ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
LXIII
ВЫПУСК
3

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
1989

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ

ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том LXIII Март 1989 Вып. 3

Москва «Наука»

УДК 541.11

О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИЙ СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

Колесов В. П., Козина М. П.

Рассмотрены основные факторы, влияющие на точность определения энергий сгорания. На основе изучения экспериментальных работ показана важность анализа продуктов сгорания органических соединений на диоксид углерода для контроля полноты сгорания веществ и надежного описания химического процесса, протекающего в калориметрической бомбе.

Погрешность определения энергий сгорания органических соединений в прецизионных калориметрах с бомбой, как указано в монографиях, изданных ИЮПАК, составляет около ±0,01% [1, 2]. Этот вывод подтверждается анализом результатов многих экспериментальных работ, в которых погрешность калориметрических измерений не превышала 0,01% и лишь иногда доходила до 0,02%, а нередко составляла несколько тысячных процента [3–8] [1]. Такая точность отнюдь не является излишней, если принять во внимание, что данные по энергиям сгорания часто служат основой для вычисления разности энергий конформеров, величин ΔH° и ΔG° для процессов изомеризации и т. д. Детальный термодинамический анализ технологических процессов также требует входных термохимических данных высокой точности [9, 10].

[1] Здесь и далее под погрешностью мы будем подразумевать величину $\pm ts$, где s^2 – дисперсия среднего результата, а t – критерий Стьюдента для 5%-ного уровня значимости.

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

Приведенная выше точность результатов не является исключительной, скорее, она обычна для современной прецизионной калориметрии [2]. Так, авторы [3—8] использовали калориметрические бомбы и калориметры разных конструкций; как правило, это были оригинальные, ими же разработанные приборы. Различными были и средства измерения температуры: ртутные термометры [6], кварцевые [7] и термометры сопротивления нескольких типов [3—5, 8]. Хорошая воспроизводимость результатов калориметрических опытов определялась прежде всего высокой чувствительностью использованных термометров и тщательным учетом теплообмена калориметра с окружающей средой.

Однако точность калориметрических измерений не является единственным фактором, определяющим точность измерения энергий сгорания. Термохимический эксперимент, как правило, состоит из двух основных частей — калориметрической, которая включает в себя измерение энергии, сопровождающей химический процесс, и химической, задачей которой является точное описание химического процесса, прошедшего в калориметрической ячейке (бомбе) в реальном калориметрическом опыте, а также измерение количества прореагировавших веществ [11]. Естественно, для того чтобы погрешность определения энергий сгорания не превышала 0,01—0,02%, не только калориметрическая, но и химическая части должны обеспечивать этот уровень.

При определении энергий сгорания соединений сравнительно простого состава (например, содержащих только атомы C, H и O) в химическую часть эксперимента должны входить: определение количества азотной кислоты, образующейся при окислении азота, содержащегося в кислороде; проверка продуктов сгорания на содержание сажи и окиси углерода; определение содержания воды в исследуемых образцах. Последнее особенно важно при определении энергий сгорания склонных к гидратации веществ (например, спирты). Но даже углеводороды, как отмечено в работах [11, 12], могут содержать растворенную воду в количестве до нескольких сотых масс.%.

Контроль конечного состояния системы при определении $\Delta_c U^\circ$ соединений более сложного состава требует проведения еще целого ряда анализов: определение количества прореагировавшего восстановителя и контроль отсутствия свободного хлора при сожжении хлорорганических соединений, определение борной кислоты при сожжении бороорганических соединений и т. д. Важно подчеркнуть, что при определении $\Delta_c U^\circ$ соединений любого состава начальное и конечное состояния калориметрической системы должны быть точно описаны, и это описание должно удовлетворять требуемой общей точности измерений. Методы анализа, применяемые при описании начального и конечного состояний системы, очень разнообразны и специфичны для соединений разного состава. Как правило, они изложены в специальной литературе [1, 2, 13] и в задачу настоящей работы не входит подробное рассмотрение каждого из них.

Принципиальное значение для всей термохимии органических соединений имеет анализ продуктов сгорания на диоксид углерода. Этот анализ был предложен Россини [12] как альтернатива определению количества сгоревшего вещества по массе исходного образца и проводится обычно с точностью ~0,01—0,02% [12—14]. Анализ на CO_2, по мнению авторов [11], обладает преимуществом перед определением массы, так как при его проведении отпадает необходимость определять количество воздуха и воды в образцах.

В дальнейшем анализ продуктов сгорания на диоксид углерода стали использовать не только как замену взвешивания образца, но также для контроля полноты сгорания и отсутствия побочных реакций. Важность этого анализа несомненна, так как совпадение массы образовавшегося диоксида углерода с количеством, рассчитанным по массе образца из стехиометрии реакции, является строгим доказательством полноты сгорания [15]. Естественным условием соблюдения стехиометрии, разумеется, является высокая чистота исходных веществ.

Еще в работе [12] было отмечено, что во всех опытах, в которых ампулы заполняли веществом в сухой атмосфере и в которых сгорание было полным (без мазков сажи), отношение CO_2 к массе углеводорода равнялось требуемому по стехиометрии в пределах 0,01—0,02% (т. е. в пределах точности гравиметрического анализа на CO_2). Это положение было подтверждено и в некоторых последующих работах, например [16].

К сожалению, позднее в большинстве исследований по определению энергий сгорания их авторы стали ограничиваться публикацией лишь данных анализа на CO_2 и не приводили ни результатов определения массы исходного вещества, ни отношения теоретического и рассчитанного количества CO_2. Тем не менее в термохимии органических соединений после основополагающих работ [12, 16] накоплен обширный экспериментальный материал, на основании которого можно сделать вывод: во всех случаях, когда в калориметрической бомбе определяли энергию сгорания достаточно чистых веществ и когда наряду с определением массы исходного образца проводили количественное определение диоксида углерода в продуктах сгорания, материальный баланс по углероду сходился в пределах погрешности анализа (если, разумеется, сгорание проходило чисто, т. е. не было обнаружено ни следов сажи, ни таких продуктов, как CO или CF_4.

Этот вывод подтверждают данные, приведенные в таблице, которая составлена по результатам работ, удовлетворяющих сформулированным выше условиям. В таблице помещены результаты, полученные для образцов исследуемых веществ, в которых содержание основного компонента было >99,8 мол.%. Для подавляющего большинства веществ суммарное содержание примесей было определено по депрессии тройной точки. Чистота калориметрического эталона — бензойной кислоты, а также вторичных стандартных веществ для калориметрии сгорания проверялась, кроме того, и другими методами. Лишь для двух веществ — 1,4-диметилбициклогептана (№ 21) и *транс*-2,3-диметилбициклогептана (№ 22) суммарное содержание примесей по депрессии тройной точки не определяли; в этих двух случаях кроме хроматографического метода определения примесей использовали эбулиометрический метод, подтвердивший высокую степень чистоты образцов. Как видно из таблицы, анализ на диоксид углерода позволяет сводить материальный баланс по углероду с высокой точностью.

Представляет интерес оценить, основываясь на данных таблицы, какая погрешность могла быть внесена в окончательный результат — энергию сгорания органического соединения за счет недогорания исходного вещества или образования побочных углеродсодержащих продуктов. Поскольку расхождения между экспериментальным и теоретически рассчитанным количеством CO_2 не наблюдалось, оценку возможного (предельного) содержания углеродсодержащих органических веществ в продуктах сгорания можно сделать лишь исходя из погрешности анализа на CO_2. Такой расчет, разумеется, является условным; он позволяет установить

Результаты анализа продуктов сгорания органических соединений по данным разных авторов

№	Вещество	Чистота образца, мол.%	$\frac{CO_2(эксп.)}{CO_2(теор.)}$, %	$\pm ts$	δ, %	v, мл	Ссылка
1	Бензол	99,983±0,005	99,995±0,011	0,014	0,007	1	[17]
2	Толуол	99,999±0,001	99,993±0,009	0,013	0,005	1	[17]
3	Циклогексан	99,991±0,006	100,005±0,010	0,014	0,005	1	[17]
4	Циклогексен	99,987±0,020	99,996±0,007	0,013	0,007	1	[17]
5	Метилциклопентан	99,99±0,01	99,990±0,012	0,016	0,006	1	[17]
6	1-Метилциклопентен	99,88±0,03	99,993±0,010	0,014	0,006	1	[17]
7	*н*-Гексан	99,985±0,010	100,003±0,010	0,013	0,005	1	[17]
8	Бензойная кислота	эталон НБС США (>99,99)	100,001±0,009	0,012	0,007	1	[17]
9	Янтарная кислота	вторичный стандарт	$99,99_5\pm0,01_5$	$0,04_5$	$0,01_4$	1	[18]
10	Гиппуровая кислота	то же	$99,99_8\pm0,01_4$	0,04	0,01	1	[18]
11	Янтарная кислота	» »	$99,99_7\pm0,01_3$	$0,04_5$	$0,01_2$	1	[19]
12	Гиппуровая кислота	» »	$99,99_7\pm0,01_3$	$0,04_4$	0,01	1	[19]
13	Бензойная кислота	эталон ВНИИМ (99,997)	$99,99_9\pm0,00_4$	0,016	0,003	1	[20]
14	Янтарная кислота	99,88±0,07	$100,00_0\pm0,00_7$	0,02	$0,00_8$	1	[20]
15	Пероксидекановая кислота	99,85±0,05	99,98±0,02	0,032	0,01	1	[20]
16	Тетраметиловый эфир пиромеллитовой кислоты	99,8±0,1	99,98±0,02	0,037	0,011	1	[20]
17	Тетраэтиловый эфир пиромеллитовой кислоты	99,8±0,1	$99,99_5\pm0,02_8$	$0,02_3$	$0,02_0$	1	[20]

Окончание таблицы

№	Вещество	Чистота образца, мол.%	$\frac{CO_2\ (эксп.)}{CO_2\ (теор.)}$, %	$\pm ts$	δ, %	v, мл	Ссылка
18	1-Окси-1-метилэтил-4-изопропилбензол	99,8±0,05	100,00±0,02	$0{,}01_9$	$0{,}01_2$	1	[20]
19	Салициловая кислота	калориметрич. стандарт ВНР	$100{,}00_4\pm0{,}01_5$	$0{,}06_8$	$0{,}01_2$	1	[20]
20	Бензойная кислота	эталон ВНИИМ	$100{,}00_5\pm0{,}01_3$	$0{,}01_4$	0,01	1	[21]
21	1,4-Диметилбицикло-(2,2,1)-гептан	99,95 *	$99{,}99_5\pm0{,}03_2$	0,019	0,018	1	[21]
22	*транс*-2,3-Диметилбицикло-(2,2,1)-гептан	99,95 *	$99{,}99_8\pm0{,}04$	0,044	0,022	1	[21]
23	Гиппуровая кислота	99,98±0,02 (вода 0,03%)	99,97±0,02	$0{,}03_3$	$0{,}01_5$	1	[22]
24	Бензойная кислота	99,99 (эталон НБС США)	$100{,}00_0\pm0{,}007$	0,01	$0{,}00_5$	1	[23]
25	*п*-Хлорбензойная кислота	99,9	$99{,}98\pm0{,}04_6$	0,04	0,037	10–25	[24]
26	Бензотрифторид	99,984±0,002	$99{,}97_7\pm0{,}02_5$	$0{,}02_7$	$0{,}01_8$	10	[25]
27	*п*-Фторбензойная кислота	99,95±0,02	$100{,}00_5\pm0{,}01_5$	0,029	0,012	10	[26]
28	Бензойная кислота	эталон НБС США	$100{,}00_3\pm0{,}03_0$	–	0,02	10 (р-р HF)	[26]
29	Бензойная кислота + полиэтилен		100,03±0,01		0,009	20	[27]
30	*п*-Хлорбензойная кислота	99,98	$99{,}99_6\pm0{,}04_5$	0,02	$0{,}03_6$	7–20	[28]
31	Бензойная кислота	эталон ВНИИМ	$100{,}01_2\pm0{,}01_6$	0,04	$0{,}01_2$	10–25	
32	То же	то же	100,00±0,03	0,02	$0{,}02_0$	40	[29]

Примечания. Для веществ №№ 21 и 22 был проведен хроматографический анализ, результаты которого подтверждены высокой (четвертой) степенью эбулиометрической чистоты. Значения погрешностей для отношения CO_2 (эксп.)/CO_2 (теор.) приведены по оригинальным работам или рассчитаны нами по первичным экспериментальным данным для 5%-ного уровня значимости (с учетом погрешности калибровки и погрешности в энергии сгорания бензойной кислоты). Условная величина δ характеризует предельную погрешность, которая могла бы возникнуть за счет неполного сгорания вещества или образования углеродсодержащих продуктов, отличных от CO_2 (см. текст), v — количество H_2O в бомбе.

лишь верхнюю границу возможной погрешности. Однако и такая оценка нередко имеет большое значение.

Возможности, которые дает гравиметрический анализ на диоксид углерода для описания конечной системы при определении энергий сгорания, целесообразно проиллюстрировать конкретным примером.

В работе [30] утверждается, что баланс по углероду при сожжении органических веществ в калориметрической бомбе, как правило, не сходится. В качестве причины нарушения баланса выдвинуто образование перекисных органических соединений. В [30] приведена таблица, согласно которой количество перекисных групп в бомбовом растворе при сожжении бензойной кислоты, гексана и парафина составляет от 22 до 45 мкмоль при 1 мл и от 80 до 200 мкмоль при 25 мл воды в бомбе. Это соответствует минимальной тепловой поправке, лежащей в пределах от 7,7 до 70 Дж, если ее вычислить в предположении образования лишь одного перекисного соединения — надмуравьиной кислоты, принимая энергию сгорания надмуравьиной кислоты равной 350 кДж/моль. Даже при сожжении перечисленных выше веществ в бомбе, не содержащей воды, получено минимальное значение поправки, равное 5 Дж.

Прежде всего сразу же обращает на себя внимание ошибочность исходной посылки авторов [30]. Уже в работах Россини и др. [12, 16] было показано, что материальный баланс по углероду соблюдается всегда, если выполняются необходимые условия очистки и подготовки веществ. Это видно и из таблицы. Однако данные таблицы позволяют пойти дальше и сделать некоторые количественные оценки.

Предположим, что в продуктах сгорания действительно имеется надмуравьиная кислота. В качестве примера рассмотрим определение энергии сгорания пероксидекановой кислоты (вещество № 15 в таблице). Анализ продуктов сгорания обнаружил CO_2 в количестве 0,9998±0,0002 от теоретического. При сгорании 1 моля пероксидекановой кислоты образуется 10 молей CO_2, т. е. погрешность анализа на CO_2, равная ±0,0002, соответствует $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ моля CO_2 в расчете на 1 моль кислоты. Поскольку энергия сгорания надмуравьиной кислоты с образованием 1 моля CO_2 составляет [2] около −313 кДж, для реакции сгорания 1 моля пероксидекановой кислоты предельная погрешность, связанная с предполагаемым образованием надмуравьиной кислоты составит ±0,63 кДж/моль, т. е. 0,01% от экспериментально найденной величины 6160,3±2,0 кДж/моль [20] [3]. Таким образом, предельная погрешность δ, связанная с возможным образованием надмуравьиной кислоты в продуктах сгорания в этом случае в 3 раза меньше, чем погрешность калориметрических измерений.

Аналогичные расчеты были проделаны и для других соединений. Полученные результаты приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, практически во всех случаях предельная погрешность меньше, чем погрешность калориметрических измерений. Исключение составляет лишь одна из работ с *n*-хлорбензойной кислотой [28] (вещество № 30), в которой точность анализа на CO_2 была сравнительно невысокой.

Пользуясь величинами δ из таблицы и результатами оригинальных работ, нетрудно вычислить предельную ошибку измерения в расчете на 1 опыт (в предположении образования надмуравьиной кислоты). Например, для приведенного выше определения энергии сгорания пероксидека-

[2] Величина $\Delta_c U^\circ$ надмуравьиной кислоты рассчитана из полученной оценкой $\Delta_f H^\circ$ (HCOOOH, ж) ≈ −366 кДж/моль.

[3] Погрешность рассчитана нами по первичным данным [20].

новой кислоты, где средняя масса исходного вещества в опытах составляла 0,35 г или $1{,}86 \cdot 10^{-3}$ моля [20], предельная погрешность, равная ±0,63 кДж/моль, соответствует ±1,2 Дж в расчете на 1 калориметрический опыт. Такой расчет был проведен для всех веществ из таблицы, и во всех без исключения случаях предельная погрешность в расчете на 1 опыт оказалась ниже, чем даже нижний предел (5 Дж), полученный авторами [30] для случая, когда в бомбу вообще не вводили воду, не говоря уже о всем диапазоне (от 5 до 70 Дж).

Между тем расчет погрешности, проведенный в [30] в предположении образования надмуравьиной кислоты, также является условным. Однако в этом случае в отличие от расчета, приведенного выше, вычисляется минимальная погрешность, на что обращают внимание и авторы [30]. В самом деле, количество перекиси в продуктах сгорания оценено в [30] по количеству перекисных групп; таким образом, это количество оказывается одинаковым для надмуравьиной, надуксусной и, например, указанной в таблице пероксидекановой кислоты. Однако энергия сгорания надуксусной кислоты выше, чем энергия сгорания надмуравьиной в ~3 раза, энергия сгорания пероксидекановой — в ~20 раз. Очевидно, что для оценки предполагаемой реальной погрешности приведенные в [30] значения необходимо умножить на некий фактор, равный отношению реальной энергии сгорания продукта неполного окисления к оцененной в [30] энергии сгорания надмуравьиной кислоты (350 кДж/моль). Например, для надуксусной кислоты, согласно оценке [4], $\Delta_c U^\circ \approx 964$ кДж/моль, и приведенные в [30] числа (полученные в предположении образования надмуравьиной кислоты) следует увеличить в 964/350=2,7 раз, т. е. предполагаемая на основе данных [30] погрешность оказывается уже в пределах от 14 до 192 Дж в расчете на 1 опыт.

Интересно также рассчитать по приведенным в [30] результатам анализа соответствующий им дефицит CO_2, который должен возникнуть при образовании пероксидов. Как показывает расчет, для надуксусной кислоты, например, он должен составлять от 0,08% (при сожжении бензойной кислоты с 1 мл воды в бомбе) до 1,02% в опытах по сожжению парафина! Из рассмотрения таблицы, видно, что как энергетические, так и аналитические погрешности при прецизионном определении энергий сгорания намного меньше ожидаемых величин. Для большинства же других пероксидов погрешности должны быть еще больше.

Как отмечено выше, оценка предельной погрешности δ, так же как и расчеты, приведенные в [30], выполнена в предположении образования надмуравьиной кислоты и является чисто условной. Однако авторы [30] утверждают, что при сгорании в бомбе бензойной кислоты надмуравьиная кислота реально образуется, и объясняют ее разложением за время анализа полноту сбора CO_2 после сожжения бензойной кислоты — факт, который не укладывается в высказанное в [30] утверждение об обычно наблюдаемом нарушении материального баланса по углероду.

Между тем объяснить полноту сбора диоксида углерода при сожжении бензойной кислоты специфическими особенностями ее горения нет оснований. Как было установлено ранее [12, 16] и хорошо видно из анализа более поздних работ (таблица), баланс по углероду при анализе продуктов сгорания органических веществ сходится всегда, если исходные веще-

[4] Энергия сгорания $\Delta_c U^\circ$ надуксусной кислоты рассчитана из величины $\Delta_f H^\circ(CH_3COOOH, ж) \approx -396$ кДж/моль, полученной нами приближенной оценкой с использованием $\Delta_f H^\circ$ пероксидекановой кислоты [20] и вклада группы $C-(H)_2(C)_2$ в $\Delta_f H^\circ$.

ства достаточно чисты, а при сгорании не наблюдается ни мазков сажи, ни образования CO. Бензойная кислота в этом плане не является исключением. Что же касается образования надмуравьиной кислоты, то в ряде работ был проведен анализ бомбового раствора после сожжения бензойной кислоты на присутствие окислителей. Например, авторы [31] калибровали калориметр сожжением эталонной бензойной кислоты, добавляя в бомбу 40 см^3 раствора, содержащего мышьяковистый ангидрид. Последующее титрование не обнаружило окисления As_2O_3. Джонсон и Прозен [32] при определении энтальпий сгорания монохлорбензойных кислот исследовали стабильность раствора мышьяковистого ангидрида в разных условиях, в том числе и при сожжении над раствором бензойной кислоты. Окисления As_2O_3, связанного с горением бензойной кислоты, также не отмечено. В работе [31] не было отмечено никакого окисления мышьяковистого ангидрида также и при сожжении над 40 см^3 этого раствора углеводородного масла. В лаборатории термохимии было установлено, что бомбовый раствор как после сожжения бензойной кислоты, так и после сожжения вазелинового масла не окисляет мышьяковистый ангидрид. Анализ раствора совпадал по времени с окончанием главного периода калориметрического опыта, чувствительность его соответствовала 2 мкмоль перекиси.

Из всех описанных опытов видно, что при сгорании бензойной кислоты или вазелинового масла в калориметрической бомбе надмуравьиная кислота в пределах точности определения не образуется. Все изложенное выше, на наш взгляд, убедительно показывает, что опасность образования перекисей, на которую обратили внимание авторы работы [30], сильно преувеличена. По крайней мере ни в одной из работ, в которых можно было надежно проконтролировать баланс по углероду (т. е. работ, выполненных с чистыми веществами и с определением как массы исходного вещества, так и количества CO_2 — таблица) предельно возможное содержание продуктов неполного окисления, в том числе и перекисей, после проведения реакции горения в калориметрической бомбе даже и близко не подходит к количествам, указанным в [30].

Но анализ продуктов сгорания на диоксид углерода имеет, разумеется, в термохимии органических соединений более общее значение, чем решение вопроса о возможности образования какого-либо конкретного побочного продукта. Действительно, результаты расчета δ не изменятся принципиально, если предположить, что в бомбе образуются иные органические продукты неполного сгорания, или же остаются следы недогоревшего исходного вещества. Очевидно, что определяющим фактором при оценке предельно возможной погрешности при всех этих предположениях является точность анализа продуктов сгорания на диоксид углерода. Таким образом, если рассматривать в общем плане вопрос о точности определения энергий сгорания в калориметрической бомбе, то возможность образования продуктов неполного окисления надежно контролируется анализом содержимого бомбы после опыта на диоксид углерода.

При сожжении элементоорганических соединений, если сгорание исследуемых веществ осложнено образованием других углеродсодержащих продуктов, кроме CO_2, или протекает неполно, естественно возникает необходимость проведения дополнительных анализов (например, на четыреххфтористый углерод, на карбид бора и т. д.).

Интересно отметить, что как сходимость баланса по углероду, так и результаты расчета δ не зависят принципиально от количества воды или водного раствора, помещенного в бомбу. Разумеется, при повышенном со-

держании воды в бомбе анализ становится более продолжительным вследствие необходимости полного вымывания CO_2 и тем самым усложняется, однако опыт показывает, что и в этих случаях можно получить вполне надежные результаты (см. таблицу).

При высокой точности гравиметрического анализа, достигаемой при использовании весов высокой чувствительности, предельно возможная погрешность не превышает 1—2 Дж в расчете на 1 опыт, или составляет менее 0,01% от измеряемой величины.

Из изложенного выше следует вывод, очевидный и важный для термохимии органических соединений,— чтобы обеспечить высокую точность и надежность измеряемых величин энергий сгорания, необходимо: а) использовать чистые и надежно охарактеризованные образцы исследуемых веществ; б) проводить анализ продуктов сгорания на диоксид углерода, добиваясь при этом максимально возможной точности; в) при публикации экспериментальных работ по определению энергий сгораний органических соединений целесообразно приводить с целью проверки материального баланса по углероду как результаты определения массы исходного вещества, так и результаты анализа продуктов сгорания на диоксид углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Experimental Thermochemistry. V. 2/Ed. by H. A. Skinner. N. Y.— L.: Wiley, 1962.
2. Combustion Calorimetry/Ed. by S. Sunner, M. Månsson. Oxford: Pergamon Press, 1979.
3. *Challoner A. R., Gundry H. A., Meetham A.* // Trans. Roy. Soc. L., 1955. V. A247. P. 353.
4. *Coz J. D., Gundry H. A., Head A. J.* // Trans. Farad. Soc. 1965. V. 61. P. 1594.
5. *Prosen E. J., Rossini F. D.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1944. V. 33. P. 255.
6. *Coops J., Adriaanse M., Van Nes K.* // Rec. trav. chim. 1956. T. 75. P. 237.
7. *Sakiyama M., Nakano T., Seki S.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1975. V. 48. P. 1705.
8. *Gundry H. A., Meetham A. R.* // Trans. Farad. Soc. 1958. V. 54. P. 664.
9. *Cox J. D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L.— N. Y.: Acad. Press. 1970.
10. *Сталл Д., Вэстрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
11. *Rossini F. D.* // Experimental Thermochemistry // Ed. by F. D. Rossini. N. Y.— L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
12. *Prosen E. J., Rossini F. D.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1941. V. 27. P. 289.
13. Experimental Thermochemistry/Ed. by F. D. Rossini. N. Y.— L.: Wiley, 1956.
14. *Head A. J., Good W. D., Mosselman C.* // Combustion Calorimetry/Ed. by S. Sunner, M. Månsson. Oxford: Pergamon Press, 1979. Ch. 8.
15. *Prosen E. J.* // Experimental Thermochemistry/Ed. by F. D. Rossini. N. Y.— L.: Wiley, 1956. Ch. 6.
16. *Prosen E. J., Rossini F. D.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1944. V. 33. P. 439.
17. *Good W. D., Smith N. K.* // J. Chem. Eng. Data. 1960. V. 14. № 1. P. 102—106.
18. *Корчагина А. Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово: КПИ, 1985.
19. *Швец Г. Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово: КПИ, 1985.
20. *Ван-Чин-Сян Ю. Я.* Дис. ... д-ра хим. наук. Львов: ЛПИ, 1986.
21. *Тимофеева Л. П.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
22. *Александров Ю. И., Осипова Т. Р., Лебедева Н. Д., Масалитинова Т. Н.* // Тез. докл. 8-й Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979. Ч. I. С. 76.
23. *Jessup R. S.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1942. V. 29. P. 247.
24. *Колесов В. П., Славуцкая Г. М., Алехин С. П., Скуратов С. М.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2138.
25. *Иванов Л. С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1969.
26. *Cox J. D., Gundry H. A., Head A. J.* // Trans. Farad. Soc. 1964. V. 60. № 4. P. 653.
27. *Cox J. D., Gundry H. A., Harrop D., Head A. J.* // J. Chem. Thermodynamics. 1969. V. 1. P. 77.
28. *Ерастов П. А., Колесов В. П., Юшкевич В. Ф., Александров Ю. И.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2223.

29. *Папина Т. С., Колесов В. П.* Стандартная энтальпия образования 1,1-дифтор-1-хлорэтана. М., 1978. Деп. ВИНИТИ, № 37-78.
30. *Лавут Э. Г., Человская Н. В.* // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. 1986. Т. 27. № 4. С. 437.
31. *Bickerton J., Minas da Piedade M. E., Pilcher G.* // J. Chem. Thermodynamics. 1984. V. 16. P. 661.
32. *Johnson W. H., Prosen E. J.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1974. V. 78A. P. 683.

