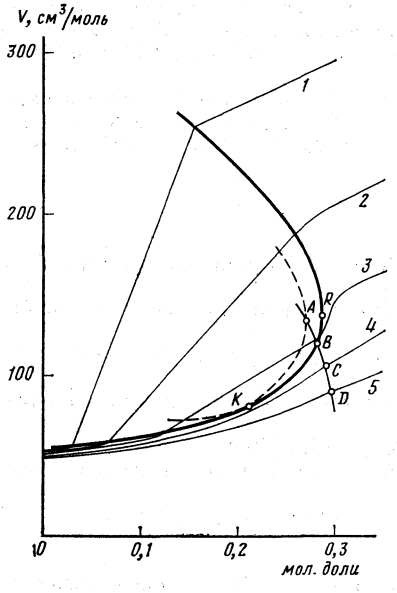


Диаграмма объем – состав (мол. доли метана) системы метан – сероводород при 71,1° С и p=6,9 (*1*), 8,6 (*2*), 10,3 (*3*), 12,1 (*4*), 13,8 МПа (*5*)

Рассмотрим данные по системе сероводород – метан [2]. Критическая температура сероводорода 101,3° С, критическое давление – 9,00 МПа. На рисунке представлена диаграмма объем – состав этой системы при 71,1° С, приблизительно на 30° С ниже критической температуры сероводорода. В таблице приведены для различных давлений и концентраций значения парциального мольного объема метана как для этой температуры, так и для двух других температур. Казалось бы, что аномальные значения парциальных мольных объемов метана при прочих равных условиях должны наблюдаться при самых низких концентрациях метана, так как эти концентрации ближе к бесконечно разбавленному раствору. В действительности же наибольшие аномалии парциальных мольных объемов метана для давлений, когда система гомогенна, наблюдаются при концентрации ~0,3 мол. доли, при которой парциальный мольный объем имеет экстремум.

С целью анализа наблюдаемых явлений рассмотрим, как можно интерпретировать экстремум парциального мольного объема компонента в зависимости от состава при постоянном давлении [3]. Если в условии экстремума парциального мольного объема от концентрации $(\partial\overline{V}_2/\partial N_2)_{p,T}=0$ заменить величину парциального мольного объема производной химического потенциала по давлению и переменить порядок дифференцирования, мы получим

$$\left(\frac{\partial\overline{V}_2}{\partial N_2}\right)_{p,T}=\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{p,T}\right]_{T,N_2}=0. \qquad (1)$$

Условие (1) означает, что в тех точках, в которых наблюдается экстремум парциального мольного объема, величина $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{p,T}$ не меняется при изменении давления в условиях постоянства состава и температуры. Другими словами, в этих точках кривая $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{p,T}$=const в координатах объем – состав имеет вертикальную касательную, совпадающую с прямой N_2=const. На спинодали – кривой, разделяющей стабильную и лабильную области – выполняется условие $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{p,T}=0$. Это условие – частный случай условия $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{p,T}$=const. Точка, где спинодаль имеет вертикальную касательную, одновременно является точкой экстремума парциального мольного объема. При тех же температурах, когда в растворе наблюдается критическое состояние, спинодаль при определенных объеме и составе имеет точку с вертикальной касательной (точка экстремального содержания компонентов на газовой ветви спинодали, см. точку *A* на рисунке).

При постоянной температуре геометрическое место экстремумов парциального мольного объема представляет собой кривую, проходящую через точку *A* и выходящую из метастабильной области в стабильную в точке *B* на бинодали (см. рисунок). Спинодаль, как известно, расположена внутри бинодали, в критической точке она касается бинодали, в расположении спинодали и бинодали наблюдается определенная степень подобия. При температурах, при которых смеси имеют критическую точку, бинодаль подобно спинодали имеет точку с вертикальной касательной (точка *R* на рисунке). Кривая экстремумов парциального мольного объема *ABC* в точке *B* переходит в стабильную область. По мере удаления от точки *B* величина экстремальных значений парциальных мольных объемов падает.

Для рассматриваемой области наибольшее значение парциального мольного объема метана достигает значения 1000 см³ при пересечении с бинодалью изобары 10,3 МПа. В точке *B* для данной температуры достигается самое высокое (для ста-

Парциальные мольные объемы (см³/моль) метана в системе метан – сероводород при концентрациях метана 0,05–1,00 мол. доли

p, МПа	0,05	0,15	0,25	0,35	0,45	1,0
			71,1° С			
8,6	–	–	560 *	420	370	310
10,3	–	–	1000 **	380	330	255
12,1	130	210	360	330	270	217
13,8	110	160	310	270	250	190
			104,1° С			
8,6	530	480	440	410	390	350
10,3	800	540	390	360	330	290
12,1	540	450	350	310	290	250
13,8	350	340	310	280	250	220
			137,8° С			
8,6	460	440	440	430	420	370
10,3	400	390	390	370	350	310
12,1	370	360	350	330	310	260
13,8	380	340	320	290	270	230

* Концентрация метана 0,29, ** — 0,28 мол. доли.

бильных состояний) значение парциального мольного объема при данной температуре. Соединив точки B для разных температур, получим в пространстве температура – давление – состав кривую, на которой будут лежать состояния с самым высоким парциальным мольным объемом растворенного компонента. Эта кривая (B-кривая) будет проходить вблизи криконденторемы – кривой, проходящей через точки бинодали с вертикальной касательной (точки R).

Точки A, B и R сближаются по мере приближения к критической точке чистого растворителя и могут как угодно близко подойти к этой точке, не совпадая, однако, с ней и друг с другом. При достаточном удалении по температуре от критической точки чистого растворителя аномалии в парциальном мольном объеме в точках B в конце концов исчезают, хотя, например, для таких систем, как метан – тяжелый углеводород [2], это влияние заметно при весьма больших отклонениях температуры от критической температуры чистого вещества.

Из приведенного анализа следует, что наличие экстремума парциального мольного объема растворенного вещества есть термодинамическое следствие существования на спинодалях точек с вертикальными касательными (точек A). Такие точки обязательно должны быть при наличии в смесях критических состояний. Интересно и следующее: поскольку на B-кривой производная парциального мольного объема растворенного вещества по его мольной доле равна нулю, то нулевое значение этой производной будет и предельным ее значением при приближении к критической точке чистого вещества

$$\lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{V}_2 / \partial N_2)_{p,T} = 0, \qquad (2)$$

путь: B-кривая

В отличие от условия (2), для многих путей к критической точке чистого вещества предел производной $(\partial \overline{V}_2/\partial N_2)_{p,T}$ стремится к бесконечности при приближении к критической точке. Для пути $p=p_{кр}$, $T=T_{кр}$ это показано в [1]. Несмотря на равенство (2), сам парциальный мольный объем на пути по B-кривой при приближении к критической точке стремится к бесконечности.

Если менять температуру от температуры критической точки растворителя в направлении, в котором не возникают критические состояния смесей, то поведение парциального мольного объема растворенного вещества отличается от рассмотренного. Из данных, приведенных в таблице, можно заключить, что при температуре 104,4° С, которая на 3,1° С выше критической температуры сероводорода при давлении в 10,3 МПа, парциальный мольный объем метана достигает величины, почти в

три раза превосходящей мольный объем чистого метана при тех же условиях. Экстремумы парциального мольного объема здесь не наблюдаются. Парциальный мольный объем монотонно падает с увеличением концентрации метана. Аномальные значения парциального мольного объема распространяются здесь на относительно малую область температур в окрестности критической точки. Уже при температуре 137,8° С никаких заметных аномалий парциального мольного объема не наблюдается (см. таблицу).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кричевский И. Р.* Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М.: Химия, 1975. С. 1–120.
2. *Sage B. H., Lacey W. N.* Some Properties of the Lidhter Hydrocarbons, Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide. N. Y.: Amer. Petr. Inst., 1955.
3. *Намиот А. Ю.* // Научно-техн. сб. Всесоюз. нефтегазового института. 1965. № 23. С. 49–53.

Поступила в редакцию
25.III.1988

УДК 541.127:661.183.123.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЗОТГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ

Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Галицкая Н. Б., Косаева А. Е.

Проведено исследование кислотно-основных и сорбционных свойств анионитов с группами N-метилглюкамина (марка АНБГ) и *трис*(оксиметил)аминометана (марка АНБТ). Рассчитаны параметры кислотно-основного равновесия и показано, что значения pK_a' ионогенных групп анионитов, содержащих третичный азот, лежат в пределах 7,0±0,2 и не зависят от структуры гидроксилсодержащего комплексообразующего фрагмента, расположенного при атоме азота. Установлено, что зависимости сорбционной способности анионитов по борной кислоте от кислотности раствора имеют экстремальный характер с максимумом сорбции в области pH=6÷8. Показано, что сорбция борной кислоты исследуемыми анионитами протекает за счет реакции комплексообразования функциональных групп ионитов с анионом бора.

В настоящее время в связи с сокращением запасов минерального сырья, в частности борсодержащих источников, большое внимание уделяется разработке методов синтеза селективных сорбентов [1], предназначенных для выделения целевого компонента из малоконцентрированных растворов. Существует много способов синтеза ионитов для селективного извлечения бора, однако установлено, что наибольшей специфичностью обладают азотгидроксилсодержащие сорбенты [2].

В данной работе проведено исследование кислотно-основного равновесия и сорбционных свойств ионитов с группами N-метилглюкамина (марка АНБГ) [3] с различной степенью замещения хлорметильных групп в исходном полимере, а также ионита, содержащего в своей структуре группы *трис*(оксиметил)аминометана (марка АНБТ) [2]. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что до настоящей работы не было получено количественного описания процессов диссоциации ионогенных групп сорбентов с подобной структурой, предназначенных для селективной сорбции бора из растворов различного солевого состава [2].

Для изучения процессов диссоциации в структуре исследуемых ионитов их функциональные группы предварительно переводили в форму свободного амина путем последовательной обработки 5% раствором едкого натра и водой до нейтральной реакции. Исследование проводили при ионной силе раствора μ=1,0, последнюю создавали добавлением раствора хлористого натрия. Экспериментальные кривые для исследуемых анионитов представлены на рис. 1.

Для расчета кислотно-основного равновесия ионитов широко используется модифицированное уравнение [4]

$$pH = pK_a' + n \lg[\alpha/(1-\alpha)],$$

Рис. 1. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) потенциометрические кривые для анионитов: *1* – АНБГ ($СОЕ^{HCl}$=2,39 мМ/г), *2* – АНБТ; *3* – АНБГ ($СОЕ^{HCl}$=1,81 мМ/г)

Рис. 2. Зависимости степени диссоциации вторичных (*1*), третичных (*2*) аминогрупп анионита АНБТ и третичных аминогрупп анионита АНБГ (*3*) от кислотности раствора

Рис. 3. Зависимость сорбционной способности по борной кислоте от pH равновесного раствора для анионитов: *1* – АНБГ, *2* – АНБТ

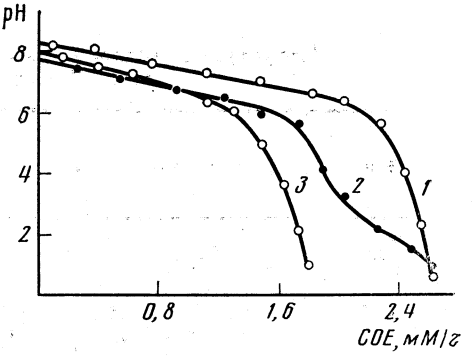


Рис. 1

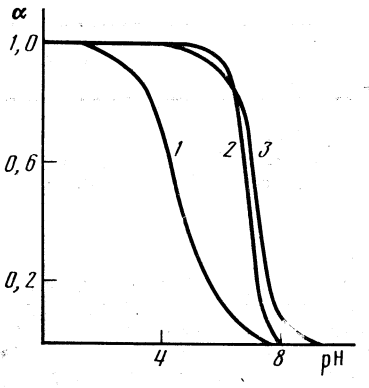


Рис. 2

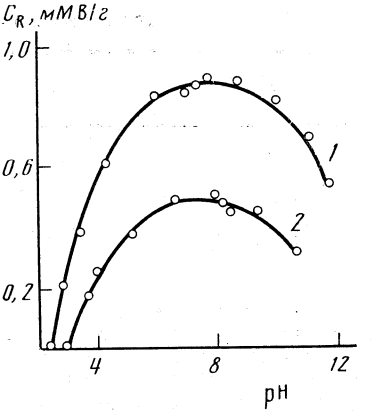


Рис. 3

где α – степень диссоциации ионогенной группы; n – константа, зависящая от структуры полимерной матрицы и функциональных групп, которое и было применено нами для обработки экспериментальных данных. Расчет экспериментальных кривых проводили с использованием ЭЦВМ «Электроника ДЗ-28» в координатах $СОЕ^i = \varphi(pH^i)$, где $СОЕ^i$ и pH^i – емкость ионита и кислотность равновесного раствора при заданной исходной концентрации ионов водорода, по методике, которая подробно описана нами ранее [5].

Разбивка кривых на моносигмоидные участки проводилась согласно данным элементного, функционального анализов (табл. 1) и кривых в дифференциальной форме. Кроме того, для определения границ ступеней ионизации каждой функциональной группы было сделано предположение, что для полимерных оснований N-алкилирование должно приводить к изменению основности, также как у низкомолекулярных ароматических аминов [6], т. е. в структуре сорбентов основность последовательно убывает при переходе от четвертичных к первичным аминогруппам.

С учетом вышеизложенного, по значениям емкости для каждой индивидуальной ступени протонирования (табл. 1) рассчитаны величины pK_a' и n (табл. 2). Как показали расчеты, максимальная абсолютная погрешность расчетных и экспериментальных кривых не превышает 0,17 мМ/г, что свидетельствует об адекватном описании выбранной модели кислотно-основного равновесия исследуемых ионитов, а также о правомерности принятого допущения о последовательном изменении основности аминогрупп в структуре трехмерных полимеров. Как показывают данные табл. 2, величины pK_a' ионогенных групп анионитов, содержащих третичный азот, лежат в пределах 7,0±0,2 и не зависят от структуры гидроксилсодержащего комплексообразующего фрагмента, расположенного при атоме азота.

Известно, что pK_a' индивидуальных соединений – *трис* (оксиметил) аминометана и N-метилглюкамина – составляют величины 8,8 и 9,65 соответственно [7, 8]. Измене-

Таблица 1

Структура функциональных групп ионитов (СОЕ ионита по 0,1 М раствору HCl, мМ/г

Ионит	Функциональные группы	СОЕ	Содержание, мМ/г		
			≡N	≡NH	$-NH_2$
АНБГ	$-N(CH_3)C_6H_8(OH)_5$	1,81	1,81		
АНБГ	$-N(CH_3)C_6H_8(OH)_5$	2,39	2,17		
	$-NH_2$				0,22
АНБТ	$-NH-C(CH_2OH)_3$	2,57		1,22	
	$\equiv N-C(CH_2OH)_3$		1,35		

Таблица 2

Параметры кислотно-основного равновесия

Ионит	$pK'_a \pm \Delta pK$	$n \pm \Delta n$	$r_{корр}$
АНБГ	6,76±0,11	1,25±0,16	0,953
АНБГ	7,19±0,05	0,88±0,07	0,993
АНБТ (≡N)	7,01±0,02	0,63±0,04	0,990
АНБТ (=NH)	4,65	–	–

ние основности ионогенных групп, расположенных при полимерных фрагментах, по сравнению с низкомолекулярными соединениями связано со значительным понижением электронной плотности на атоме азота в ариламине, обусловленным индукционным и особенно резонансным эффектом фенильной группы [9, 10]. Рассчитанные параметры кислотно-основного равновесия были использованы для построения концентрационно-распределительных диаграмм анионитов АНБГ и АНБТ (рис. 2) по формуле

$$\alpha = \{1 + \exp_{10}[(pK_a' - pH^i)/n_j]\}^{-1}.$$

Для выяснения влияния кислотности среды на сорбционные характеристики анионитов изучена зависимость их сорбционной способности по борной кислоте от pH равновесного раствора. Исследование проводили при исходной концентрации бора в растворе 0,028 мМ/мл, изменении pH исходного раствора в интервале 2÷11. Навески ионита по 0,1 г заливали 50 мл раствора с соответствующим значением кислотности, выдерживали в течение 2 недель и определяли равновесные концентрацию бора и значение pH в растворе. На рис. 3 представлены зависимости емкости ионитов по борной кислоте от pH равновесного раствора.

Как видно, зависимости имеют четко выраженный экстремальный характер, причем максимум сорбции достигается в области значений pH равновесного раствора 6–8 (pH исходного раствора 3–9) и не зависит от структуры функциональных групп анионитов. Сорбционная способность ионита с группами N-метилглюкамина в ~2 раза выше по сравнению с ионитом АНБТ, при этом следует отметить, что исследуемые аниониты АНБГ и АНБТ имеют величины статической обменной емкости по 0,1 М HCl (табл. 1), которая характеризует содержание комплексообразующих групп в структуре сорбента 2,3 и 2,6 мМ/г соответственно.