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

Поступила о редакцию
22.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

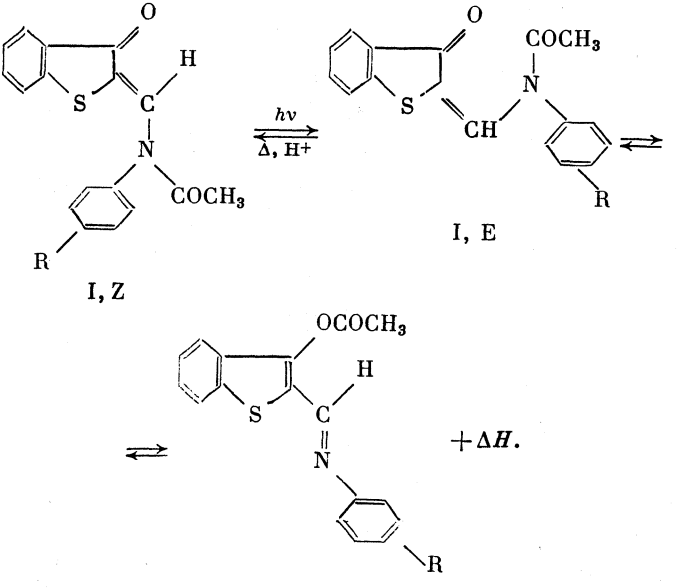
УДК 536.66+547.569

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ О → N-АЦИЛЬНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В ИМИНАХ 3-АЦЕТОКСИБЕНЗО[b]ТИОФЕН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА

Попова Л. Л., Палуй Г. Д., Суслов А. Н., Брень В. А., Минкин В. И.

Методом микрокалориметрии определена величина энтальпии перегруппировки 4′-метоксифенилимина 3-ацетоксибензо[b]тиофен-2-карбальдегида в 2-[N-ацетил-N-(4′-метоксифенил]-3(2H)бензо[b]тиофенон при 305 К в толуоле и ацетонитриле.

Соединения 2-(N-ацетил-N-ариламинометилен)-3(2H)бензо[b]тиофеноны (I) способны претерпевать фотоинициированную N→O — ацильную перегруппировку [1, 2]



I, Z I, E

$+\Delta H.$ (1)

Соединения II обладают высокой термической стабильностью, период их полураспада в растворах по схеме II→I составляет 20—30 суток при ком-

Таблица 1

Тепловые эффекты $-\Delta H_1$ реакции (2) в толуоле и ацетонитриле при 305 К (R=4′-OCH_3)

m_{II}, г	$M_{II}\cdot10^4$	$m_к$, г	$M_к\cdot10^4$	q, Дж	$-\Delta H_1$, кДж/моль
		Толуол			
13,88335	1,94	0,36980	1,94	5,109	26,33
13,99560	1,99	0,37930	1,99	4,825	24,25
13,64730	2,00	0,38125	2,00	4,932	24,66
13,97105	1,99	0,37930	1,99	5,157	25,92
14,19915	2,06	0,39270	2,06	5,425	26,33
13,92105	2,00	0,38125	2,00	5,100	25,92
14,10825	2,03	0,38695	2,03	5,176	25,50
13,89880	2,00	0,38125	2,00	5,016	25,08
		Ацетонитрил			
12,50145	1,98	0,34225	1,98	4,784	24,16
12,59755	1,99	0,34405	1,99	4,974	25,00
11,93055	1,90	0,32845	1,90	4,868	25,62
12,58285	1,99	0,34400	1,99	4,866	24,45
12,51965	1,98	0,34225	1,98	4,932	24,91
12,53860	1,97	0,34055	1,97	4,982	25,29
12,57970	1,98	0,34220	1,98	4,933	24,91
12,52685	1,91	0,33015	1,91	4,766	24,95

Таблица 2

Тепловые эффекты $-\Delta H_2$ реакции (3) в толуоле и ацетонитриле при 305 К (R=4′-OCH_3)

m_I, г	$M_I\cdot10^4$	$m_к$, г	$M_к\cdot10^4$	q, Дж	$-\Delta H_2$, кДж/моль
		Толуол			
13,91505	2,00	0,38125	2,00	0,920	4,60
14,10090	2,00	0,38125	2,00	0,669	3,34
14,00010	2,01	0,38315	2,01	0,671	3,34
13,98105	1,99	0,37930	1,99	0,582	2,93
13,99555	1,99	0,37930	1,99	0,915	4,60
14,10735	2,03	0,38695	2,03	0,932	4,59
14,05485	2,01	0,38315	2,01	0,756	3,76
13,99790	1,99	0,37925	1,99	0,584	2,93
		Ацетонитрил			
12,59635	1,99	0,34400	1,90	0,391	1,96
12,59810	2,00	0,34570	2,00	0,426	2,12
12,54095	2,01	0,34745	2,01	0,235	1,17
12,58945	2,01	0,34750	2,01	0,344	1,71
12,57880	1,99	0,34405	1,99	0,316	1,59
12,58970	1,98	0,34225	1,98	0,389	1,96
12,59790	1,98	0,34230	1,98	0,298	1,50
12,58795	2,02	0,34920	2,02	0,338	1,67

натной температуре. Поэтому они могут быть выделены препаративно. Обратный термический O→N-перенос ацильной группы может катализироваться кислотами [1].

Наиболее важной характеристикой процесса (1) является величина теплового эффекта $-\Delta H$. Ранее оценка ее была проведена с помощью

квантово-химических расчетов, показавших, что форма I на 32 кДж/моль устойчивее формы II для среды с диэлектрической проницаемостью 2.

Цель данной работы — методом микрокалориметрии определить величину энтальпии O→N-ацильного переноса (1) и ее зависимость от полярности растворителя.

В качестве малополярной среды использовался толуол, растворителем с высокими значениями диэлектрической проницаемости и дипольного момента был выбран ацетонитрил, обнаруживший, по данным [3], уникальное влияние на тепловой эффект реакции E — Z-изомеризации N,N′-бис(фенилацетил)индиготина ($-\Delta H$=125·10 кДж/моль) по сравнению с бензолом ($-\Delta H$=51,05 кДж/моль). Эта изомеризация аналогична промежуточному этапу превращения (1). Ранее было показано [1], что соединения I и в растворах, и в кристаллическом состоянии существуют в виде более устойчивого изомера I, Z, который мы будем в дальнейшем обозначать I.

Экспериментальная часть

Соединения I получали по методикам, описанным в [2], имины II — облучением бензольных растворов соответствующих соединений I (c=3·10^{-3} М, толщина слоя l=5 мм) полным светом ртутной лампы ДРШ-250 в течение 45–60 мин. Окончание фотореакции устанавливали по УФ-спектрам. Раствор после облучения упаривали под вакуумом досуха и полученное вещество перекристаллизовывали из подходящего растворителя. Выход составлял 70–95%; контроль чистоты осуществляли спектрофотометрически. Трихлоруксусную кислоту марки «ч» тщательно высушивали над P_2O_5 и дважды перегоняли под вакуумом при 102° С/20 мм. Очистку и высушивание растворителей проводили по стандартным методикам [4].

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Specord M-40». В работе использовали исходные растворы концентрации c=1,25·10^{-2} М. Рабочие растворы меньших концентраций получали разбавлением исходных непосредственно перед измерением.

Термохимические измерения проводили при 35° С в дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-П-1М с двумя ячейками емкостью 20 мл (прибор изготовлен в ОИХФ АН СССР, Черноголовка). Калибровку прибора проводили электрическим током, а также по теплоте растворения в воде KCl [5].

Величину энтальпии реакции II→I, согласно предложенной схеме (см. ниже), определяли путем измерения тепловых эффектов реакций изомеров I и II с HX. Концентрация растворов соединений I, II (R=4-OCH$_3$) составляла 1,25·10^{-2} М, концентрация раствора трихлоруксусной кислоты — 0,5 М.

Стеклянную трубку с токостенным шариком на конце, содержащую 0,4 мл раствора трихлоруксусной кислоты помещали в металлическую ампулу с 16 мл раствора соединения II. Герметично собранную систему выдерживали в термостате 0,5 ч и быстро переносили в калориметрический блок. Аналогичную систему без растворов помещали в ячейку сравнения. После установления термического равновесия шарик разбивали и раствор тщательно перемешивали. Окончание реакции регистрировали по достижению линии «экспериментального нуля» на шкале самописца КСП-4, фиксируя при этом показания счетчика интегратора. Аналогично проводили измерения с соединением I.

Погрешность опытов рассчитывали методом математической статистики с применением критерия Стьюдента при 95% доверительном интервале.

Обсуждение результатов

Для определения энтальпии реакции II→I необходимо измерить тепловые эффекты процессов

$$II+HX \rightarrow II\cdot HX \rightarrow I\cdot HX \quad (-\Delta H_1), \qquad (2)$$

$$I+HX \rightarrow I\cdot HX \quad (-\Delta H_2). \qquad (3)$$

Разность энтальпий реакций (2) и (3) дает величину энтальпии O→N-ацильного переноса II→I ($-\Delta H$) в соответствующем растворителе

$$-\Delta H_1+\Delta H_2=-\Delta H. \qquad (4)$$

Для решения поставленной задачи, а также с целью выявления зависимости энтальпии реакции (1) от строения соединений I, II нами были синтезированы и исследованы следующие вещества I и II: R=4′$(CH_3)_2N$, 4′-$OCH_2C_6H_5$, 4′-CH_3, H, 4′-COOEt, 4′-$COCH_3$, 3-Br, 3′-NO_2.

Было проведено спектрофотометрическое исследование процессов (2) и (3), при этом изучалась устойчивость соединений I и II в толуоле и ацетонитриле в концентрациях и при температуре, соответствующих микрокалориметрическому эксперименту, а также влияние кислоты-катализатора на полноту и скорость реакций (2) и (3).

В растворах соединений II с концентрацией 10^{-4}—10^{-5} М наблюдается количественное превращение II→I без каких-либо побочных процессов [2]. Увеличение концентрации иминов II до 10^{-2}—10^{-1} М приводит к их частичному или полному дезацилированию в условиях кислотно-катализируемой реакции (2). Форма соединения I в таких условиях устойчива. Оказалось, что только для соединений II (R=4′-OCH_3) реакция (2) проходит в этих растворителях полностью (c=1,25·10^{-2} М) при добавлении эквимолекулярного количества трихлоруксусной кислоты в течение удобного для микрокалориметрического эксперимента времени (~45 мин). Указанные спектрофотометрические исследования позволили провести термохимические измерения и определить величину энтальпии перегруппировки 4′-метоксифенилимина 3-ацетоксибензо[b]тиофен-2-карбальдегида в 2-[N-ацетил-N-(4′-метоксифенил)]-3(2H) бензо[b]тиофенон в толуоле и ацетонитриле под действием трихлоруксусной кислоты (табл. 1, 2). В таблицах m_I, m_{II}, $m_к$ — масса растворов соответствующего соединения и трихлоруксусной кислоты; M_I, M_{II}, $M_к$ — число молей; q — тепловой эффект. Средние значения ΔH_1=25,50±0,63 и 24,91±0,37 кДж/моль, ΔH_2=3,76±0,60 и 1,71±0,25 Кдж/моль в толуоле и ацетонитриле соответственно.

Найденные величины энтальпий перегруппировки имина II (R=4′-OCH_3) в N-ациламиносоединение I в среде толуола

$$-\Delta H=(25{,}5\pm0{,}6)-(3{,}8\pm0{,}6)=21{,}7\pm1{,}2 \text{ кДж/моль}$$

и ацетонитрила

$$-\Delta H=(24{,}9\pm0{,}4)-(1{,}71\pm0{,}2)=23{,}2\pm0{,}6 \text{ кДж/моль}$$

свидетельствуют о незначительном влиянии природы этих растворителей на тепловой эффект реакции (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Минкин В. И., Брень В. А., Любарская А. Э., Палуй Г. Д.* // Органические фотохромы. Л.: Химия, 1982. С. 259.
2. *Палуй Г. Д., Любарская А. Э., Симкин Б. Я. и др.* // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. № 7. С. 1348.
3. *Setsune J., Waketoto H., Matsukawa K. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982. № 17. P. 1022.
4. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976; Органикум. М.: Мир, 1979.
5. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 47.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета

Поступила в редакцию
9.X.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 536.717:546.78'431—31

$p-T-x$-ДИАГРАММА $BaO-WO_3$

Марушкин К. Н., Гринберг Я. Х., Алиханян А. С., Лазарев В. Б., Горгораки В. И., Мелех Б. Т.

Методом масс-спектрометрии исследован состав пара в системе $BaO-WO_3$. Определены константы равновесия всех независимых реакций. С помощью литературных данных по дифференциально-термическому анализу построена фазовая $p-T-x$-диаграмма. Фазовые равновесия представлены в виде $p-T$- и $T-x$-проекций и изотермических сечений. Обсуждены пути равновесной кристаллизации $BaWO_4$ из разных матриц.

Диаграммы плавкости системы $MO-WO_3$ детально изучались в связи с практическим применением вольфраматов щелочноземельных металлов MWO_4. Наиболее достоверная диаграмма $BaO-WO_3$, по-видимому, приведена в работе [1], где автор на основании собственных исследований методами дифференциально-термического и рентгено-фазового анализа и литературных данных показал, что существуют три типа вольфрамата бария: $BaWO_4$ (в дальнейшем будем обозначать его через S_1) с $T_{пл}$= =1748 К, Ba_2WO_5(S_2) с $T_{пл}$=1923 К и Ba_3WO_6(S_3) с $T_{пл}$=2063 К. Все три соединения плавятся конгруэнтно. Фазовая $p-T-x$-диаграмма $BaO-WO_3$ неизвестна, хотя состав пара и термодинамические функции компонентов были исследованы [2—4]. Эти результаты, а также обобщенные в [5] данные по парообразованию BaO показывают, что BaO и WO_3 сублимируют конгруэнтно. Поскольку известно, что оба оксида конгруэнтно плавятся и испаряются, то следовало ожидать, что систему $BaO-WO_3$ можно рассматривать как квазибинарное сечение тройной системы $Ba-W-O$.

В настоящей работе сделана попытка представить фазовые равновесия в системе $BaO-WO_3$ в координатах $p-T-x$. Для воссоздания объемной картины фазовых равновесий в трехмерном пространстве будем пользоваться двумя способами: построением проекции на плоскостях $p-T$ и $T-x$ (поскольку экспериментально в [1—4] исследованы температурные зависимости давления о состава равновесных фаз) и изотермических сечений (в [3, 4] масс-спектрометрическим методом изучались изотермические сечения). Составы конденсированных фаз в трехфазных и эвтектических равновесиях на $T-x$-проекции (рис. 1) взяты из работы [1]. Области гомогенности всех кристаллических фаз оказались меньше чувствительности дифференциально-термического [1] и масс-спектрометрического [3, 4] экспериментов и поэтому на $T-x$-проекции не показаны. При построении линии пара на $T-x$-проекции и температурной зависимости общего давления пара в трехфазных равновесиях ($p-T$-проекция) использованы масс-спектрометрические результаты, частично опубликованные в [2—4], там же приведены детали масс-спектрометрического эксперимента.

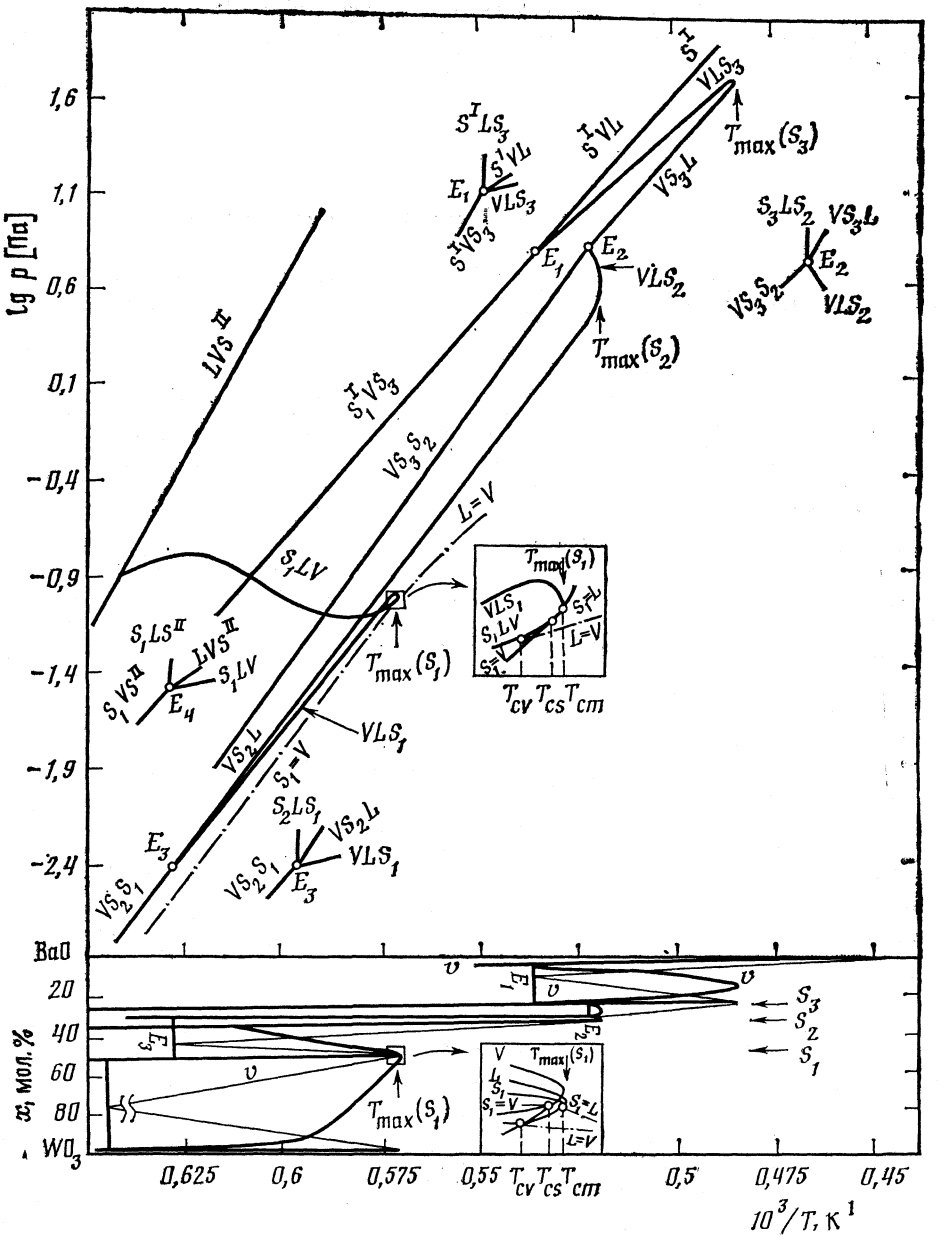


Рис. 1. $p-T$- и $T-x$-проекции фазовой диаграммы BaO – WO_3. Кристаллические фазы: S^I=BaO, S^{II}=WO_3, S_1=$BaWO_4$, S_2=Ba_2WO_5, S_3=Ba_3WO_6; L – жидкость, V – пар. **Равновесия** LVS^{II} и S_1LV (при $T<1593$ К) даны вне масштаба; T_{cv}, T_{cp} и T_{cm} – температуры конгруэнтных испарения, сублимации и плавления соответственно

Таблица 1

Система независимых реакций и температурные зависимости их констант равновесий $\lg K_p(\text{Па}) = A - B/T$

№ п. п.	Реакция	A	B	$\Delta_r H^0$ (298 К), кДж/моль
1	$(WO_3)_4(г) = {}^4/_3(WO_3)_3(г)$	3,45	3 500 (3 600) *	75±20
2	${}^2/_3(WO_3)_3(г) = (WO_3)_2(г)$	5,54	10 500 (10 400)	205±20
3	$BaW_2O_7(г) = BaWO_4(г) + {}^1/_3(WO_3)_3(г)$	5,92	12 000 (12 000)	231±16
4	$Ba_2WO_5(г) = BaO(г) + BaWO_4(г)$	12,99	22 000 (22 200)	425±26
5	${}^1/_2(BaWO_4)_2(г) = BaWO_4(г)$	6,77	10 500 (10 535)	202±12
6	$BaWO_4(г) = BaO(г) + {}^1/_3(WO_3)_3(г)$	4,01	15 000 (15 000)	288±27
7	$BaWO_4(тв) = BaWO_4(г)$	15,13	28 000 (28 200)	598±14
8	$3WO_3(тв) = (WO_3)_3(г)$	17,53	25 000 (24 900)	512±10
9	$Ba_3WO_6(тв) = 2BaO(г) + BaWO_4(г)$	44,89	83 000 (83 300)	1703±21
10	$Ba_2WO_5(тв) = Ba_2WO_5(г)$	16,85	33 500 (33 400)	703±30
11	$BaO(тв) = BaO(г)$	12,76	22 500 (22 300)	424±10

* В скобках здесь и в табл. 3 приведены экспериментальные значения коэффициента B, по которым были рассчитаны парциальные давления.

В системе $BaO - WO_3$ в парах обнаружены восемь молекулярных форм BaO, $BaWO_4$, $(BaWO_4)_2$, Ba_2WO_5, BaW_2O_7 и $(WO_3)_n$ (n=2, 3, 4). Поэтому для построения $p - T - x$-диаграммы необходимо знать восемь парциальных давлений во всех трехфазных равновесиях. Однако в силу особенностей масс-спектрального метода невозможно измерить парциальные давления всех молекул непосредственно во всех гетерогенных равновесиях. С другой стороны, число независимых молекулярных форм в парах должно быть равно компонентности системы. Это означает, что восемь молекулярных форм в парах в квазибинарной системе $BaO - WO_3$ должны быть коррелированы через уравнения для констант равновесия шести произвольно выбранных независимых химических реакций. Система таких реакций (1)—(6) приведена в табл. 1.

Для определения констант равновесия парциальные давления измеряли в областях параметров T, x, обеспечивающих максимальную достоверность результатов. Теперь исследование любого трехфазного равновесия сводится к изучению процессов парообразования каждой конденсированной фазы. Поскольку области гомогенности кристаллических фаз оказались меньше чувствительности эксперимента, то все фазовые равновесия кристалл — пар тождественны соответствующим химическим равновесиям (реакции (7)—(11) в табл. 1). Таким образом, параметры всех трехфазных равновесий в субсолидусной части диаграммы можно вычислить из констант равновесия реакций (1)—(11). Результаты расчетов представлены графически на $p - T$- и $T - x$-проекциях рис. 1. Координаты нонвариантных точек (верхние температурные пределы соответствую-

Таблица 2

$p - T - x$ -координаты нонвариантных равновесий в системе BaO – WO_3

E_i	Равновесие	T, К [1]	P_Σ, Па	x_L, мол. % WO_3 [1]	x_V, мол.% WO_3
E_1	$S^{I}VLS_3$	1863	6,4	10	1
E_2	VS_3LS_2	1913	5,7	32	23
E_3	VS_2LS_1	1593	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	42	32
E_4	S_1LVS^{II}	1208	$8{,}4 \cdot 10^{-4}$	75	100

Примечание. Фазы указаны в порядке увеличения содержания WO_3. S^{I} = BaO(тв), S_1 = $BaWO_4$(тв), S_2 = Ba_2WO_5(тв), S_3 = Ba_3WO_6(тв), S^{II} = WO_3(тв), L — жидкость, V — пар.

щих трехфазных равновесий в субсолидусной части диаграммы) приведены в табл. 2.

Для определения состава пара над расплавом заданного состава x_L достаточно определить три термодинамических параметра, например температуру и два парциальных давления молекул с разным содержанием компонентов. А затем с помощью уравнений для констант равновесий реакций (1)–(6) (см. табл. 1) можно найти температурные зависимости остальных парциальных давлений для данного x_L (изоконцентраты парциальных давлений).

Парциальные давления как функции от температуры находили в предположении о неизменности парциальной энтропии испарения в некотором достаточно узком интервале составов расплава [3, 4]. Полученные таким образом изоконцентраты парциальных давлений экстраполировали к температуре ликвидуса, соответствующей данному x_L, и вычисляли в этой точке общее давление и состав пара x_V в соответствующем трехфазном равновесии. Очевидно, что последовательность таких точек дает на $T - x$-проекции линию пара, а на $p - T$-проекции — систему трехфазных кривых (см. рис. 1). Результаты расчетов сведены в табл. 3 вместе с экспериментально определенными температурными зависимостями парциальных давлений независимых молекулярных форм.

В табл. 2, 3 приведены общие давления и состав пара в трех- и четырехфазных равновесиях в системе BaO – WO_3. В соответствии со сделанными предположениями и возможностями масс-спектрального эксперимента коэффициенты A (в табл. 1 и 3) известны с точностью ±0,01, а коэффициенты B — с точностью ±500. По этим данным на рис. 1 построены проекции фазовой $p - T - x$-диаграммы. Трехфазные равновесия с участием только конденсированных фаз проектируются на $p - T$-плоскость в виде практически вертикальных линий, исходящих из эвтектических точек и поэтому показаны только на вынесенных отдельно приэвтектических фрагментах. Линии составов фаз, участвующих в этих равновесиях, в масштабе $T - x$-проекции (см. рис. 1) не видны.

Фазы, участвующие во всех трехфазных равновесиях, обозначены на $p - T$-проекции на соответствующих линиях в порядке увеличения содержания WO_3. Трехфазные равновесия $S^{I}VS_3$ и LVS^{II} в пределах ошибок не отличаются от кривых сублимации BaO(S^{I}) и WO_3(S^{II}) соответственно. Следовательно, взаимная растворимость BaO и WO_3 в кристаллическом состоянии ниже чувствительности масс-спектрометрического опыта.

Из табл. 3 можно видеть, что давление пара в равновесии LVS^{II} и в низкотемпературной части равновесия S_1LV намного выше, чем в остальных равновесиях. Поэтому для наглядности графического представления эти две кривые нанесены на $p - T$-проекцию рис. 1 вне масштаба. Также

Таблица 3

Температурные зависимости независимых парциальных давлений $\lg p_i$ [Па] $= A - B/T$ и координаты точек трехфазных равновесий

x_L, мол.%	Равновесие	i	A	B	T_L, К [1]	P_Σ, Па	x_V, мол.% WO_3
45	VLS_1	$BaWO_4$	11,96	22500 (22706)	1691	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	43
		BaO	11,76	23000 (23244)			
50	LV	$BaWO_4$	11,97	22500 (22660)	1748	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$	49
		BaW_2O_7	13,32	29000 (29130)			
	$S_1 = V$	$BaWO_4$	15,13	28000 (28189)	–	–	50
		$(BaWO_4)_2$	16,72	35500			
55	S_1LV	BaW_2O_7	13,32	24500 (24410)	1673	$8{,}7 \cdot 10^{-2}$	71
		$(WO_3)_3$	10,97	22000 (21786)			
63	S_1LV	BaW_2O_7	13,32	23000 (23153)	1523 *	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$	97
		$(WO_3)_3$	10,97	18000 (18029)			
67	S_1LV	BaW_2O_7	13,32	23000 (22945)	1420	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$	99
		$(WO_3)_3$	10,92	17000 (17242)			
70	S_1LV	BaW_2O_7	13,32	23000 (22961)	1337	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$	100
		$(WO_3)_3$	10,92	16500 (16565)			
80	LVS^{II}	BaW_2O_7	13,32	23000 (23230)	1413 *	1,2	100
		$(WO_3)_3$	10,97	15500 (15472)			

* Значения, полученные из масс-спектрометрического эксперимента.

схематически показана на $T - x$-проекции линия пара в равновесиях $S^{I}VS_3$ и LVS^{II}, в которых, как видно из табл. 3, паровая фаза состоит практически из чистых компонентов.

Особый интерес представляет равновесие S_1LV между кристаллическим $BaWO_4(S_1)$, расплавом состава 50–75 мол.% WO_3 и паром V. Оно имеет два экстремума по давлению (максимум и минимум) и поэтому исследовано наиболее подробно. Было получено пять изоконцентрат парциальных давлений (см. табл. 3), а температуры ликвидуса взяты как из дифференциально-термического (55, 67 и 70 мол.% WO_3), так и из масс-спектрального эксперимента (63 мол.% WO_3). В последнем случае точке ликвидуса соответствовал излом на температурных зависимостях парциальных давлений молекул газовой фазы при фазовом переходе $LV \rightarrow S_1LV$.