Сопоставление результатов по изучению кислотно-основного равновесия и сорбционных свойств ионитов при изменении pH раствора показывает, что сорбция бора происходит только за счет реакции комплексообразования борат-иона с полиольными функциональными группами ионитов. Протекание процесса сорбции по ионообменному механизму маловероятно, так как с уменьшением степени диссоциации ионогенных групп наблюдается увеличение сорбционной способности по борной кислоте (рис. 2, 3), кроме того, борная кислота в области pH=6–8 находится в полностью недиссоциированном состоянии ($pK_a^{H_3BO_3} = 9{,}0$).

Параболический характер исследуемой зависимости (рис. 3) обусловлен, по нашему мнению, протекающими в фазе сорбентов процессами комплексообразования аниона бора с функциональными группами ионитов. Аналогичный характер таких зависимостей получен для анионита СБ-1 [2], причем максимум сорбции также лежит в области pH=6–8.

Таким образом, в результате проведенного исследования определены величины констант ионизации функциональных групп анионитов АНБТ и АНБГ и установлена более высокая эффективность анионита с группами N-метилглюкамина в процессе сорбции борной кислоты из водных растворов. Показано, что зависимости сорбционной способности анионитов от кислотности раствора имеют ярко выраженный экстремальный характер с максимумом в области pH=6–8. Анализ результатов кислотно-основного и сорбционного равновесий свидетельствует о протекании в фазе сорбентов процессов комплексообразования, однако для установления механизма выявленных закономерностей требуются дополнительные исследования по изучению изотерм сорбции борной кислоты указанными сорбентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ткачев К. В., Плышевский Ю. С.* Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983.
2. *Галицкая Н. Б., Слабкая Л. Д., Кононова Г. Н., Плотникова О. А.* Сорбенты для извлечения бора из растворов. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1983.
3. Патент США № 3567369.
4. *Gregor H., Hamilton M.* // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 69.
5. *Лейкин Ю. А., Мейчик Н. Р., Соловьев В. К.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 6. С. 1420.
6. *Попов А. Ф., Пискунова Ж. П.* Проблемы физико-органической химии. Киев: Наук. думка, 1978.
7. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.– Л.: Химия, 1964.
8. *Smith J.* // The chemistry of amino group. L. e. a. 1968. Ch. 4. P. 161–204.
9. *Deson J., Posset R.* // Bull. Chim. France. 1968. № 10. P. 4307.
10. *Коулсон Ч.* Валентность. М.: Мир, 1965.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 28.III.1988

УДК 541.127:661.183.123.2

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ

Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А.

Предложен механизм комплексообразования азотгидроксилсодержащих групп ионитов с борной кислотой. Показано, что максимальная сорбционная способность борселективных сорбентов в интервале $pH_{равн}$ = =6÷8 обусловлена преимущественным образованием в этой области водородных связей между неионизированными аминогруппами полимера и борной кислотой. Установлено, что атом азота, у которого расположены гидроксилсодержащие фрагменты, необходим для регулирования величины pH системы ионит – раствор.

Многочисленными исследованиями установлено, что селективность к боратиону функциональных групп ионитов определяется концентрацией гидроксильных групп в структуре, причем наибольшую специфичность взаимодействия с борной кислотой проявляют иониты, содержащие полиоламиновые группы [1]. Однако механизм такого взаимодействия, роль азота в процессе комплексообразования боратиона с азотгидроксилсодержащими группами сорбентов исследованы не были.

Ранее нами показано, что иониты с группами N-метилглюкамина (марка АНБГ) и *трис*(оксиметил)аминометана (марка АНБТ) обладают высокой сорбционной спо-

Зависимость сорбционной способности ионитов АНБГ и АНБТ от содержания протонированных аминогрупп в структуре

$pH_{исх}$	$pH_{равн}$	$\overset{+}{\equiv}NH$, мМ/г	C_R, мМ·В/г	$pH_{исх}$	$pH_{равн}$	$\overset{+}{\equiv}NH$, мМ/г	C_R, мМ·В/г
АНБГ				АНБТ			
2,0	2,1	1,0	0,04	2 0	2,1	1,0	0
2,5	2,8	0,8	0,24	2.5	2,8	0,9	0
2,8	3,9	0,7	0,57	2 8	4,5	0,7	0,25
3,0	5,9	0,5	0,83	3,0	6,4	0,5	0,5
4,0	7,2	0,05	0,83	4,0	7,6	0,05	0,51
5,0	7,4	0	0,82	5,0	7,7	0	0,47
6,0	7,4	0	0,86	6,0	7,7	0	0,43
7,0	7,4	0	0,83	7,0	7,7	0	0,48

собностью по борной кислоте, причем емкость АНБГ в ~1,5 раза выше, чем для анионита АНБТ во всем исследованном интервале pH при разных величинах емкости по 0,1 М HCl, которая количественно характеризует содержание комплексообразующих группировок в структуре [2]. Сопоставление результатов по изучению кислотно-основного и сорбционного равновесий позволило установить, что сорбция бора на указанных ионитах проходит только за счет реакции комплексообразования четырехкоординированного борат-иона с полиольными группами.

Изучение физико-химических закономерностей показало, что максимальная сорбционная способность ионитов находится в интервале pH равновесного раствора 6÷8, причем область оптимальных значений для сорбции не зависит от структуры комплексообразующего фрагмента. При изменении pH раствора от 6 до 8 степень ионизации функциональных групп ионитов уменьшается практически до нуля, а сорбционная способность при этом изменяется мало (таблица).

Все вышеизложенное позволило нам предположить, что азот, у которого расположены комплексообразующие гидроксилсодержащие группы, выполняет роль «буфера», способного смещать кислотность исходного раствора до значений pH= =6÷8, согласно реакции

$$R{\equiv}\ddot{N}+H^+ \rightleftarrows [R{\equiv}\ddot{N}H]^+.$$

Известно [3], что слабые кислоты и основания проявляют способность к образованию водородных связей, и поэтому с большой вероятностью можно предположить ее образование между недиссоциированными аминогруппами полимера и борной кислотой (pK_a=9) в указанном интервале изменения pH

$$\underset{I}{HAn\ldots\ddot{N}{\equiv}R_1} \quad \underset{II}{An\ldots H\ldots\ddot{N}R_1} \quad \underset{III}{A\bar{n}\ldots H\overset{+}{\ddot{N}}{\equiv}R_1},$$

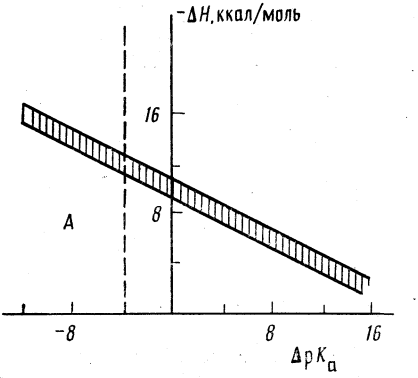
где $HAn=H_3BO_3$, $\ddot{N}{\equiv}R_1$ – аминогруппы полимера.

Взаимодействие не является чисто ионным, но при определенных условиях может образовываться дипольный ион (III). Механизм и закономерности таких взаимодействий подробно изучены на примере низкомолекулярных протонодонорных и протоноакцепторных соединений. Было показано, что прочность водородной связи с переносом протона (III) определяется разностью констант ионизации донора и акцептора [4]

$$\Delta pK_a = \ln K_a^{AH} - \lg K_a^{RN}. \qquad (1)$$

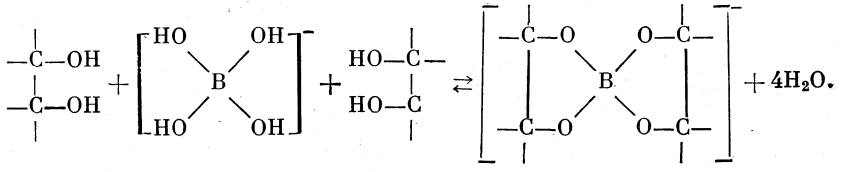
На рисунке представлена известная корреляционная зависимость ΔpK_a – теплоты связи ΔH, измеренные для карбоксильных кислот и аминов в различных растворителях [4].

Так как константы ионизации борной кислоты (pK_a=9) и карбоновых кислот (pK_a=7,5÷9) отличаются мало, мы полагаем, что по указанной зависимости ΔH= =$\varphi(\Delta pK_a)$ возможно оценить энергию связи и для исследуемых систем. Рассчитанные величины ΔpK_a для групп N-метилглюкамина, *трис*(оксиметил)аминометана [2] и борной кислоты (–2,1 и –4,3 соответственно) позволяют с большой вероятностью утверждать, что взаимодействие между аминогруппами полимера и борной кислотой сопровождается образованием водородной связи с переносом протона (III):



Зависимость прочности водородной связи карбоновых кислот и аминов от разности констант ионизации (ΔpK_a) донора и акцептора (*A* – область значений ΔpK_a, где водородная связь всегда сопровождается переносом протона; заштрихована область корреляции)

$R{\equiv}NH^+ \ldots [B(OH)_4]^-$. После образования дипольного иона происходит процесс комплексообразования гидроксильных групп с борат-анионом



Таким образом, механизм взаимодействия функциональных групп исследуемых ионитов с борной кислотой условно состоит из трех стадий:

1. Установление оптимального значения pH раствора для образования дипольного иона $R\ddot{N}+H^+ \rightleftarrows [RNH]^+$.

2. Образование дипольного иона $R\ddot{N} \ldots HAn \rightarrow RNH^+ \ldots An^-$.

3. Комплексообразование образовавшегося аниона с гидроксильными группами ионитов.

Предложенный механизм позволяет объяснить выявленные в настоящей работе и известные ранее [1] закономерности сорбции бора анионитами. Так, параболический характер [2] зависимостей $C_R = \varphi(pH)$ (C_R – сорбционная способность по бору) с максимумом сорбционной способности при pH=6÷8, установленный для всех борселективных сорбентов обусловлен тем, что именно область этих значений pH оптимальна для образования водородной связи между H_3BO_3 и азотом функциональных групп ионитов.

Снижение сорбционной способности ионитов с уменьшением $pH_{равн}<6$ и $pH_{исх}<3$ связано с увеличением концентрации протонированных аминогрупп полимера, а уменьшение в области pH>9 обусловлено увеличением степени диссоциации борной кислоты, так как только неионизированные кислотные и основные группы способны к образованию водородных связей.

Подтверждением предложенного механизма является зависимость сорбционной способности ионитов от степени ионизации функциональных групп. Расчет количества протонированных аминогрупп в структуре сорбента в процессе сорбции (таблица) показывает, что при степени ионизации групп менее ~50% наблюдается достижение максимальной емкости по бору, т. е. для эффективного образования водородной связи необходимо наличие в структуре сорбента ~50% неионизированных аминогрупп. Следует также подчеркнуть, что борная кислота в указанном интервале изменения pH (таблица) находится полностью в недиссоциированном состоянии.

Таким образом, проведенные исследования позволили предложить механизм комплексообразования борной кислоты с функциональными группами ионитов, предназначенных для селективного выделения борной кислоты из растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Галицкая Н. Б., Слабкая Л. Д., Кононова Г. Н., Плотникова О. А.* Сорбенты для извлечения бора из растворов: Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1983.
2. *Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Косаева А. Е., Галицкая Н. Б.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. N 2. С. 540.

3. *Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э.* Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. С. 213–252.
4. *Мошковский А. А., Одиноков С. Е.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 1165.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25.IV.1988

УДК 539.196.301

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА

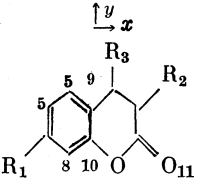
Пономарев О. А., Педаш Ю. Ф.

В валентном приближении ППДП/С проведены расчеты синглетных и триплетных возбужденных состояний кумарина и его 7-аминопроизводных. При помощи атомных чисел локализации определен вклад отдельных атомов и функциональных групп в формирование первых трех оптически разрешенных переходов. Установлена зависимость синглет-триплетного расщепления от природы заместителей и показано, что высокий квантовый выход флуоресценции достигается в соединениях с электронодонорной и электроноакцепторной группами в положениях молекулы 3 и 4 соответственно.

Растворы производных кумарина зарекомендовали себя как наиболее эффективные лазерные среды для генерации излучения в сине-зеленой области спектра [1, 2]. Поэтому исследование характеристик возбужденных состояний их молекул приобретает значение не только для интерпретации накопленного экспериментального материала по спектрально-люминесцентным свойствам, но и для построения адекватной картины фотофизических и фотохимических процессов, определяющих параметры лазерного излучения.

К настоящему времени уже имеются данные по квантово-химическим расчетам ряда производных кумарина [3, 4], тем не менее общие закономерности взаимного влияния заместителей на энергетические параметры и перераспределение электронной плотности при возбуждении остаются невыясненными даже для весьма важных в практическом отношении 3- и 4-замещенных кумарина, содержащих в положении 7 электронодородный заместитель.

Цель настоящей работы – теоретическое исследование электронных возбуждений ряда модельных молекул кумарина с общей структурной формулой:



Соединение	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R_2	H	H	OH	H	CN	H	OH	CN
R_3	H	H	H	OH	H	CN	CN	OH

R_1=H (I), NH_2 (II–VIII). Выбор заместителей в положениях молекулы 3 (R_2) и 4 (R_3) осуществлен с учетом различной природы их весьма существенно проявляющихся электронных свойств.

В качестве теоретической схемы расчета использовано валентное приближение со стандартной спектроскопической параметризацией (ППДП/С). Возбужденные со-

Таблица 1

Энергии ππ*-электронных переходов (λ, эВ), моменты перехода (Q_x, Q_y, Å), силы осцилляторов (f) и минимальные энергии синглет-триплетного расщепления ($\Delta\lambda = \lambda_{S_1} - \lambda_{T_i}$, эВ) в производных кумарина I–VIII

Величина	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
				S_1				
λ	4,191	4,103	3,866	4,142	3,714	3,861	3,410	3,599
Q_x	1,016	1,298	1,533	1,277	1,453	1,356	1,358	1,439
Q_y	0,065	0,005	0,105	0,046	0,035	0,128	0,370	0,049
f	0,380	0,605	0,799	0,592	0,687	0,626	0,591	0,653
				S_2				
λ	4,453	4,300	4,145	4,324	3,926	4,049	0,811	3,878
Q_x	0,908	0,728	0,332	0,623	0,590	0,311	0,136	0,150
Q_y	0,093	0,102	0,191	0,042	0,319	0,339	0,458	0,260
f	0,325	0,203	0,053	0,147	0,154	0,075	0,076	0,031
				S_3				
λ	5,520	5,466	5,128	5,521	5,154	5,047	4,584	5,017
Q_x	0,436	0,287	0,160	0,193	0,315	0,220	0,541	0,310
Q_y	0,773	0,580	0,515	0,477	0,261	0,506	0,502	0,226
f	0,381	0,200	0,131	0,128	0,076	0,134	0,218	0,065
Δλ	*	0,007	0,195	0,029	0,086	0,115	0,466	0,376

* Первый переход $n\pi^*$-типа.

стояния синглетной и триплетной природы описывались суперпозицией 80 нижних по энергии однократно возбужденных конфигураций (ОВК), что заведомо обеспечивало для всех рассматриваемых молекул полный набор ОВК ππ*-типа. Вычисления проводились по одному из вариантов программы [5] на ЭВМ БЭСМ-6.

Так как соединения II–VIII принадлежат к пятому люминесцентному типу молекул с гетероатомами [6], для которого характерно более высокое энергетическое расположение S_1-состояний по отношению к триплетным термам ππ*-типов, основное внимание при рассмотрении было уделено $\pi \rightarrow \pi^*$-электронным переходам.

Энергетические характеристики, а также сведения об интенсивностях и поляризации переходов, формирующих спектры поглощения (см. табл. 1), свидетельствуют о том, что длинноволновый переход во всех рассматриваемых соединениях поляризован вдоль длинной оси молекулы и обладает значительной силой осциллятора (f). (Исключение составляет незамещенный кумарин, у которого нижнее синглетное состояние $n\pi^*$-типа лежит в области 3,4 эВ.)

Введение электронодонорного заместителя в положение 7 молекулы кумарина несколько смещает первый $\pi \rightarrow \pi^*$-переход в длинноволновую область спектра и значительно увеличивает силу осциллятора. Этот эффект постепенно возрастает при переходе к моно- (III–VI) и дизамещенным (VII, VIII) молекулам 7-аминокумарина. Для последних энергия S_1-состояния становится минимальной в ряду рассматриваемых молекул. Следует при этом отметить, что переходы $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ для соединений II–VI характеризуются малыми значениями силы осциллятора f, а для молекул VII и VIII ультрафиолетовые возбуждения имеют значительную интенсивность.

Сопоставление данных табл. 1 с экспериментальными сдвигами максимумов полос поглощения ряда производных кумарина позволяет в качественном аспекте распространить полученные нами результаты по сдвигам полос ππ*-состояний и на другие функциональные группы различной электронной природы, находящиеся в положениях 3 и 7 молекулы кумарина [1, 4, 7].

Известно, что квантовые переходы между стационарными состояниями в различной степени затрагивают отдельные атомы и структурные фрагменты молекул. Количественной характеристикой перераспределения электронной плотности и взаи-

Таблица 2

Атомные числа локализации (L_μ, %) $\pi \to \pi^*$-электронных переходов (нумерация атомов в тексте)

Молекула	Терм	O_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	O_{11}	NH_2	R_2	R_3
I	S_1	2,8	4,1	14,8	10,5	10,6	9,1	11,6	6,2	10,6	12,9	6,7	–	–	–
	S_2	2,3	2,1	15,2	8,6	12,4	7,0	12,8	9,7	10,6	15,0	4,2	–	–	–
II	S_1	1,9	4,8	15,4	11,1	11,1	9,2	12,0	4,3	11,4	8,6	7,0	3,2	–	–
	S_2	2,3	1,3	11,7	5,3	10,6	9,2	11,9	13,5	10,7	17,1	3,0	3,4	–	–
	S_3	3,1	3,5	10,2	12,1	17,1	8,3	5,6	18,6	4,2	10,0	4,7	2,7	–	–
III	S_1	1,9	8,6	16,9	14,6	8,5	4,4	10,9	2,2	9,3	7,6	8,5	2,8	3,7	–
	S_2	2,0	1,0	8,9	3,5	12,9	12,7	10,6	14,2	9,4	17,9	2,2	3,0	1,9	–
	S_3	0,7	10,9	12,5	10,4	6,0	4,1	12,8	4,3	17,3	6,2	8,2	2,9	3,6	–
IV	S_1	1,7	4,6	17,0	12,0	10,6	8,0	11,6	3,6	11,0	8,2	7,4	3,0	–	1,4
	S_2	2,2	1,0	11,5	4,6	10,9	10,2	11,5	13,5	10,5	17,5	2,8	3,2	–	0,6
	S_3	0,7	8,6	15,9	9,8	5,1	5,8	12,1	5,3	16,5	6,1	9,6	3,0	–	1,4
V	S_1	1,0	2,8	18,4	10,1	14,1	4,9	12,4	6,0	10,7	6,9	6,3	2,3	4,1	–
	S_2	1,8	0,7	15,2	6,0	9,1	11,8	9,8	8,3	8,8	19,9	3,9	2,3	2,5	–
	S_3	1,0	6,3	16,6	18,2	5,6	4,3	12,3	6,8	12,2	3,9	7,8	2,1	2,8	–
VI	S_1	2,2	9,1	19,9	11,9	5,6	2,2	11,4	1,5	9,8	9,3	8,8	2,0	–	6,3
	S_2	1,3	1,8	9,2	1,8	16,3	13,4	10,0	13,9	10,3	16,1	3,1	2,6	–	0,3
	S_3	0,5	5,7	14,9	4,6	5,0	6,6	21,0	8,9	14,5	4,9	6,2	3,1	–	4,0
VII	S_1	2,4	15,2	17,6	14,6	5,2	0,9	8,3	1,0	5,2	6,9	10,7	1,4	4,6	6,0
	S_2	1,0	2,4	11,2	3,8	15,3	12,7	7,9	12,2	7,5	17,6	3,4	2,0	2,7	0,3
	S_3	0,4	7,4	16,3	6,8	5,6	4,0	19,8	8,5	12,4	4,8	5,7	2,4	4,2	1,9
VIII	S_1	1,0	2,6	23,5	12,3	10,6	2,1	12,0	2,8	9,4	6,8	7,2	1,9	5,5	2,2
	S_2	1,4	0,7	15,7	4,0	12,0	13,3	7,4	10,9	7,1	18,9	3,9	1,9	1,8	0,8
	S_3	1,0	5,0	20,0	17,7	6,7	3,3	10,5	6,6	11,4	2,8	7,5	1,5	3,2	2,9

модействия различных атомов и их групп при возбуждении являются атомные (L_μ) и фрагментные (L_A) числа локализации [8]. В исследуемых нами молекулах трудно однозначно выделить какие-либо структурные фрагменты, поэтому в табл. 2 приведены значения L_μ для всех атомов, участвующих в $\pi \to \pi^*$-переходах. При анализе наиболее характерных изменений обращает на себя внимание тот факт, что возбуждения во всех молекулах практически не затрагивают циклический атом кислорода O_1. Следовательно, его замена, например на группу NH или $>N-CH_3$, не должна существенно изменять спектральные свойства в неполярных растворителях [9]. Атомы углерода C_6 и C_8 также не дают заметного вклада в формирование S_1-состояния молекул III, VI–VIII, и замещение соответствующих атомов водорода не приводит к чувствительным сдвигам первых полос поглощения [7, 10]. Что же касается молекул IV и V, то для них числа L_6 и L_8 несколько возрастают, причем в V наблюдается $L_6 < L_8$, а для IV – обратная закономерность. Весьма важным для анализа спектров является переход в состояние S_2, сопровождающийся значительным возрастанием L_6 и L_8 практически для всех рассматриваемых молекул.

Анализируя числа локализации возбуждения на карбонильной группе ($>C=O$) – наиболее важном реакционном центре молекулы – следует отметить, что $S_0 \to S_2$-переход является промежуточным по локализации между $S_0 \to S_1$- и $S_0 \to S_3$-переходами. В противоположность закономерности, наблюдаемой для L_6 и L_8, $S_0 \to S_1$-переход в 2–4 раза сильнее локализован на группе $>C=O$, чем $S_0 \to S_2$-переход. При этом наибольшие значения L_{CO} наблюдаются для молекул III, VI и VII (17,1, 17,9 и 25,7% соответственно). Последние три колонки табл. 2 содержат информацию о степени взаимодействия каждого заместителя с основной электронной оболочкой молекул при возбуждении в S_1-, S_2- и S_3-состояния.

Полученные нами характеристики электронных переходов позволяют сделать некоторые выводы о люминесцентной активности рассматриваемых производных кумарина. Приведенные в табл. 1 энергетические интервалы между S_1-состояниями и ближайшими к ним триплетными термами (T_i), согласно выводам [11], определяют вероятность интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_i$ – основного канала потерь энергии флуоресцентного состояния гетероароматических соединений. Оценка констант скорости $S_1 \rightsquigarrow T_i$-процессов по методике из [11] привела к следующим значениям ($k \cdot 10^8$, c^{-1}): II – 7; III – 1; IV – 6; V – 5; VI – 4; VII – 0,06; VIII – 0,1. В то же время расчет констант скорости радиационного распада S_1-состояний по формуле из [12] и данным табл. 1 дает ($k' \cdot 10^8$, c^{-1}): II – 4,4; III – 5,2; IV – 4,4; V – 4,1; VI – 4,1; VII – 3,0; VIII – 3,7.

Сопоставление приведенных рядов величин позволяет отметить следующие закономерности в изменении квантовых выходов флуоресценции 7-аминопроизводных кумарина (VI–VIII). Так, например, максимальный квантовый выход флуоресценции должен наблюдаться для дизамещенных производных 7-аминокумарина, содержащих в положениях 3 и 4 заместители с противоположными электронными эффектами. Среди монозамещенных 7-аминокумарина наибольшей эффективностью флуоресценции будут обладать соединения, содержащие в положении 3 электронодонорный, либо в положении 4 – электроноакцепторный заместители.

Эти выводы в целом согласуются с экспериментально определенными квантовыми выходами флуоресценции соединений кумаринового ряда [1, 10, 13, 14] и позволяют объяснить отмеченные закономерности взаимным расположением синглетных и триплетных термов. Использование атомных чисел локализации позволяет расширить возможности прогнозирования свойств разнообразных производных кумарина с большим числом заместителей по сравнению с рассмотренными в данной работе. Численные же значения L_μ дают также качественное представление о наиболее активных центрах молекул при их взаимодействиях между собой и с молекулами растворителя в возбужденных состояниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера. М.: Мир, 1976. С. 329.
2. *Maeda M.* Laser Dyes. N. Y.: Acad. Press, 1984. P. 335.
3. *Taszner S., Wojciechowska E.* // Acta Phys. Pol. 1984. V. A65. № 4. P. 355.
4. *Лобода Л. И., Соколова И. В., Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40. № 6. С. 945.
5. *Круглов В. О., Педаш Ю. Ф., Уманский В. Э., Лузанов А. В.* // Журн. структур. химии. В печати.
6. *Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г., Шигорин Д. Н.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 5. С. 1154.
7. *Gonzalez A. G., Barroso J. T., Jorge Z. D.* // Rev. Real acad. sci. exact., fis. y natur. Madrid. 1981. V. 75. № 4. P. 811.

8. *Лузанов А. В.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 11. С. 2086.
9. *Fabian W.* // J. Mol. Struct. 1981. V. 85. № 1. P. 77.
10. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений/Под ред. Б. И. Степанова. Минск: Ин-т физики АН БССР, 1977. С. 239.
11. *Плотников В. Г., Долгих Б. А., Комаров В. М.* // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. № 6. С. 1072.
12. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. С. 448.
13. *Jones G., Jakson W. R., Choi C.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 2. P. 294.
14. *Дзюбенко М. И., Водотыка Г. С., Маслов В. В., Никитченко В. М.* // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. № 3. С. 554.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
1.VI.1988

УДК 541.8:541.123.2

РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДОГО МЕТАНА В ГАЗООБРАЗНОМ ГЕЛИИ

Дорошенко А. И., Кушнер Л. С., Абрамова Р. И., Пашковская Л. В.

Измерена растворимость твердого метана в гелии при температурах 50–91 К и давлениях до 50 МПа. Предложены эмпирические уравнения растворимости метана в гелии и давления насыщенного пара над твердым метаном.

Для повышения экономичности, безопасности и производительности процессов и аппаратов, использующих низкотемпературный гелий, необходимы данные о фазовом равновесии газообразный гелий – твердая примесь в широких интервалах температур и давлений. Ранее авторами совместно с М. Б. Иомтевым экспериментально исследована растворимость в газообразном гелии ряда твердых криопродуктов (неона [1–3], аргона [4], ксенона [5], азота [6], кислорода [7], оксида углерода [8]) при давлениях до 50–55 МПа. Растворимость твердого метана в гелии измерена в [9] при температурах 55–91 К и давлениях от 0,3 МПа до 14 МПа. Цель данной работы – расширить указанные интервалы параметров до температуры 50 К и давления 50 МПа, используя методику и аппаратуру наших предыдущих исследований.

В работе применили гелий марки Б (ТУ 51-540-80), доочищенный низкотемпературной адсорбцией примесей до их суммарной концентрации не выше 10^{-8} мол. доли, и метан (ТУ 51-841-78) с паспортным содержанием примесей не выше 10^{-3} мол. доли (в основном азот). Равновесные при температуре и давлении опыта растворы твердого метана в гелии получали динамическим методом в криостате. Схема экспериментальной установки и конструкция криостата представлены в [3, 10], а методика экспериментирования подробно обоснована и описана в [11]. Температуру опыта измеряли платиновым термометром сопротивления ТСПН-3 с погрешностью 0,01 К и стабилизировали в пределах ±0,02 К. Давление опыта измеряли пружинными манометрами класса точности 0,4. Концентрации метана в растворах измеряли хроматографом с ионизационно-пламенным детектором, относительная погрешность определения была не больше 3%.

Результаты наших измерений приведены в таблице. Каждый результат измерения является средним значением от 3 до 29 результатов отдельных анализов. Средние квадратичные отклонения этих средних значений не превышают 2%. Часть измерений выполнили при тех же температурах и давлениях, что и в [9]. Согласие результатов наших измерений с данными [9] (в таблице приведены в скобках) вполне удовлетворительное с учетом погрешности сравниваемых значений.

Полученные результаты совместно с данными [9] демонстрируют понижение растворимости твердого метана в гелии с ростом давления при постоянной температуре. Таким образом, в системе гелий – метан минимум, характерный для изотерм растворимости кристалла в сжатом газе [12], в интервале 50–91 К не достигается при давлениях до 50 МПа. Анализ данных показал, что растворимость твер-

Растворимость твердого метана в газообразном гелии (x_2, мол. доли)

p, МПа	$x_2 \cdot 10^6$	p, МПа	$x_2 \cdot 10^6$	p, МПа	$x_2 \cdot 10^6$
$T=91$ К		20	110	4,84	0,985 (0,994)
		30	94,6	6,0	0,895
10,3	1680 (1700)	40	77,5	8,0	0,783
14,1	1410	50	63,0	10,1	0,758
14,5	1320			20	0,730
20	1040	$T=70$ К		30	0,654
30	848			40	0,579
40	687	4,575	75,7 (75,5)	50	0,547
50	548	20	37,0		
		30	29,2	$T=50$ К	
$T=87$ К		40	25,8		
		50	22,3	0,5	0,622
5	1620			1,0	0,350
13,78	820 (792)	$T=65$ К		1,5	0,240
20	641			2,0	0,206
30	491	30	9,92	3,0	0,160
40	405	50	7,50	4,0	0,146
50	326			5,0	0,140
		$T=60$ К		6,0	0,135
$T=80$ К				8,0	0,127
		0,3	50,8	10,1	0,123
0,469	4530 (4330)	30	2,67	20	0,119
20	219	40	2,41	30	0,120
30	180			40	0,113
40	145	$T=55$ К		50	0,0966
50	120				
		0,5	5,55		
$T=76$ К		1,0	2,90		
		2,0	1,70		
14,12	135 (131)	3,0	1,29		
		4,0	1,09		

дого метана в гелии в исследованном авторами [9] и нами интервале параметров можно по аналогии с [13] аппроксимировать эмпирическим уравнением

$$\lg c_2 \equiv \lg \frac{x_2}{v_1^0} = 0{,}51336 - \frac{483{,}26}{T} - \left(17{,}012 - \frac{2545{,}0}{T}\right)\frac{1}{v_1^0} - \left(50{,}740 + \frac{14460}{T}\right)\frac{1}{(v_1^0)^2}, \quad (1)$$

где c_2 – объемная концентрация, 10^6 моль/м^3, а x_2 – мольная доля метана в газовом растворе; v_1^0 – мольный объем чистого гелия по данным [14, 15], 10^{-6} м^3/моль; T – температура, К. Из 136 экспериментальных точек (60 из нашей таблицы и 76 из [9]) 115 точек отклоняются от рассчитанных по (1) значений менее чем на 4%, 20 точек – на 4–7% и одна точка – на 9%.

Из (1) следует (см. [13]) эмпирическая зависимость давления $p^\circ_{2,\text{нас}}$ насыщенного пара над чистым твердым метаном от температуры

$$\lg p^\circ_{2,\text{нас}}[\text{Па}] = 7{,}4334 - 483{,}26/T + \lg T. \quad (2)$$

Авторы благодарны М. Б. Иомтеву за обсуждение постановки и результатов работы и Н. Н. Чернец за участие в измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дорошенко А. И., Кушнер Л. С., Иомтев М. Б. и др.* // Деп. в ВИНИТИ. № 2765-76 Деп.
2. *Иомтев М. Б., Дорошенко А. И., Кушнер Л. С. и др.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 6. С. 1373.

3. *Дорошенко А. И., Кушнер Л. С., Иомтев М. Б. и др.* // Там же. 1981. Т. 55. № 1. С. 257.
4. *Кушнер Л. С., Дорошенко А. И., Иомтев М. Б. и др.* // Там же. 1983. Т. 57. № 4. С. 1005.
5. *Дорошенко А. И., Саров Х.-М. А., Кушнер Л. С. и др.* // Деп. в ВИНИТИ. № 2174-77 Деп.
6. *Дорошенко А. И., Кушнер Л. С., Абрамова Р. И. и др.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 198.
7. *Дорошенко А. И., Кушнер Л. С., Иомтев М. Б. и др.* // Там же. 1982. Т. 56. № 2. С. 479.
8. *Кушнер Л. С., Дорошенко А. И., Иомтев М. Б.* // Там же. 1984. Т. 58. № 6. С. 1561.
9. *Hiza M. J., Kidnay A. J.* // Adv. Cryog. Eng. 1966. V. 11. P. 338.
10. *Кушнер Л. С.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ГИАП, 1986.
11. *Иомтев М. Б., Кушнер Л. С., Дорошенко А. И.* Таблицы РСД. Деп. в ВНИИКИ, № 172 кк-84.
12. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.— Л.: Госхимиздат, 1952. С. 109.
13. *Кушнер Л. С., Иомтев М. Б., Дорошенко А. И.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 4. С. 1016.
14. *Сычев В. В., Вассерман А. А., Козлов А. Д. и др.* Термодинамические свойства гелия. М.: Изд-во стандартов. 1984. 320 с.
15. *Сычев В. В., Вассерман А. А., Козлов А. Д. и др.* Таблицы ССД. ГСССД 70-84. М.: Изд-во стандартов. 1985. 27 с.

Поступила в редакцию
3.VI.1988

УДК 548.3

О ФОРМИРОВАНИИ ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ПРИ ПОСТАДИЙНОМ «ПЛАВЛЕНИИ» КРИСТАЛЛОВ

Першин В. К.