На $p - T$-проекции кривая S_1LV пересекает линии четырех других трехфазных равновесия. Однако ясно, что в $p - T - x$-пространстве таких пересечений нет, так как в каждом равновесии присутствуют фазы разного состава. Это можно отчетливо видеть, например, на изотермическом сечении рис. 2, *в*, соответствующем температуре пересечения линий S_1LV и VS_2L: горизонтали-конноды, относящиеся к указанным двум равновесиям, расположены при данной температуре при одном и том же давлении, но проходят через разные фазы (S_1, S_2) или разные составы одной и той же фазы (L, V).

Изотермические сечения трехмерной модели (см. рис. 2) дают наглядную картину фазовых равновесий при разных температурах. Поскольку наибольшее практическое значение в системе $BaO - WO_3$ имеет соединение $BaWO_4$, рассмотрим подробнее фазовые равновесия вблизи изоконцентраты $x = 50$ мол.% WO_3. При температурах ниже $T_{пл}^{max} \times (BaWO_4) = 1748$ К экспериментально зарегистрирован минимум давления, соответствующий конгруэнтной сублимации $S_1 = V$ (моновариантная линия). Минимум отчетливо виден на всех изотермических сечениях, со-

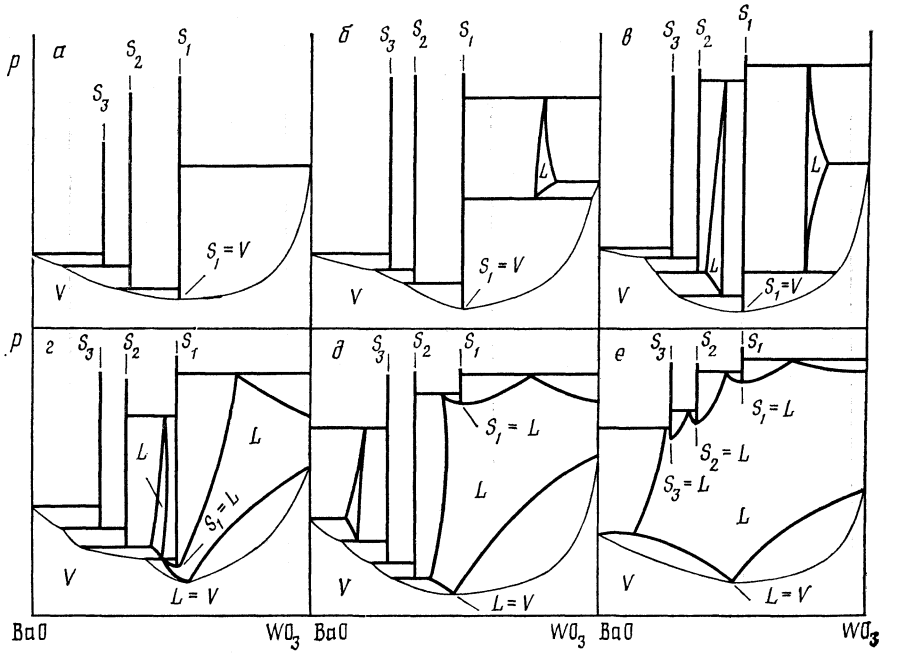


Рис. 2. Схемы изотермических сечений $p-T-x$-диаграммы $BaO-WO_3$: $а-T<T(E_4)$; $б-T(E_4)<T<T(E_3)$; $в-T(E_3)<T<T_{max}(BaWO_4)$; $г-T_{max}(BaWO_4)$; $д-T(E_1)<T<T(E_2)$; $е-T_{max}(Ba_3WO_6)$

ставленных при $T<T_{пл}^{max}$ ($BaWO_4$) (см. рис. 2, $а-в$). В парах при указанных температурах обнаружены в основном молекулы $BaWO_4$ и $(BaWO_4)_2$, и поэтому можно считать, что конгруэнтно сублимирующий состав $x^{cs}=50$ мол.% WO_3 и не меняется с температурой. В области LV (жидкость — пар) равновесие, соответствующее $x=50$ мол.% WO_3, перестает быть моновариантным: в парах при всех температурах содержится меньше WO_3, чем в расплаве (см. табл. 3). Это означает, что конгруэнтно испаряющаяся жидкость имеет состава $x^{cv}>50$ мол.% WO_3, возможно, зависящий от температуры.

В пересечениях азеотропной линии $L=V$ с плоскостями $T=$const на рис. 2, $г-е$ видны точки $L=V$. Из этих рисунков ясно, что изоконцентрате 50 мол.% WO_3 в равновесии LV соответствует двухфазное поле, в котором $x_L>x_V$. Приведенные результаты согласуются с видом $p-T$-проекции (см. рис. 1), на которой линии конгруэнтных процессов $S_1=V$ и $L=V$ касаются кривой трехфазного равновесия S_1LV, соответствующей составу жидкости $x_L>50$ мол.% WO_3.

Фазовые равновесия при максимальной температуре плавления $BaWO_4$ ($T_{max}(S_1)$) показаны на рис. 2, $г$. Проекции соответствующих линий на плоскости $p-T$ и $T-x$ даны на рис. 1 в увеличенном масштабе. На рисунках хорошо видно, что кристаллический $BaWO_4$ при T_{max} находится в равновесии с расплавом, обогащенным BaO, и паром, также содержащим избыток BaO по отношению к кристаллу (конода VLS_1 на рис. 2, $г$ и составы x_L и x_V на увеличенном участке $T-x$-проекции рис. 1). Ясно, что выращенный таким образом кристалл должен быть насыщен оксидом бария. С другой стороны, выращивание кристаллов

$BaWO_4$ из стехиометрического расплава (линия конгруэнтного плавления $S_1=L$) сопряжено с большими трудностями, так как процесс необходимо вести в отсутствие паровой фазы. А кристаллизация из газовой фазы (линия $S_1=V$) должна происходить очень медленно вследствие низкого давления пара. Отсюда видно, какой нелегкой технической задачей является выращивание стехиометрических кристаллов $BaWO_4$.

Определенной мерой достоверности полученных в настоящей работе результатов может служить сравнение термодинамических функций веществ, вычисленных из экспериментальных данных табл. 1, с измеренными другими методами. Например, из энтальпии сублимации Ba_2WO_5 (реакция (10) в табл. 1) можно вычислить стандартную энтальпию образования $\Delta_f H^\circ$ (Ba_2WO_5, тв, 288,15 К)=−2338 кДж/моль, если использовать полученную в работе [3] стандартную энтальпию образования Ba_2WO_5 (г) и приближение ΔC_p=const для реакции (10). Эта величина в пределах ошибок не отличается от полученной в [6] методом ЭДС (−2367,7±10 кДж/моль). Из энтальпии реакции (9) и известных энтальпий образования газообразных BaO [5] и $BaWO_4$ [4] в том же приближении ΔC_p=const имеем $\Delta_f H^\circ$ (Ba_3WO_6, тв, 298,15 К)=−3040±27 кДж/моль [4], что также согласуется с измерениями методом ЭДС (−3008±±15 кДж/моль [6]).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kreidler E. R.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. P. 514.
2. *Marushkin K. N., Alikhanyan A. S., Greenberg J. H. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 1985. V. 17. P. 245.
3. *Марушкин К. Н., Алиханян А. С., Гринберг Я. Х. и др.* // Журн. химии. 1987. Т. 32. № 12. С.
4. *Алиханян А. С., Марушкин К Н., Гринберг Я. Х. и др.* // Там же. 1988. Т. 33.
5. *Казенас Е. К., Чижиков Д. М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976.
6. *Levitskii V. A., Hekimov Y. U.* // J. Chem. Thermodynamics. 1979. V. 11. P. 1075.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
Москва

Поступила в редакцию
26.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 541.123.38

ВЫЧИСЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ НЕ РЕАГИРУЮЩИХ С РАСТВОРИТЕЛЕМ ГАЗОВ ИЗ ДАННЫХ ПО РАСТВОРИМОСТИ

Абросимов В. К.

Критически рассмотрены способы выражения константы равновесия «газ – насыщенный раствор» и особенности вычисления термодинамических характеристик растворения газов в жидкостях из данных по растворимости. Рассмотрены проблемы построения математической модели для адекватного устойчивого описания температурной зависимости константы равновесия. Показано, что наиболее подходящим из известных в настоящее время методов является алгоритм Кларка и Глу, позволяющий вычислять термодинамические характеристики растворения с погрешностью, сопоставимой с прямыми калориметрическими измерениями.

Термодинамика растворения газов в жидкостях представляет область физической химии растворов, которая в последние десятилетия развивается весьма интенсивно. Это связано со все возрастающей потребностью в данных по растворимости газов и их термодинамическим свойствам в жидких растворах для различных отраслей современной химической технологии [1]. Кроме того, измерение растворимости неполярных газов является одним из информативных методов исследования структурных характеристик жидкостей и растворов [2].

Термодинамический анализ процесса растворения газов основывается на рассмотрении условий фазового равновесия распределения газа A между паровой фазой V и гомогенной жидкой фазой L (насыщенным раствором):

A (в V с фугитивностью f_A при T) $\rightleftharpoons$ A (в L с активностью a_A при T). (1)

В соответствии с уравнениями изотермы Гиббса и изобары Вант-Гоффа для процесса (1)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K(T), \tag{2}$$

$$\Delta H^\circ = RT^2 [\partial \ln K(T)/\partial T]_p, \tag{3}$$

$$\Delta S^\circ = R[\ln K(T) + T(\partial \ln K(T)/\partial T_p]. \tag{4}$$

$$\Delta C_p^\circ = RT[T(\partial^2 \ln K(T)/\partial T^2)_p + 2(\partial \ln K(T)/\partial T)_p], \tag{5}$$

где $K(T)$ – термодинамическая константа равновесия (1) при температуре T. Применение соотношений (2)–(4) для расчета стандартных термодинамических характеристик растворения газа A (далее индекс 2) в растворителе W (индекс 1) требует от исследователя решения двух важных вопросов: 1) выбор способа выражения константы равновесия и 2) выбор математической модели адекватно восстанавливающей температурную зависимость константы K.

Рассмотрим первый из них. Исходя из равенства химических потенциалов А в паровой и жидкой фазах в состоянии равновесия

$$\Delta_{sol}G_2^\circ = -RT \ln a_2/f_2 = -RT \ln(\gamma_2 c_2^L)/(\varphi_2 c_2^V). \quad (6)$$

Здесь c_2^L и c_2^V — концентрации, γ_2 и φ_2 — коэффициенты активности и фугитивности А. В мольно-долевой шкале c_x отношение a_2/f_2 представляет величину, обратную константе Генри $H_{2,1}(T, p)$ [1]

$$K_{c_x}(T) = H_{2,1}^{-1}(T, p) \equiv (\gamma_2 c_{x,2}^L)/f_2. \quad (7)$$

Для растворов газов в жидкостях наиболее часто выбирается так называемое асимметричное условие нормировки коэффициента активности

$$\gamma_2 \to 1 \quad \text{при} \quad c_{x,2}^L \to 0. \quad (8)$$

При данном условии стандартизации и при давлении насыщенных (S) паров W, $p_1 = p_{1,s}$

$$\lim_{c_{x,2}^L \to 0} (f_2/c_{x,2}^L) = H_{2,1}^\infty(T, p_{1,s}). \quad (9)$$

Вычисленную по уравнению (6) с учетом (9) величину $\Delta_{sol}G_2^\circ$ можно истолковать как изменение химического потенциала чистого А при переносе 1 моля его из V в гипотетический раствор, в котором при $c_{x,2}^L = 1$ коэффициент $\gamma_2 = 1$ и некоторые термодинамические функции соответствуют бесконечно разбавленному состоянию. Процесс (1) при этом запишется следующим образом:

$$\text{А(в } V, f_2) \rightleftarrows \text{А(в } L, \text{ гип, } c_{x,2}^L = 1). \quad (10)$$

Практически величины $H_{2,1}^\infty(T, p)$ находят из изотермической серии $p-V$-измерений в паровой и жидкой фазах методом экстраполяции. Фугитивность f_2 может быть оценена из вириального уравнения состояния в том или ином приближении [3]. Подробно процедура строгого расчета $H_{2,1}(T, p)$ приведена в [1].

Уместным будет отметить, что при малых значениях c_2^V концентрации, выраженные в различных шкалах, пропорциональны между собой с большой степенью точности. Поэтому выражение (7) можно записать в виде

$$K_c(T) \simeq (\gamma_2 c_2^L)/f_2. \quad (11)$$

Другой формой выражения константы $K(T)$ может служить один из коэффициентов растворимости газов Оствальда [4]. По мнению Бен-Наима [5] наиболее подходящим определением коэффициента Оствальда является

$$L_c = (c_{м,2}^L/c_{м,2}^V)_{равн}, \quad (12)$$

где $c_{м,2}$ — молярная концентрация газа при температуре опыта T и полном давлении $p_{общ}$. Поскольку по условиям проведения газометрического опыта $p_{общ} = \text{const}$ и $p_1 \simeq \text{const}$ величина $c_{м,2}^V$ так же остается постоянной.

Поэтому $L_c \equiv L_V = v_2(T, p)/v_L(T)$, где $v_2(T, p)$ — объем А поглощенного в объеме $v_L(T)$ раствора. В этом случае

$$\Delta_{sol}G_2^\circ = -RT \ln L_c \quad (13)$$

и относится к процессу

$$\text{A(в } V\text{, гип, } c^{V}_{\text{м},2}=1) \rightleftarrows A\text{ (в } L\text{, гип, } c^{L}_{\text{м},2}=1). \qquad (14)$$

Приняв за стандартное состояние газообразного А гипотетическое состояние, в котором при $p_2=1$ атм фугитивность и коэффициент фугитивности равны единице, получим следующее выражение константы равновесия:

$$K_c(T)=a_2{}^L/1. \qquad (15)$$

Стандартное изменение энергии Гиббса в процессе

$$\text{A (в } V\text{, гип, } p_2=1) \rightleftarrows \text{A (в } L\text{, гип, } c_2{}^L=1) \qquad (16)$$

будет выражено следующим уравнением:

$$\Delta_{\text{sol}}G_2{}^\circ=-RT[\ln a_2{}^L]_{p_2=1}. \qquad (17)$$

Применение уравнений (15) и (17) требует определения активности газа в насыщенном растворе, что далеко не всегда осуществимо. Однако вместо $K_c(T)$ для вычисления $\Delta_{\text{sol}}G_2{}^\circ$ можно рекомендовать использовать константу равновесия, отнесенную к бесконечному разведению

$$K_c{}^\infty(T)=\lim_{c_2{}^L\to 0} K_c(T). \qquad (18)$$

Значение $K_c{}^\infty(T)$ может быть найдено экстраполяцией из изотермической серии $p-V$-измерений. Для малорастворимых газов ($c_2{}^L<10^{-2}$) $K_c{}^\infty(T)\simeq \simeq K_c(T)$,

$$\Delta_{\text{sol}}G_2{}^\circ\simeq -RT\ln[c_2{}^L]_{p_2=1}. \qquad (19)$$

Независимо от выбраной концентрационной шкалы вычисление $\Delta_{\text{sol}}G_2{}^\circ$ связано с нахождением числа молей $n_2{}^L$A в насыщенном растворе из экспериментальной величины $v_2(T, p)$. Это требует точного измерения величины p_2 в паровой фазе и учета неидеальности последней. Первое требование может быть «выключено» путем выражения растворимости в виде коэффициента абсорбции Бунзена $\beta_{2,1}$

$$\beta_{2,1}=v_2{}^*(\text{н.у.})/v_1{}^*(T, p), \qquad (20)$$

$v_2{}^*$(н.у.) — приведенный к нормальным условиям (н.у.) объем чистого газа, поглощенный в объеме $v_1{}^*$ чистого растворителя при $p_2=1$ атм. Величина $v_2{}^*$(н.у.) не зависит от p_2 по определению [4]

$$v_2{}^*(\text{н.у.})=v_2{}^L(T, p)(273{,}15/T)[z_2(\text{н.у.})/z_2(T, p)], \qquad (21)$$

$$n_2{}^L=v_2{}^*(\text{н. у.})/[v_2{}^\circ, \text{ид. (н. у.)}]z_2(\text{н. у.})=v_2{}^*(\text{н. у.})/v^\circ_{2,p}(\text{н. у.}). \qquad (22)$$

В уравнениях (21) и (22) z_2 — коэффициент сжимаемости, $v^0_{2,\text{ид}}$ и $v^0_{2,p}$ — идеальный ($=RT^\circ$) и реальный молярный объем газа. Зная $n_2{}^L$, легко вычислить концентрацию газа в жидкой фазе в любой выбранной шкале.

Разумеется, значения $\Delta_{\text{sol}}G_2{}^\circ$, вычисленные из уравнений (6), (13), (17) и (19), различаются по абсолютной величине и не относятся к какому-либо реальному процессу. Поскольку за стандартное состояние рас-

творителя в гипотетическом (идеальном по отношению к растворителю) и реальном растворах принимается его реальное состояние в чистом виде, $\Delta_{sol}G_1^\circ$ условно приравнивается нулю, а истинное, но неизвестное значение этой функции оказывается включенным в $\Delta_{sol}G_2^\circ$. Поэтому величины $\Delta_{sol}G_2^\circ$ нельзя относить к характеристикам только растворенного вещества. Они включают также изменение данного термодинамического свойства растворителя, связанное с образованием «реального» бесконечно разбавленного раствора из идеального [2, с. 101]. Кроме этого, следует всегда иметь в виду, что независимо от концентрационной шкалы величина $\Delta_{sol}G_2^\circ$ содержит вклады, не имеющие отношения к сольватационному процессу (так называемый «кратический» вклад и некоторые другие) [2, 6]. В этой связи следует с определенной осторожностью принимать унитарность мольно-долевой шкалы, особенно в случае ассоциированных растворителей.

Таким образом, с точки зрения характеристики изменения свойств макроскопического количества растворителя молекулой растворенного вещества величины $\Delta_{sol}G_2^\circ$ не являются фундаментальными. Критерием в решении вопросов выбора стандартного состояния и концентрационной шкалы может, по-видимому, служить независимость выводов, получаемых из термодинамических данных без привлечения статистической механики.

В отличие от $\Delta_{sol}G_2^\circ$ величина $\Delta_{sol}H_2^\circ$ не зависит от выбора концентрационной шкалы. Дело в том, что по определению

$$\Delta_{sol}H_2^\circ \equiv \Delta_{sol}\overline{H}_2^\infty = \lim_{c_2^V \to 0} \lim_{c_2^L \to 0} \Delta_{sol}\overline{H}_2^c \qquad (23)$$

и, поскольку, $H = \partial(G/T)/\partial T$, при дифференцировании известного уравнения, выражающего зависимость химического потенциала от концентрации растворенного вещества, логарифмический член, характеризующий так называемую идеальную энтропию смешения, исчезает. Приведенные рассуждения полностью распространяются и на величины $\Delta_{sol}S_2^\circ$ и $\Delta_{sol}c_{p,2}^0$.

Обратимся теперь ко второму из вопросов, сформулированных в начале статьи. Определение всех основных термодинамических характеристик растворения путем измерения температурной зависимости одного свойства представляется весьма заманчивой задачей. Однако ее практическая реализация весьма сложна и требует разрешения целого комплекса проблем, возникающих при восстановлении функциональных зависимостей в условиях ограниченности обучающих выборок и при восстановлении образа функции по результатам косвенных экспериментов [7].

Обычно указанная задача упрощенно решается известными методами линейного регрессионного анализа [8, 9]. При этом в качестве параметра оценки оптимального приближения выбранной математической модели экспериментальной зависимости используется один из статистических критериев: F-критерий Фишера, среднеквадратичное уклонение, дисперсия адекватности [10]. Однако такой путь выбора модели не решает задачи восстановления истинной зависимости, так как при этом достигается лишь адекватность данного математического описания опытным данным, что вовсе не подразумевает достижения адекватности построенной модели истинной зависимости [11]. Наряду с проблемой получения несмещенной оценки истинной зависимости (проблема адекватности) $K = f(T)$, при вычислении термодинамических функций по температурной зависимости константы равновесия возникает и другая не менее важная проблема не-

Численные значения $-\Delta_{sol}H_2^0$ (кДж·моль$^{-1}$) кислорода и аргона (в скобках приведен доверительный интервал значения $\Delta_{sol}H_2^0$)

Газ	Метод	288,15 К	298,15 К	308,15 К
Кислород	[17]	14,03 (0,06)	12,00 (0,05)	9,92 (0,1)
Кислород	[16]	14,08 (0,04)	12,14 (0,02)	10,21 (0,03)
Аргон	[17]	13,96 (0,09)	12,01 (0,08)	9,97 (0,17)
Аргон	[16]	13,92 (0,05)	11,97 (0,08)	10,01 (0,1)

корректности задачи восстановления зависимостей по косвенным данным [7, 12].

В последнее время получили распространение алгоритмы решения некорректных задач, основанные на методе регуляризации Тихонова [12]. Вместе с тем следует заметить, что, согласно исследованиям [13], метод наименьших квадратов так же является регуляризующей процедурой при условии соблюдения неравенства $(N-n)>3$, где N — число экспериментальных точек, соответствующих различным температурам, n — число независимых параметров в аппроксимирующем уравнении. Эффективность регуляризации МНК-сглаживания тем выше, чем ближе выбранная математическая модель к истинной зависимости.

Таким образом, из сказанного следует вывод, что одним из основных условий эффективного решения поставленной задачи вычисления термодинамических характеристик растворения газов из данных по их растворимости является построение математической модели на основании известных физико-химических соотношений. При этом параметры модели приобретают вполне определенный физический смысл. Наиболее просто и гибко эту проблему решает метод Кларка и Глу [14]. Авторы метода, вполне обоснованно допустив, что зависимость $K(T)$ является аналитической непрерывной монотонной функцией температуры, показали, что $\Delta_{sol}H^\circ$ и $\Delta_{sol}c_p^\circ$ при температуре T и постоянном давлении могут быть разложены в ряд Тейлора относительно некоторой температуры сравнения Θ. В результате Кларк и Глу получили уравнение, выражающее температурную зависимость $\ln K$

$$R\ln K=\sum_{i=0}^{n} a_i u_i(x), \qquad n\leqslant 5, \tag{24}$$

$$u_i(x)=x^i\sum_{n=1}^{\infty} n(-x)^{n-1}/(n+i-1), \qquad 1\leqslant i\leqslant 5, \tag{25}$$

$$x=(T-\Theta)/\Theta. \tag{26}$$

В уравнении (24) величины $a_0=-\Delta_{sol}G^\circ(\Theta)/\Theta$, $a_1=\Delta_{sol}H^\circ(\Theta)/\Theta$, $a_2=\Delta_{sol}c_p^\circ(\Theta)$. Третий, четвертый и другие высшие члены уравнения имеют смысл соответственно первый, второй и так далее $(i-2)$-й производных $\Delta_{sol}c_p^\circ$ по температуре. Количество членов в уравнении выбирается на основании критерия Фишера, исходя из точности экспериментальных данных и температурного диапазона.

Как известно, для описания температурной зависимости $K(T)$ широко используются и другие уравнения. Это, прежде всего, уравнения Ва-

лентинера [15]

$$R \ln K = A + B/T + C \ln T \qquad (27)$$

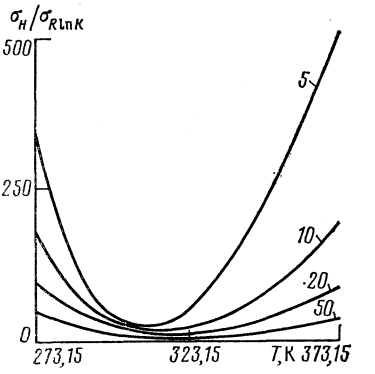
и Бенсона и Краузе [16]

$$R \ln K = a + b/T + c/T^2. \qquad (28)$$

Вычисляемые по этим уравнениям величины $\Delta_{sol}H^\circ$ и $\Delta_{sol}c_p^\circ$ зависят от одних и тех же коэффициентов. Поэтому если исходить из взаимной независимости коэффициентов, то можно прийти к абсурдному выводу о взаимозависимости термодинамических свойств. Следовательно, коэффициенты в уравнениях (27), (28) не являются независимыми параметрами, что приводит к плохо обусловленным решениям [14].

Использование в качестве математической модели полиномов различных степеней приводит к полной потере коэффициентами их физического смысла, поскольку исключение логарифмического члена лишает законной силы разложение в ряд Тейлора.

Применив к решению задачи подбора коэффициентов a_i в уравнении (24) матричный подход [9], мы провели оценку зависимости отношения среднеквадратичной ошибки определения величины $\Delta_{sol}H^\circ(\Theta)$ к дисперсии адекватности опытным данным $\ln K\sigma_H/\sigma_{R\ln K}$ от количества экспериментальных точек на температурном интервале 273—373 К. Результаты расчетов приведены на рисунке. В таблице представлены величины $\Delta_{sol}H^\circ$ газообразных кислорода и аргона, измеренные калориметрически [17] и вычисленные по методу Кларка и Глу из данных [16] при $n=3$. Из таблицы следует, что результаты прямого и косвенного эксперимента прекрасно согласуются, что свидетельствует о высокой надежности метода Кларка и Глу.



Зависимость $\sigma_H/\sigma_{R\ln K}$ от температуры и количества экспериментальных точек (указано над кривой)

В заключение выражаю благодарность А. Н. Страхову за высказанные им ценные советы и Ю. П. Панкратову за помощь в проведении расчетов на ЕС 10 60.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wilhelm E.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 303.
2. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 97—155.
3. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. 3-е изд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
4. *Battino R.* // Fluid Phase Equil. 1985. V. 15. P. 231.
5. *Ben-Naim A.* Hydrophobic Interactions. N. Y.: Plenum Press, 1980. 311 p.
6. *Freedman H. L., Krishnan C. V.* // Water. A. Comprehensive Treatise. V. 3./Ed. F. Franks. N. Y.: Plenum Press, 1973. P. 1—118.
7. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей/Под ред. В. Н. Вапника. М.: Наука, 1984. 816 с.
8. *Лоусон Ч., Хенсон Р.* Численное решение задач метода наименьших квадратов: Пер. с англ. М.: Наука, 1986. 232 с.
9. *Demig S. N.* // Chemometrics. Mathematics and Statistics in Chemistry./Ed. B. R. Kowalski. Boston, Lancaster: d. Reidel Publishing Co, 1983. P. 267—304.
10. *Джонсон К.* Численные методы в химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 504 с.
11. *Чашкин Ю. Р.* // Метрология. 1987. № 4. С. 29.

12. *Морозов В. А.* Регулярные методы решения некорректно поставленных задач. М.: Наука, 1987. 240 с.
13. *Калиткин Н. Н.* Численные методы. М.: Наука, 1978. 508 с.
14. *Clarke E. C. W., Glew D. N.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 539.
15. *Valentiner S.* // Z. Phys. 1927. B. 42. S. 253.
16. *Benson B. B., Krause D., Jr.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 2. P. 689.
17. *Olofson G., Oshody A. A., Qvarnström E., Wadsö J.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. P. 1041.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
18.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 532

ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ЗАКОНОВ ПОДОБИЯ ПРИ РАССМОТРЕНИИ КРИТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

Олейникова А. В., Чалый А. В.

Исследовано влияние температурных градиентов на профиль плотности в гравитационном поле вблизи критической точки. Изучено соотношение между истинным (теоретическим) и эффективными (экспериментальными) значениями критического индекса сжимаемости γ в окрестности критической изохоры при постоянном и линейном вдоль высоты образца градиентах температуры. Показано, что влияние градиентов температуры на критические индекс γ и амплитуду сжимаемости Γ оказывается существенным уже при значениях градиента температуры $\sim 10^{-3}$ К·см$^{-1}$.