Предложен общий подход к исследованию термотропного мезогенезиса кристаллических структур как физическому явлению, присущему не только молекулярным кристаллам, но и другим классам твердых тел. Для доказательства этого утверждения, используя вириальный формализм в приближении ближайших корреляций, построена система уравнений, позволяющая проанализировать условия устойчивости тетрагонального атомного кристалла. Установлено, что для слоистых и цепочечных структур эта система в математическом и физическом отношении эквивалентна вириальной системе уравнений, использованной ранее при изучении молекулярного ротационного и жидкокристаллического мезоморфизма. На основании этого сделан вывод, что в атомных кристаллах, как и в молекулярных, возможно ступенчатое разупорядочение структуры, обусловленное последовательным «размораживанием» различных степеней свободы движения частиц при увеличении температуры. Рассмотрены возможные типы структурных неустойчивостей в цепочечных атомных решетках, приводящие к формированию частично упорядоченных состояний при их тепловом разрушении.

Принято считать, что многообразие частично упорядоченных состояний или мезофаз ограничивается только жидкокристаллическими (ЖК) структурами, в которых ориентационное упорядочение обычно сосуществует с трансляционным беспорядком [1]. Очевидно, однако, что ротационные (пластические) кристаллы (РК) также являются частично упорядоченными [2]. В них хотя и сохраняется пространственная сетка кристаллической решетки, но отсутствует ориентационный порядок. В работах [3, 4] на микроскопическом уровне преодолено традиционное представление о ЖК и РК как различных неродственных структурных формах.

Кроме ЖК- и РК-мезофаз в природе существуют структурные состояния, которые возникают в результате частичного теплового разрушения порядка в атомных

кристаллах [5, 6]. Экспериментальные данные, представленные в этих и ряде других работ, указывают на необходимость развития подхода к исследованию термотропного мезогенезиса кристаллов (т. е. их способности при плавлении формировать различные мезофазы) как более общему явлению, присущему не только молекулярным, но и другим классам твердых тел.

В данной работе показано, что физическая картина теплового разрушения атомного кристалла с анизотропным взаимодействием (или различными типами связей), обусловленная ангармоническими процессами, совершенно тождественна формированию молекулярных мезофаз. В основу рассмотрения положена концепция постадийного «плавления», позволяющая качественно представить возникновение этих мезофаз как результат потери устойчивости молекулярной решетки по отдельным степеням свободы движения частиц [7].

В качестве моделей анизотропных атомных систем естественно принять слоистые и цепочечные структуры с наиболее простой тетрагональной упаковкой одинаковых атомов. Анализ проведем в рамках вириального подхода [8]. Для этого запишем вириальные соотношения в следующем обобщенном виде:

$$\left\langle u_\alpha(\mathbf{n})\frac{\partial U}{\partial u_\beta(\mathbf{m})}\right\rangle = kT\delta_{\alpha\beta}(\mathbf{n},\mathbf{m}), \tag{1}$$

где $u_\alpha(\mathbf{n})$ – α-компонента смещения атома из положения равновесия с радиус-вектором $\mathbf{n}$; U – потенциальная энергия кристалла. Остальные обозначения общепринятые [8]. Подставляя в (1) разложение энергии U в бесконечный ряд по смещениям частиц и расцепляя многомерные корреляционные функции в псевдогармоническом приближении [9], имеем [8]

$$\sum_{j\mathbf{p}} x_{\alpha j}(\mathbf{n},\mathbf{p})\,\Phi_{j\beta}(\mathbf{p},\mathbf{m}) = kT\delta_{\alpha\beta}(\mathbf{n},\mathbf{m}), \tag{2}$$

где

$$x_{\alpha j}(\mathbf{n},\mathbf{p}) = \langle u_\alpha(\mathbf{n})\,u_j(\mathbf{p})\rangle, \quad \Phi_{j\beta}(\mathbf{p},\mathbf{m}) = \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial u_j(\mathbf{p})\,\partial u_\beta(\mathbf{m})}\right\rangle.$$

Теперь запишем вириальную систему уравнений (2) для кристалла с тетрагональной симметрией и осью симметрии C_4, направленной вдоль оси $0z$:

$$\sum_{j=1}^{3}\left(x_{\alpha\alpha}(o,\mathbf{m}-\mathbf{e}_j) - 2x_{\alpha\alpha}(o,\mathbf{m}) + x_{\alpha\alpha}(o,\mathbf{m}+\mathbf{e}_j)\right)\Phi_{\alpha\alpha}(o,\mathbf{e}_j) = kT\delta(o,\mathbf{m}); \quad (\alpha=1,2,3), \tag{3}$$

где $\mathbf{e}_j$ – единичный орт в направлении соответствующей кристаллографической оси ($j=1, 2, 3$). В этой записи учтено, что для рассматриваемой решетки $\Phi_{j\beta}(o, \mathbf{e}_k)=0$, если $j\neq\beta$.

Принимая во внимание, что в трехмерных системах выполняется принцип ослабления корреляций [10] ограничимся в (3) приближением только ближайших корреляций. Тогда

$$\begin{cases} \left(x_\alpha(1)-x_\alpha(0)\right)\Phi_\alpha(1) + \left(x_\alpha(2)-x_\alpha(0)\right)\Phi_\alpha(2) + \left(x_\alpha(3)-x_\alpha(0)\right)\Phi_\alpha(3) = kT/2, \\ x_\alpha(0)\,\Phi_\alpha(j) = 2x_\alpha(j)\,\Phi_\alpha(0). \end{cases} \tag{4}$$

После простых алгебраических преобразований в (4) получим зависимости корреляционных функций от силовых постоянных

$$x_\alpha(j) = (kT/2)\,\Phi_\alpha(j)\,(1+\delta_{j0})\left[2(\Phi_\alpha)0)\right)^2 + \Phi_\alpha^{(2)}(0)\right]^{-1}, \quad j=0,1,2,3.$$

Здесь для упрощения записи приняты обозначения $x_\alpha(j)=x_{\alpha\alpha}(o,\mathbf{e}_j)$,

$$x_\alpha(0)=x_{\alpha\alpha}(o,o), \quad \Phi_\alpha(j)=\Phi_{\alpha\alpha}(o,\mathbf{e}_j), \quad \Phi_\alpha(0)=\sum_{r=1}^{3}\Phi_\alpha(r), \quad \Phi_\alpha^{(2)}(0)=\sum_{r=1}^{3}\Phi_\alpha^2(r).$$

При обсуждении вопроса о тепловом разрушении системы наибольшее значение имеют среднеквадратичные смещения частиц из положений равновесия, так

как по изменению их с температурой можно судить о структуре нового состояния [11]. Принимая во внимание, что $\Phi_\alpha(j)$ при $j=\alpha$ представляет собой продольную силовую постоянную ($\Phi_\alpha{}^{\parallel}=\Phi_\alpha{}^{\parallel}(\alpha)$), а при $j\neq\alpha$ – поперечную ($\Phi^{\perp}$) представим $\Phi_\alpha(0)$ в виде

$$\Phi_\alpha(0)=\Phi_\alpha{}^{\parallel}+\sum_{r\neq\alpha}\Phi_\alpha{}^{\perp}(r).$$

Далее, учитывая, что для таких систем всегда выполняется неравенство $\Phi_\alpha{}^{\parallel}\gg\Phi_\beta{}^{\perp}(\alpha)$, рассмотрим отдельно слоистые и цепочечные структуры. Система уравнений для среднеквадратичных смещений частиц

$$x_\alpha=x_\alpha(0)=kT\Phi_\alpha(0)\,[2(\Phi_\alpha(0))^2-\Phi_\alpha^{(2)}(0)]^{-1} \tag{5}$$

в слоистой структуре, с учетом соответствующих неравенств, преобразуется к виду

$$x_1=x_2\sim kT/\Phi_1,\quad \Phi_1{}^{\parallel}\gg\Phi_1{}^{\perp}(2)\gg\Phi_1{}^{\perp}(3), \tag{6а}$$

$$x_3\sim kT\begin{cases} 1/\Phi_3{}^{\perp}(1),\ \Phi_3{}^{\perp}(1)=\Phi_3{}^{\perp}(2)\gg\Phi_3{}^{\parallel}, & (6б)\\ 1/\Phi_3{}^{\parallel},\ \Phi_3{}^{\perp}(1)=\Phi_3{}^{\perp}(2)\ll\Phi_3{}^{\parallel}, & (6в)\\ 1/\Phi_3{}^{\perp}(1),\ 1/\Phi_3{}^{\parallel},\ \Phi_3{}^{\perp}(1)=\Phi_3{}^{\perp}(2)\sim\Phi_3{}^{\parallel}, & (6г)\end{cases}$$

Аналогичную систему получим для цепочечной структуры

$$x_1=x_2\sim kT\begin{cases} 1/\Phi_1{}^{\perp}(3),\ \Phi_1{}^{\perp}(3)\gg\Phi_1{}^{\parallel}\gg\Phi_1{}^{\perp}(2),\\ 1/\Phi_1{}^{\parallel},\ \Phi_1{}^{\perp}(3),\ \Phi_1{}^{\perp}(2)\ll\Phi_1{}^{\parallel},\\ 1/\Phi_1{}^{\perp}(3),\ 1/\Phi_1{}^{\parallel},\ \Phi_1{}^{\perp}(3)\sim\Phi_1{}^{\parallel}\gg\Phi_1{}^{\perp}(2),\end{cases} \tag{7}$$

$$x\sim kT/\Phi_3{}^{\parallel},\quad \Phi_3{}^{\parallel}\gg\Phi_3{}^{\perp}(1)=\Phi_3{}^{\perp}(1).$$

Таким образом, система уравнений (4) сводится к системам уравнений (6), (7), полученным для различных соотношений между силовыми постоянными, соответствующих слоистым и цепочечным структурам. Можно считать, что неизвестными в них являются только среднеквадратичные смещения частиц вдоль оси C_4 и в перпендикулярной ей плоскости.

Если теперь задать конкретный потенциал взаимодействия, то становится возможным последовательно изучить температурную эволюцию состояния кристаллической решетки к границе устойчивости [9, 11]. Однако некоторые важные выводы о механизмах теплового разрушения исследуемой системы могут быть сделаны на основе установленных выше уравнений. Для этого достаточно обратить внимание на систему вириальных уравнений, описывающих постадийное «плавление» в молекулярных кристаллах [12]:

$$\begin{cases} kT=\varphi\Phi(\varphi,u),\\ kT=uP(\varphi,u),\end{cases} \tag{8}$$

и с точностью до обозначений совпадающей с системами уравнений (6), (7); (φ, u – корреляционные функции, являющиеся мерой трансляционных и ориентационных смещений частиц; Φ, P – соответствующие силовые постоянные). В математическом отношении системы уравнений (6), (7) и (8) тождественны, что связано с зависимостью каждой из них только от двух динамических переменных и экстремальной зависимостью вириалов от соответствующих им среднеквадратичных корреляционных функций [12]. Отсюда следует, что в атомных, как и в молекулярных кристаллах, при определенных условиях возникает динамическая неравноценность различных степеней свободы частиц, что приводит к «размораживанию» при плавлении лишь некоторых из них и формированию частично упорядоченного состояния.

Теперь для интерпретации механизмов теплового разрушения анизотропного атомного кристалла целесообразно использовать условия устойчивости, полученные для молекулярного кристалла [12]. Не останавливаясь на их математической формализации, исходя из уравнений (6), (7), отметим лишь возможные типы структурных неустойчивостей.

1. Сильная межчастичная связь в кристаллографической плоскости (система уравнений (6)). Возникновение структурной неустойчивости в решетке происходит по смещениям частиц вдоль оси C_4 (уравнения 6б–6г). При этом в плоскости колебания атомов остаются устойчивыми и не испытывают существенных измене-

ний (уравнение 6а). В зависимости от соотношения между силовыми постоянными разрушение кристалла в этом случае связано с изгибно-поперечной (уравнение 6б), деформационно-продольной (уравнение 6в), смешанной изгибно-деформационной модой (уравнение 6г). В результате таких переходов образуются частично упорядоченные системы слоистого типа.

2. Сильная связь вдоль оси C_4. Разрушение решетки происходит по колебаниям частиц, перпендикулярным этой оси, что приводит к формированию частично упорядоченного состояния, структурными элементами которого являются атомные цепи, распадающиеся при дальнейшем повышении температуры. В этом случае возможны все типы структурных неустойчивостей, приведенные выше для слоистого кристалла.

В атомных кристаллах обычно сбалансированы межчастичные связи ($\Phi_\alpha^{\parallel} \sim \Phi_\beta^{\parallel}$, $\alpha \neq \beta$). При выполнении условий, соответствующих этому типу связей, структура разрушается вследствие возникновения неустойчивости в кристалле по всем колебательным степеням свободы движения частиц. В результате образуется неструктурированное, изотропно-жидкое состояние.

Как и в молекулярном кристалле, каждому из рассмотренных типов неустойчивости анизотропного атомного кристалла соответствует характерная динамика структурных элементов, определяющая важнейшие свойства упорядоченной среды в предпереходной области [7, 11, 13].

Установленная выше эквивалентность физической картины теплового разрушения молекулярных и анизотропных атомных кристаллов позволяет заключить, что термотропный мезогенезис – явление, присущее обоим классам твердых тел, а не только молекулярным, как это обычно принято считать. Как молекулярные, так и атомные кристаллы, образующие мезоморфозные состояния, представляют собой гетеродесмические структуры. По-видимому, последнее обстоятельство является определяющим для того, чтобы кристаллическое тело обладало способностью к формированию частично упорядоченных структур при плавлении. Так как во многих кристаллах сосуществуют связи различных типов, можно предполагать, что термотропный мезогенезис немолекулярных систем представляет собой достаточно распространенное явление.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
2. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
3. *Першин В. К., Першин Вл. К.* // ТМФ. 1982. Т. 52. № 2. С. 311.
4. *Pershin V. K., Pershin Vl. K.* // MCLC. 1982. V. 84. P. 213.
5. *Полтавцев Ю. Г., Титенко Ю. В.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 2. С. 301.
6. *Полтавцев Ю. Г.* // Успехи физ. наук. 1976. Т. 120. № 6. С. 581.
7. *Першин В. К., Першин Вл. К.* // Журн. техн. физики. 1982. Т. 52. № 3. С. 589.
8. *Першин В. К.* // Органические полупроводниковые материалы. Физика и применение. Пермь: Изд. ПГУ, 1983. Вып. 6. С. 49–65.
9. *Плакида Н. М.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 171–186.
10. *Боголюбов Н. Н.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 7–50.
11. *Першин В. К., Першин Вл. К.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 5. С. 930.
12. *Pershin V. K., Pershin Vl. K.* // Phys. stat. sol. (b). 1979. V. 92. P. 9.
13. *Першин В. К., Першин Вл. К.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 56. № 2. С. 300.

Челябинский государственный университет

Поступила в редакцию
8.XII.1987

УДК 539.194

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТАТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ Li_2H_2

Коновалов С. П., Горский О. В., Бобкова В. А.

Методом конечного поля в приближении Хартри – Фока – Рутана найден тензор статической поляризуемости молекулы Li_2H_2. Качество используемого базиса проверено на примере мономерной молекулы гидрида лития. Получены также значения сечений рассеяния излучения на колебательных уровнях молекулы Li_2H_2, которые пропорциональны интенсивностям линий в спектре комбинационного рассеяния.

В настоящее время проведены достаточно полные расчеты электрических свойств молекулы LiH (см., например, [1] и ссылки в ней). Эти свойства необходимы для определения многочисленных наблюдаемых характеристик реальных веществ. В то же время аналогичным свойствам полимерных форм LiH, представителем которых является Li_2H_2, уделяется гораздо меньше внимания, хотя концентрация этих молекул в паре над конденсированным гидридом лития достаточно велика. В частности, нет сведений о поляризуемости (α) молекулы Li_2H_2 и определяемых с помощью α характеристиках этой молекулы.

В данной работе методом Хартри – Фока – Рутана (ХФР) впервые рассчитаны элементы тензора поляризуемости молекулы Li_2H_2 для различных геометрических конфигураций и на этой основе получены сечения рассеяния излучения на колебательных уровнях.

Решение электронной задачи проведено с использованием интегральной части комплекса MOLECULE [2]. Расчет поляризуемости выполнялся по методу конечного поля [3]. Для реализации метода [3] в ССП-часть программы [4] были внесены следующие изменения.

1) Разработан модуль, формирующий матрицу с элементами

$$\langle i|u|j\rangle = \bar{E}\langle i|\bar{\mu}|j\rangle \qquad (1)$$

и суммирующий ее с фокианом. Здесь $\bar{E}$ – вектор напряженности электрического поля, $\bar{\mu}$ – оператор дипольного момента.

2) Организован цикл, позволяющий провести многократное повторение процедуры самосогласования при различных направлениях вектора $\bar{E}$. Абсолютное значение напряженности в расчетах составляло 0,01 ат. ед.

Тестирование модифицированной программы проведено по данным [5] на примере молекулы LiF. Базисный набор на атоме водорода – (11*s*5*p*/7*s*5*p*) – совпадает с использованным в работе [1], а на атоме лития (10*s*4*p*/5*s*2*p*) – с базисом из работы [5]. Проверка возможности использования такого базисного набора проведена на примере расчета поляризуемости молекулы LiH. Как следует из табл. 1, исполь-

Таблица 1

Поляризуемость молекулы LiH и ее производные (ат. ед.)

Параметр	[1]		[6]		Данные авторов
	ХФР	МКССП	ХФР	МКССП	
$\alpha_{\parallel}$	22,1	26,3	21,85	26,36	23,08
$\alpha_{\perp}$	25,4	29,3	25,29	29,76	25,76
$\bar{\alpha}$	24,3	28,3	24,14	28,62	24,86
$\partial\alpha_{\parallel}/\partial R$	–	–	13,34	18,00	13,85
$\partial\alpha_{\perp}/\partial R$	–	–	6,89	8,91	6,90
$\partial\bar{\alpha}/\partial Q$	–	–	9,66	12,76	9,85
$\partial\beta/\partial Q$	–	–	6,45	9,09	6,95

Примечание. 1 ат. ед. $\partial\alpha/\partial R = 0{,}2800\cdot10^{-20}$ м^2, 1 ат. ед. $\partial\alpha/\partial Q = 0{,}6272\cdot10^{-7}$ м$^2\cdot$кг$^{-1/2}$.

зуемый нами базис дает значения α и ее производных на уровне лучших расчетов [1, 6] по методу ССП, базисы которых, в отличие от нашего, содержат очень гибкий p-набор и поляризационные d-функции на атоме лития. Таким образом, качество базиса на атоме Li (положительно заряженный фрагмент в ионной молекуле) незначительно влияет на получаемые значения поляризуемости, в то время как базис на атоме H должен быть значительно шире, чем в рутинных расчетах потенциальной поверхности.

Что касается погрешностей результатов, получаемых по методу ХФР, то они составляют, согласно табл. 1, 13–16% для значений поляризуемости и 15–20% для значений производных $\partial\alpha/\partial R$ и $\partial\alpha/\partial Q$ (сравнение проводится с данными [1, 6], полученными многоконфигурационным методом ССП). Такие отклонения являются обычными для ССП-расчетов поляризуемости и, как показано в [7, 8], не могут служить препятствием для полуколичественного расчета относительных интенсивностей линий в колебательных спектрах комбинационного рассеяния (КР) водородсодержащих молекул.

Расчет сечений рассеяния излучения на уровнях i-го нормального колебания выполнялся по формуле [9]

$$\sigma_i = \text{const}_i[(\bar{\alpha}_i')^2 + {}^2/_9(\beta_i')^2], \qquad (2)$$

где const_i включает зависимость сечения от частоты падающего и рассеянного света, частоты нормального колебания и температуры, $\bar{\alpha}_i'$ и β_i' – производные средней поляризуемости и анизотропии поляризуемости по нормальной координате Q_i. Производные тензора по нормальным координатам определялись как

$$\partial\alpha/\partial Q_i = \sum_j (\partial\alpha/\partial S_j) L_{ji}, \qquad (3)$$

где S_j – симметризованные координаты, которые для представлений A_{1g} и B_{3g} (симметрии активных мод в КР-спектре) взяты из [10]. Элементы матрицы форм L_{ji} и частоты нормальных колебаний ν_i заимствованы из [11] и составляют:

Параметр	ν_i, см$^{-1}$	L_{ij}, ат. ед. м$^{-1/2}$	
A_{1g}	1177	1,10838	0,22488
A_{1g}	526	1,21234	−0,71893
B_{3g}	858	0,99666	

Производные $\partial\alpha/\partial S_j$ вычислялись методом конечных разностей. Для этого использовались поляризуемости конфигураций, смещенных относительно принятой равновесной [1] (R(Li–H) = 1,745 Å, γ(H–Li–H) = 99,7°, симметрия D_{2h} [12]) на 0,1 ат. ед.

Получены следующие характеристики [2] молекулы Li_2H_2 (ат. ед.): $E = -16{,}044936$, $\alpha_{xx} = 30{,}9$, $\alpha_{yy} = 31{,}9$, $\alpha_{zz} = 35{,}8$, $\bar{\alpha} = 32{,}9$, $\beta = 4{,}48$, $\partial\alpha_{xx}/\partial S_1 = 5{,}6$, $\partial\alpha_{yy}/\partial S_1 = 8{,}0$, $\partial\alpha_{zz}/\partial S_1 = 9{,}0$, $\partial\alpha_{xx}/\partial S_2 = -0{,}1$, $\partial\alpha_{yy}/\partial S_2 = -2{,}1$, $\partial\alpha_{zz}/\partial S_2 = -2{,}6$, $\partial\alpha_{yz}/\partial S_3 = 5{,}3$.

Сопоставление средней поляризуемости молекул LiH и Li_2H_2 показывает, что величина $\alpha(Li_2H_2)$ значительно меньше удвоенной поляризуемости молекулы LiH. Следовательно, расчеты на уровне приближения ХФР не подтверждают гипотезу аддитивности поляризуемостей [13] для рассматриваемого класса молекул.

Таблица 2

Производные инвариантов тензора поляризуемости и характеристики спектра КР молекулы Li_2H_2

Q_i	$\bar{\alpha}_i'$, ат. ед.	β_i', ат. ед.	$(\bar{\alpha}_i')^2 + {}^2/_9(\beta'_i)^2$, ат. ед.	$\sigma_i \cdot 10^5$, м^2/кмоль	ρ_i
Q_1	6,410	0,653	41,18	1,592	0,137
Q_2	2,844	2,326	9,292	0,991	0,081
Q_3	0,0	6,491	9,363	0,539	6/7

[1] Геометрия Li_2H_2 в данной работе не оптимизировалась.

[2] Ось y проходит через атомы H, ось z – через атомы Li, ось x перпендикулярна плоскости молекулы. Эти оси совпадают с главными осями тензора α; 1 ат. ед. $\alpha = 0{,}14818 \cdot 10^{-30}$ м^3.

Результаты расчетов сечений стоксова рассеяния при T=300 К и длине волны падающего света λ=4375 Å (аналитическая линия в спектре ртути) представлены в табл. 2. Все три наблюдаемые в КР-спектре линии, согласно проведенному исследованию, имеют один и тот же порядок по интенсивности. Степень деполяризации, определяемая как

$$\rho_i = 6(\beta_i')^2/[45(\bar{\alpha}_i')^2 + 7(\beta_i')^2], \quad (4)$$

для полос ν_1 и ν_2 мала, что может служить одним из признаков отнесения этих линий в спектральном эксперименте по Li_2H_2.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Karlstrom G., Roos B. O., Sadlej A. J.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 86. № 4. P. 374.
2. *Almlof J.* USIP Report 74–29. Stokholm, 1974.
3. *Cohen H. D., Roothan C. C. J.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 10. P. S34.
4. *Коновалов С. П.* Квантово-химическое исследование структуры и колебательных спектров ряда молекул солей кислородсодержащих кислот: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1986. 16 с.
5. *Yoshioka Y., Jordan K. D.* // Chem. Phys. 1981. V. 56. № 3. P. 303.
6. *Bishop D. M., Lam B.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 120. № 1. P. 69.
7. *John I. G., Bacskay G. B., Nush N. S.* // Chem. Phys. 1979. V. 38. № 2. P. 319.
8. *John I. G., Bacskay G. B., Nush N. S.* // Ibid. 1981. V. 51. № 1–2. P. 49.
9. *Вильсон Е., Дешиус Д., Кросс П.* Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 357 с.
10. *Gyvin S. J., Brunvoll J., Cyvin B. N. et al.* // Mol. Phys. 1968. V. 14. № 1. P. 43.
11. *Соломоник В. Г., Озерова В. М., Краснов К. С.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 2. С. 275.
12. *Ahlrichs R.* // Theor. Chim. acta. 1974. V. 35. № 1. P. 59.
13. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 4.I.1988

УДК 548.5

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИМИ ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ

Алиев Д. Ф., Гасанов И. И., Лисецкий Л. Н.

В качестве жидкокристаллических растворителей выбраны бинарные смеси холестерилхлорида и текона с концентрационными соотношениями компонентов 30–70% (смесь 1) и 76–24% (смесь 2). Изучены сдвиги длин волн максимума селективного пропускания $\Delta\lambda$ смесей 1 и 2 при воздействии паров (гексан, гептан, октан, бензол, толуол, хлорбензол, ацетон, метилэтилкетон, четыреххлористый углерод, хлороформ). Обнаружено, что величины $\Delta\lambda$ при единичной концентрации паров некоторых веществ одинаковых химических классов для смесей 1 и 2 имеют разные направления изменения.

Оптические свойства холестерических жидких кристаллов (ХЖК), обусловленные их уникальной надмолекулярной структурой, могут быть изменены при воздействии на них различных внешних факторов, таких как температура, электрическое и магнитное поля, пары немезогенных веществ и т. д. [1].

Теоретические и экспериментальные исследования процессов изменения оптических свойств ХЖК под действием паров немезогенных веществ предполагают возможности разработки высокочувствительных жидкокристаллических детекторов для определения вредных веществ в воздухе. Использованные в этих исследованиях смеси ХЖК содержали производные холестерина с низкими значениями температур фазовых переходов, такие как холестерилолеилкарбонат, холестерилэруцилкарбонат

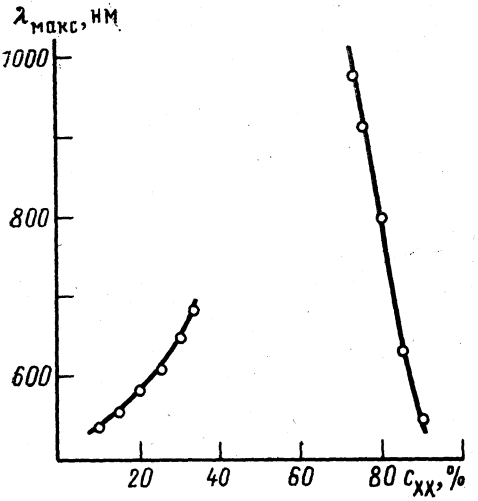


Рис. 1. Длины волн максимума селективного пропускания в зависимости от концентраций холестерилхлорида в смеси с теконом

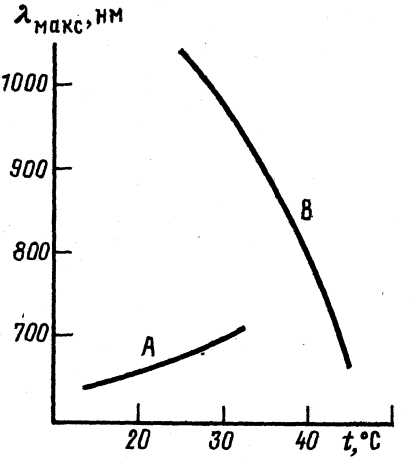


Рис. 2. Зависимость длины волн максимума селективного пропускания от температуры для смесей А и В

и т. д. [2–6]. Однако применение этих веществ ограничено по причине необходимости использования для их получения весьма токсичного фосгена, а также олеинового и эруцилового спиртов высокой степени чистоты.

Экспериментальная часть. В данной работе в качестве жидкокристаллического сорбента использована бинарная смесь холестерилхлорида (ХХ) и низкотемпературного компонента – «текона» [7], представляющего собой холестерилолеат с введенными в него для понижения температуры плавления примесями других ненасыщенных эфиров холестерина (холестериллинолеата, холестерилэлаидата и т. п.).

Были исследованы смеси во всем интервале концентраций смешиваемых компонентов с шагом 5 масс.%. При этом оказалось, что селективное отражение в видимой области при температурах, близких к комнатным, проявляют смеси с содержанием $12 \leqslant c_{XX} \leqslant 33\%$ и $72 \leqslant c_{XX} \leqslant 90\%$, причем физико-химические свойства смесей из первого и второго интервалов существенно различаются. Поэтому дальнейшие измерения были проведены с характерными смесями из указанных интервалов

А: ХХ 30% – текон 70%,

В: ХХ 76% – текон 24%.

Нагрев смесей в изотропную фазу, медленное охлаждение и предварительная обработка стекол, покрытых слоем поливинилового спирта, обеспечивали получение однородной планарной текстуры. Холестерические пленки имели фиксированные объемы (0,8 см^2×30 мкм). Образец термостатировали с точностью ±0,05 К. Измерения длины волны максимума селективного пропускания ($\lambda_{макс}$) проводили на оптической установке на базе монохроматора УМ-2. В видимой и ближней инфракрасной (БИК) областях спектра сигналы регистрировали с помощью соответственно ФЭУ-68 и ФЭУ-62. Воспроизводимость значения $\lambda_{макс}$ составляла ±2 нм.

Обсуждение результатов. Экспериментально измерялись длины волн максимума селективного пропускания $\lambda_{макс}$ ($\lambda_{макс} = nP$, где $n \approx 1{,}5$ – показатель преломления, P – шаг спирали) для смесей с различными содержаниями холестерилхлорида. Как следует из рис. 1, в диапазоне концентраций холестерилхлорида $34 \leqslant c \leqslant 71\%$ значение $\lambda_{макс}$ «уходит» в ИК-область, что является следствием раскручивания спирали при компенсации правовращающего холестерилхлорида левовращающим теконом.

Температурная зависимость величины $\lambda_{макс}$ для смесей А и В показана на рис. 2. Знак и величина $d\lambda_{макс}/dT$ или dP/dT, характеризующие температурную зависимость шага для указанных смесей, существенно отличаются

$$\text{Для } A\text{: } \left.\frac{dP}{dT}\right|_{t=20^\circ\text{C}} = 2{,}4 \text{ нм/К},$$

$$\text{Для } B\text{: } \left.\frac{dP}{dT}\right|_{t=28^\circ\text{C}} = 9{,}6 \text{ нм/К}.$$

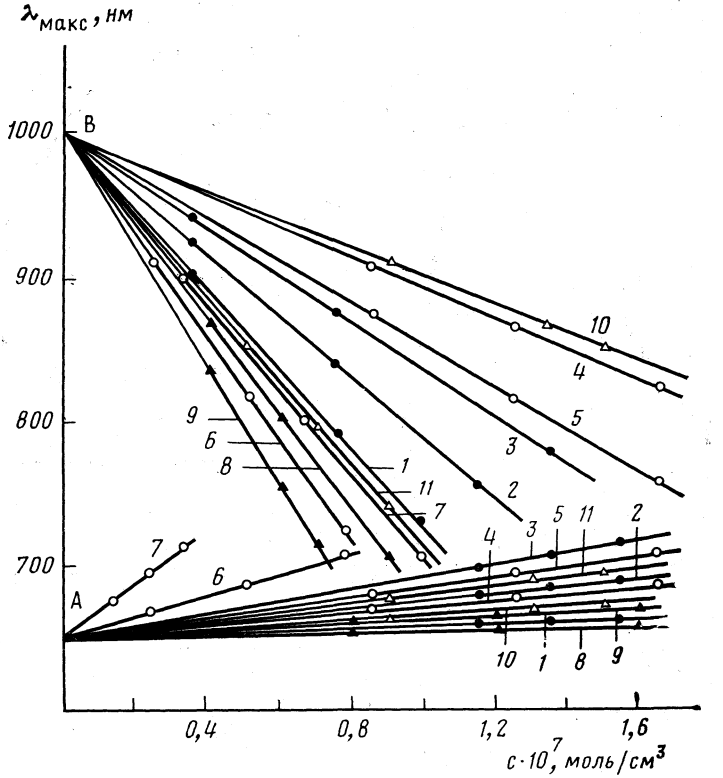


Рис. 3. Зависимость длины волны максимума селективного пропускания для смесей А и В при температурах соответственно 20 и 28° С от концентраций паров; I – алканы C_nH_{2n+2}: *1* – n=6, *2* – n=7, *3* – n=8; II – ароматические углеводороды: *4* – C_6H_6; *5* – $C_6H_5CH_3$; *6* – C_6H_5Cl, *7* – C_6H_5Br, III – кетоны: *8* – C_3H_6O, *9* – C_4H_8O; IV – хлорзамещенные метаны CH_nCl_{4-n}: *10* – n=0, *11* – n=1

Зависимость величины $\lambda_{макс}$ от концентраций c паров немезогенных веществ представлены на рис. 3. При малых концентрациях паров хорошо соблюдается линейная зависимость $\lambda_{макс}$ от c. Нами впервые экспериментально обнаружено, что взаимодействие паров органических веществ с холестерическими сорбентами А и В, различающимися содержанием холестерилхлорида, имеют разные особенности.