Достижения современной физики фазовых переходов связаны, как известно, с выяснением определяющей роли флуктуаций характерного параметра порядка исследуемой системы, которые оказываются скоррелированными на больших расстояниях и временах. Важным результатом последовательного теоретического описания непрерывных фазовых переходов и критических явлений, основанного на применении фундаментальных идей теории масштабной инвариантности [1] и ренормализационной группы [2], явилось количественное согласие предсказанных теорией и и найденных в эксперименте значений различных критических индексов — показателей степени в температурных и полевых зависимостях физических свойств в окрестностях точек фазовых переходов.

Корректное сравнение теории и эксперимента требует учета целого ряда факторов, искажающих идеализированное критическое поведение. Перечислим некоторые из этих факторов — температурные градиенты, внешние воздействия, наличие примесей, неасимптотическая близость к фазовому переходу и другие [3, 4]. Экспериментальное исследование особенностей физических свойств вещества в критической области без учета этих факторов приводит к тому, что в опыте определяются не предельные, а эффективные значения критических индексов. В общем случае эффективные критические индексы зависят от самих термодинамических переменных могут существенно отличаться от теоретических предсказаний [5].

Следует отметить, что критическое состояние жидкостей характеризуется весьма резкой пространственной неоднородностью, вызванной большой восприимчивостью жидкости к внешнему (гравитационному) полю. Этот фактор необходимо принимать во внимание наряду с температурными градиентами, при изучении формы профиля плотности, который характеризуется соответствующими критическими индексами вдоль различных предельных направлений подхода к критической точке. Профиль плотности вблизи критической точки в гравитационном поле изучался в ряде экспериментальных и теоретических работ (см., например, [6, 7]). Влияние постоянного градиента температуры на профиль плотности в жид-

костях вблизи критической точки (без выяснения влияния этого фактора на критические индексы) рассматривалось в работах [8, 9].

Исходное дифференциальное уравнение для профиля (высотного распределения) плотности в гравитационном поле в присутствии градиента температуры имеет следующий вид:

$$-\frac{d\Delta\rho}{dz}=\left[1+\left(\frac{\partial\pi}{\partial\tau}\right)_{\rho}\frac{d\tau}{dz}\right]|\tau|^{-\gamma}G^{-1}\left(\frac{\Delta\rho}{|\tau|^{\beta}}\right). \tag{1}$$

Здесь $\Delta\rho=[\rho(z,\ \tau)-\rho_c]\rho_c^{-1}$ — отклонение плотности жидкости от критического значения ρ_c; $\tau(z)=[T(z)-T_c]T_c^{-1}$ — отклонение температуры и критического значения T_c, которое из-за наличия градиента различается в камере на разных высотах H; $z=\rho_c gHp_c^{-1}$ — «полевая» переменная задачи гравитационного эффекта, отсчитанная от уровня $H=0$ с критической плотностью; g — ускорение свободного падения; $\pi=(p-p_c)p_c^{-1}$ — отклонение давления от критического значения p_c, $G(x)$ — масштабная функция обратной изотермической сжимаемости $(\partial\pi/\partial\Delta\rho)_T=|\tau|^{\gamma}G(x)$; $\beta\approx0{,}34$ и $\gamma=1{,}27$ — предельные критические индексы, характеризующие соответственно форму кривой сосуществования и температурную зависимость сжимаемости на критической изохоре $(x=\Delta\rho|\tau|^{-\beta}=0)$.

Масштабная функция $G(x)$ имеет такие асимптотики:

а) в окрестности критической изохоры

$$G(x\to0)=\sum_{n\geqslant0}a_n x^{2n}, \tag{2}$$

б) в окрестности критической изотермы

$$G(x\to\infty)=\sum_{n\geqslant0}b_n x^{\delta-1-n/\beta}, \tag{3}$$

где a_n, b_n — численные параметры, $\delta\approx4,\ 5$ — предельный критический индекс критической изотермы. Заметим, что обратное значение коэффициента a_0 определяет амплитуду Г сжимаемости жидкости $(a_0^{-1}=\Gamma)$. На кривой сосуществования масштабный аргумент $x=x_0$ (x_0 — константа), что позволяет использовать для задания величины $(\partial\pi/\partial\Delta\rho)_T$ на кривой сосуществования следующую аппроксимацию:

$$(\partial\pi/\partial\Delta\rho)_T\approx-a_0|\tau|^{\gamma}+b_0|\Delta\rho|^{\delta-1}, \tag{4}$$

предложенную в [10] и проверенную экспериментально в [11].

Изменение температуры по высоте камеры будем задавать зависимостью вида

$$\tau=\tau_0+C_n z^n, \tag{5}$$

где τ_0 — отклонение температуры от критического значения на уровне с критической плотностью. В работе [8] был рассмотрен случай постоянного градиента температуры ($n=1$). Ниже при численных оценках будет анализироваться как этот случай, так и случай линейного градиента температуры ($n=2$), который соответствует параболическому изменению температуры с высотой при минимальном значении $\tau=\tau_0$ на уровне $z=0$ $(C_2>0)$.

С учетом зависимости $\tau=\tau(z)$ из (5) дифференциальное уравнение для профиля плотности в гравитационном поле принимает вид

$$-\frac{d\Delta\rho}{dz}=\frac{1+(\partial\pi/\partial\tau)_\rho nC_nz^{n-1}}{|\tau|^\gamma G[\Delta\rho(\tau_0+C_nz^n)^{-\beta}}. \tag{6}$$

Перейдем к исследованию решений уравнения (6) относительно функции $\Delta\rho(z,\ \tau_0;\ C_n,\ n)$ для предельных направлений подхода к критической точке, представляющих непосредственный экспериментальный интерес. При этом будет уделено специальное внимание вопросу о влиянии градиента температуры и гравитационного поля на величины критических индексов, характеризующих профиль плотности вдоль выбранных предельных направлений. В данной работе исследуется влияние температурных градиентов на критический индекс γ, характеризующий сжимаемость в критической области.

В окрестности критической изохоры решение дифференциального уравнения (6) имеет следующий вид при учете ведущего слагаемого асимптотики (2) масштабной функции $G(x)$:

$$\Delta\rho_0=-\frac{z}{a_0\tau_0^\gamma}-\frac{C_n'z^n}{na_0\tau_0^\gamma}+\frac{\gamma C_nz^{n+1}}{(n+1)a_0\tau_0^{\gamma+1}}+\frac{\gamma C_n'z^{2n}C_n}{2na_0\tau_0^{\gamma+1}}, \tag{7}$$

где введено обозначение $C_n'=nC_n(\partial\pi/\partial\tau)_\rho$. Первое слагаемое в выражении (7) описывает высотное распределение плотности в гравитационном поле в изотермической системе, в которой по всей высоте поддерживается постоянное отклонение температуры от критической, равное τ_0. Последующие три слагаемых выражения (7) определяют изменение профиля плотности в присутствии градиента температуры в весьма близкой окрестности критической изохоры, когда $|\Delta\rho|\ll\tau^\beta$, т. е. в области, где можно пренебречь плотностной (высотной) зависимостью обратной сжимаемости вещества. Выход из этой области приводит к появлению дополнительного аддитивного вклада $\Delta\rho_1$ в (7), связанного с учетом второго слагаемого в асимптотике (2). Главное значение этого вклада определяется соотношением вида

$$\Delta\rho_1\approx\frac{a_1z^3}{3a_0^3\tau_0^{3\gamma+2\beta}}[1+O(C_n^{-1}z^{n-1})] \tag{8}$$

в случае градиентов температуры малых в смысле неравенства $C_n'z^{n-1}<1$,

$$\Delta\rho_1\approx\frac{a_1C_n'^3z^{3n}}{3n^3a_0^3\tau_0^{3\gamma+2\beta}}\left[1+O\left(\frac{1}{C_n'z^{n-1}}\right)\right] \tag{9}$$

в случае больших градиентов температуры, когда $C_n'z^{n-1}>1$.

Полученные в (7)—(9) результаты для профиля плотности в окрестности критической изохоры позволяют определить связь эффективного $\gamma_{эф}$ и предельного γ индексов температурной зависимости сжимаемости вещества и дать количественные оценки влияния градиента температуры и гравитации на величину $\gamma_{эф}$. Для этой цели следует сравнить выражение для сжимаемости, следующее из формул (7)—(9)

$$\beta_T=\partial(\Delta\rho_0+\Delta\rho_1)/\partial z$$

с выражением $\beta_T=\Gamma_{эф}\tau_0^{-\gamma_{эф}}$, содержащим эффективные значения амплитуды $\Gamma_{эф}$ и критического индекса $\gamma_{эф}$ сжимаемости.

В случае постоянного градиента температуры ($n=1$) первые два слагаемых формулы (7) перенормируют амплитуду сжимаемости следующим образом:

$$\Gamma_{эф}\overset{=}{(n=1)}\Gamma(1+C_1'). \qquad (10)$$

Остальные слагаемые в (7)—(9) приводят к отличию эффективного значения индекса $\gamma_{эф}$ от его предельного значения γ

$$\gamma_{эф}\underset{(n=1)}{=}\gamma-\frac{\gamma C_1 z}{\tau_0|\ln\tau_0|}-\frac{a_1 z^2(1+C_1')^2}{a_0^2\tau_0^{2\beta\delta}|\ln\tau_0|}. \qquad (11)$$

Из (10) следует, что наличие постоянного градиента температуры приводит к увеличению эффективной амплитуды $\Gamma_{эф}$ сжимаемости вещества в $(1+C_1')$ раз по сравнению со значением амплитуды Γ сжимаемости в изотермической системе. Для численной оценки этого изменения воспользуемся результатами работы [12], из которой следует, что для ^{3}He величина $(\partial\pi/\partial\tau)_\rho=3{,}38$. Сходные по порядку величины значения производной $(\partial\pi/\partial\tau)_\rho$ могут быть получены экстраполяцией на критическую точку табличных данных [13] температурной зависимости давления вдоль кривой сосуществования для других веществ. Так, для пропилового спирта, пентана и четыреххлористого углерода величина $(\partial\pi/\partial\tau)_\rho$ оказалась равной соответственно 7,8; 7,8; 6,5. Оценка константы C_1 для высокотемпературных объектов типа гексана дает значение $C_1\approx 2{,}5$ при достаточно реалистичном градиенте температуры по высоте камеры $dT/dH=2\cdot 10^{-2}$ К·см$^{-1}$. Таким образом, эффективное значение амплитуды сжимаемости может оказаться на порядок большим ее значения в изотермической системе, т. е.

$$\Gamma_{эф}/\Gamma\approx 10.$$

Влияние градиента температуры на величину $\gamma_{эф}$ иллюстрирует табл. 1. В ней представлены абсолютные значения поправок к разности $\gamma_{эф}-\gamma$, определяющихся двумя последними слагаемыми в (11)

$$\Delta_1=\frac{\gamma C_1|z|}{\tau_0|\ln\tau_0|},\qquad \Delta_2=\frac{a_1 z^2(1+C_1')^2}{a_0^2\tau_0^{2\beta\delta}|\ln\tau_0|}. \qquad (12)$$

Значения β, γ, δ были приняты равными $\gamma=1{,}25$, $\beta=0{,}34$, $\delta=4{,}5$, $C_1=2{,}5$. Значения $a_0\approx 10$ и $a_1\approx 17$ взяты из работы [14]. Высотные z и температурные τ_0 отклонения варьировались в рамках неравенства $|z|\ll\tau_0^{\beta\delta}$, определяющего окрестность критической изохоры. Следует отметить, что первая поправка Δ_1 является знакопеременной по отношению к высотному отклонению величины z. В верхней ($\rho<\rho_c$) «фазе» как Δ_1, так и Δ_2 уменьшают значение $\gamma_{эф}$ по сравнению с предельным индексом γ, в нижней ($\rho>\rho_c$) «фазе» поправка Δ_1 увеличивает, а Δ_2 — уменьшает значение $\gamma_{эф}$. С ростом масштабного аргумента $z\tau^{-\beta\delta}$, т. е. с отходом от критической изохоры, поправка Δ_2 становится преобладающей и разность $\gamma_{эф}-\gamma$ оказывается отрицательной. Максимальная величина поправки в индексе $\gamma_{эф}$ от градиента температуры может достигнуть значения 10^{-1}.

Перейдем к рассмотрению случая линейного градиента температуры ($n=2$). В этом случае все поправки к первому слагаемому в формуле (7) приводят к перенормировке индекса γ. Связь величин $\gamma_{эф}$ и γ дается при

Таблица 1

Значения вкладов в величину $\gamma_{эф}$ в окрестности критической изохоры при $n=1$ и $C_1=2{,}5$ членов, определяемых выражением (12)

H, мм	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2
	$\tau_0=10^{-4}$		$\tau_0=10^{-3}$		$\tau_0=10^{-2}$	
0,1	$5{,}4\cdot10^{-4}$	$7{,}5\cdot10^{-2}$	$7{,}2\cdot10^{-5}$	$8{,}4\cdot10^{-5}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$1{,}2\cdot10^{-7}$
1,0	–	–	$7{,}2\cdot10^{-4}$	$8{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-5}$
10,0	–	–	$7{,}2\cdot10^{-3}$	0,84	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$
100,0	–	–	–	–	$1{,}1\cdot10^{-2}$	0,12

Таблица 2

Величины вкладов в индекс $\gamma_{эф}$ в окрестности критической изохоры при $n=2$ членов, определяемых выражением (14)

H, мм	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2
	$\tau_0=10^{-4}$		$\tau_0=10^{-3}$		$\tau_0=10^{-2}$	
0,1	$1{,}7\cdot10^{-3}$	$9{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-6}$	$3{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-9}$
1,0	–	–	$2{,}3\cdot10^{-2}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-2}$	$1{,}8\cdot10^{-7}$
10,0	–	–	0,23	$5{,}1\cdot10^{-2}$	0,35	$6{,}6\cdot10^{-5}$

$n=2$ следующими формулами:

$$\gamma_{эф}\underset{(n=2)}{=}\gamma+\frac{C_2'z}{|\ln\tau_0|}-\frac{a_1z^2(1+C_2'z/2)(1+C_2'z)}{a_0^2\tau_0^{2\beta\delta}|\ln\tau_0|}-\frac{\gamma C_2(1+C_2'z)z^2}{\tau_0|\ln\tau_0|}, \tag{13}$$

учитывающими основные вклады от градиента температуры (второе слагаемое в правой части) и члена асимптотики (2), пропорционального величине x^2 и описывающего окрестность критической изохоры (третье слагаемое). Последнее слагаемое в (13), аналогичное второму слагаемому в (11), также обусловлено градиентом температуры, но оказывается вблизи критической изохоры существенно меньше (в $\gamma z(\partial\pi/\partial\tau)_\rho\tau_0^{-1}\approx10^{2\div3}$ раз), чем второе слагаемое в (13). Таблица 2 содержит результаты расчетов абсолютных значений поправок к разности $\gamma_{эф}-\gamma$, связанных со вторым и третьим слагаемыми формулы (13)

$$\Delta_1=C_2'z|\ln\tau_0|^{-1},\qquad \Delta_2=\frac{a_1z^2(1+{}^1/_2C_2'z)(1+C_2'z)}{a_0^2\tau_0^{2\beta\delta}|\ln\tau_0|}. \tag{14}$$

Таблица 2 соответствует случаю относительно малых градиентов температуры ($C_2'z<1$, при этом $C_2'\approx10^5$, что отвечает изменению градиента температуры с высотой $d\nabla T/dH=d^2T/dH^2=2\times10^{-3}$ К·см$^{-2}$). Значения остальных констант и критических индексов приняты такими же, как и для случая постоянного градиента температуры.

Как следует из табл. 2, главную поправку в индекс $\gamma_{эф}$ дает второе слагаемое формулы (13), обусловленное градиентом температуры. Отметим, что оно является знакопеременной функцией z. В результате в верхней ($\rho<\rho_c$) «фазе» $\gamma_{эф}>\gamma$, а в нижней ($\rho>\rho_c$) справедливо $\gamma_{эф}<\gamma$. Изменение эффективного индекса $\gamma_{эф}$ по сравнению с его предельным значением γ может достигать величины $(2\div3)\cdot10^{-1}$. Отметим, что при $\rho>\rho_c$ влияние

линейного градиента температуры может приводить к существенному уменьшению индекса γ вплоть до «классического» значения $\gamma=1$, даваемого теорией самосогласованного поля [1]. Ранее этот результат объяснялся лишь влиянием гравитационного эффекта [14—16].

Еще одним важным следствием влияния градиента температуры является смещение Δz положения максимума градиента плотности $d\Delta\rho/dz$ относительно уровня $z=0$ с критической плотностью. Так, в случае постоянного градиента температуры ($n=1$) в окрестности критической изохоры расчет показывает, что

$$\Delta z=-{}^1/_2\gamma a_0^2 a_1^{-1} C_1(1+C_1')\tau_0^{2\beta\delta-1}. \qquad (15)$$

Из (15) следует, что при $\tau_0\approx10^{-3}$ величина смещения $\Delta H\approx1$ мм, а при $\tau_0\approx10^{-4}$ смещение $\Delta H\approx0{,}1$ мм.

Проведенный анализ показал, что влияние градиента температуры в окрестности критической изохоры на критический индекс γ сжимаемости может оказаться весьма существенным уже при градиентах температуры порядка 10^{-3} К·см$^{-1}$. Это влияние проявляется в количественном отличии предельного значения критического индекса γ, предсказанного на основе современной теории критических явлений, и его эффективного значения, найденного при теоретическом расчете сжимаемости вблизи критической точки с учетом градиента температуры и гравитационного эффекта. Помимо этого, расчет, проведенный для постоянного градиента температуры, указал на возможность значительного (на порядок) увеличения $\Gamma_{эф}$ по сравнению со значением Γ, предсказанным теорией.

Выполненные к настоящему времени многочисленные исследования физических свойств жидкостей в критической области часто обнаруживают достаточно большие отличия в величинах критических индексов и амплитуд для сходных объектов, принадлежащих к одному и тому же классу универсальности. Одной из возможных причин таких отличий является влияние рассмотренного выше искажающего фактора, связанного с наличием в исследуемой системе градиента температуры. Невозможность полностью избавиться в эксперименте от градиентов температуры требует корректного учета этого фактора измерений вблизи критической точки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
2. *Вильсон К., Когут Дж.* Ренормализационная группа и ε-разложение. М.: Мир, 1975.
3. *Анисимов М. А.* // Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. С. 249.
4. *Лакоза Е. Л., Чалый А. В.* // Там же. 1983. Т. 130. С. 393.
5. *Чалый А. В., Черненко Л. М.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 187.
6. *Голик А. З., Шиманский Ю. И., Алехин А. Д. и др.* // Теплофизические свойства жидкостей. М.: Наука, 1976. С. 17.
7. *Алехин А. Д., Крупский Н. П., Чалый А. В.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 1417.
8. *Ландау С. Д., Михайловский В. М. и др.* // Укр. физ. журн. 1971. Т. 15. С. 423.
9. *Кузьмин В. Л., Баранцев В. Г.* // Вестн. ЛГУ. 1972. № 4. С. 71.
10. *Чалый А. В., Алехин А. Д.* // ЖЭТФ. 1970. Т. 59. С. 337.
11. *Алехин А. Д., Крупский Н. П.* // Там же. 1972. Т. 63. С. 1425.
12. *Wallace B., Meyer Jr. H.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1563.
13. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
14. *Алехин А. Д., Цебенко В. Л., Шиманский Ю. И.* // Физика жидкого состояния. Киев: Вища школа, 1979. Вып. 7. С. 97.
15. *Иванов Д. Ю., Макаревич Л. А.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 1103.
16. *Иванов Д. Ю., Федянин В. К.* Препринт ОИЯИ Р4-8429. Дубна, 1974.

Поступила в редакцию
11.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Bi_2O_3 — Y_2O_3

Березовская Ю. М., Васильева И. А., Майорова А. Ф.

Изучены термодинамические свойства системы $Bi_2O_3 - Y_2O_3$. Методом ЭДС определены термодинамические функции оксида висмута в области гомогенности твердых растворов $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и соседней с ними гетерогенной области. На основании полученных данных определены границы областей гомогенности гранецентрированных кубических растворов, и с привлечением модельных представлений рассчитаны значения свободной энергии смешения.

Интерес к свойствам гранецентрированных кубических (ГЦК) твердых растворов в системе $Bi_2O_3 - Y_2O_3$ связан с необычайно высокой кислородной проводимостью этих материалов при умеренных (<1000 К) температурах и возможностью использования их в качестве низкотемпературных кислородных электролитов. Для решения проблемы устойчивости этих фаз необходимы сведения об их термодинамических свойствах, которые практически отсутствуют в литературе. Измерена лишь низкотемпературная (17—40 К) теплоемкость $(Bi_2O_3)_{0,75}(Y_2O_3)_{0,25}$ [1] и методом ЭДС определены термодинамические функции для образца $(Bi_2O_3)_{0,73}(Y_2O_3)_{0,27}$ [2].

В данной работе определены парциальные термодинамические функции оксида висмута в области гомогенности твердых ГЦК-растворов $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, в соседней гетерогенной области, где сосуществуют гране- и объемно-центрированные кубические (ОЦК) растворы, и с привлечением модельных представлений рассчитаны значения свободной энергии смешения.

Экспериментальная часть

Исследование проводили методом ЭДС с твердым электролитом. Были изучены температурные зависимости ЭДС в интервале 823—1000 К элементов типа

$$Pt|Fe,\ Fe_{0,95}O|0{,}85ZrO_2,\ 0{,}15CaO|(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)x,\ Bi|W, \qquad (1)$$

$$x=0{,}25;\ 0{,}30;\ 0{,}37;\ 0{,}42;\ 0{,}55.$$

Образцы синтезировали по методике, предложенной в [2].

Смесь рассчитанных количеств оксидов («ос. ч.», 99,99%) подвергали двойному 10-часовому отжигу на воздухе при 1023—1073 и 1143—1243 К с промежуточным тщательным перетиранием. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-2 (излучение Co K_α), показал, что образцы, содержащие 25—42 мол.% Y_2O_3, однофазны и имеют структуру типа флюорита, а образец, содержащий 55 мол.% Y_2O_3, является двухфазным и состоит из смеси гране- и объемно-центрированных кубических растворов.

В соответствии с этим на исследуемом электроде ячеек типа (1) протекают следующие равновесные процессы:

$$\frac{2}{3\alpha}(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x \rightleftharpoons \frac{2}{3\alpha}(Bi_2O_3)_{1-x-\alpha}(Y_2O_3)_x + \frac{4}{3}Bi + O_2 \qquad (2)$$

для x=0,25; 0,30; 0,37; 0,42,

$$\frac{2}{3}\frac{x''}{x''-x'}\{(Bi_2O_3)_{1-x'}(Y_2O_3)_{x'}\} \rightleftarrows \frac{2}{3}\left\{\frac{x'}{x''-x'}(Bi_2O_3)_{1-x''}-(Y_2O_3)_{x''}\right\}+\frac{4}{3}Bi+O_2 \quad (3)$$

для x=0,55;
x' и x'' – составы сосуществующих при исследуемых температурах ГЦК- и ОЦК-растворов соответственно.

Опыты проводили в атмосфере аргона в течение 7–10 сут для образцов, содержащих 25, 30, 37 и 55 мол.% Y_2O_3, и ~1 сут для образца с 42 мол.% Y_2O_3. Измеряемые значения ЭДС воспроизводились для каждого состава в нескольких опытах с точностью ±1÷1,5 мВ. При расчете термодинамических функций вводили поправку на термо-ЭДС Pt – W [3]:

$$E(\text{мВ}) = -21{,}4+0{,}037\,T \ (825-1000\ \text{К}),$$

и использовали данные [4] по термодинамическим функциям образования $Fe_{0,95}O$.

Обсуждение результатов

Рассчитанные из данных по ЭДС зависимости $\Delta G_{O_2}^\circ(T)$ для реакций (2) и (3) представлены в табл. 1. Из пересечения этих зависимостей были определены координаты участка соответствующей фазовой границы. Так, раствор с 42 мол.% Y_2O_3 является граничным при 1109±10 К, раствор с 37 мол.% Y_2O_3 – при 982±11 К.

Полученные данные неплохо согласуются с результатами фазового исследования [5], но противоречат данным [6] о существовании устойчивых в широком диапазоне температур вплоть до комнатных ГЦК-растворов в интервале 25–42 мол.% Y_2O_3. По нашим данным, растворы, содержащие более 37 мол.% Y_2O_3, могут существовать при умеренных (<1000 К) температурах лишь как метастабильные.

Комбинированием зависимостей $\Delta G_{O_2}^\circ(T)$ для реакций (2) и (3) с соответствующей зависимостью для реакции образования δ-фазы оксида висмута в интервале 913–1037 К

$$\Delta G_{O_2}^\circ,\ \text{кДж·моль}^{-1} = -358{,}19+161{,}34\cdot10^{-3}\,T\pm$$
$$\pm[5{,}2\cdot10^{-3}+1{,}1\cdot10^{-5}(T-974)^2]^{1/2},$$

полученной нами ранее [7], были определены зависимости $\Delta\mu^0_{Bi_2O_3}(T)$ в кубических твердых растворах и соседней с ними гетерогенной области (табл. 2) для ракций

$$\frac{1}{\alpha}(Bi_2O_3)_{1-x-\alpha}(Y_2O_3)_x + Bi_2O_3 \underset{\alpha\to0}{\rightleftarrows} \frac{1}{\alpha}(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x. \quad (4)$$

Для расчета функций смешения по соотношению $\Delta G_x^\circ = x\int \Delta\mu^\circ_{Bi_2O_3} \times d\left(\frac{1-x}{x}\right)$, где интегрирование ведется от x=1 до x, необходимы данные по $\Delta\mu^0_{Bi_2O_3}$ в области гомогенности исследуемых твердых растворов, в соседней гетерогенной области (где сосуществуют ГЦК- и ОЦК-растворы) и в области ОЦК-растворов на основе оксида иттрия.

Для оценки значений $\Delta\mu^0_{Bi_2O_3}$ в узкой области ОЦК-растворов на основе оксида иттрия (в литературе такие данные отсутствуют) мы

Таблица 1

Значения коэффициентов для зависимости $\Delta G^0_{O_2}(T)$, кДж·моль$^{-1} = A - B\cdot 10^{-3}T \pm \pm[a\cdot 10^{-1} + b\cdot 10^{-5}(T-\overline{T})^2]^{1/2}$ для реакций (2) и (3)

$x\pm 0{,}01$	A	B	a	b	$\overline{T}$, К	$\Delta G^0_{O_2}$
			Реакция (2)			
0,25	382,4±4,5	180,6±3,4	5,1	1,1	1324	206,6±1,4
0,30	383,7±4,3	175,5±3,9	8,5	1,5	1078	212,9±1,01
0,37	395,7±4,9	180,9±4,0	11	1,6	1188	219,7±1,4
0,42	416,9±4,7	197,5±3,7	9,1	1,4	1240	224,7±1,4
			Реакция (3)			
0,55	374,6±5,8	159,4±5,3	17	2,8	1072	219,5±1,4

Примечание. За стандартное состояние принят кислород при давлении в 1 атм.

Таблица 2

Значения коэффициентов для зависимости $\Delta\mu^0_{Bi_2O_3}$, кДж·моль$^{-1} = A + B\cdot 10^{-3}\,T \pm \pm[a + b\cdot 10^{-5}\,(T-\overline{T})^2]^{1/2}$ для реакций (4)

$x\pm 0{,}01$	$-A$	B	a	b	$\overline{T}$, К
0,25	36,3±8,2	28,9±7,0	2,7	4,9	1147
0,30	38,2±9,1	21,2±7,7	20,7	5,9	1034
0,37	56,3±8,8	29,3±7,8	3,2	6,1	1100
0,42	88,0±8,7	54,2±7,5	3,1	5,7	1122
0,55	24,7±10,0	−2,9±9,4	4,0	8,8	1044

Примечание. $A = \Delta\overline{H}^0_{Bi_2O_3}$, $B = -\Delta\overline{S}^0_{Bi_2O_3}$.