В таблице указаны значения чувствительностей $\Delta\lambda c^{-1}$ для смесей А и В к парам немезогенных веществ различных химических классов. Если обозначить чувствительность для А: при гексане, гептане, октане соответственно $S_{1аА}$, $S_{1бА}$, $S_{1вА}$; для В: $S_{1аВ}$, $S_{1бВ}$, $S_{1вВ}$ и аналогично для остальных веществ, то очевидно, что в некоторых случаях характер изменения чувствительности от вещества к веществу для смесей А и В противоположный

$$S_{1аА}<S_{1бА}<S_{1вА} \text{ и } S_{1аВ}>S_{1бВ}>S_{1вВ};$$
$$S_{2вА}<S_{2гА} \text{ и } S_{2вВ}>S_{2гВ},$$

а для других случаев – одинаковый, т. е. $S_{2аА}<S_{2бА}$ и $S_{2аВ}<S_{2бВ}$ и т. д. Мы полагаем, что это можно объяснить следующим образом. В [4] было предложено соотношение, учитывающее только физическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом

$$\Delta\lambda=nRT^2\frac{dp}{dT}\frac{\gamma_m f_\alpha}{\gamma_f p_0}c, \qquad (1)$$

где γ_m – коэффициент, учитывающий специфическое взаимодействие молекул паров и холестерического сорбента в мезофазе; $f_\alpha \approx \ln/l_x$ – коэффициент, учитывающий раз-

Номер	Вещество	$\Delta\lambda \cdot c^{-1} \cdot 10^{-7}$, нм·см³·моль⁻¹		l, Å	μ, D
		A	B		
1	а. Гексан	11,6	274,0	10,1	0
	б. Гептан	26,7	215,9	11,3	0
	в. Октан	43,9	175,6	12,5	0
2	а. Бензол	25,6	102,4	7,6	0
	б. Толуол	35,9	143,6	8,5	0,4
	в. Хлорбензол	75,0	350,0	8,6	1,55
	г. Бромбензол	192,6	290,0	8,9	1,51
3	а. Ацетон	6,7	320,0	6,4	2,7
	б. Метилэтилкетон	12,8	410,0	7,6	2,8
4	а. CCl_4	18,3	95,2	7,6	0
	б. Хлороформ	33,5	280,7	7,6	1,15

личие размеров частиц (в первом приближении отношение длин молекул сорбируемого вещества и холестерина); γ_f – коэффициент активности; p_0 – давление насыщенных паров немезогенных веществ при температуре T; c – концентрация паров.

Как следует из формулы (1), чувствительности $S=\Delta\lambda \cdot c^{-1}$ смесей зависят от значений γ_m, f_α, dp/dT, p_0. При этом значения f_α и p_0 для каждого вещества при сорбции (в температурах близким к комнатным) смесями А и В близки, а dp/dT – величина, постоянная для данной смеси и не зависящая от сорбируемого вещества. Что же касается коэффициентов γ_m и f_α, учитывающих особенности взаимодействия молекул паров и холестерического растворителя, то они меняются как от вещества к веществу, так и в зависимости от концентраций $c_{ХХ}$ холестерилхлорида в смесях. Когда концентрация полярных молекул холестерилхлорида мала, диполь-дипольное и индукционное взаимодействия очень слабы, и в основном сорбция определяется размерами молекул и давлением насыщенного пара. Наоборот, когда концентрации $c_{ХХ}$ значительны, специфические взаимодействия становятся существенными и чувствительность начинает определяться главным образом величиной γ_m, что и приводит к изменению характера изменения чувствительности от вещества к веществу.

Отметим, что повышение чувствительности при переходе от смеси А к смеси В для большинства веществ намного больше, чем можно было бы ожидать, исходя из формулы (1) и учитывая лишь изменение производной dp/dT. Таким образом, варьируя химический состав компонентов холестерической смеси, можно добиться существенного повышения ее чувствительности к парам органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беляков В. А., Сонин А. С.* Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1982.
2. Патент США № 3.409.404, 1968.
3. Патент США № 4.040.749, 1977.
4. *Антонян Т. П., Лисецкий Л. Н.* // Журн. физ. химии. 1981. № 5. С. 1169.
5. *Willey D. G., Martire D. E.* // Mol. Cryst. Lig. Cryst. 1972. V. 18. № 1. P. 55.
6. *Bladek J., Zmija J.* // Biul Rok. 1984. V. AT33. № 3.
7. *Тищенко В. Г., Махотило А. П., Черкашина Р. М. и др.* // Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1980. С. 23.

Азербайджанский государственный университет
им. С. М. Кирова
Баку

Поступила в редакцию
4.I.1988

УДК 621.039

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КАЛЬЦИЯ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ С ДИЦИКЛОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6

Демин С. В., Михайлов В. Н., Князев Д. А.

С помощью экстракционной хроматографии проведено умножение изотопного эффекта в обменной системе: гидратированный Ca^{2+} – комплекс Ca^{2+} с краун-эфиром дициклогексил-18-краун-6. Отмечено, что при наличии в системе трихлоруксусной кислоты кинетика изотопного обмена улучшается. Приведены равновесные данные по распределению кальция при экстракции трихлорацетата кальция в хлороформный раствор дициклогексил-18-краун-6.

Сравнительно недавно для разделения изотопов кальция начали использовать системы, в которых изотопный обмен осуществляется между сольватированным (чаще – гидратированным) катионом кальция и комплексом Ca^{2+} с краун-соединением [1–3]. По величине коэффициента разделения α такие системы уступают лишь экологически опасным амальгамным [4].

Задача настоящей работы – изучение возможности разделения изотопов кальция методом химического изотопного обмена с помощью экстракции с применением дициклогексил-18-краун-6 в обменной реакции:

$$^{40}Ca^{2+}\,(aq) + {}^{44}CaL^{2+}\,(org) \overset{\alpha}{\rightleftarrows} {}^{40}CaL^{2+}\,(org) + {}^{44}Ca^{2+}\,(aq)$$

где L – дициклогексил-18-краун-6.

Экспериментальная часть. Для умножения однократного разделительного эффекта в выбранной системе была применена экстракционная хроматография в режиме прямого фронтального анализа. Подготовка к процессу была следующей.

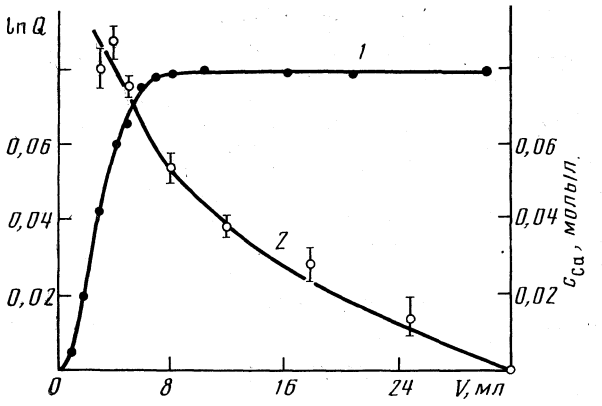
Комплекс кальция с краун-эфиром в хлороформе получали с помощью экстракции. При этом использовали трихлорацетат кальция, хорошо экстрагируемый краун-эфирами [1]. Экстракцию проводили как в присутствии трихлоруксусной кислоты, так и в ее отсутствие. Применение CCl_3COOH позволило несколько улучшить экстракционные характеристики системы $Ca(CCl_3COO)_2$ – L. Данные, приведенные в таблице, характеризуют изученную систему с точки зрения достижимых концентраций кальция в органической фазе. Особо следует подчеркнуть, что наибольшая концентрация комплекса Ca^{2+} с L, которой нам удалось достичь при экстракции $Ca(CCl_3 \cdot COO)_2$ в присутствии CCl_3COOH составила 0,7 моль/л; коэффициент распределения ($D = [Ca^{2+}]_{org}/[Ca^{2+}]_{aq}$) при этом был равен 0,9. Таким образом, эта система обладает хорошими технологическими параметрами.

Стеклянную колонку длиной 250 см и внутренним диаметром 0,77 см заполняли силикагелем для хроматографии L-100/400 (фракция 0,1–0,25 мм), отмытым от следов кальция смесью концентрированных соляной и азотной кислот. Силикагель загружали в колонну в протоке дистиллированной воды. После заполнения колонны силикагелем через нее пропускали хлороформ, предварительно насыщенный водой. В результате этих операций в колонне образовывались неподвижная дисперсная водная фаза на инертном хроматографическом носителе и контактирующая с ней под-

Результаты экстракции трихлорацетата кальция краун-эфиром дициклогексил-18-краун-6

c_L, М	c_C, М	c_{Ca}, М	D	c_L, М	c_C, М	c_{Ca}, М	D
0,010	0,770	0,090	0,117	0,099	0,099	0,010	0,087
0,038	0,498	0,062	0,124	0,099	0,922	0,201	0,218
0,063	0,293	0,037	0,126	0,067	0,990	0,133	0,134
0,074	0,194	0,026	0,134	0,030	1,053	0,070	0,066

Примечания. В трех последних случаях результаты получены в отсутствие трихлоруксусной кислоты, в остальных — в присутствии трихлоруксусной кислоты, начальная концентрация 2,16 моль/л; c_L, c_C и c_{Ca} — равновесные концентрации L, соли в воде и кальция в хлороформе соответственно.



Выходная кривая (*1*) и кривая изотопного накопления (*2*) в системе трихлорацетат кальция – комплекс кальция с дициклогексил-18-краун-6

вижная сплошная органическая фаза. Подготовленная таким образом колонна была использована для экстракционно-хроматографического процесса умножения однократного эффекта. Условия проведения процесса были следующими.

Через термостатированную при 19° С колонну пропускали с постоянной объемной скоростью (0,07 мл/мин) раствор элюента, содержащий комплекс трихлорацетата кальция с L. Концентрация комплекса составляла 0,079 моль/л в эксперименте с трихлоруксусной кислотой и 0,085 моль/л в эксперименте без кислоты.

При контакте раствора элюента с неподвижной водной фазой происходил процесс реэкстракции трихлорацетата кальция, и таким образом осуществлялся противоток фаз, содержавших аквакомплекс кальция и комплекс кальция с краун-эфиром. В системе координат, жестко связанной с фронтом реэкстракции, работал полубесконечный каскад переменной длины, причем реэкстракция выполняла роль обращения потока $CaL^{2+}(org)$ в $Ca^{2+}(aq)$.

После прохождения колонны передний фронт кальциевой зоны подвергали фракционному отбору. Пробы анализировали методом пламенной фотометрии на содержание кальция. Изотопный состав проб измеряли на масс-спектрометре МИ-1201, тип ионизации – термионная эмиссия, химическая форма – $Ca(OH)_2$. Для измерения использовали массы 40 и 44. Подготовка проб к масс-спектрометрическому анализу заключалась в медленном высушивании растворителя, озолении органических веществ при 500–600° С и прокаливании в платиновом тигле при 1000–1200° С. Результаты пламенно-фотометрического и масс-спектрометрического анализов приведены в виде исходной кривой и кривой изотопного обогащения (рисунок).

Расчет коэффициента разделения изотопов кальция проводили по формуле Спеддинга [5], расчет ВЭТС проводили по формуле Клемма [6], описывающей начальный период работы каскада и справедливой для случая фронтальной хроматографии.

В присутствии CCl_3COOH максимальная степень разделения (40–44) составляет 1,17, α (40–44) = 1,0032±0,0003, ВЭТС = 0,10 см; в отсутствие CCl_3COOH соответствующие значения равны 1,09; 1,0033±0,0002 и 0,46 см.

Обсуждение результатов. Из сравнения величин коэффициентов разделения изотопов кальция в системах с дициклогексил-18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 [1] видно, что в случае первого краун-эфира значение α кальция выше. В обоих случаях легкие изотопы концентрировались в фазе комплекса. Такое же направление изотопного эффекта кальция наблюдается и в обменных системах с криптандами [7]. Из данных настоящей работы и работы [2] можно заключить, что анионная зависимость α у кальция в системах с краун-эфирами выражена не столь резко, как у лития [8]. Это можно считать признаком того, что область изменчивости коэффициента разделения изотопов кальция в химобменных системах, вероятно, невелика.

Из приведенных значений ВЭТС процесса хроматографического разделения изотопов кальция видно, что добавление в систему трихлоруксусной кислоты существенно улучшает кинетику изотопного обмена. Являясь, по-видимому, катализатором межфазного переноса кальция, трихлоруксусная кислота не оказывает влияния на величину α кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Демин С. В., Михайлов В. Н., Князев Д. А.* // Изв. ТСХА. 1986. № 4. С. 158–160.
2. *Jepson B. E., de Witt R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1175.
3. *Heumann K. G., Schiefer H. P.* // Angew. Chem. 1980. B. 92. № 5. S. 406.
4. *Князев Д. А., Клинский Г. Д.* // Журн. физ. химии, 1974. Т. 48. № 8. С. 1518.
5. *Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6125.
6. *Горшков В. И., Сафонов М. С., Воскресенский Н. М.* Ионный обмен в противоточных колоннах. М.: Наука, 1981. С. 86.
7. *Heumann K. G., Schiefer H. P.* // Z. Naturforsch. 1981. B. 36. S. 566.
8. *Nichizawa K., Ishino S., Watanabe H., Shinagawa M.* // J. Nucl. Sci. Techn. 1984. V. 21. № 9. P. 694.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступила в редакцию
21.I.1988

УДК 548.3

О РЕЛАКСОНАХ И ДРУГИХ ДЕФЕКТАХ В КРИСТАЛЛЕ, СВЯЗАННЫХ С ЛОКАЛЬНОЙ АМОРФИЗАЦИЕЙ ЕГО СТРУКТУРЫ

Алексеев Ю. В.

Рассмотрена термодинамическая возможность существования релаксонов, т. е. локализованных аморфизированных областей в решетке кристалла. Показано, что при большой концентрации исходных вакансий возникают «жидкие шнуры».

Физическая природа и количество дефектов в кристалле, как известно, существенно влияют на его свойства. Важную роль в различных процессах играют точечные дефекты. Термодинамическая необходимость вакансий была установлена Я. И. Френкелем [1], показавшим, что минимум свободной энергии кристалла соответствует отличной от нуля их равновесной концентрации. Однако в модели [1] не учитывается взаимодействия вакансий с окружающими атомами и друг с другом. Оно заключается в изменении структуры кристалла вблизи вакансий или между ними. Учет этих изменений необходим для понимания целого ряда процессов, к которым можно отнести большую скорость диффузии (соизмеримую с диффузией в жидкости), наблюдаемую в случаях интенсивного коррозионного растворения сплавов, радиационного поражения и больших пластических деформаций.

В настоящей работе исследуется термодинамическая возможность изменения структуры в окрестности вакансии или между ними от кристаллической до аморфной (жидкой), так что результат взаимодействия вакансии с окружающими атомами кристалла можно рассматривать как возникновение нового типа аморфизированного дефекта – релаксона [2], а взаимодействие вакансий – как возникновение аморфизированной цепочки атомов вдоль линии, соединяющей вакансии, т. е. образование линейного аморфизированного дефекта – «жидкого шнура» (ЖШ). Представление об этих дефектах как о зародышах аморфной (жидкой) фазы в кристалле позволяет найти условия из возникновения, вычислить их размеры и количество. Прежде чем перейти к решению указанных задач, необходимо отметить роль диффузии при образовании таких дефектов.

Релаксоны и ЖШ возникают из вакансий, в которые может совершаться диффузионный скачок. Часть $\alpha(0<\alpha<1)$ энергии скачка U может пойти на изменение свободной энергии дефекта.

Рассмотрим вначале термодинамическую модель релаксона. Впервые релаксоны были введены в [2] в связи с рассмотрением упругой энергии решетки вблизи вакантного узла. Было показано, что в его окрестности возникают беспорядочные смещения атомов, вакансия «растворяется» в релаксоне, так что невозможно указать, из какого узла изъят атом. Аморфизация структуры позволяет ввести представление о локальном (изотермическом) [1] плавлении. На этой основе, в частности, можно пы-

[1] Впервые локальное плавление для объяснения диффузии было предложено в [3]. Однако в [3] допускалось, что плавление происходит при температуре плавления. Это вряд ли можно объяснить большой теплопроводностью металлов.

таться объяснить корреляции [3, 4] между энергией активации самодиффузии E и теплотой плавления $q_{пл}$

$$E=15{,}2\ q_{пл},\ E=U+V, \tag{1}$$

где V – свободная энергия образования вакансий.