Таблица 3

Расчет интегральных функций (кДж/моль) ΔG^0_x для $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$

$x\pm 0{,}01$	Фаза	$-\Delta\mu^0_{Bi_2O_3}$	$-\Delta G^0_x \pm 0{,}3$	$-\Delta\mu^0_{Bi_2O_3}$	$-\Delta G^0_x \pm 0{,}30$ *
		T=923 К		T=973 К	
0,25	ГЦК	9,6±2,3	17,89	8,2±2,0	17,64
0,30	ГЦК	18,6±4,6	18,66	17,6±4,6	18,60
0,36 **	ГЦК(гр)	27,4±2,3	17,80	27,5±2,1	17,68
0,40	ГЦК+ОЦК	27,4±2,3	16,74	27,5±2,1	16,89
0,50	ГЦК+ОЦК	27,4±2,3	14,10	27,5±2,1	14,25
0,60	ГЦК+ОЦК	27,4±2,3	11,47	27,5±2,1	11,62
0,70	ГЦК+ОЦК	27,4±2,3	8,84	27,5±2,1	8,99
0,80	ГЦК+ОЦК	27,4±2,3	6,22	27,5±2,1	6,38
0,89 **	ОЦК(гр)	27,4±2,3	3,87	27,5±2,1	3,95
0,90	ОЦК	28,2	3,61	29,2	3,74
0,92	ОЦК	30,2	3,04	31,3	3,16
0,94	ОЦК	32,6	2,42	33,8	2,52
0,96	ОЦК	35,9	1,75	37,3	1,82
0,98	ОЦК	41,5	0,98	43,2	1,03
0,99	ОЦК	46,9	0,55	48,9	0,57

* Оценка максимально возможной погрешности.
** При 973 К соответствующие значения $x\pm 0{,}1$ равны 0,37 и 0,88.

предположили их «регулярное» поведение. Для регулярных растворов

$$\Delta\mu^{\circ}_{Bi_2O_3}=RT\ln(1-x)+kx^2.$$

Постоянная k была определена из равенства $\Delta\mu^{0}_{Bi_2O_3}$ в гетерогенной области и в граничном при этой температуре ОЦК-растворе. Координаты соответствующей фазовой границы определялись графически из $T-x$-диаграммы системы $Bi_2O_3-Y_2O_3$ [5]. Конечно, погрешность такого определения велика, к тому же предположение о «регулярности» ОЦК-растворов на основе оксида иттрия нуждается в более серьезном обосновании. В силу этого полученные в результате интегрирования значения свободной энергии смешения могут рассматриваться лишь как оценочные.

Величины ΔG_x° (923 К) и ΔG_x° (973 К), рассчитанные численным интегрированием, представлены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lawless W. N., Swartz S. L.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 4. P. 2125.
2. *Takahashi T., Esaka T., Iwahara H.* // J. Appl. Electrochem. 1977. V. 7. P. 299.
3. *Chatterji D., Smith J. W.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 7. P. 889.
4. *Васильева И. А., Сухушина И. С., Грановская Ж. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2169.
5. *Datta R. K., Meehan J. P.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. B. 383. S. 328.
6. *Takahashi T., Iwahara H., Arao T.* // J. Appl. Electrochem. 1975. V. 5. P. 187.
7. *Березовская Ю. М., Васильева И. А., Майорова А. Ф.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1799.

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

Поступила в редакцию
22.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.943.3+541.67

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДЬ(II)СОДЕРЖАЩЕГО ВОЛОКНА КН-1 В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА НАТРИЯ

Астанина А. Н., Фом Мань Тай, Волков В. И., Кирьянова Н. В., Трухан Э. М.

Методом ЭПР-спектроскопии установлен состав комплексов Cu^{2+} в фазе полимерного хемосорбционного волокна ВИОН КН-1, содержащего карбоксильные группы. Найдена корреляция между микроволновой проводимостью и каталитической активностью медь(II)содержащих волокон в процессе окисления Na_2S молекулярным кислородом. Показано, что максимум микроволновой проводимости и максимум каталитической активности связаны с образованием биядерных комплексов меди(II) в фазе волокна.

В работах [1—4] показано, что железо- и медьполимерные катализаторы на основе ионитов активны в процессе окисления сернистых соединений (H_2S, Na_2S, цистеин и др.), причем к наиболее активным ионитам относится ионит КБ-4, имеющий в своем составе карбоксильные группы, способные координационно связывать ионы переходных металлов. Методом ЭПР-спектроскопии показано [2], что при сорбции Cu^{2+} ионитом КБ-4 в фазе полимера образуются координационные комплексы меди(II), включающие в свой состав карбоксильные группы. Представляло интерес исследовать возможность получения координационных комплексов меди(II) в хемосорбционном полимерном волокне ВИОН КН-1, содержащем в своем составе карбоксильные и цианидные группы [5], а также исследовать каталитическую активность полученных комплексов в процессе окисления Na_2S молекулярным кислородом. Полимерные волокна отличаются высокой технологичностью, легко отделяются от реагентов, могут быть использованы в различных формах (нити, ткани и др.) [5] и потому перспективные для использования их в катализе.

В работе [3] установлена корреляция между каталитической активностью и микроволновой проводимостью медьсодержащего полимерного катализатора на основе ионита. Представляло интерес выявить связь между каталитическими и электрическими свойствами медьсодержащего волокна. В связи с этим исследовалась каталитическая активность медь(II)содержащего волокна в процессе окисления сульфида натрия молекулярным кислородом и исследовалась его микроволновая проводимость до и после катализа.

Экспериментальная часть

В качестве катализатора использовали хемосорбционное волокно ВИОН КН-1 [5], содержащее различные количества иона Cu^{2+}. Волокно ВИОН КН-1 содержит карбоксильные группы (40–60%), способные координационно связывать ионы Cu^{2+}. Катализаторы были получены путем сорбции ионов меди(II) волокном из водных растворов солей $CuSO_4$ разной концентрации ($[Cu^{2+}]^р$ – концентрация Cu^{2+} в водном растворе, $[Cu^{2+}]^в$ – содержание Cu^{2+} в фазе волокна):

$[Cu^{2+}]^р \cdot 10^4$, моль/л	0,25	0,5	1,0	5,0	10,0	50,0	100,0
$[Cu^{2+}]^в$, мг-экв/г	0,013	0,03	0,05	0,07	0,10	0,88	0,88

Волокно использовали в Na^+-форме. Для удаления примесных ионов переходных металлов волокно предварительно промывали 2 н. раствором HCl, затем многократно дистиллированной водой и 5%-ным водным раствором NaOH. После многократной промывки дистиллированной водой до pH=7÷8 полученное волокно в Na^+-форме высушивали на воздухе. Навеску волокна в Na^+-форме (0,05 г) приводили в контакт с 25 мл водного раствора $CuSO_4$ при варьировании концентрации меди(II) в растворе от $0{,}25 \cdot 10^{-4}$ до $100 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через 2 ч волокно с сорбированными ионами меди(II) отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Содержание меди(II) в фазе волокна определяли по убыли концентрации ионов меди(II) в растворе после сорбции. Количественное определение меди(II) проводили трилонометрическим методом [6].

Опыты по окислению Na_2S проводили по методике [2] в статической системе, состоящей из термостатируемого реакционного сосуда типа «утка» и микрогазометра. За ходом окисления Na_2S следили, измеряя поглощение кислорода над реакционным раствором в течение 20 мин.

Измерение микроволновой проводимости образцов Cu(II)/КН-1 проводили СВЧ-методом [7]. Указанный метод относится к методам бесконтактной кондуктометрии и позволяет измерять локальную проводимость неоднородных в электрическом отношении объектов. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЕР-420 фирмы Брукер при температуре 298 К.

Обсуждение результатов

Кинетические кривые окисления 0,05 М водного раствора Na_2S (10 мл) молекулярным кислородом при 20° С в присутствии волокна КН-1 (0,01 г), содержащего различные количества Cu(II), представлены на рис. 1. По кинетическим кривым были рассчитаны начальные скорости окисления и построена зависимость начальной скорости окисления Na_2S от концентрации Cu(II) в фазе волокна (рис. 2). Там же приведена зависимость микроволновой проводимости ($\sigma_{СВЧ}$) от концентрации ионов меди(II) в фазе волокна. Как следует из рис. 2, наблюдается корреляция между микроволновой проводимостью и каталитической активностью медьсодержащего полимерного волокна, причем и в том и в другом случае максимум наблюдается при малых концентрациях меди(II) в фазе волокна.

Наличие максимума на кривой зависимости микроволновой проводимости образцов Cu^{2+}/КН-1 от концентрации Cu^{2+} при 0,05 мг-экв/г может быть связано с образованием комплексов меди(II) определенного состава при указанной концентрации Cu^{2+}.

Спектр ЭПР образца Cu(II)/КН-1 при содержании Cu(II) в волокне 0,07 мг-экв/г представляет собой анизотропную линию, характерную для неподвижных изолированных комплексов Cu(II), имеющих симметрию, близкую к аксиальной (рис. 3). Параметры спин-гамильтониана составляют $A_{\parallel}$=145 Э, $g_{\parallel}$=2,33, $g_{\perp}$=2,04. Малая подвижность ионов Cu(II) в фазе волокна и существенное отличие величин g-фактора и констант сверхтонкой структуры от соответствующих параметров аквакомплексов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ однозначно указывают на образование прочного комплекса Cu(II), включающего в свой состав карбоксильные группы волокна.

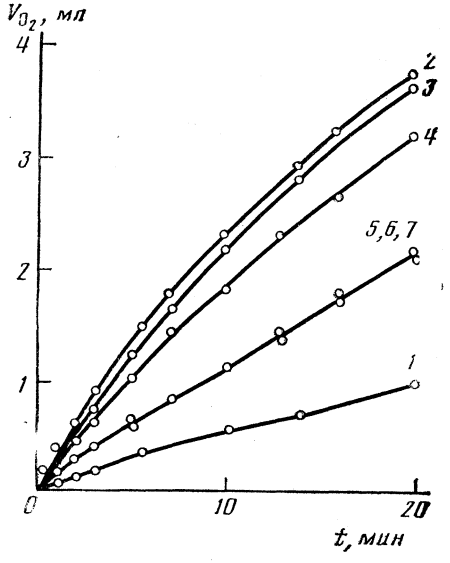


Рис. 1

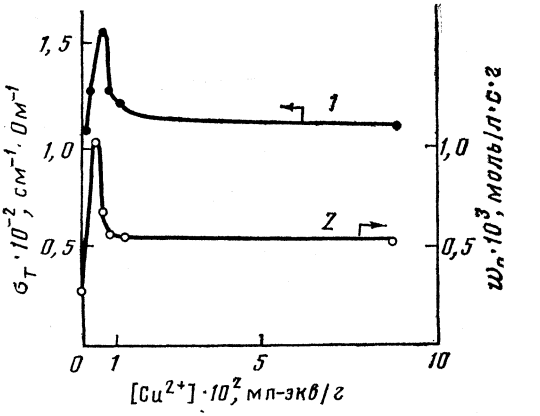
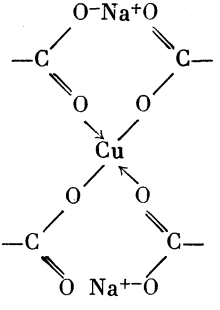


Рис. 2

Рис. 1. Каталитическая активность медьсодержащих волокон ВИОН КН-1 в процессе окисления Na_2S молекулярным кислородом при $[Cu^{2+}]_в$=0 (*1*), 0,013 (*2*), 0,03 (*3*), 0,05 (*4*), 0,07 (*5*), 0,10 (*6*), 0,88 мг-экв/г (*7*)

Рис. 2. Зависимости микроволновой проводимости (*1*) Cu(II)/КН-1 и скорости окисления Na_2S (*2*) от концентрации Cu(II) в фазе волокна, T=293 К

Согласие величин $A_\parallel$, $g_\parallel$, $g_\perp$ в волокне КН-1 с соответствующими величинами для иона меди(II) в карбоксилсодержащем ионите КБ-4 ($A_\parallel$= =142 Э, $g_\parallel$=2,32, $g_\perp$=2,06 [2]) позволяет предположить следующий тип структуры комплекса меди(II):



(I)

При увеличении концентрации Cu(II) в фазе волокна (0,10; 0,88 мг-экв/г) параметры спектров ЭПР изменялись незначительно, что указывало на существование аналогичных комплексов Cu(II). При уменьшении концентрации Cu(II) в фазе волокна характер спектров ЭПР резко изменялся (рис. 4). Сигнал, соответствующий моноядерному комплексу Cu(II) типа I практически исчезал при концентрации Cu^{2+}, равной 0,05 мг-экв/г. При этом появлялся сигнал, который можно отнести к двуядерным комплексам Cu(II), причем количество димерных комплексов меди было максимальным при концентрации Cu^{2+}, равной 0,05 мг-экв/г.

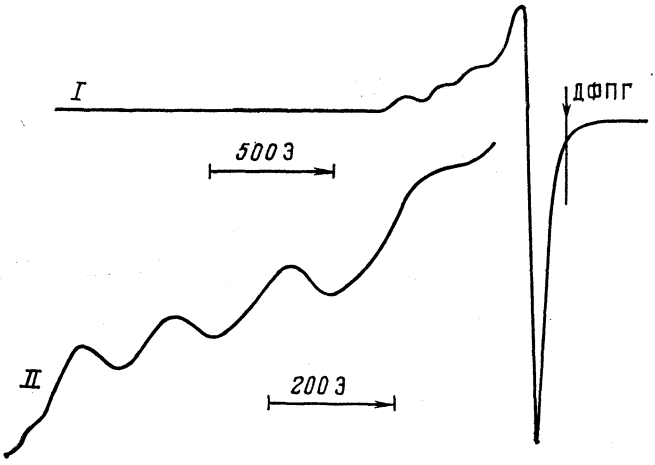


Рис. 3. ЭПР-спектры медьсодержащего волокна КН-1 при 293 К ([Cu(II)]= =0,07 мг-экв/г). Вертикальная линия на спектре соответствует эталону (ДФПГ). I ($K_{ус}=1\cdot10^4$) – I производная, II ($K_{ус}=1{,}25\cdot10^5$) – II производная

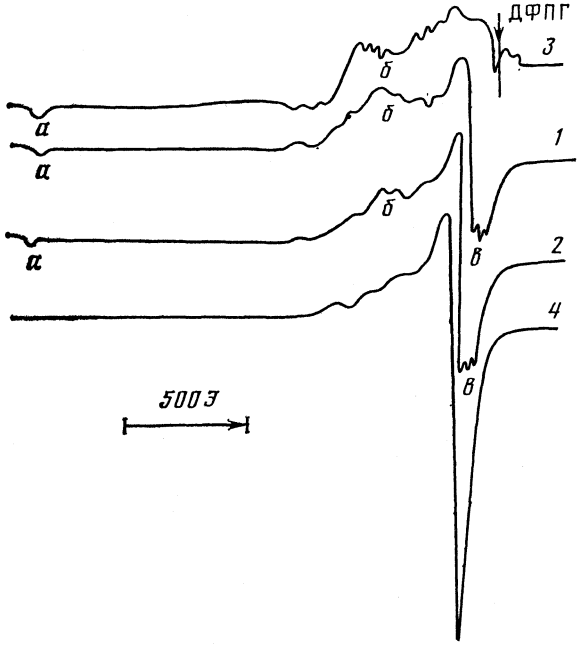
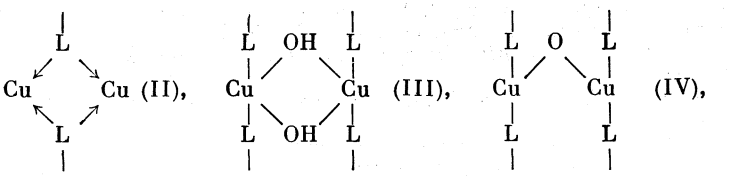


Рис. 4. ЭПР-спектры медьсодержащих волокон КН-1 при 293 К и $[Cu^{2+}]^в$=0,013 (*1*), 0,03 (*2*), 0,05 (*3*), 0,10 мг-экв/г (*4*): *а* – образование димеров; *б*, *в* – образование мономеров

Кроме того, при очень малых концентрациях меди(II) (<0,05 мг-экв/г) наблюдались сигналы ЭПР, относящиеся к моноядерным комплексам мери, структуру которых выяснить не удалось.

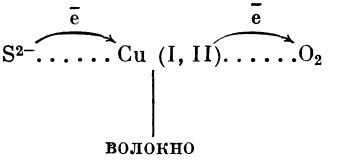
Сопоставление данных по проводимости с данными ЭПР-спектроскопии свидетельствует о том, что высокая проводимость при малых концентрациях меди(II) может быть связана с наличием димерных комплексов

меди в фазе волокна, структура которых может быть представлена следующим образом:



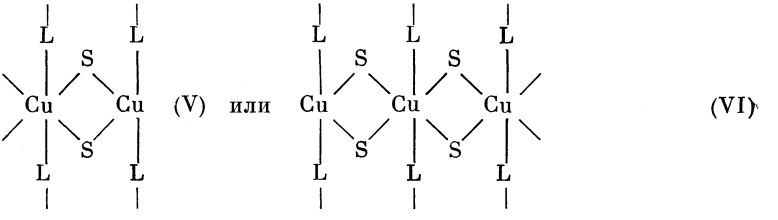
где L — карбоксильные группы. Полученные данные согласуются с данными авторов [8] о более высокой микроволновой проводимости трехъядерных карбоксилатных комплексов Fe(II) по сравнению с моноядерными комплексами Fe(III).

Высокая каталитическая активность медьсодержащего волокна при малых концентрациях Cu(II) (рис. 2) связана, по-видимому, с более высокой активностью двуядерных комплексов меди(II). Согласно [1—3], окисление Na_2S молекулярным кислородом в присутствии металлополимерного катализатора может рассматриваться как процесс переноса электрона с сульфид-аниона на кислород через медь(II) полимерный комплекс, выполняющий функцию переноса электрона



Участие в каталитическом процессе двуядерных комплексов меди(II) должно способствовать двухэлектронному переносу электронов, осуществляющемуся, согласно [9, 10], легче одноэлектронного переноса. Очевидно, принятие и передача электрона комплексными ионами Cu(II) осуществляется легче в случае более высокой микроволновой проводимости металлополимерных образцов.

В процессе окисления Na_2S молекулярным кислородом наблюдается образование сульфидных комплексов меди в фазе волокна, структуру которых можно представить следующим образом:



Сульфидные структуры типа V легко могут образоваться из структур III и IV при замещении оксо- или гидроксогрупп в димерных комплексах меди(II) на сульфид-анион.

Таким образом, в фазе волокна формируются электронтранспортные цепи, представляющие собой сульфидные комплексы типа V или VI в матрице, причем сульфидные комплексы меди работают как переносчики электронов с сульфид-аниона на кислород и поэтому могут рассматриваться как модели природных переносчиков электронов — ферредоксинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фунг Ти Ши.* Каталитическое и сопряженное окисление сероводорода и углеводородов молекулярным кислородом в присутствии комплексов железа и меди в водных растворах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
2. *Астанина А. Н., Фунг Ти Ши, Быстров Т. С. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1818.
3. *Шайхутдинов М. К., Трухан Э. М., Астанина А. Н. и др.* // Там же. 1986. Т. 60. № 4. С. 997.
4. *Фрумкина Е. Л.* Влияние состава координационных центров ионитных комплексов на их каталитическую активность в окислительно-восстановительных процессах: Дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.
5. *Зверев М. П.* Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 191 с.
6. *Алексеев В. Н.* Количественный анализ. М.: Химия, 1973. С. 332.
7. *Трухан Э. М.* Электронный транспорт в субклеточных структурах и их моделях. Разработка радиофизических методов исследования и квантово-электронный анализ элементарных биоэнергетических процессов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1980.
8. *Астанина А. Н., Трухан Э. М., Туртэ К. И., Шайхутдинов Ш. К.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1391.
9. *Хьюз М.* Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983. С. 70.
10. *Эйхорн Г.* Неорганическая биохимия. Т. 2. М.: Мир, 1978. С. 34.

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

Поступила в редакцию
30.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.77—2:541.572.6

ВКЛАДЫ МУЛЬТИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Столыпин В. Ф., Мишустин А. И.

В рамках теории масштабных частиц рассчитаны вклады мультипольных взаимодействий в основные термодинамические свойства жидких бинарных смесей диполярных апротонных растворителей, включающих тетрагидрофуран, пиридин, ацетонитрил, а также бензон. В результате анализа рассчитанных вкладов установлено, что по всем термодинамическим свойствам вклады диполь-дипольных взаимодействий значительно превосходят вклады диполь-квадрупольных взаимодействий (не считая смесей с неполярным компонентом), которые, в свою очередь, превосходят вклады квадрупольно-квадрупольных взаимодействий, что подтверждает тезис о сходимости ряда разложения термодинамических функций межмолекулярных взаимодействий по степеням обратного межмолекулярного расстояния.

Смеси диполярных апротонных растворителей (ДАР) находят все более широкое применение в технологических процессах и научных исследованиях. Молекулы этих растворителей не отягощены специфическими взаимодействиями друг с другом (типа водородных и донорно-акцепторных связей), вследствие чего межмолекулярные взаимодействия в смесях ДАР носят чисто физический характер и могут быть представлены в виде суммы дисперсионных, индукционных и мультипольных (ориентационных) взаимодействий. Последние, в свою очередь, описываются членами ряда разложения энергии электростатистического взаимодействия по степеням обратного межмолекулярного расстояния [1, 2], т. е. представляют сумму парных диполь-дипольных, диполь-квадрупольных, квадруполь-квадрупольных, квадруполь-октупольных и т. д. взаимодействий

$$E=E_{\mu\mu}+E_{\mu Q}+E_{QQ}+E_{Q0}+E_{00}+\ldots, \qquad (1)$$

где индексы μ, Q и 0 означают диполь, квадруполь и октуполь соответственно.

Безусловно, данное разложение в ряд справедливо при достаточно больших межмолекулярных расстояниях [1, 2]. Однако в рамках метода Пьеротти [3], который является вариантом теории масштабных частиц, появляется возможность описания с использованием реальных термодинамических свойств жидких растворителей интересующих нас процессов [4, 5]. Аппроксимация молекул ДАР твердыми сферами вполне удовлетворительна.

Основной термодинамической функцией, с помощью которой могут быть получены все остальные термодинамические свойства, является энергия Гиббса. В рамках метода [3] нами получены выражения для молярных энергий Гиббса членов ряда (1) взаимодействий

$$G_{\mu\mu}=-8\pi N_A^3\mu_1^2\mu_2^2/9RTV_1\sigma_{12}^3, \quad (2)$$

$$G_{\mu Q}=-4\pi N_A^3\mu_1^2Q_2^2/3RTV_1\sigma_{12}^5, \quad (3)$$

$$G_{QQ}=-7\pi N_A^3Q_1^2Q_2^2/30RTV_1\sigma_{12}^7, \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро, R — газовая постоянная, T — температура, V_1 — молярный объем растворителя, $\sigma_{12}=(\sigma_1+\sigma_2)/2$; σ_i — диаметр твердой сферы, μ_i и Q_i — дипольный и квадрупольный моменты молекул компонентов смеси.

Хотя мы используем мультипольное разложение энергии, применимое, в принципе, лишь на больших межмолекулярных расстояниях, сам потенциал Кеезома, описывающий диполь-дипольные взаимодействия [1], восстановлен из данных для реальных жидкостей, т. е. получен при контактных расстояниях между молекулами в приближении парной аддитивности взаимодействий. Поэтому решая обратную задачу, т. е. рассчитывая по данному потенциалу иные свойства, мы ввиду самосогласованности теории вправе ожидать результатов, соответствующих реальным характеристикам жидкостей. Аналогичная ситуация наблюдается и для мультипольного ряда, где квадрупольные моменты получены также из свойств реальных растворителей. Таким образом, можно считать оправданным использование потенциала Кеезома и более высоких членов ряда мультипольных взаимодействий.

Дифференцируя выражения (2)—(4) по параметрам состояния, получим основные термодинамические функции вкладов мультипольных взаимодействий, в частности, объемные вклады

$$V_{\mu\mu}=G_{\mu\mu}\beta_T \quad (5)$$

(выражения для $V_{\mu Q}$ и V_{QQ} аналогичны), где β_T — коэффициент изотермической сжимаемости растворителя, вклады в энтальпии взаимодействий

$$H_{\mu\mu}=G_{\mu\mu}(2+\rho T) \quad (6)$$

(выражения для $H_{\mu Q}$ и H_{QQ} аналогичны), где ρ — коэффициент объемного расширения растворителя, вклады в энтропии взаимодействий

$$S_{\mu\mu}=G_{\mu\mu}(1/T+\rho) \quad (7)$$

(выражения для $S_{\mu Q}$ и S_{QQ} аналогичны), вклады в изобарические теплоемкости

$$C_{\mu\mu}^p=G_{\mu\mu}[T(\partial\rho/\partial T-\rho^2)-2(1/T+\rho)] \quad (8)$$

(выражения для $C_{\mu Q}^p$ и C_{QQ}^p аналогичны).

Теория масштабных частиц дает возможность расчета термодинамических свойств компонентов смеси в стандартном состоянии (для G и S — гипотетический раствор единичной концентрации, соответствующий реализации процесса растворения 1 моля растворенного вещества в бесконечном количестве растворителя, и для H, V, C^p — бесконечно разбавленный раствор), поэтому в формулах (2)—(4) и соответственно (5)—(8)

Таблица 1

Молекулярные характеристики и физические свойства индивидуальных растворителей при 298 К

Растворитель	V_1, см³/моль	$\beta_T \cdot 10^{10}$, Па⁻¹	$\rho \cdot 10^3$, К⁻¹	$\frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot 10^6$, К⁻²	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	$Q \cdot 10^{40}$, Кл·м²	$\sigma \cdot 10^{10}$, м
АН	52,87	9,20	1,372	3,4	11,5	9,0 [6]	4,05
ТГФ	81,76	6,69	1,238	2,8	5,4	20,3 [6]	4,92
Пи	80,90	6,96	1,024	8,0	7,4	20,7 [6]	4,93
Б	89,41 [7]	9,69 [7]	1,218 [7]	2,7 [8]	0	24,7 [9]	5,25

Таблица 2

Вклады мультипольных взаимодействий в термодинамические свойства компонентов раствора (растворы 1+2) в стандартном состоянии при 298 К

Вклад	$-G$, кДж/моль		$-H$, кДж/моль		$-S$, Дж/моль·К		$-V$, см³/моль		C_p, Дж/моль·К	
	1 в 2	2 в 1	1 в 2	2 в 1	1 в 2	2 в 1	1 в 2	2 в 1	1 в 2	2 в 1
ТГФ + Пи										
$\mu\mu$	3,75	3,72	8,65	8,80	16,4	17,1	2,61	2,50	25,1	32,7
μQ	2,89	1,79	6,66	4,25	12,6	8,2	2,01	1,20	19,3	15,8
QQ	0,16	0,16	0,38	0,40	0,7	0,7	0,11	0,11	0,1	1,4
Σ	6,80	5,67	15,69	13,45	29,7	26,0	4,73	3,81	45,5	49,9
ТГФ + АН										
$\mu\mu$	18,37	11,88	44,26	28,15	86,8	54,6	16,90	7,95	162,6	104,6
μQ	17,03	0,54	41,03	2,91	80,5	2,5	15,67	0,36	150,7	4,8
QQ	0,09	0,06	0,22	0,14	0,4	0,3	0,08	0,04	0,8	0,5
Σ	35,49	12,48	85,51	31,20	167,7	57,4	32,65	8,35	314,1	109,9
Пи + АН										
$\mu\mu$	30,15	19,71	72,64	45,43	142,5	86,3	27,83	13,72	266,7	131,7
μQ	17,50	0,90	42,16	2,07	16,1	3,9	16,10	0,63	154,8	6,0
QQ	0,09	0,06	0,22	0,14	0,4	0,3	0,09	0,04	0,8	0,4
Σ	47,74	20,67	115,02	47,64	159,0	90,5	44,02	14,39	422,3	138,1
ТГФ + Б										
$\mu\mu$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
μQ	0	1,99	0	4,71	0	9,1	0	1,33	0	17,5
QQ	0,17	0,18	0,40	0,43	0,7	0,8	0,16	0,12	1,5	1,6
Σ	0,17	2,17	0,40	5,14	0,7	9,9	0,16	1,45	1,5	19,1
Пи + Б										
$\mu\mu$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
μQ	0	3,26	0	7,52	0	14,3	0	2,27	0	21,8
QQ	0,17	0,19	0,41	0,44	0,8	0,8	0,20	0,13	1,5	1,3
Σ	0,17	3,45	0,41	7,96	0,8	15,1	0,20	2,40	1,5	23,1
АН + Б										
$\mu\mu$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
μQ	0	12,37	0	29,09	0	58,5	0	11,38	0	109,5
QQ	0,06	0,10	0,15	0,11	0,3	0,5	0,06	0,10	0,5	0,9
Σ	0,06	**12,47**	0,15	29,20	0,3	59,0	0,06	11,48	0,5	110,4

индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 — к растворенному веществу.