Представление о релаксоне как об очаге локального плавления позволяет применить к его описанию термодинамику фазовых превращений. Согласно ее представлениям, «зародыши новой фазы могут и должны возникать» [1] благодаря термодинамическим флуктуациям как в области стабильности, так и метастабильности этой фазы [1, 5], причем функция распределения их по размерам r дается выражением

$$f_0(r)\sim\exp[-\Delta G_3/kT],$$

где ΔG_3 – изменение свободной энергии, связанное с образованием зародыша, состоит из объемной $\Delta G_{об}\sim r^3$ и поверхностной $\Delta G_{пов}\sim r^2$ частей

$$\Delta G_3=\Delta G_{об}+\Delta G_{пов}, \tag{2}$$

причем $\Delta G_{пов}>0$, так как работа образования поверхности всегда положительна, а $\Delta G_{об}>0$ в области метастабильности новой фазы и $\Delta G_{об}<0$ в области ее стабильности. Зародыши неустойчивы в области метастабильности. Это, однако, не означает, что они не существуют: исчезая в одном месте, они возникают из других частиц в другом. Именно такими зародышами жидкой фазы в области метастабильности являются релаксоны. При возникновении зародышей в твердой фазе существенную роль играет изменение упругой энергии $\Delta G_{упр}$ [4]. Если объем новой фазы больше исходной, то $\Delta G_{упр}>0$, и образование зародышей сильно затрудняется, в противном случае $\Delta G_{упр}\leqslant 0$. Поэтому для образования релаксона существенно наличие растворенной в нем вакансии. Если увеличение объема при плавлении (обычно на 3–5%) не превышает объема исходной вакансии (т. е. $N_р^{-1}>0{,}03\div 0{,}05$, где $N_р$ – число атомов в релаксоне), то $\Delta G_{упр}\leqslant 0$. Мы допустим, что $\Delta G_{упр}=0$, оправдав данное допущение последующим вычислением $N_р$. Роль вакансии этим не исчерпывается. Ее наличие должно быть отражено в изменении свободной энергии релаксона $\Delta G_р$, которая наряду с членами $\Delta G_{об}$, $\Delta G_{пов}$, должна содержать[2] еще член $(-V)$, поскольку исходное состояние включает $N_р$ частиц кристалла в вакансию, имеющую свободную энергию V. Учитывая также возможности попадания в релаксон части энергии миграции диффузии αU, для $\Delta G_р$ получим

$$\Delta G_р=\Delta G_{об}+\Delta G_{пов}-V-\alpha U,\quad \Delta G_{упр}=0. \tag{3}$$

Так как взаимодействие между атомами твердого тела (в $\Delta G_{об}$) одного порядка со взаимодействием атомов жидкости и кристалла ($\Delta G_{пов}$), положим $\Delta G_{об}+\Delta G_{пов}\simeq N_р q_{пл}$, и тогда из (3) получим

$$N_р=(V+\alpha U)/q_{пл}. \tag{4}$$

При всех размерах релаксона, меньших $N_р$, величина $\Delta G_р\leqslant 0$, т. е. его существование термодинамически более выгодно, чем изолированной вакансии и соответствующей области правильного кристалла. Релаксон как зародыш метастабильной фазы находится в неустойчивом равновесии по отношению к окружающему кристаллу. Его исчезновение в одном месте кристалла и появление в другом происходят (в отличие от капель в ненасыщенном паре) вследствие его диффузионной миграции по кристаллу. Равновесная концентрация релаксонов определяется исходной концентрацией вакансий.

Для вычисления $N_р$ с помощью (4) учтем (1), а также корреляции между E и V (согласно [4], для ОЦК- и ГЦК-решеток соответственно $V=^2/_3E$ и $V=^1/_2E$). В результате получим $N_р=15{,}2$ при $\alpha=1$; при $\alpha=0$ имеем $N_р=10$, $N_р^{-1}=0{,}1$ (ОЦК); $N_р=7{,}6$, $N_р^{-1}=0{,}13$ (ГЦК). Значения $N_р$ близки к вычисленным по упругой модели [2], а значения $N_р^{-1}>0{,}03\div 0{,}05$ оправдывают сделанное выше предположение $\Delta G_{упр}=0$.

Если релаксоны достаточно удалены друг от друга, т. е. не взаимодействуют, то они имеют сферическую форму. Их взаимодействие, по-видимому, начинается при достаточно большом удалении друг от друга. Это следует из вывода, сделанного в предположении об отсутствии взаимодействия, о том, что при плавлении, означающем соприкосновение релаксонов, концентрация вакансий $c_в\simeq N_р^{-1}$, т. е. на

[2] Для образования зародыша расплава необходимы особые условия, например локальный перегрев [6]. В релаксоне эту роль исполняет локализация энергии V.

много порядков больше величины [4] концентрации вакансий при плавлении: $c_{пл} \simeq \simeq 10^{-4} \div 10^{-5}$.

Взаимодействие релаксонов (вакансий) может быть описано на основе представлений о линейных аморфизированных дефектах – ЖШ, к изложению модели которых мы и переходим.

Рассмотрим цепочку n атомов на линии, соединяющей две вакансии. Сформулируем аналогично (3) условия аморфизации (плавления) этой цепочки. Пренебрегая для простоты краевыми эффектами, получим для изменения свободной энергии системы (начальное состояние – две вакансии и цепочка n атомов твердого тела, конечное – ЖШ из n атомов)

$$\Delta G_{ш} = nq_{пл} - 2V - \alpha U. \tag{5}$$

Так же как при переходе от (3) к (4) положим в (5) $\Delta G_{упр}=0$, что будет оправдано последующими вычислениями. Тогда из условия $\Delta G_{ш}=0$ для размеров ЖШ получим значение

$$n_{кр} = (2V + \alpha U)/q_{пл}, \tag{6}$$

которое (при $\alpha=1$) дает $n_{кр}=25$, $c_{кр}=n_{кр}^{-3}=6\cdot 10^{-5}$ (ОЦК) и $n_{кр}=23$, $c_{кр}=8{,}4\cdot 10^{-5}$ (ПЦК). Так как $c_{кр} \lesssim c_{пл}$, то состояние системы ЖШ можно рассматривать как состояние «предплавления». Доля свободного объема для ЖШ ($2/n_{кр} \simeq 0{,}08$) оказывается больше изменения объема при образовании расплава ($0{,}03 \div 0{,}05$), что оправдывает допущение $\Delta G_{упр}=0$. Иными словами, вакансии при образовании ЖШ создают выделенное направление, физически соответствующее «направлению текучести» в сторону пустотных дефектов.

Более детальный, с учетом краевых эффектов, вывод уравнения для $n_{кр}$ может быть сделан на основе идеи теории зародышеобразования Странского – Каишева [7]. Для этого необходимо записать в терминах химических потенциалов условие равновесия процесса образования ЖШ из двух вакансий и атомов кристалла, связать химические потенциалы со средней работой отрыва, которую выразить через парные потенциалы.

В результате приходим к уравнению:

$$2V + \alpha U = (n_{кр}+1)\,[\,(z-1)\,(\varphi_{т}-\varphi_{ж}) + (z-2)\,(\varphi_{т}+\varphi_{ж}-2\varphi_{тж})\,] - 2(z-2)\,\varphi_{тж}, \tag{7}$$

где z – корреляционное число, $\varphi_{т}$, $\varphi_{ж}$, $\varphi_{тж}$ – парные потенциалы взаимодействия атомов в твердом теле, в ЖШ и между атомами ЖШ и окружения соответственно. Если учесть, что $q_{пл}=z(\varphi_{т}-\varphi_{ж})/2$, $\varphi_{тж} \simeq \varphi_{ж}$, то можно получить оценки $n_{кр}$ и $n_{кр}$, которые оказываются близкими с полученными из (6) ($c_{кр}=3\cdot 10^{-5}$ для ОЦК и $c_{кр}=5\cdot 10^{-5}$ для ГЦК).

Уравнения (6) или (7) для $n_{кр}$ соответствуют условию $\Delta G_{ш}=0$. Следовательно, ЖШ образуются при $n \leqslant n_{кр}$.

При $n < n_{кр}$ избыточная сверх необходимой для плавления ЖШ энергия диссипирует в кристалле, например по механизму электронной теплопроводности.

Роль диффузии при образовании ЖШ состоит не столько в том, что часть α энергии миграции U «попадает» в ЖШ, так как из (6) и (7) следует, что ЖШ термодинамически более выгоден и при $\alpha=0$. Диффузионный скачок осуществляет «встряску» цепочки частиц, необходимую для перестройки структуры, затрудненной в твердом теле, т. е. определяет кинетику перехода в ЖШ. Условием возникновения ЖШ служит рост концентрации вакансий до величины $c_{в} \geqslant c_{кр}$. Этот процесс не зависит от способа генерации вакансий в кристалле. Они могут быть равновесными (при температуре, близкой к температуре плавления) или обусловлены радиационным поражением, растворением сплавов в агрессивной среде (коррозии) и др.

Особый интерес представляет система ЖШ при рассмотрении состояния предплавления. Существуют два типа моделей плавления [8]. Система ЖШ с ростом числа ЖШ переходит в систему жидких поверхностей, по которым может происходить скольжение отдельных частей кристалла относительно друг друга, приводящее к нарушению дальнего порядка. Тем самым снимаются трудности как решеточной (разрушение дальнего порядка), так и геометрической (перестройка структуры) моделей.

Приведенные соображения о связи модели ЖШ с процессом плавления нуждаются дополнительно в термодинамическом рассмотрении системы вакансий и ЖШ. Модель ЖШ можно применить к исследованию вопроса об аномально больших (на 20–30 порядков бóльших, чем твердотельных) коэффициентов диффузии, которые наблюдаются, например, в поверхностных слоях корродирующих сплавов. Эти вопросы будут отображены в последующих публикациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Френкель Я. И.* Введение в теорию металлов. Л.: Наука. 1972.
2. *Nachtrieb N. H., Handler G. S.* // Acta Metall, 1954. V. 2. P. 797.
3. *Осипов К. А.* Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
4. *Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий Л. А.* Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974.
5. *Лифшиц Е. М., Питаевский П. П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
6. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
7. *Странский И. Н., Каишев Р.* // Успехи физ. наук. 1939. Т. 21. С. 408.
8. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978.

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

Поступила в редакцию
29.IV.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 542.8

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ НИЗКОЧАСТОТНЫЙ РЕЛАКСОМЕТР

Одиванов В. Л., Исмагилов Л. М., Шагиев Р. М., Гусев Ю. А.

Описана установка для измерения функции диэлектрического отклика низкопроводящих диэлектриков в диапазоне времен $10^{-6} \div 3 \cdot 10^{2}$ с. Использован метод регистрации отклика заряда измерительного конденсатора с исследуемым диэлектриком при приложении скачка напряжения.

При исследовании структуры и молекулярных движений в диэлектриках в настоящее время пользуются как частотной зависимостью комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$, так и функцией диэлектрического отклика $\Phi(t)$, связанной с ней зависимостью

$$\varepsilon^*(\omega) = j\omega \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-j\omega t)\, dt. \qquad (1)$$

В ряде случаев использовать функцию $\Phi(t)$ удобнее, так как из нее легче получить значения времен релаксации. Из формулы (1) следует, что функцию $\Phi(t)$ можно получить из зависимости $\varepsilon^*(\omega)$ с помощью обратных преобразований Фурье, однако существует более простой путь.

В настоящее время широкое распространение получили методы временной диэлектрической спектроскопии [1], в которых функцию диэлектрического отклика можно получить непосредственно из эксперимента или с помощью несложных преобразований. Можно показать, что функция $\Phi(t)$ пропорциональна заряду, протекающему через диэлектрик при приложении скачка электрического поля. На этом принципе работает описываемая установка.

При исследовании диэлектрических веществ экспериментатор стремится получить информацию обо всех процессах в исследуемой системе, как медленных, так и быстрых, по-возможности за один запуск, так как при этом облегчается последующая обработка результатов. Однако при обычном способе регистрации отклика через равные промежутки времени он сталкивается с необходимостью накопления и обработки больших массивов данных, так как количество регистрируемых точек отклика равно отношению полного времени регистрации отклика T к интервалу выборок Δt. Если необходимо перекрыть диапазон в шесть порядков по времени, придется записать и обработать миллион значений отклика. Поэтому экспериментатор вынужден идти на компромисс, ограничивая количество регистрируемых точек несколькими тысячами и перекрывая необходимый диапазон за несколько запусков. При этом возникают дополнительные трудности по стыковке результатов.

При исследовании диэлектриков функция отклика представляет собой, как правило, набор экспонент с отрицательными показателями, а для такого вида функций $\Phi(t)$ вполне приемлемо регистрировать ее не через равные интервалы времени Δt, а через промежутки, возрастающие в геометрической прогрессии: Δt, $2\Delta t$, $4\Delta t$, $8\Delta t$ и так далее, т. е. в логарифмическом масштабе времени. При таком способе регистрации не происходит существенной потери информации, что можно показать на примере типичного вида функции отклика

$$\Phi(t) = 1 - \exp(-t/\tau). \qquad (2)$$

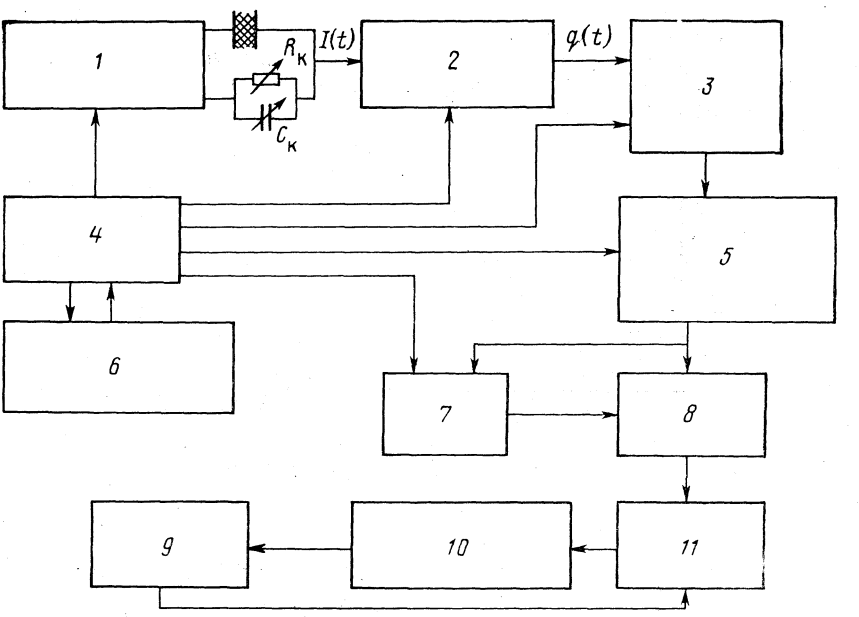


Рис. 1. Блок-схема установки: *1* – формирователь импульсов, *2* – интегрирующий усилитель, *3* – устройство выборки и хранения, *4* – блок управления, *5* – аналого-цифровой преобразователь, *6* – логарифмические часы, *7* – регистр памяти, *8* – вычитающее устройство, *9* – устройство вывода, *10* – преобразователь кода, *11* – цифровая память

Переведя функцию $\Phi(t)$ в логарифмический масштаб времени, имеем

$$\Phi(p)=1-\exp(-2pt_0/\tau), \tag{3}$$

где $t=2pt_0$; t_0 – некоторая постоянная, имеющая размерность времени; величина p изменяется в пределах $\pm\infty$.

Для функции $\Phi(p)$ было выполнено преобразование Фурье по переменной p, вычислен спектр мощности и выяснилось, что этот спектр с достаточной точностью укладывается в интервале «частот» (понятие «частота» условно, так как p – безразмерная величина) от 0 до π. Из этого следует, что при дискретизации по p с шагом 1 потери информации незначительны, т. е. описанный выше способ регистрации отклика вполне приемлем. Для других видов функций $\Phi(t)$, встречающихся в эксперименте, все выше сказанное также справедливо. Используя метод регистрации отклика в логарифмическом масштабе времени, можно существенно сократить количество регистрируемых точек – 24 при перекрытии семи порядков по времени. Перекрываемый диапазон при этом ограничивается только аппаратурным разрешением.

Как следует из формулы (1), функция отклика однозначно связана с частотной зависимостью комплексной диэлектрической проницаемости, а значит, из функции $\Phi(t)$ можно получить те же параметры, что и из зависимости $\varepsilon^*(\omega)$. По определению среднее время релаксации вычисляется из функции $\Phi(t)$ следующим образом:

$$\tau_{ср}=\int_0^\infty \frac{\varepsilon_0-\Phi(t)}{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}\,dt, \tag{4}$$

где ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость: $\varepsilon_0=\Phi(\infty)$; ε_∞ – высокочастотная проницаемость: $\varepsilon_\infty=\Phi(0)$.

Чтобы привести формулу (4) к виду, удобному для практического использования, сделаем замену переменной $t=t_0 2^p$ и перейдем от интегрирования к суммиро-

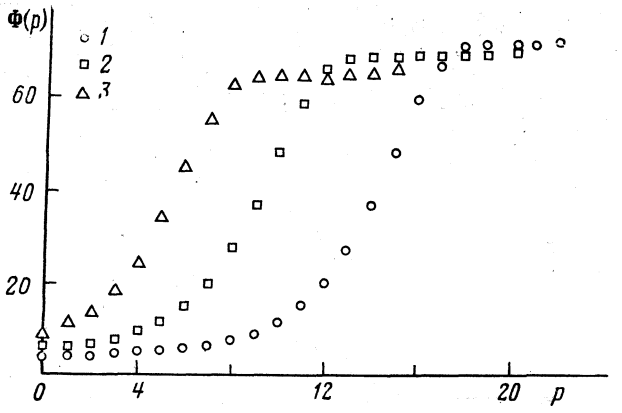


Рис. 2. Функции диэлектрического отклика глицерина при 203 (*1*), 213 (*2*), 223 К (*3*)

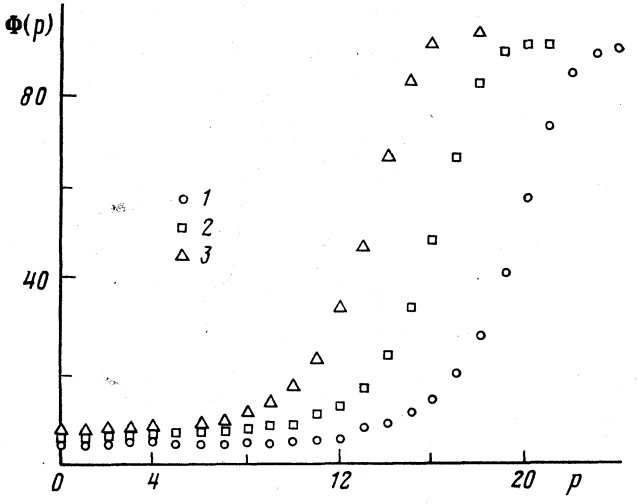


Рис. 3. Функции диэлектрического отклика этанола при 103 (*1*), 108 (*2*), 113 К (*3*)

ванию

$$\tau_{ср} = \frac{\ln 2t_0}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \sum_{p=0}^{\infty} [\varepsilon_0 - \Phi(p)]2^p, \qquad (5)$$

где $p = \log_2 t/t_0$ – номер регистрируемой точки. Формула (5) применима только в случае, если область изменения функции $\Phi(p)$ укладывается в перекрываемом диапазоне времени. Верхний предел суммирования можно при этом ограничить моментом выхода зависимости $\Phi(p)$ на плато.

В описываемом диэлектрическом спектрометре [2] применен метод регистрации отклика заряда измерительного конденсатора в логарифмическом масштабе времени при подаче на него скачка напряжения. Блок-схема установки приведена на рис. 1.

Спектрометр работает следующим образом. Формирователь импульсов выдает одновременно скачки напряжений обеих полярностей, один из которых поступает

на измерительный конденсатор, заполненный исследуемым диэлектриком, а второй – на компенсирующую цепочку $R_к C_к$. Применение этой цепочки позволяет сузить динамический диапазон сигнала $I(t)$ на входе интегрирующего усилителя. На выходе последнего формируется напряжение, пропорциональное заряду, протекающему во входной цепи. Такой вид отклика более удобен для дальнейшей обработки. Далее сигнал обрабатывается в цифровой код посредством устройства выборки и хранения и аналого-цифрового преобразователя. Вычитающее устройство с регистром памяти позволяет скомпенсировать начальную ошибку интегрирующего усилителя. Результаты измерения накапливаются в цифровой памяти, а затем выводятся на печать с помощью устройства вывода с преобразователем кода.

Блок управления и логарифмические часы обеспечивают автоматическую регистрацию отклика в логарифмическом масштабе времени в двух режимах: одноимпульсном и стробоскопическом. Одноимпульсный режим используется, если период меток времени (минимальный интервал между выборками) превышает время преобразования АЦП, включая задержку на установление уровня сигнала на выходе устройства выборки и хранения. В этом случае все выборки сигнала $q(t)$ производятся на одном отклике. Если быстродействие АЦП недостаточно для измерений в коротковременной части диапазона, то используется стробоскопический режим регистрации отклика, т. е. каждая выборка сигнала $q(t)$ производится при повторной подаче скачка напряжения на измерительный конденсатор.

Формирователь импульсов позволяет проводить измерения отклика как в режиме поляризации диэлектрика (при подаче напряжения на измерительный конденсатор), так и в режиме деполяризации (при снятии напряжения). Это дает возможность отделить эффекты, связанные с дисперсией диэлектрической проницаемости, от эффектов сквозной проводимости диэлектрика.

Описанная установка позволяет проводить измерения функции диэлектрического отклика в диапазоне времен $10^{-6} \div 3 \cdot 10^{2}$ с, что при применении соответствующих преобразований [2] дает частотный диапазон $10^{-3} \div 10^{5}$ Гц. Погрешности измерений отклика не превышают 2% (на длинновременном краю диапазона увеличиваются до 5%). При исследовании проводящих образцов погрешности на низкочастотном краю диапазона могут значительно возрастать, поэтому описанная установка может быть рекомендована для исследования диэлектриков с удельной проводимостью не более 10^{-8} Ом$^{-1}$·см$^{-1}$.

На рис. 2 и 3 приведены соответственно функции диэлектрического отклика глицерина, зарегистрированные при 203, 213, 223 К и этанола при 103, 108, 113 К. Ниже приведены значения среднего времени релаксации τ, мс, вычисленные по формуле (5) и значения, соответствующие максимуму функции $\varepsilon''(\omega)$, полученной из функции $\Phi(t)$ посредством преобразований, описанных в работе [3]:

Вещество	глицерин			этанол		
T, К	203	213	223	103	108	113
(5)	38,3	0,91	0,069	1560	112	14,4
$\varepsilon''(\omega)$	36,2	1,10	0,067	1450	118	14,8

Значения τ, рассчитанные различными методами, совпадают в пределах погрешности обработки. При этом описанный выше метод является более простым и быстрым.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Терлецкая Л. А., Кесслер Ю. М., Подгорный Ю. В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 10. С. 1409.
2. *Одиванов В. Л., Гусев Ю. А.* Низкочастотный импульсный диэлектрический спектрометр. Деп. в ВИНИТИ № 3622-84.
3. *Одиванов В. Л., Гусев Ю. А.* // Радиотехника. 1987. № 3. С. 60.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
9.X.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 2

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книги «МЕХАНИЗМЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНОМЕТАЛЛИЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ» Т. 4, 5 (Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions/Ed. by M. V. Twigg. N. Y.– L.: Plenum Press, 1986, V. 4; 1988. V. 5).

Рецензируемые книги представляют собой очередные тома периодического издания «Механизмы неорганических и органометаллических реакций» под редакцией М. В. Твигга. Они, как и предыдущие, содержат написанные крупными учеными обзоры литературных данных, которые тематически объединены в четыре части.

В первой части проанализированы результаты теоретических и экспериментальных исследований реакций переноса электрона. Среди экспериментальных исследований особое внимание уделено реакциям переноса электрона между двумя металлокомплексами, а также между металлокомплексом и не содержащим иона металла редокс-реагентом.

Во второй части рассмотрены реакции замещения и связанные с ними превращения для редокс-реагентов, не являющихся ионами металлов, для инертных металлокомплексов с координационными числами 4, 5, 6 и выше и для лабильных комплексов металлов.

Реакциям органометаллических моно-, полиядерных и кластерных соединений посвящена третья часть. Здесь рассмотрены реакции замещения и включения, окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, нуклеофильного присоединения и замещения и электрофильные реакции, реакции реорганизации, внутримолекулярного обмена и изомеризации. Большое внимание уделено катализу органических реакций, таких как гидроформилирование, карбонилирование, гидрогенизация, окисление, изомеризация, олигомеризация, метатезис, активация С–Н-связей комплексными ионами металлов.

В последней части представлены значения объемов активации неорганических и органометаллических реакций.

В четвертом томе проанализированы данные, опубликованные в период с января 1984 по июнь 1985 г., в пятом – с июля 1985 по декабрь 1986 г. Внимание авторов обзоров сосредоточено на вопросах выяснения механизмов химических превращений и их количественных кинетических характеристиках.

Достоинствами книги являются полнота библиографического охвата материала, его компетентный предварительный анализ, наличие предметного указателя. Это позволит читателям легко представить современное состояние рассматриваемых вопросов.

Книга рассчитана главным образом на научных работников. Она может быть рекомендована также студентам старших курсов и аспирантам, специализирующимся по физической химии и химической физике.

Ю. Н. Козлов

СОДЕРЖАНИЕ

Лыгин В. И. Структурная организация и свойства поверхностных соединений кремнеземов по данным колебательной спектроскопии и квантовой химии 289
Березовский А. А., Розенблюм В. И. Анализ термодинамического равновесия сложных систем 306

Химическая термодинамика и термохимия

Маркузин Н. П., Горовиц Б. И. Об изменении состава идеального пара при изобарическом изменении температуры и состава трехкомпонентного гетерогенного комплекса из двух жидких фаз по сечениям концентрационного треугольника 319
Нипан Г. Д., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б. Тензиметрическое исследование сублимации Cd_3As_2 325
Малахов Д. В., Зыкин С. В., Косяков В. И. Согласование данных по фазовым равновесиям. I. Основы метода 329
Зимина Н. Х., Молчанова Н. Ф. Термическая аккомодация в системе газ – металл. II. Теплопроводность газов при комнатных температурах 334

Химическая кинетика и катализ

Тхуан Нго Тхи, Руденко А. П. Формирование центров катализа полимолекулярного диспропорционирования гексена-1 339
Голубчиков О. А., Ломова Т. Н., Кувшинова Е. М., Коровина С. Г., Клюева М. Е., Жилина З. М., Березин Б. Д. Координационные свойства пространственно затрудненных порфиринов и металлопорфиринов 346
Баталов А. П. Роль комплексообразования в основном и переходном состояниях при обмене радикалами между фениллитием и бромбензолом . . . 354

Физическая химия растворов

Давидович Л. А., Ахмедов Т. Х., Иноятходжаева М. У., Шиндер И. И., Карабаев М. К. Экспериментальные исследования сдвиговой вязкости вблизи гиперкритической точки в растворах с заряженными примесями 359
Ходеева С. М., Корбутова И. А., Соколова Е. С. Распределение растворенных веществ между критической и обычной фазами 364
Пирогов А. И., Кодабакас Н. Б. Плотность и механизм образования нематических растворов ароматических углеводородов C_8H_{10} в *п*-этоксибензилиден-*п'*-*н*-бутиланилине 368
Денисов Д. А., Фролов Ю. Г. Расчет коэффициентов активности микрокомпонентов в смешанных растворах 373
Крестов А. Г., Блохина С. В., Копытов С. В. Вязкость реентрантной нематической фазы смеси *п*-*н*-гексилокси- и *п*-*н*-октилокси-*п'*-цианобифенила . . 379

Строение вещества и квантовая химия

Шигорин Д. Н., Строкач Н. С., Рыжакова Н. В., Гладышева Т. Х., Горелик М. В. Электронное строение и спектрально-люминесцентные свойства 9,10-монотиоантрахинона 383
Мигель И. А., Клименко В. Г., Гастилович Е. А., Шигорин Д. Н. Изменение равновесной ядерной конфигурации молекулы N-метилфенантридона в низших возбужденных электронных состояниях различной орбитальной природы 390
Набойкина Е. Н., Крайнов И. П., Баазова Д. Д., Цыгулева О. М. Спектры дихроизма поглощения продуктов одноэлектронного восстановления производных 4,4′-дипиридилия 397
Чабан И. А. Перколяционно-скэйлинговая теория фазовых переходов второго рода 402
Кон А. Ю., Мисуркин И. А. Резонансное и кулоновское межмолекулярное взаимодействие в допированном полиацетилене 411
Южаков В. И., Левшин Л. В., Шекунов В. А. Спектральные-люминесцентные характеристики ассоциированных молекул красителей при 77 К 415

Физическая химия поверхностных явлений

Казакевич Ю. В., Воробьева Л. Д. Влияние состава подвижной фазы и количества модификатора в элюенте на удерживание модельных соединений 420
Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В. Анализ изотерм адсорбции азота и аргона на непористых и шорокопористых кремнеземах. II. Адсорбция аргона на гидроксилированных кремнеземах 426
Семенов С. Н. Пристеночное проточное фракционирование: использование приповерхностных сил для фракционирования в ламинарном потоке 432
Семенов С. Н. Использование приповерхностных сил и поперечной разности потенциалов для фракционирования в ламинарном потоке 438
Шулепов Ю. В., Кулик В. В., Пустовит А. В., Тарасевич Ю. И. Фазовые переходы в модели БЭТ с учетом взаимодействия молекул в латеральной плоскости и неоднородности поверхности адсорбента 442
Захаров А. Г. Кинетика адсорбции кислорода на углеродсодержащих материалах при наличии химического процесса на поверхности 448

Биофизическая химия

Хачатурян М. А., Захарченко В. Н., Карпов Ф. Ф. Пенообразующие свойства концентрированных растворов альбумина как модели плазмы крови . . . 454
Лебедев В. С. Индуцированный медью обмен катионов в бактериях E. coli 459
Бабижаев М. А. Свободнорадикальное окисление углеводородов и проблема защиты окружающей среды 467

Прочие вопросы физической химии

Пасечник С. В., Баландин В. А., Прокопьев В. И., Шмелев О. Я. Критическая динамика и акустические параметры нематика в окрестности температуры просветления 471
Мелихов И. В. Об основном законе спонтанной кристаллизации 476
Заикин А. Н. Автоколебания и автоволны в модели интерфазного осциллятора Буравцева 483
Старцева М. И. Феноменологическая модель ионной проводимости кристаллов типа $M(D)O_{2-x}$ 487

Краткие сообщения

Юркин В. Г. Мицеллярная экстракция – проявление универсального свойства вещества 493
Юркин В. Г. О возможности околокритической физической сверхэкстракции в системах жидкость – жидкость. Особенности предкритических систем, коэффициенты активности в них 498
Юркин В. Г. О межфазном перераспределении на пути к критической точке 501
Гунько В. М. Расчет параметров микропористой структуры и удельной поверхности мезопор углеродных адсорбентов 506
Вигдорович М. В., Вигдорович В. И. Некоторые закономерности ионизации железа при адсорбции промежуточных продуктов процесса в соответствии с изотермой Темкина 509
Миргород Ю. А. Энергия Гиббса мицеллообразования ионогенных ПАВ в дуалистической модели 512
Штабнова В. Л., Кировская И. А. Адсорбция кислорода на соединениях InB^5 514
Тихомирова И. Ю., Николаев Ю. С., Буркат Т. М., Рагулин Г. К., Пак В. Н. Теплоты адсорбции воды на поверхности титан(IV) содержащих силикагелей, полученных методом молекулярного наслаивания 517
Болгар А. С., Муратов В. Б., Лазоренко В. И., Блиндер А. В. Теплоемкость монокристаллического GdB_4 при низких температурах 520
Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Шейман М. С., Климов К. Н., Камелов Г. П., Зорин А. Д. Теплоемкость и термодинамические функции триэтилалюминия 522
Малахов Д. В., Косяков В. И., Зыкин С. В. Согласование данных по фазовым равновесиям. II. Участок ликвидуса системы $RbNO_3 - Sr(NO_3)_2$ 525
Баженова С. Н., Штабнова В. Л., Никитина Н. В., Петров С. А. Термодесорбционные исследования и оценка кинетических параметров в системе силикагель – газ 527

Воробьева В. П., Луцык В. И., Сумкина О. Г., Мэрдыеев З. Р. Преобразование фазового комплекса тройной диаграммы плавкости при изменении способа выражения концентрации 530
Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Родин О. Г., Шигорин Д. Н. Природа низших электронно-возбужденных состояний гетероциклических производных флуорена . . . 534
Намиот А. Ю. Парциальные мольные объемы растворенного компонента в окрестности критической точки растворителя 537
Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Галицкая Н. Б., Косаева А. Е. Исследование кислотно-основного равновесия и сорбционных свойств азотгидроксилсодержащих ионитов 540
Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А. Механизм взаимодействия борной кислоты с функциональными группами комплексообразующих ионитов 543
Пономарев О. А., Педаш Ю. Ф. Квантово-химический анализ структуры электронных возбуждений и люминесцентных свойств производных кумарина 546
Дорошенко А. И., Кушнер Л. С., Абрамова Р. И., Пашковская Л. В. Растворимость твердого метана в газообразном гелии 550
Першин В. К. О формировании частично упорядоченных структур при постадийном «плавлении» кристаллов 552
Коновалов С. П., Горский О. В., Бобкова В. А. Неэмпирические расчеты статической поляризуемости и колебательного спектра комбинационного рассеяния молекулы Li_2H_2 556
Алиев Д. Ф., Гасанов И. И., Лисецкий Л. Н. Особенности взаимодействия паров органических веществ с холестерическими жидкими кристаллами 558
Демин С. В., Михайлов В. Н., Князев Д. А. Разделение изотопов кальция в экстракционной системе с дициклогексил-18-краун-6 562
Алексеев Ю. В. О релаксонах и других дефектах в кристалле, связанных с локальной аморфизацией его структуры 564

Методы и техника физико-химических исследований

Одиванов В. Л., Исмагилов Л. М., Шагиев Р. М., Гусев Ю. А. Диэлектрический низкочастотный релаксометр 568

Рецензии

Козлов Ю. Н. Рецензия на книги «Механизмы неорганических и органометаллических реакций» Т. 4, 5 572

Редакционная коллегия:

Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, А. Л. БУЧАЧЕНКО, И. П. ГРАГЕРОВ, В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, Д. Г. КНОРРЕ, А. Н. КОРНИЛОВ, Г. А. КРЕСТОВ, В. Б. ЛАЗАРЕВ, И. А. МЯСНИКОВ, Л. И. НЕКРАСОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК, К. И. САКОДЫНСКИЙ, А. П. СИМОНОВ, А. Е. ШИЛОВ, В. И. ШИМУЛИС

Главный редактор **В. М. ГРЯЗНОВ**

Заместители главного редактора
Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН

Ответственный секретарь **Л. А. НИКОЛАЕВ**

Адрес редакции:

107120, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова.

Тел. 227-00-14, доб. 29-28

Зав. редакцией *Н. М. Беленкина*

Технический редактор *В. П. Наботова*

Сдано в набор 23.11.88 Подписано к печати 12.01.89 Т-00309 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт. 44,3 тыс. Уч.-изд. л. 27,2 Бум. л. 9,0
Тираж 1881 экз. Зак. 2288 Цена 3 р. 30 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»,
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6