Ввиду ограниченности данных по квадрупольным моментам молекул ДАР нами рассмотрены в качестве компонентов смесей тетрагидрофуран (ТГФ), пиридин (Пи), ацетонитрил (АН), а также для сравнительного анализа неполярный бензол (Б), молекула которого по форме и физическим свойствам сходна с молекулой пиридина. В табл. 1 представлены молекулярные характеристики и физические свойства индивидуальных растворителей при 298 К, взятые из работы [5]. Значения квадрупольных моментов молекул даны по абсолютной величине.

В табл. 2 представлены вклады мультипольных взаимодействий в термодинамические свойства компонентов шести растворов в стандартном состоянии по каждому компоненту. Погрешность расчетов зависит от погрешности определения квадрупольных моментов и термодинамических свойств растворителей. Наибольшая погрешность приходится на теплоемкостные вклады, где она по нашим оценкам может превышать 10%. По иным термодинамическим функциям она не превосходит 5%.

Из табл. 2 следует, что в смесях полярных растворителей вклад диполь-дипольных взаимодействий является основным, вклад диполь-квадрупольных взаимодействий всегда меньше первого, а вклад квадруполь-квадрупольных взаимодействий незначителен и лежит в пределах погрешности расчетов по всем свойствам. Таким образом, ряд разложений (1) является сходящимся и последующие его члены, начиная с квадруполь-октупольного (данные по октупольным моментам молекул ДАР отсутствуют), не будут практически вносить никакого вклада. Для систем с неполярным компонентом ряд (1) также сходящийся.

В общей же картине межмолекулярных взаимодействий в исследуемых смесях ДАР, учитывающей также парные дисперсионные и индукционные [4, 5] взаимодействия, вклад квадруполь-квадрупольных и более высоких, а для многих систем и диполь-квадрупольных взаимодействий пренебрежимо мал.

Рассмотрение концентрационной зависимости вкладов межмолекулярных взаимодействий в термодинамические свойства ($У$) растворов возможно в приближении «квазиидеального раствора» [4, 5], описываемого зависимостью

$$У=\overline{У_1}^{\circ}X_1+\overline{У_2}^{\circ}X_2,$$

где $\overline{У_i}^{\circ}$ — термодинамическое свойство компонента в стандартом состоянии, вклады в которое приведены в табл. 2, и X_i — мольная доля этого компонента. В данном приближении для смесей конечных концентраций все приведенные рассуждения о соотношении вкладов и выводы остаются в силе.

Следует отметить, что по всем термодинамическим свойствам сходящиеся ряды (1) являются знакопостоянными, т. е. вклады диполь-дипольных взаимодействий усиливаются вкладами диполь-квадрупольных и т. д. взаимодействий. Если сравнить рассчитанные суммарные вклады взаимодействий по термодинамическим свойствам смесей с аналогичными свойствами чистых растворителей, то можно говорить о предсказании отклонений от идеальности по соответствующим функциям процессов сольватации, а в приближении «квазиидеального раствора» — и процессов смешения ДАР с образованием растворов конечных концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
2. *Шахпаронов М. И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.
3. *Pierotti R. A.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
4. *Столыпин В. Ф., Мишустин А. И.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3226.
5. *Столыпин В. Ф., Мишустин А. И.* // Там же. 1987. Т. 61. № 12. С. 3233.
6. *Flygare W. H.* // Chem. Rev. 1974. V. 74. № 6. P. 653.
7. *Ohomuro K., Tamura K., Murakami S.* // J. Chem. Thermodyn. 1987. V. 19. P. 171.
8. *Sacco A., Jannelli L.* // Ibid. 1972. V. 4. P. 191.
9. *Karlstrom G., Linse P. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 12. P. 3777.

Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
18.IX.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 532.77—2:541.8

ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРА ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ПИРИДИНА

Столыпин В. Ф., Мишустин А. И.

В рамках теории Макмиллана—Майера проведен анализ объемных свойств смеси тетрагидрофурана с пиридином и показано, что все типы межмолекулярных взаимодействий могут быть описаны в приближении парной аддитивности. Используя расширенный потенциал межмолекулярных взаимодействий, включающий мультипольные члены, рассчитаны в рамках теории масштабных частиц объемные вклады межмолекулярных взаимодействий в смеси. Установлено, что основной вклад вносят дисперсионные взаимодействия; вклады индукционных, диполь-дипольных и диполь-квадрупольных взаимодействий невелики, а вклад квадруполь-квадрупольных взаимодействий пренебрежимо мал. Развит подход к анализу концентрационной зависимости термодинамических функций смесей на основе приближения «квазиидеального раствора», позволяющий полуколичественно предсказывать величину максимума избыточного молярного объема смеси, исходя из физико-химических характеристик чистых растворителей.

Смеси диполярных апротонных растворителей представляют существенный практический интерес в связи с развитием новых химических источников тока. Вместе с тем изучение термодинамических свойств этих смесей перспективно с точки зрения развития теории растворов ввиду возможности их расчета на базе молекулярных характеристик чистых растворителей. Преимущества данного класса растворителей заключены в отсутствии специфических взаимодействий между молекулами компонентов растворов типа водородных связей.

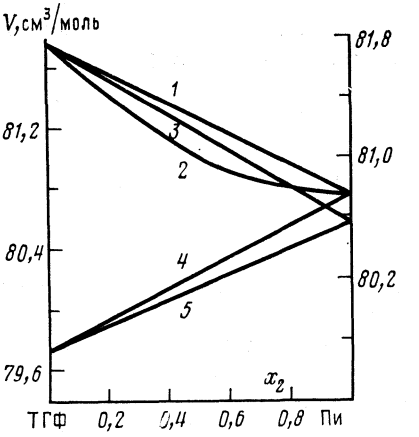
Особый интерес для развития теории растворов вызывает смесь тетрагидрофурана (ТГФ) с пиридином (Пи), обладающая характерной особенностью — линейным характером концентрационных зависимостей парциальных молярных объемов обоих компонентов во всей области составов при 298,15 К, а также почти одинаковыми размерами молекул ТГФ и Пи (см. табл. 1). На рисунке представлены рассчитанные по данным [7] молярные объемы реального, идеального и «квазиидеального», о котором

Таблица 1

Параметры уравнения (2), физические и молекулярные характеристики тетрагидрофурана (1) и пиридина (2) при 298,15 К

Растворитель	V°, см³/моль	$\bar{V}^\circ$, см³/моль	V_{xx}, см³/моль	$\beta^\circ \cdot 10^{10}$, Па$^{-1}$	$\alpha \cdot 10^{24}$, см³/молек	$-\chi \cdot 10^{29}$, см³/молек	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	$Q \cdot 10^{40}$, Кл·м²	$\sigma \cdot 10^{10}$, м
1	81,756 [1]	80,59	1,180	6,690 [3]	7,99 [а]	10,00 [б]	5,44 [4]	20,35 [6]	4,920
2	80,896 [2]	79,67	1,131	6,957 [2]	9,55 [а]	8,60 [б]	7,40 [4]	20,68 [6]	4,933

Примечание. [а] рассчитаны по формуле Лоренца—Лорентца [4], [б] рассчитаны по методу Паскаля [5].



Зависимости молярных объемов компонентов и смеси ТГФ+Пи от концентрации при 298,15 К [1]: *1* – идеальный объем смеси, *2* – реальный объем смеси, *3* – парциальный молярный объем ТГФ, *4* – парциальный молярный объем Пи, *5* – «квазиидеальный» объем смеси

речь пойдет ниже, растворов, а также парциальные молярные объемы компонентов в зависимости от состава смеси.

Обращает на себя внимание следующий факт. Зависимости парциальных молярных объемов и Пи и ТГФ от концентрации описываются линейными функциями (степенными функциями 1-го порядка), в то время как концентрационная зависимость молярного объема смеси (и избыточного молярного объема V^e) описывается степенными функциями более высокого порядка, не ниже второго: например, в работе [7] для описания величины V^e данной системы предложена степенная функция даже 4-го порядка. Для выяснения этого кажущегося противоречия запишем молярный объем раствора в виде

$$V=\overline{V}_1x_1+\overline{V}_2x_2, \qquad (1)$$

где $\overline{V}_i$ и x_i — парциальный молярный объем компонента смеси и его мольная доля (индексы 1 и 2 относятся соответственно к ТГФ и Пи).

Концентрационная зависимость $\overline{V}_i$ в рамках теории Хилла [8], которая является вариантом теории Макмиллана — Майера [9], связывающей функции распределения и термодинамические функции растворов, может быть представлена в виде ряда, имеющего для каждой концентрационной шкалы свои коэффициенты (см., например, [10])

$$\overline{V}_i=\overline{V}_i^\circ+V_{xx}(i)x_i+V_{xxx}(i)x_i^2+\ldots, \qquad (2)$$

где $\overline{V}_i^\circ$ — парциальный молярный объем компонента при бесконечном разбавлении и V_{xx}, V_{xxx} — коэффициенты, отвечающие кратным взаимодействиям между молекулами растворенного вещества. Значения коэффициентов выражения (2) для каждого компонента рассчитаны нами по данным [7]. Расчеты показали, что величины V_{xxx} и V_{xxxx} — для обоих компонентов раствора пренебрежимо малы (более чем на 2 порядка меньше по сравнению с V_{xx}) и практически не влияют на характер зависимостей $\overline{V}_i=f(x_i)$. Поэтому в табл. 1 приведены только значения $\overline{V}_i^\circ$, $V_{xx}(i)$, а также физические характеристики и молекулярные параметры чистых растворителей.

Подставив выражение (2) в реальном виде по каждому компоненту в (1), получим

$$V=[\overline{V}_1^\circ+V_{xx}(1)x_1]x_1+[\overline{V}_2^\circ+V_{xx}(2)x_2]x_2=$$
$$=\overline{V}_1^\circ x_1+V_{xx}(1)x_1^2+\overline{V}_2^\circ x_2+V_{xx}(2)x_2^2, \qquad (3)$$

т. е. уравнение 2-го порядка. Теперь запишем выражение для избыточного молярного объема раствора

$$V^e = V - V_{ид} = V - (V_1^\circ x_1 + V_2^\circ x_2), \qquad (4)$$

где V_i° — молярный объем чистого компонента. Подставляя (3) в (4), получаем концентрационную зависимость

$$V^e = (\overline{V}_1^\circ - V_1^\circ) x_1 + V_{xx}(1) x_1^2 + (\overline{V}_2^\circ - V_2^\circ) x_2 + V_{xx}(2) x_2^2, \qquad (5)$$

которая является уравнением второго порядка. Это выражение объясняет тот факт, что для неидеального раствора ($V^e \neq 0$) возможна ситуация, когда зависимость от состава парциальных молярных объемов обоих компонентов линейна.

Область применимости теории Макмиллана — Майера практически определяется протяженностью линейного участка [10] функции $\overline{V}_i = f(x_i)$. Так как эта функция для исследуемой смеси линейна во всей области составов по обоим компонентам, можно предположить, что данная теория также применима в полном интервале концентраций. Коэффициенты $V_{xx\ldots}$ выражения (2) отвечают за парные, тройные и т. д. взаимодействия между однородными молекулами, т. е. 1—1, 2—2, 1—1—1, 2—2—2 и т. д. взаимодействия. Линейный характер зависимости $\overline{V}_i = f(x_i)$ в рамках нашего приближения приводит к выводу о том, что в данной системе можно учитывать лишь парные взаимодействия между однородными молекулами. Конечно, трудно себе представить, чтобы в реальном растворе не существовала возможность реализации тройных, четверных и т. д. взаимодействий, особенно в области высоких концентраций по растворенному веществу, но для данного раствора имеет место, видимо, их полная взаимокомпенсация. Так как разложение (2) является, как правило, знакопеременным рядом, может произойти полное взаимоуничтожение членов выше первого порядка по концентрации, как это и происходит в данной системе. В этом смысле можно утверждать, что взаимодействия между одноименными молекулами в растворе ТГФ и Пи носят парный характер.

Рассмотрим бесконечно разбавленные растворы одного компонента в другом. Количественной мерой взаимодействия между разнородными молекулами может служить величина избыточного стандартного молярного объема компонента $\Delta\overline{V}_i^\circ = \overline{V}_i^\circ - V_i^\circ$. Для исследуемого раствора, учитывая линейный характер функции $\overline{V}_i = f(x_i)$, эта величина численно равна значению $V_{xx}(i)$, т. е. $\Delta\overline{V}_i^\circ = -V_{xx}(i)$. Как следует из табл. 1, где приведены значения $V_{xx}(i)$, величины $\Delta\overline{V}_i^\circ$ очень близки для обоих компонентов. А так как размер молекул веществ 1 и 2 почти одинаков и величины изменения молярного объема одного компонента за счет окружения молекулами другого компонента очень близки, то, значит, взаимодействия 1—2 и 2—1 практически равноценны. Поскольку во всей области составов взаимодействия 1—1 и 2—2 носят парный характер, равноценность взаимодействий 1—2 и 2—1 позволяет предположить также парный характер последних. Это предположение можно считать оправданным, учитывая тот факт, что оба компонента слабо структурированы и, в отличие от растворителей с пространственной сеткой водородных связей, не обнаруживают кооперативных эффектов во взаимодействиях.

Для строгого теоретического расчета термодинамических свойств в стандартном состоянии (бесконечно разбавленный раствор) необходимо решить систему интегро-дифференциальных уравнений, связывающих потенциалы взаимодействия и парные корреляционные функции (в при-

ближении парной аддитивности взаимодействий) [11]. Феноменологически же это означает, что объемные свойства стандартного раствора могут быть описаны суммой

$$\overline{V}_i^\circ = V_{\text{пол}} + V_{\text{взд}} + V_\beta, \qquad (6)$$

где $V_{\text{пол}}$ и $V_{\text{взд}}$ — объемы, соответствующие процессам образования полости в растворителе, чтобы туда могла быть помещена молекула растворенного вещества, и парного взаимодействия между молекулами 1 и 2 в полости, а

$$V_\beta = \beta_i^\circ RT, \qquad (7)$$

где β_i° — коэффициент изотермической сжимаемости чистого растворителя, R — газовая постоянная и T — температура. В выражении (6) опущен член, обусловленный изменением структуры растворителя за счет взаимодействия с растворенным веществом, так как для исследуемых растворителей, являющихся неструктурированными жидкостями, этот вклад пренебрежимо мал [11].

Для расчета объема образования полости строгие решения интегро-дифференциальных уравнений получены лишь в приближении твердых сфер, наиболее удобным для практических расчетов вариантом которого является теория масштабных частиц [12—14], в рамках которой и проведены последующие расчеты.

Величина $V_{\text{пол}}$ рассчитывается по уравнению

$$V_{\text{пол}} = (\pi/6) N_A \sigma_j^3 + A\sigma_j^2 + B\sigma_j + C, \qquad (8)$$

где N_A — число Авогадро, σ_j — диаметр твердой сферы растворенного вещества, A, B и C — коэффициенты, зависящие от упаковки молекул в растворе и диаметра твердой сферы растворителя (σ_i).

Слагаемое выражения (6), определяемое межмолекулярными взаимодействиями, представляет в отсутствие специфических взаимодействий сумму вкладов дисперсионных, индукционных, диполь-дипольных, диполь-квадрупольных, квадруполь-квадрупольных и т. д. парных взаимодействий

$$V_{\text{взд}} = V_{\text{дисп}} + V_{\text{инд}} + V_{\mu\mu} + V_{\mu Q} + V_{QQ} + \ldots, \qquad (9)$$

для которых получены [14—16] соответствующие выражения

$$V_{\text{дисп}} = (16\pi N_A^2 E \alpha_i \alpha_j \beta_i^\circ) / [3V_i^\circ \sigma_{12}^3 (\alpha_i/\chi_i + \alpha_j/\chi_j)], \qquad (10)$$

$$V_{\text{инд}} = -[4\pi N_A^2 (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) \beta_i^\circ] / (3V_i^\circ \sigma_{12}^3), \qquad (11)$$

$$V_{\mu\mu} = -(8\pi N_A^3 \mu_i^2 \mu_j^2 \beta_i^\circ) / (9RTV_i^\circ \sigma_{12}^3), \qquad (12)$$

$$V_{\mu Q} = -(4\pi N_A^3 \mu_i^2 Q_j^2 \beta_i^\circ) / (3RTV_i^\circ \sigma_{12}^5), \qquad (13)$$

$$V_{QQ} = -(7\pi N_A^3 Q_i^2 \beta_i^\circ) / (30RTV_i^\circ \sigma_{12}^7), \qquad (14)$$

где E — энергия электрона; α и χ, μ и Q — поляризуемость и магнитная восприимчивость, дипольный и квадрупольный моменты молекул компонентов смеси, $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$. Индекс j соответствует растворенному веществу.

В табл. 2 представлены результаты расчетов всех вкладов в стандартный молярный объем компонентов раствора при 298 К, рассчитанных по формулам (6)—(14), а также рассмотрен случай, когда растворитель внедряется сам в себя, т. е. произведен расчет по предлагаемой схеме для молярного объема чистого растворителя. Сравнение расчетных и экспери-

Таблица 2

Вклады в стандартные молярные объемы растворов компонентов смеси ТГФ + Пи при 298 К ($см^3 \cdot моль^{-1}$)

Раствор	$V_{пол}$	V_β	$-V_{дисп}$	$-V_{инд}$	$-V_{\mu\mu}$	$-V_{\mu Q}$	$-V_{QQ}$	$\bar{V}_i^0$	
								расчет	опыт
ТГФ в Пи	101,14	1,73	14,24	0,37	2,61	2,01	0,11	85,53	80,59
Пи в ТГФ	96,76	1,66	13,37	0,35	2,49	1,87	0,11	80,23	79,67
ТГФ в ТГФ	96,28	1,66	13,47	0,49	1,49	1,15	0,10	81,27	81,756
Пи в Пи	101,64	1,73	14,64	1,02	4,28	2,06	0,12	81,25	80,896

Таблица 3

Объемные вклады межмолекулярных взаимодействий в эквимолярные идеальный (I) и «квазиидеальный» (II) растворы ТГФ + Пи при 298 К ($см^3 \cdot моль^{-1}$)

Раствор	$-V_{дисп}$	$-V_{инд}$	$-V_{\mu\mu}$	$-V_{\mu Q}$	$-V_{QQ}$	$-\Sigma$	$V_{пол}$
I	14,05	0,78	2,89	1,61	0,11	19,42	98,96
II	13,80	0,36	2,55	1,94	0,11	18,76	98,95
ΔV	0,25	0,42	0,34	−0,33	0	0,66	0,01

ментальных данных по $\bar{V}_i^\circ$ показывает достаточно хорошее соответствие для этой модели. Вклады всех типов межмолекулярных взаимодействий имеют одинаковый знак и дополняют друг друга, причем основным для данной смеси является вклад дисперсионных взаимодействий. Ориентационные взаимодействия (члены выражения (9), начиная с третьего) представляют сходящийся ряд, где значимыми являются вклады диполь-дипольных взаимодействий, а вклады членов, начиная с квадруполь-квадрупольного, пренебрежимо малы, так как не превышают погрешности расчетов. Используя результаты расчетов различных вкладов в межмолекулярные взаимодействия в смесях диполярных апротонных растворителей [14—16], можно сделать вывод о том, что вклады мультипольных взаимодействий, начиная с квадруполь-квадрупольного, могут не учитываться при расчете термодинамических функций смешения для данного класса растворителей.

Зная парциальные молярные объемы компонентов смеси при бесконечном разбавлении, можно рассчитать концентрационную зависимость объема смеси в приближении «квазиидеального раствора» [14], т. е. растворов в данном стандартном состоянии при их идеальном смешении. В таком случае соотношение между идеальным и «квазиидеальным» растворами наглядно иллюстрируется следующими формулами:

$$V_{ид} = V_1^\circ x_1 + V_2^\circ x_2, \tag{15}$$

$$V_{квид} = \bar{V}_1^\circ x_1 + \bar{V}_2^\circ x_2. \tag{16}$$

На рисунке объем идеального раствора представлен прямой 1, а объем «квазиидеального» раствора — прямой 5. Здесь изображены абсолютные молярные объемы, а для смесей с сильно отличающимися по размерам молекулами компонентов лучше выбрать масштаб избыточных молярных

объемов. Из рисунка следует соответствие знака избыточного молярного объема смеси (кривая *2*) и разности объемов «квазиидеального» и идеального растворов. Для количественного сравнения характера взаимодействий в растворе и в индивидуальном растворителе запишем эту разность в виде

$$\Delta V = V_{\text{ид}} - V_{\text{квид}} = x_i \sum V_{ii} - x_j \sum V_{ij}, \qquad (17)$$

где V_{ii} и V_{ij} — объемный вклад каждого типа взаимодействий для индивидуального растворителя и бесконечно разбавленного раствора соответственно, взятые из табл. 2.

В табл. 3 представлены данные для идеального и «квазиидеального» растворов, а также разность между ними при $x_i = x_j = 0{,}5$ и 298 К для всех типов взаимодействий и аналогичная картина для вклада образования полости. Как следует из этой таблицы, эффект упаковки, определяемый разностью вкладов образования полости, при образовании раствора практически нулевой, что неудивительно ввиду почти одинаковых размеров молекул 1 и 2. Поэтому отклонения от идеальности (V^e пропорционален величине ΔV выражения (17)) зависят именно от соотношения вкладов межмолекулярных взаимодействий. Причем, если вклад диполь-квадрупольных взаимодействий дает некоторое расширение в объеме, то вклады дисперсионных, индукционных и диполь-дипольных взаимодействий обеспечивают суммарное уменьшение объема смеси, что согласуется с экспериментальными данными ($V^e = -0{,}3$ см^3·моль$^{-1}$ при $x_1 = 0{,}5$ [7]).

В заключение можно констатировать, что развиваемый в [14—16] и настоящей работе подход позволяет предсказывать объемные свойства смесей диполярных апротонных растворителей с достаточно хорошей точностью, исходя из свойств индивидуальных компонентов. Однако необходимы дальнейшие исследования других термодинамических свойств с целью установления пределов применимости настоящего подхода и точности оценок.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kiyohara O., D'Arcy P. J., Benson G. C.* // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2803.
2. *Murthy N. M., Subrahmanyan S. V.* // Indian J. Chem. 1980. V. 19A. P. 724.
3. *Nakagawa M., Miyamoto Y., Moriyoshi T.* // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. № 1. P. 15.
4. *Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам. 3-е изд. испр. и доп. М.: Высш. шк., 1971. 416 с.
5. *Селвуд П.* Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 458 с.
6. *Flygare W. H.* // Chem. Rev. 1974. V. 74. № 6. P. 653.
7. *Meyer R., Giusti G. et al.* // Thermochim. Acta. 1975. V. 13. № 4. P. 379.
8. *Hill T. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4885.
9. *McMillan W. G., Mayer J. E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 7. P. 276.
10. *Столыпин В. Ф., Петренко В. Е., Кесслер Ю. М.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 1960.
11. *Киселев О. Е., Мартынов Г. А. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 3. С. 624.
12. *Reiss H.* // Adv. Chem. Phys. 1965. V. 9. P. 1.
13. *Pierotti R. A.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
14. *Столыпин В. Ф., Мишустин А. И.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3226.
15. *Столыпин В. Ф., Мишустин А. И.* // Там же 1987. Т. 61. № 12. С. 3233.
16. *Столыпин В. Ф., Мишутин А. И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 3. С. 621.

Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
18.IX.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 539.142+541.8

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ В НЕАССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ПРИМЕРЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА

Шейхет И. И., Левчук В. Н., Симкин Б. Я.

Развита предложенная ранее авторами модель граничных условий для расчета чистых жидкостей и растворов по методу Монте-Карло. Достоинства расчетной схемы продемонстрированы на примере моделирования жидкого тетрахлорметана, а также растворов метанола и бензола в нем. Использована упрощенная одноцентровая модель молекулы растворителя, параметры взаимодействия которой калибруются. С хорошей точностью воспроизведен ряд структурных и энергетических характеристик жидкостей, в том числе энергии сольватации растворенных молекул.

В работах [1—4] была развита методика расчета энергий сольватации методом Монте-Карло (ММК). Высокой точности расчетов в [1—4] удалось добиться путем введения новых граничных условий. Вместо стандартных периодических граничных условий была использована сферическая ячейка, окруженная слоем граничных молекул, положение которых фиксировалось в процессе расчета. Структура граничного слоя взята из специально проведенного расчета чистого растворителя. Апробация методики была проведена в [1—4] на примере чистой воды и водных растворов.

В данной работе методика получает дальнейшее развитие и проверяется на другом растворителе — тетрахлорметане. Его выбор обусловлен двумя причинами. Во-первых, это неполярный растворитель, по свойствам отличный от воды. Во-вторых, молекула тетрахлорметана (CCl_4) имеет высокую симметрию, что позволяет промоделировать ее взаимодействия одноцентровой леннард-джонсовской частицей. Это существенно для сокращения времени расчетов, так как переход от пятицентровой модели к одноцентровой позволяет примерно в 4—5 раз ускорить МК-расчет.

Методика расчета

В работах [1—4] основная сферическая ячейка, положение молекул в которой возмущается в процессе расчета (сфера радиуса $R_я$ на рис. 1), окружена граничным слоем. Молекулы в этом слое остаются фиксированными в процессе расчета. В расчете средней энергии $\bar{u}$, приходящейся на одну молекулу, в ячейке учитывается только прилегающая к ней область, радиус которой, называемый обычно радиусом обрезания ($R_{обр}$), задается. Значение энергии для любой молекулы рассчитывается по формуле $\bar{u} = {}^1/_2(u_I + u_{II})$, где $\bar{u}_I$ и $\bar{u}_{II}$ — соответственно потенциальные энергии взаимодействия рассматриваемой молекулы с молекулами из основной ячейки (область I на рис. 1) и из граничной области (II).

Основным достоинством описанной модели является возможность получения на ее основе достаточно точной оценки энергии сольватации. Для этого нужно провести два МК-расчета. Первый, моделирующий чистый

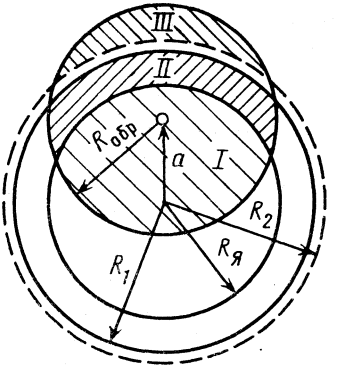


Рис. 1

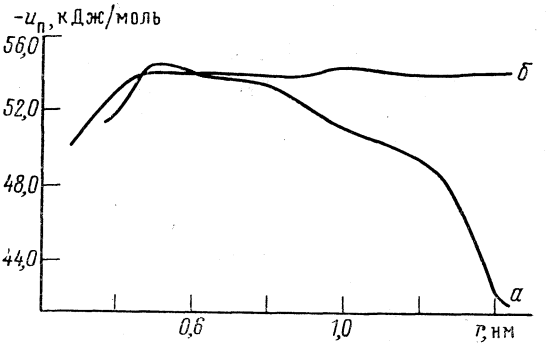


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое представление граничных условий: I – учитываемая область основной ячейки при расчете энергии молекулы CCl_4, находящейся на расстоянии a от центра ячейки; II – аналогичная область граничного слоя; III – область растворителя, учитываемого при интегрировании

Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии молекул тетрахлорметана от расстояния до центра ячейки без учета среды за пределами граничной области ($а$) и с ее учетом ($б$)

растворитель, требуется для получения энергии, приходящейся на одну молекулу в чистом растворителе $\bar{u}_0$. Из второго получаем аналогичную энергию в случае раствора $\bar{u}$, а также среднюю энергию взаимодействия растворителя с растворенной молекулой $\bar{u}_{вз}$. Энергия сольватации $\bar{u}_с$ рассчитывается по формуле

$$\bar{u}_с=\bar{u}_{вз}+N(\bar{u}-\bar{u}_0), \qquad (1)$$

где N – число молекул растворителя, учтенных при моделировании раствора.

К недостаткам описанной методики следует отнести тот факт, что за пределами граничного слоя среда не учитывается. Это повышает энергию молекул растворителя (с учетом знака) по мере удаления от центра ячейки (см. рис. 2). В расчетах чистой воды и водных растворов это обстоятельство не привело к заметному искажению структуры и энергетики жидкости вблизи границы [1]. Однако при моделировании чистого тетрахлорметана такие искажения имеют место.

Прежде чем остановиться на этом подробнее, отметим, что причиной послужило принципиальное отличие характера взаимодействия между молекулами в воде и в тетрахлорметане. Вода имеет «решетку» водородных связей, и ее структура меньше подвержена возмущениям. Взаимодействия между молекулами CCl_4 в нашем случае описывалось потенциалом Леннард-Джонса

$$\varphi(r)=4\varepsilon[(\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^6], \qquad (2)$$

где ε и σ – параметры.

Отмеченные выше искажения показаны на рис. 2[1] и связаны с ограниченными размерами ячейки и граничного слоя. Приведена зависимость средней потенциальной энергии молекул CCl_4 от расстояния до центра

[1] Расчет был проведен с параметрами ε=4,56 кДж/моль и σ=0,528 нм, любезно предоставленными сотрудником Казанского университета Киселевым О. Е. (неопубликованные данные). В дальнейшем параметры потенциала (2) оптимизировались нами (см. ниже).

ячейки. Очевидно, что получившиеся флуктуации не имеют физического смысла. Дальнейшее развитие описанной выше модели граничных условий должно идти в направлении достижения постоянных значений энергетических характеристик молекул по всему объему ячейки. Для этого мы развили схему, основы которой предложены в работе [5].

Если известна радиальная функция распределения молекул тетрахлорметана $g(r)$, а также потенциал их взаимодействия $\varphi(r)$, то возможно аналитически рассчитать потенциальную энергию молекулы. В частности, третье слагаемое в уравнении (3) (см. ниже) соответствует взаимодействию молекулы с ее окружением за пределами граничного слоя, но на расстоянии не более $R_{\text{обр}}$. Кроме того, точно так же можно оценить и взаимодействие каждой молекулы со средой даже на расстоянии большем, чем $R_{\text{обр}}$ (четвертое слагаемое (3)). В конечном итоге энергия одной молекулы растворителя рассчитывается по формуле

$$u=\frac{1}{2}\left(u_{\text{I}}+u_{\text{II}}+\frac{N}{V}\int\limits_{R_2-a}^{R_{\text{обр}}}\varphi(r)\,g(r)\,P(r)\,4\pi r^2\,dr+\right.$$

$$\left.+\frac{N}{V}\int\limits_{R_{\text{обр}}}^{\infty}\varphi(r)\,4\pi r^2\,dr\right), \qquad (3)$$

где V — объем ячейки; a — расстояние от центра рассматриваемой молекулы до центра ячейки; $P(r)=1/2-(R_2^2-r^2-a^2)/4$ — функция, которая фактически учитывает то, что область интегрирования должна находиться на пределами граничного слоя. При расчете четвертого слагаемого в (3) мы приняли $g(r)=1$ при $r=R_{\text{обр}}$. Включение двух последних слагаемых в (3) является развитием схемы, предложенной в [1—4].

Остановимся подробнее на причинах, побудивших нас отказаться от выбора в качестве нижней границы интеграла в третьем слагаемом расстоянии от молекулы до внешней поверхности граничного слоя R_1. Этот факт нашел отражение и на рис. 1 — область интегрирования (III) не премыкает непосредственно к граничному слою. Дело в том, что под граничным слоем мы понимаем геометрическое место расположения центров граничных молекул. Очевидно, что при этом указанные молекулы занимают часть объема и за пределами граничной области, что нужно учитывать при интегрировании (3). Наиболее простой путь решения подобной задачи заключается в подборе нижней границы интегрирования путем проведения ряда коротких МК-расчетов. Критерием подбора служит достижение независимости потенциальной энергии молекул от расстояния до центра ячейки.

На рис. 2 приведена для сравнения соответствующая зависимость средней потенциальной энергии молекул CCl_4[2] от расстояния до центра ячейки, полученная при расчете с использованием формулы (3). Отметим, что третье слагаемое в (3) зависит только от одной переменной — расстояния до центра ячейки (a) и, следовательно, легко табулируется. Четвертое слагаемое вообще не изменяется в процессе расчета. Таким образом, их учет в (3) почти не требует дополнительного компьютерного

[2] Здесь использовался оптимизированный нами потенциал (см. ниже), несколько отличающийся от потенциала Киселева.

времени. В конечном итоге во всех наших расчетах использовались следующие параметры ячейки (см. рис. 1); $R_я$=1,46, R_1=1,55, R_2=1,72 нм. Параметр R_2 был получен подгонкой по схеме, описанной выше, с использованием потенциала Киселева для моделирования взаимодействия молекул тетрахлорметана. Подбор параметров $R_я$ и R_1 преследовал цель согласования плотности в основной ячейке с экспериментальным значением ($\rho_{эксп}$=1584 кг/м^3). При этом в основной ячейке учитывалась 81 молекула CCl_4, а в граничной области — 42.

Очевидно, что параметры аналитического потенциала, используемого для воспроизведения свойств жидкости, должны зависеть в определенной степени от особенностей расчетной схемы. Учитывая специфичность нашей версии ММК, мы специально оптимизировали параметры потенциала взаимодействия молекул CCl_4.

Для этой цели мы обратились к схеме Йоргенсена [6—9]. Согласно ей, подгонка параметров потенциала осуществляется путем проведения нескольких МК-расчетов, преследующих целью воспроизведение тестовых экспериментальных данных. Учитывая вид потенциала (2), а именно наличие только двух параметров ε и σ, мы осуществили их подгонку только по двум экспериментальным характеристикам: теплоте образования тетрахлорметана ($H_{пар}^{эксп}$=32,4 кДж/моль [10]) и положению первого максимума радиальной функции распределения атомов углерода молекул CCl_4—$g_{CC}(r)$ ($r_{макс}$=0,577 нм [11]).

Сложность калибровки параметров в рамках нашей модели граничных условий связана с их взаимозависимостью от функции $g(r)$ (см. формулу (3)). В результате оказывается необходимым использовать итеративную процедуру. Для подгонки параметров ε и σ были сгенерированы последовательно четыре достаточно короткие цепи Маркова (по $5\cdot10^5$ шагов). В начале каждой из них строилась новая функция $g(r)$, так как она зависит от параметров потенциала. Далее оценивались средние характеристики жидкости, позволяющие проверить точность потенциала. В качестве стартовых параметров мы использовали параметры Киселева.

В конечном итоге получены следующие значения ε и σ для одноцентровой леннард-джонсовской модели тетрахлорметана: ε=4,69 кДж/моль и σ=0,526 нм. Для проверки эффективности построенного потенциала сгенерирована дополнительно длинная цепь Маркова, на первых 10^6 шагах которой построена функция $g(r)$. Далее был проведен новый расчет, но с фиксированными параметрами интегралов в (3). Мы сгенерировали цепь Маркова длиной $2{,}7\cdot10^5$ шагов, из которых последние $2{,}4\cdot10^6$ явились равновесным участком. Полученные результаты обсуждаются ниже.

Проверка модели границы и построенного потенциала была осуществлена с помощью расчетов энергий сольватации (1) метанола и бензола. Были сгенерированы цепи Маркова длиной $1{,}8\cdot10^6$ (равновесный участок $1{,}2\cdot10^6$) для раствора метанола и $2{,}5\cdot10^6$ ($1{,}9\cdot10^6$) — для раствора бензола. При внедрении растворенной молекулы в обоих случаях удалялась одна молекула CCl_4.

Описанная схема ММК соответствует моделированию в каноническом ансамбле. Расчеты проводились при 25° С. Радиус обрезания межмолекулярных взаимодействий при расчете средних характеристик равен 1,23 нм, а при расчете вероятностей переход для генерации цепи Маркова — 0,105 нм. Соответствующая программа написана на языке ФОРТРАН для ЭВМ БЭСМ-6. Быстродействие программы составляет при использовании рассматриваемого типа потенциалов $2\cdot10^5$ шагов/ч.

Результаты расчета

Рассмотрим сначала результаты, полученные в расчете чистого тетрахлорметана. Не удивительно, что с хорошей точностью были воспроизведены экспериментальные данные, послужившие основой калибровки параметров. Так, энергия, приходящаяся на молекулу, оказалась равной $\bar{u}_0 = -29{,}79 \pm 0{,}26$ кДж/моль, т. е. $\bar{H}_{\text{пар}} = -\bar{u}_0 + RT = 32{,}26 \pm 0{,}26$ кДж/моль ($H_{\text{пар}}^{\text{эксп}} = 32{,}4$ кДж/моль). Согласно расчету, положение первого максимума радиальной функции $r_{\text{макс}}$ равно 0,58 нм ($r_{\text{макс}}^{\text{эксп}} = 0{,}577$ нм). Больший интерес представляет воспроизводимость других свойств жидкого тетрахлорметана с помощью упрощенной одноцентровой модели молекулы CCl_4.

К сожалению, мы не обнаружили в литературе детальные экспериментальные данные о структурных характеристиках жидкого тетрахлорметана. Более того, даже в известных нам расчетах, в которых применена более точная пятицентровая модель CCl_4, трудно найти подробный анализ структуры. Исключение составляет работа [13], в которой используется схема RISM.

На рис. 3 приведена радиальная функция $g_{CC}(r)$, рассчитанная в [13], и $g(r)$, полученная нами. Основное отличие наблюдается в конфигурациях первых максимумов. Тот факт, что первый пик в одноцентровой модели более узкий и высокий, легко объясним. Молекула CCl_4 анизотропна, и расстояния между центрами молекул в соответствующих димерах зависят от структуры последних. В результате появляется определенная «размазанность» пика. Ясно, что одноцентровая модель не позволяет учесть это. Вместе с тем она позволила передать почти все основные особенности функции $g_{CC}(r)$. Так, правильно предсказано положение первого минимума этой функции и почти воспроизведен профиль второго пика.

Интересно, что искажение первого пика радиальной функции почти не сказалось на еще одной структурной характеристике — зависимости среднего числа соседней молекулы CCl_4 от расстояния до нее. Соответствующая функция, рассчитанная нами и с помощью схемы RISM [13], также приведена на рис. 3. Отметим хорошее согласие между ними.

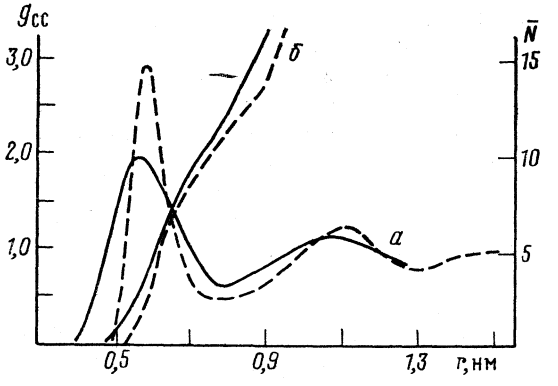


Рис. 3. Радиальная функция распределения атомов углерода $g_{CC}(r)$ в жидком тетрахлорметане (*а*) и зависимость среднего числа молекул в координационной сфере молекулы CCl_4 $\bar{N}(r)$ от радиуса сферы (*б*), рассчитанные при использовании пятицентровой модели молекул [13] (сплошная линия) и в случае одноцентровой модели (пунктирная линия)

Более того, экспериментально определенное число молекул в первой координационной сфере молекулы CCl_4 в жидком тетрахлорметане равно 12 [14]. Согласно нашим расчетам, его величина 11,7, схема RISM приводит к значению 12,4.

Косвенной проверкой разработанной в настоящем сообщении модели могут служить расчеты бесконечно разбавленных растворов метанола и бензола в тетрахлорметане. Для описания взаимодействия растворенных молекул с молекулами CCl_4 за основу взята система потенциалов OPLS Йоргенсена [6—9]. Калибровка параметров в ней, так же как и в нашем случае, проведена на основе МК-моделирований. Общим является также использование потенциала Леннард-Джонса. Отметим, что в [6—9] учитываются также электростатические взаимодействия. Однако, так как в нашей модели молекула CCl_4 имеет нулевой дипольный момент электростатические взаимодействия не принимались в расчет.

Моделирования растворов проведены с 80 молекулами CCl_4. В результате получены следующие энергетические величины: для раствора метанола — $\bar{u}=-29{,}70\pm0{,}44$ кДж/моль, $\bar{u}_{вз}=-27{,}02\pm0{,}35$ кДж/моль; для раствора бензола — $\bar{u}=-29{,}56\pm0{,}45$ кДж/моль, $\bar{u}_{вз}=-57{,}65\pm0{,}54$ кДж/моль. Вычисленные по соотношению (1) энергии сольватации соответственно метанола и бензола оказались равными $-19{,}3\pm4{,}3$ и $-38{,}8\pm4{,}3$ кДж/моль. Экспериментальные значения энтальпий сольватации этих молекул равны $-19{,}2$ и $-33{,}2$ кДж/моль [10]. Учитывая приближенный характер вида потенциалов межмолекулярного взаимодействия, точность расчета энергии сольватации следует признать высокой. Таким образом, вводя более строгое описание граничных эффектов удается схему [1—4] расширить и для исследования неассоциированных растворителей, что позволит вести систематические теоретические исследования физико-химических процессов в качественно отличных сольватирующих средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шейхет И. И., Левчук В. Н., Симкин Б. Я.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 2. С. 71.
2. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1987. Т. 28. № 2. С. 76.
3. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1988. Т. 29. № 3. С. 64.
4. *Шейхет И. И., Симкин Б. Я.* // Там же. 1988. Т. 29. № 4. С. 104.
5. *Brooks C. L., Karplus M.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 6312.
6. *Jorgensen W. L., Madura J. D., Swenson C. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
7. *Jorgensen W. L., Swenson C. J.* // Ibid. 1985. V. 107. № 3. P. 569.
8. *Jorgensen W. L.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1276.
9. *Jorgensen W. L.* // Ibid. 1986. V. 90. № 23. P. 6379.
10. *Соломонов Б. Н.* Термохимия сольватации органических соединений: Дис. ... докт. хим. наук. Казань: КГУ, 1986. 435 с.
11. *Narten A. H., Danford M. D., Levy H. A.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 12. P. 4875.
12. *Ireland P. R., Mason R., Rae A. I. M.* // Mol. Phys. 1972. V. 24. № 1. P. 17.
13. *Lowden L. J., Chandler D.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 5228.
14. *Grebel R. W., Clayton G. T.* // Ibid. 1967. V. 46. № 2. P. 639.

Поступила в редакцию
13.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

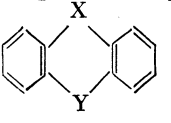
УДК 539.192+547.2

ОРБИТАЛЬНАЯ ПРИРОДА ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МОНО- И ДИГЕТЕРОПРОИЗВОДНЫХ 9,10-ДИГИДРОАНТРАЦЕНА

Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Годик В. А., Шигорин Д. Н.

Методами УФ-спектроскопии, импульсного фотолиза и квантовой химии изучено влияние электронной структуры гетероатомов на орбитальную природу и энергии триплетных состояний, активных в оптических переходах, в ряду гетеропроизводных 9,10-дигидроантрацена. Показано, что вакантные v_p-АО бора и v_d-АО кремния, в отличие от гетероатомов с неподеленной парой электронов на l-АО (азот, кислород, сера), приводят к существенному изменению природы и энергии T_1- и T_n-состояний и батохромному сдвигу в спектрах T_1–T_n-поглощения. Приведены спектры T_1–T_n-поглощения и некоторые спектрально-люминесцентные характеристики моно- и дигетеропроизводных дигидроантрацена.

Триплетные состояния во многих случаях определяют направления и кинетику процессов фотофизической и фотохимической дезактивации электронного возбуждения сложных молекул [1]. Ранее экспериментально и квантово-химическими методами изучены некоторые закономерности формирования и дезактивации триплетных состояний гетеропроизводных бензола и флуорена, включающих гетероатомы различной электронной структуры [2]. Однако до настоящего времени природа высших триплетных состояний и их эффективность в оптических переходах практически не изучены.

В данном исследовании рассмотрено влияние включения в молекулу двух гетероатомов различной электронной структуры на орбитальную природу и спектрально-люминесцентные характеристики триплетных состояний производных дигидроантрацена типа  (I) (таблица).

При этом особое внимание обращено на внутримолекулярные взаимодействия гетероатомов с неподеленной парой электронов на l-АО (N, O, S) и вакантными v_p- и v_d-АО (B, Si).

Электронные спектры поглощения и испускания соединений измеряли в растворах (этанол, гексан, метилциклогексан) при 290 и 77 К на спектрофотометре Shimadzu UV-365 и спектрофлуориметре Perkin-Elmer MPF-44. Квантовые выходы фосфоресценции ($\varphi_ф$) получали относительным методом [2], а времена жизни фосфоресценции ($\tau_ф$) — на интеграто-

Номер	X	Y	E_{S_1}, см$^{-1}$	E_T, см$^{-1}$	$\varphi_ф$	$\tau_ф$, с	$\tau_{тт}$, с	$E_{тт}^{эксп}$, см$^{-1}$	$E_{тт}^{расч}$, см$^{-1}$	$f_{тт}^{расч}$	n
I	CH_2	O	34 150	27 700	0,1	1	1,1	20 650	28 740	0,317	9
II	CH_2	NH	29 750	24 200	0,21	3,3	3,0	19 500	25 000	0,1	9
III	S	O	28 500	22 200	0,3	0,13	0,12	20 450	26 500	0,2	12
IV	S	NH	26 300	20 000	0,17	0,07	0,08	21 500	25 200	0,37	11
V	$SiPh_2$	NEt	29 000	25 800	0,6	0,38	0,33	15 870	25 000	0,15	13
VI	B—OH	O	30 550	26 300	0,02	2,5	2,6	16 470	14 450	0,013	8
									19 980	0,059	14
VII	B—OH	NMe	25 650	22 200	0,02	2,5	2,6	14 850	13 820	0,036	8
									19 200	0,030	14

Примечание. В молекуле VII в положениях 2 и 8 атомы H замещены на CH_3-группы.

ре-накопителе, созданном на базе спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-6, азотного лазера ЛГИ-505 и стробоскопического преобразователя напряжения BOXCAR-160.

Спектры T_1—T_n-поглощения соединений измеряли в этаноле и изопентане при 77 К. Для получения спектров T_1—T_n-поглощения в качестве спектрофотометра использовали КСВУ-6, оснащенный мини-ЭВМ ДЗ-28. Источником возбуждающего света служил азотный лазер ЛГИ-505 или ксеноновая лампа ДКСШ-250.

При измерении спектров T_1—T_n-поглощения в память ЭВМ последовательно вводились спектры пропускания исследуемого образца при возбуждающем свете (I_1) и без него (I_0). Оптическая плотность наведенного поглощения (ΔD) определялась как $\Delta D(\lambda)=\lg(I_0/I_1)$ или при учете наведенного испускания (люминесценции) образца

$$\Delta D(\lambda)=\lg[I_0/(I_1-I_2)],$$

где I_2 — спектр люминесценции образца при облучении только возбуждающим светом. Расчет спектральных характеристик синглетных и триплетных состояний молекул проведен в приближении ЧПДП/С-КВ на ЭВМ ЕС-1033.

Спектры наведенного поглощения исследованных соединений представлены на рис. 1, 2, а некоторые экспериментальные и рассчитанные спектрально-люминесцентные характеристики в таблице. Для всех изученных молекул времена жизни наведенного поглощения ($\tau_{тт}$) и фосфоресценции ($\tau_ф$) практически совпадают, а сумма энергий $E_{тт}$ и E_{T_1} ниже известных потенциалов ионизации. На этом основании спектры наведенного поглощения отнесены к T_1—T_n-поглощению. Дополнительным подтверждением такого отнесения служит близость спектров наведенного поглощения молекул II—IV, полученных в настоящей работе, и спектров T_1—T_n-поглощения этих соединений в работах [3—5].

Из экспериментальных данных следует, что, в отличие от синглет-синглетного, спектр T_1—T_n-поглощения антрацена и моногетеропроизводных дигидроантрацена (молекулы I, II) наблюдаются в одной области (19500—21500 см$^{-1}$) и их положение мало зависит от наличия гетероатома с l-АО. Введение второго атома с l-АО также не ведет к заметному изменению положения $\lambda_{макс}$ полос T_1—T_n-поглощения (молекулы III, IV). С другой стороны, замещение одного из гетероатомов с l-АО на гетероатом с вакантной v_p- или v_d-АО (молекулы V—VII) приводит к существенному длинноволновому смещению величины $\lambda_{макс}$ ($E_{тт}\sim 14500\div 16500$ см$^{-1}$).

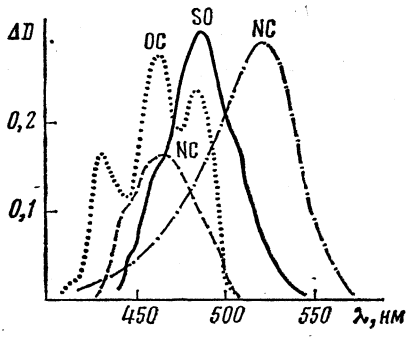


Рис. 1

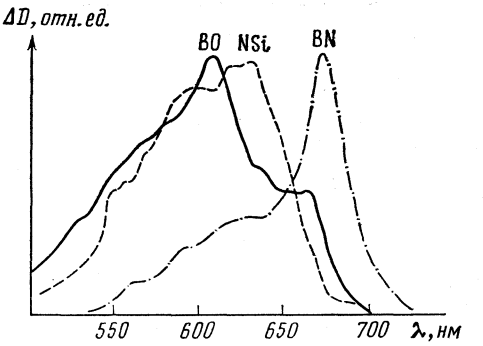


Рис. 2

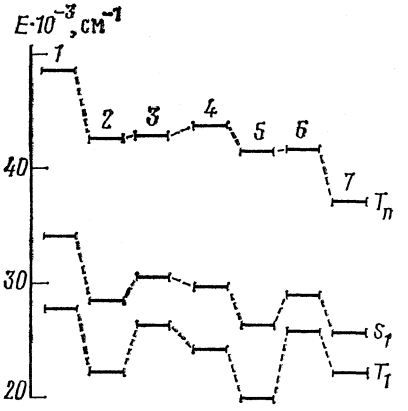


Рис. 3

Рис. 1. Спектры триплет-триплетного поглощения гетеропроизводных дигидроантрацена (буквами обозначены атомы в положении 9 и 10)

Рис. 2. Спектры триплет-триплетного поглощения гетеропроизводных (в структуре (I) X=O, NH, Y=B – Ph) дигидроантрацена (буквами обозначены атомы в положении 9 и 10)

Рис. 3. Диаграмма уровней энергии S_1, T_1 и T_n молекул CO (*1*), O (*2*), BO (*3*), CN (*4*), SN (*5*), SiN (*6*), BN (*7*)

Для объяснения наблюдающегося различия в возмущающем действии гетероатомов с *l*- и *v*-АО рассмотрим диаграмму уровней энергий S_1-, T_1- и T_n-состояний, полученных из экспериментальных данных (рис. 3). Анализ положения уровней S_1, T_1 и T_n показывает, что в случае гетероатомов с *l*-АО переход от моно- (I, II) к дигетеропроизводным (III, IV) молекулам приводит к симбатному батохромному смещению S_1-, T_1-, T_n-уровней. Так, энергии S_1, T_1 и T_n молекулы III симбатно смещены в длинноволновую сторону относительно соответствующих энергий молекулы I на ~5500 см$^{-1}$. Отсюда следует близость энергий $\Delta E_{тт}$ переходов в молекулах I и III. В случае молекул V—VII с гетероатомами различной электронной структуры также происходит батохромное смещение T_1- и T_n-состояний. Причем батохромный сдвиг T_1-состояния молекул V—VII ниже, чем T_n-состояния, что приводит к снижению величины $\Delta E_{тт}$.

Переходы в низшие электронно-возбужденные состояния молекул V—VII относятся к πl, $\pi^* v$-типу и сопровождаются значительным переносом заряда [4]. Такие переходы характеризуются малым значением *ST*-расщепления. Это приводит к тому, что уровни энергии T_1-состояния πl, $\pi^* v$-типа (молекулы V—VII) расположены выше T_1-состояния $\pi l, \pi^*$-типа (молекулы III, IV). Квантово-химические расчеты подтверждают основные закономерности, наблюдаемые в экспериментальных

спектрах $T-T_n$-поглощения изученных молекул. Действительно, в молекулах I—IV величина $\lambda_{макс}$ низшего оптически активного T_1-T_n-перехода находится в достаточно узкой энергетической области.

При переходе к молекулам VI, VII, в согласии с экспериментом, в рассчитанном спектре $T-T$-поглощения, наряду с полосой рассмотренной выше, появляется сопоставимый по интенсивности длинноволновый переход с $\lambda_{макс}$ в область 14000 $см^{-1}$. В экспериментальном спектре $T-T$-поглощения молекулы V также наблюдается длинноволновая полоса в этой области, по-видимому, связанная с вкладом v_d-АО кремния в формирование орбитальной природы высших триплетных состояний. Косвенным подтверждением этого служит отсутствие перехода в длинноволновой области спектра $T-T$-поглощения молекулы V, рассчитанного в sp-приближении, т. е. не учитывающего v_d-АО кремния.

Следует также отметить закономерное изменение номера триплета (n), на который происходит эффективный в оптических спектрах переход. Так, в молекулах III и IV достаточно интенсивным длинноволновым переходом является T_1-T_{12}-переход, в то время как у молекул с v_p-АО (VI, VII) T_1-T_8-переход. Различие в возмущающем действии гетероатомов с v-АО и l-АО приводит к изменению орбитальной природы низших синглетных и триплетных состояний от πl, π^* (молекулы I—IV) к πl, $\pi^* v$ (V—VII). С этим связано снижение значений ST-расщепления в молекулах V—VII, что должно приводить к росту плотности промежуточных T-состояний в S_1T_1-интервале по сравнению с моногетероизводными I, II и возрастанию вероятности появления новых T_m-состояний, активных в оптических $T-T$-переходах и расположенных в более длинноволновой области спектра ($E_{T_m}<E_{T_n}$).

Таким образом, участие вакантных v-АО атомов бора и кремния в формировании T-состояний гетеропроизводных 9,10-дигидроантрацена изменяет орбитальную природу и энергии T_1- и T_n-состояний, что проявляется в батохромном сдвиге полос в спектрах T_1-T_n-поглощения молекул V—VII относительно молекул III, IV, включающих гетероатомы с l-АО. При этом орбитальная природа $T-T$-переходов относится для молекул III, IV к πl, π^*-, а молекул V—VII к πl, $\pi^* v$-типу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шигорин Д. Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 822.
2. *Давыдов С. Н., Родионов А. Н., Шигорин Д. Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 3. С. 784.
3. *Henry B. R., Kasha M.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 9. P. 3323.
4. *Рыжиков М. Б., Родионов А. Н. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.
5. *Zanker V., Schneider B.* // Z. Phys. Chem. 1969. B. 68. S. 19.

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

Поступила в редакцию
30.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 543.422:547.37

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР И СТРОЕНИЕ МЕТОКСИАЦЕТИЛЕНА

Игнатьев И. С., Лазарев А. Н., Альперт М. Л.

Изучены ИК-спектры $HC{\equiv}COCH_3$ и $HC{\equiv}COCD$ в газовой фазе и спектры комбинационного рассеяния – в жидкой. Проведен пересмотр отнесения частот. Выполнен неэмпирический квантово-химический расчет градиентным методом равновесной конфигурации молекулы метоксиацетилена и ее силовых постоянных с использованием базисных атомных функций типа 4-21 G и 4-21 G*. Расчет частот с квантово-химическими силовыми постоянными проведен при фиксированных значениях масштабирующих множителей, определенных из расчетов в том же базисе силовых полей фторацетилена и диметилового эфира. Рассмотрены геометрические и динамические проявления нарушений локальной C_{3v}-симметрии метоксигруппы. Показано, что эти нарушения определяются влиянием неподеленных пар и что по величине эти нарушения меньше, чем в насыщенных эфирах, вследствие особенностей строения и ориентации неподеленных пар.

Вследствие трудностей синтеза, нестабильности и опасности в обращении простейший из алкоксиацетиленов – метоксиацетилен $H_3COC{\equiv}CH$ почти не подвергался спектроскопическим исследованиям. Лишь в работе [1] был описан ИК-спектр паров $H_3COC{\equiv}CH$ и предложено отнесение частот, подкрепленное расчетом нормальных колебаний. При этом были введены допущения о специфическом характере динамической асимметрии группы OCH_3 ($\nu_{as}CH_3(A'') > \nu_{as}CH_3(A')$, $\rho CH_3(A'') > \rho CH_3(A')$), которую предполагали принципиально отличной от асимметрии метоксигруппы (т. е. нарушении ее локальной симметрии C_{3v}) в диметилэфире или метаноле.

Эти и аналогичные предположения о характере асимметрии метоксигруппы в метилвиниловом эфире [2, 3] не подтвердились при полуэмпирических квантово-химических расчетах [4], приведших к заключению об однотипности асимметрии силового поля метоксигрупп в насыщенных и ненасыщенных эфирах, определяемой исключительно различиями в воздействии неподеленных пар на различным образом к ним ориентированные связи С–Н. Применительно к силовому полю метилвинилового эфира данный вывод нашел подтверждение и в результатах неэмпирического расчета [5].

Пространственное строение молекулы определено по микроволновым спектрам $H_3COC{\equiv}CH$ и $H_3COC{\equiv}CD$ [6] при допущении о линейности фрагмента $OC{\equiv}CH$, сохранении локальной оси симметрии третьего порядка у группы OCH_3 и фиксированных значениях длин связей $C{\equiv}C$ и $\equiv C{-}H$. Не все из указанных допущений в полной мере обоснованы и могут, следовательно, вести к погрешностям определения других геометрических параметров. Представлялось желательным получение более полных спектроскопических данных и проведение неэмпирического квантово-химического расчета равновесной геометрии и силового поля молекулы метоксиацетилена для более достоверного суждения о взаимосвязи ее спектра с особенностями химического строения.

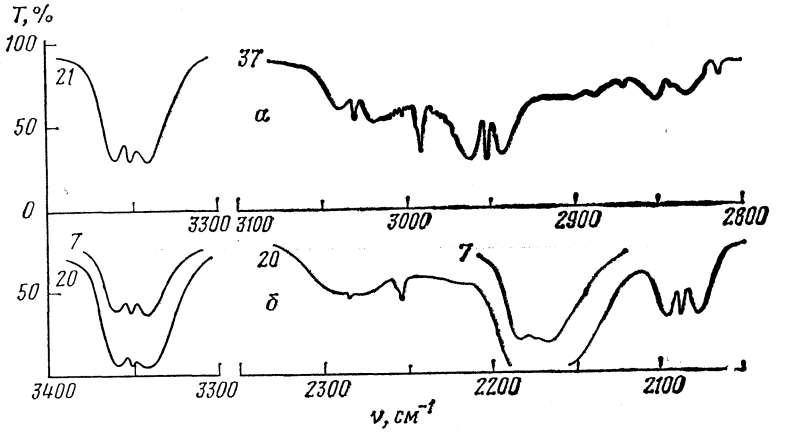


Рис. 1. ИК-спектры $HC{\equiv}COCH_3$ (*а*) и $HC{\equiv}COCD_3$ (*б*) в газовой фазе. Область частот валентных колебаний CH(CD) и C≡C. Давление паров (мм рт. ст.) указано при кривых

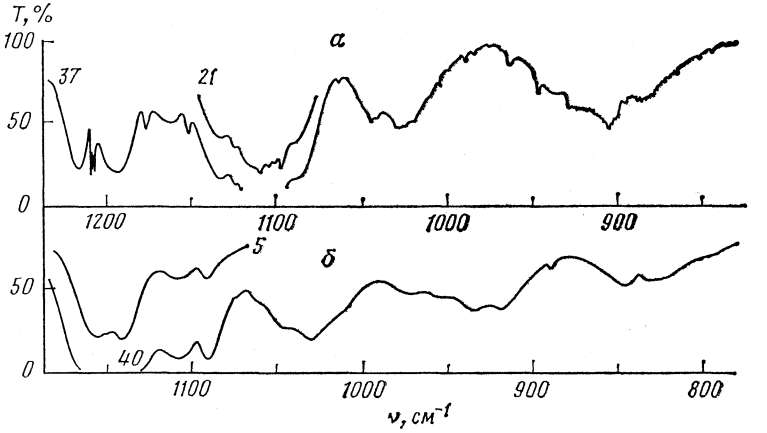


Рис. 2. ИК-спектры $HC{\equiv}COCH_3$ (*а*) и $HC{\equiv}COCD_3$ (*б*) в газовой фазе. Область частот деформационных колебаний CH_3 и колебаний скелета

Колебательный спектр. Исследованы ИК-спектры паров $H_3COC{\equiv}CH$ и $D_3COC{\equiv}CH$, а также спектры комбинационного рассеяния (КР) обоих изотопомеров в жидкой фазе. Несмотря на принятые меры, оказалось невозможным исключить появление слабых полос примесей, связанных, по-видимому, с продуктами разложения. Для исследования ИК-спектров использовали спектрометр «Specord IR-75» с газовой 100 мм-кюветой. Спектры КР получены с помощью спектрометров «Coderg PH-O» и ДСФ-24 при возбуждении от линии 632,8 нм He—Ne-лазера. Попытки использования более высокочастотного возбуждения вели к усилению флуоресценции, ускорению разложения и увеличению опасности взрыва, вероятно, возрастающей также с увеличением срока хранения вещества.

Полученные ИК-спектры представлены на рис. 1—3. Перечень частот полос, наблюдаемых в ИК- и КР-спектрах, вместе с указанием типа вращательного контура ИК-полосы в спектре газа и состояния поляризации

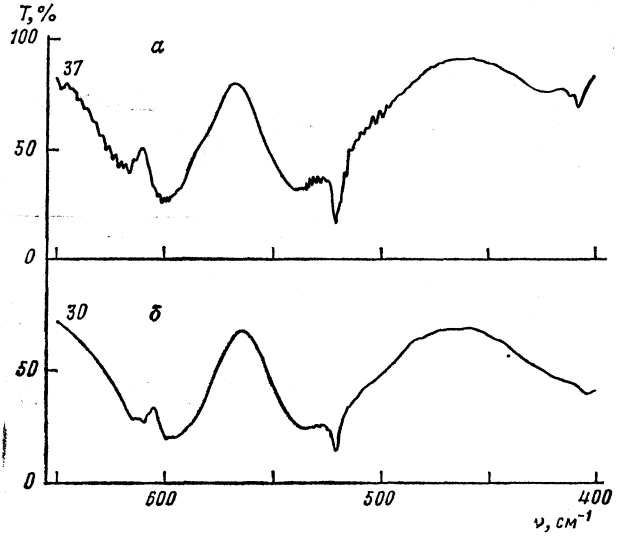


Рис. 3. ИК-спектры $HC{\equiv}COCH_3$ (*а*) и $HC{\equiv}COCD_3$ (*б*) в газовой фазе. Область частот деформационных колебаний CCH и CCO

полосы КР приведены в табл. 1, 2. При плоскосимметричной конфигурации молекулы колебаниям из неприводимого представления A' могут соответствовать полосы с контурами типа A или B (или смешанного A/B) вытянутого асимметричного волчка, а колебаниям из представления A'' — полосы с контуром типа C. При моментах инерции, определенных в работе [6], ожидаемые P—R-расстояния составляют 18, 15 и 27 $см^{-1}$ для полос типов A, B и C соответственно. Результаты исследования ИК-спектра $H_3COC{\equiv}CH$ находятся в согласии с данными [1], но отличаются лучшим разрешением контуров; спектр КР, как и спектры $D_3COC{\equiv}CH$, ранее не были описаны.

Неэмпирический расчет равновесной геометрии и силового поля. Квантово-химические расчеты в приближении самосогласованного поля (ССП) проведены градиентным методом по программе TEXAS. П. Пулаи [7] с использованием базисных функций валентно-расщепленного типа A-21G. Для систем, обладающих неподеленными парами (НП), результаты, получаемые с данным базисом, существенно улучшает введение поляризующих функций. Поэтому расчет равновесной геометрии был проведен также с базисом 4-21G*, дополненным 3*d*-функциями с орбитальными экспонентами 0,8 на атоме кислорода. Оба базиса приводят к плоскосимметричной равновесной геометрии, параметры которой сопоставлены с экспериментальными в табл. 3. Характер отклонений расчетных длин связей фрагмента C=C—H от данных работы [6], где эти расстояния не были определены, а установлены из аналогий с другими монозамещенными ацетиленами, согласуется с известными сведениями о расхождениях с экспериментом расчетов с базисами этого типа [8]. Отметим также, что при введении поляризующих функций равновесный угол CCH отклоняется от 180° на 0,6°. Несмотря на завышение дипольного момента в расчете, его ориентация относительно молекулярных осей воспроизводится с хорошей точностью.

Таблица 1

Наблюдаемые и вычисленные частоты молекулы $HC{\equiv}COCH_3$, $см^{-1}$

Эксперимент		Расчет		
ИК, газ	КР, жидкость	$\nu_{выч(I)}$	РПЭ, %	$\nu_{выч(II)}$
3352, *A*, о.с	3319 ЧП, сл	3344 *A′*	95HC≡	
3032 *A*, с	3038 Д, сл	3045 *A′*	84CH, $17CH_2^t$	
2995 *C*, ср	2998 ?, о.сл	3027 *A″*	$99CH_2^t$	
2954 *A*, с	2954 П, с			
2911 ?, сл	–	2932 *A′*	$84CH_2^t$, 16CH	
2847 *B*, ср–с	2840 П, с			
–	2819 П, сл	–	–	
2171 *A*/*B*, о.с	2160 П, с	2173 *A′*	78CC, 18≡CO, 4HC≡	2171
1468 *A*+*C*?, с	1457 Д, сл	1483 *A″*	$87\delta_{as}$, 12ρ	
		1479 *A′*	$76\delta_{as}$, $17\delta_s$, 7ρ	1481
1435 ?, пл	1441 ЧП, сл	1451 *A′*	$84\delta_s$, $16\delta_{as}$	1459
1211 *A*, с	–	1211 *A′*	72ρ, 11≡CO, $6\delta_{as}$ 4CO	1197
1163 *C*?, сл	–	1134 *A″*	88ρ, $12\delta_{as}$	
11147 *A*?, о.с	–	1117 *A′* (1106)	41CO, 34≡CO, 14ρ 8CC	1107
1043 *B*, с	–	2×δCCH	–	
965 *C*?, сл	–	–		
947 *A*?, сл	–	–		
896 *B*?, с	882 П, с	854 *A′* (868)	57CO, 37≡CO, 7CC	883
609 *B*, с	623 ?, о.сл	596 *A′* (597)	89CCH, 7COC	611
–	558 ЧП, ср	504 *A′* (512)	52COC, 32CCO, 12CCH	540
521 *C*, с	–	532 *A″*	97CCH	
408 *C*, ср	401 Д, ср	409 *A″*	95CCO	
–	223 ЧП, с	234 *A′* (236)	63CCO, 38COC	229
–	–	147 *A″*	97τ	

Примечание. Интенсивности полос: о.с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, о.сл — очень слабая, пл — плечо. Поляризация в КР: П — поляризована, Д — деполяризована, ЧП — частично поляризована.

Несимметричность мостика C—O—C превышает установленную экспериментально. При этом расхождение заключается преимущественно в завышении длины связи $O{-}C(H_3)$, особенно значительном в базисе, не содержащем поляризующих функций. Соответственно можно ожидать занижения диагональной силовой постоянной этой связи в расчете. Экспериментальная длина связи $O{-}C(\equiv C)$ хорошо воспроизводится в обоих базисах. Расчетные характеристики нарушения локальной (C_{3v}) симметрии метоксигруппы нельзя сравнить с экспериментом, поскольку в работе [6] был принят равным нулю угол θ отклонения (tilt) оси инерции группы CH_3 от связи $O{-}C(H_3)$. Приведенные в табл. 3 расчетные длины связей и величины углов, образуемых атомом H, лежащем в плоскости COC, и атомами H^t, расположенными симметрично относительно нее (т. е. в *транс*-ориентации к НП), указывают, что степень асимметрии метильной группы в метоксиацетилене понижена по сравнению с диметиловым эфиром.

Объяснение этого различия непосредственно следует из анализа заселенности по Малликену (табл. 4): электронная плотность смещается в сторону ацетиленовой связи, увеличивая неэквивалентность связей $(H_3)C{-}O$ и $O{-}C(\equiv C)$ и ослабляя *транс*-взаимодействие НП со связями $C{-}H^t$. В результате уменьшаются различия между связями C—H и $C{-}H^t$

Таблица 2

Наблюдаемые и вычисленные частоты молекулы $HC{\equiv}COCD_3$, $см^{-1}$

Эксперимент		Расчет		
ИК, газ	КР, жидкость	$\nu_{выч(I)}$	РПЭ, %	$\nu_{выч(II)}$
3352 *A*, о.с	3319 П, сл	3344 *A′*	95HC≡	
–	3283 П, о.сл	–	–	
2283 *A*, ср	2281 Д, сл	2263*A′*	74CD, 25CD_2^t	
2252 *C*, ср	–	2262 *A″*	98CD_2^t	
–	2188 П, ср	–	–	
2176 *A*/*B*, о.с	2155 П, с	2173 *A′*	78CC, 18≡CO, 4HC≡	
–	2145 П, ср	–	–	
–	2117 П, сл	–	–	
2086 *A*, с	2075 П, ср–с	2092 *A′*	75CD_2^t, 25CD	2102
1148 *B*, о.с	1142 Д, сл	1140 *A′*	49≡CO, 36CO, 11CC,4ρ	1140
1099 *B*, с	1084 П, ср	1101 *A′*	95δ_s, 3≡CO	1107
1075?, о.сл	–	1066 *A′*	97δ_{as}	1068
1061?, о.сл	1060 Д, сл	1060 *A″*	91δ_{as}, 7ρ	
1037 *B*, с	–	2×δCCH	–	
962 *B*, ср–сл	–	–		
927 *B*, ср	949 П, ср–сл	950 *A′* (961)	68ρ, 19CO, 10COC	946
888 *C*, сл	–	873 *A″*	92ρ, 7δ_{as}	
832 *A*/*B*, ср	825 П, о.с	801 *A*, (801)	45CO, 31≡CO, 17ρ	813
–	801 ЧП, пл	–	–	
–	647 Д, о.сл	–	–	
604 *B*, с	621 ЧП?, о.сл	593 *A′* (594)	93CCH, 4COC	602
	533 П, ср	483 *A′* (491)	46COC, 39CCO, 8CCH	521
521 *C*, с	–	532 *A″*	97CCH	
403 *C*, с	400 Д, с	408 *A″*	95CCO	
–	207 ЧП, о.с	220 *A′* (222)	58CCO, 42COC	216
–	–	110 *A″*	97τ	

Таблица 3

Равновесная конфигурация (Å, град) и дипольный момент молекулы метоксиацетилена

Параметр	Эксперимент [6]	Расчет	
		4-21G	4-21G *
$r(\equiv C-H)$	1,060 *	1,048	1,048
$r(C\equiv C)$	1,210 *	1,183	1,185
$r(\equiv C-O)$	1,313	1,317	1,306
$r(O-C\ [H_3])$	1,434	1,469	1,448
$r(C-H)$	1,100	1,075	1,078
$r(C-H^t)$	1,100	1,079	1,081
$<HCC$	180 *	180,0	179,4
$<COC$	113	117,7	113,0
$<OCH$	109,28 *	104,8	105,6
$<OCH^t$	109,28 *	109,7	110,2
$<HCH^t$	109,28 *	111,0	110,0
$<H^tCH^t$	109,28 *	110,4	110,3
θ	0 *	3,08	3,26
α **	23,23	25,04	22,18
μ_x, D	0,76	0,978	0,825
μ_y, D	1,77	2,093	2,031

* Фиксированные значения.
** $\operatorname{ctg}\alpha = \mu_x/\mu_y$.

Таблица 4

Распределение валентного заряда в мостике С–О–С и метильных группах метоксиацетилена и диметилэфира (базис 4-21G*)

Атом, группа	$HC{\equiv}COCH_3$	H_3COCH_3	Атом, группа	$HC{\equiv}COCH_3$	H_3COCH_3
O	−0,92	−0,76	$O-C[H_3]$	0,39	0,43
≡C–	+0,30	–	CH_3 C–H	0,19	0,17
$C[H_3]$	−0,12	−0,06	CH_3 C–H′	0,18	0,14
≡C–O	0,52	–			

в метильной группе. В терминах локализованных по Бойсу МО (ЛМО) данный эффект находит отражение в достигающей 14° несоосности биссектрис угла СОС и угла, образованного направлениями от атома О на центры тяжести плотности ЛМО НП, которые отклонены в сторону тройной связи. Аналогичное повышение локальной симметрии группы CH_3 при переходе от диметилового эфира к метилсилиловому рассмотрено в работе [9], где оно связано с поворотом ЛМО НП в сторону большего положительного заряда на атоме кремния.

Вычисляемые в приближении ССП силовые постоянные нуждаются в коррекции с помощью масштабирующих множителей, что вносит эмпирический момент в процедуру неэмпирического определения силового поля. Чтобы придать ей возможно более объективный характер, имея в виду приложение результатов к проверке предложенной ранее интерпретации спектра метоксиацетилена, целесообразно принять фиксированные значения масштабирующих множителей для различных фрагментов и полагать их переносимыми из расчетов с тем же базисом для других молекул с такими фрагментами, имеющих надежно интерпретированные колебательные спектры.

Масштабирующие множители к силовым постоянным фрагментам в базисе 4-21G определены по спектру диметилэфира [10] (для которого имеются также данные в базисе 4-21G* [9]), а для фрагмента О–С≡С–Н – по спектру молекулы F–C≡C–H, близкой к нему по химическому строению. Известные из [11] десять колебательных частот молекул FCCH и FCCD и проведенные расчеты силового поля в базисе 4-21G использованы для определения пяти масштабирующих множителей: c_{CF}=0,912; c_{CH}=0,819; c_{CC}=0,765; c_{CCF}=0,592; c_{CCH}=0,462 (для недиагональных постоянных множители определяются как среднее геометрическое множителей для соответствующих диагональных постоянных). Необычно малые множители для деформационных постоянных отражают, по-видимому, неадиабатичность поперечных деформаций линейной системы. Применительно к фрагменту О–С≡С–Н в этом наборе множителей первый был заменен множителем для постоянной связи О–С в диметилэфире.

Полученные указанным образом множители были зафиксированы и использованы для построения квантово-химического силового поля метоксиацетилена из его теоретических силовых постоянных без обращения к наблюдаемому спектру. Эта совокупность, обозначаемая в дальнейшем I, приведена в табл. 5.

Пересмотр интерпретации спектра. Общим выводом из квантово-химических расчетов является заключение о *понижении* геометрической и динамической (силовые постоянные) асимметрии группы OCH_3 в ме-

Таблица 4

Масштабированные квантово-химические силовые постоянные метоксиацетилена в базисе симметризованных независимых внутренних координат (мдин/Å, мдин, мдин·Å)

δHCC	νHC≡	νC≡C	δCCO	ν≡CO	δCOC	νOC[H₃]	ρCH₃	$\delta_s CH_3$	$\delta_{as} CH_3$	νCH	$\nu_s CH_2^t$
0,179			0,068		0,015						
	5,936	−0,127									
		15,656		0,231		−0,133					
	A′		0,351	0,064	0,061						
				7,391	0,603	0,139	0,158	0,055			
	A″	0,147			0,988	0,449	0,113				
			0,378			4,692	0,011	−0,587			0,183
			0,007	0,035			0,858	0,016	−0,048	−0,115	0,096
				−0,017	0,815			0,688	−0,005	0,061	
				0,015	0,008	0,532			0,535		
						0,070	4,836			5,035	0,049
		δHCC	δCCO	τCH₃	ρCH₃	$\delta_{as} CH_3$	$\nu_{as} CH_2^t$				4,919

токсиацетилене. Реализованное численно в оценках частот с моделью I силового поля, приведенных в табл. 1, 2, оно может служить основой пересмотра предложенной в [1] интерпретации спектра вместе с экспериментальными данными, включающими более надежно идентифицированные типы вращательных контуров, сведения о частотах и поляризации полос в КР и об изотопных сдвигах частот.

Расчетные частоты хорошо передают сдвиг полос валентных колебаний νCH_3 к более высоким по сравнению с насыщенными эфирами частотам. Как и в других случаях, экспериментальное определение частоты $\nu_s CH_3$ осложнено резонансом Ферми с 2 δCH_3, но расчетная частота $\nu_s CD_3$ согласуется с наблюдаемой. Из расчета следует, что $\nu_{as} CH_3(A') > \nu_{as} CH_3(A'')$ в отличие от предположений работы [1], и это соотношение подтверждается в эксперименте отчетливо выраженными контурами типов *A* и *C* полос 3032 и 2995 $см^{-1}$ соответственно. Частоты $\delta_{as} CH_3$ из представлений *A″* и *A′* практически вырождены, а частота $\delta_s CH_3$ надежно идентифицируется экспериментально только в спектре жидкой фазы по ее поляризации в КР. Из колебаний δCD_3 убедительно опознается лишь колебание $\delta_s CD_3$ (табл. 2), характеризуемое большей ИК-интенсивностью и меньшим изотопным сдвигом частоты, чем $\delta_{as} CD_3$.

Наибольшие трудности вызывает интерпретация интервала частот 1200—1000 $см^{-1}$. Три наиболее интенсивные полосы $H_3COC{\equiv}CH$ в этой области приписаны в [1] колебаниям $\nu_{as} COC$ и ρCH_3 из представлений *A′* и *A″* таким образом, что последнему отвечает наиболее сильная ИК-полоса с трудно опознаваемым контуром. Это не согласуется с низкой интенсивностью $\rho CH_3(A'')$ в ИК-спектрах других метиловых эфиров и с соотношением частот $\rho CH_3(A') > \rho CH_3(A'')$, следующим из квантово-химического расчета силового поля. Помимо того, расчет ведет к заключению, что частота полосы с *B*-контуром у 1043 $см^{-1}$ слишком низка для ее отождествления с любым из указанных колебаний.

Можно допустить, что появление данной полосы связано с аномальной интенсивностью обертона $2\delta CCH$, характерной для спектров многих монозамещенных ацетиленов. Действительно, в ИК-спектрах молекул $XC{\equiv}CH$ с X=Hal [11], SCH_3 [12], CH_2NH_2 [13] присутствует интенсивная полоса с частотой, близкой к $2\delta CCH$. Ее нельзя объяснить резонан-

сом Ферми с νCX, поскольку, например, в случае X=Hal понижение νCX при переходе от X=F к X=Br не ведет к заметному изменению ее частоты или интенсивности. Вероятно, ее высокая интенсивность отражает особенности электронно-колебательных взаимодействий в линейных или содержащих линейные фрагменты XC≡CH системах.

При отнесении полосы 1043 $см^{-1}$ в спектре $H_3COC{\equiv}CH$ к 2δCCH и выделении соответствующего ей *B*-контура в спектре $D_3COC{\equiv}CH$, более сложном в данном интервале, идентификация двух колебаний из представления *A′* следует из расчетных частот, полученных с квантово-химическим силовым полем (табл. 1). Тогда в соответствии с ожидаемым из расчета соотношением $\rho CH_3(A') > \rho CH_3(A'')$ последнему можно приписать более слабую *C*-полосу с *Q*-ветвью у 1163 $см^{-1}$. В спектре $D_3COC{\equiv}CH$ этому колебанию, вероятно, отвечает слабая *C*-полоса у 888 $см^{-1}$, что дает близкий к расчетному изотопный сдвиг его частоты. Единственное валентное колебание с частотой ниже обсуждаемого диапазона, ν_sCOC, легко опознается в спектрах КР обоих изотопомеров по сильной и поляризованной полосе, а в ИК-спектре ему соответствует полоса с контуром, по-видимому, типа *B*, но усложненным наложением других полос, вероятно, связанных с «горячими» переходами. Напомним, что контур ИК-полосы колебания ν_{as}COC также усложнен и скорее всего по той же причине.

В интервале 600—400 $см^{-1}$, где можно ожидать появления четырех частот колебаний δCCH и δCCO типов симметрии *A′* и *A″* каждое, ИК-спектр $H_3COC{\equiv}CH$ содержит одну *B*-полосу у 609 $см^{-1}$ и две *C*-полосы у 521 и 408 $см^{-1}$, слабо смещающиеся при переходе к $D_3COC{\equiv}CH$. Их отнесение к одному колебанию *A′* и двум — *A″* следует из расчета с фиксированными масштабирующими множителями при квантово-химических силовых постоянных (табл. 1, 2). Заметим, что принятое отнесение согласуется с интерпретацией полосы 1043 $см^{-1}$ как первого обертона колебания δCCH из представления *A″*. Недостающее колебание δCCO из представления *A′* характеризуется, как следует из расчета, изотопным сдвигом, превышающим 20 $см^{-1}$ вследствие смешивания по форме с движениями фрагмента $COCH_3$; оно убедительно опознается в КР по смещению поляризованной (вероятно, за счет особенностей формы) полосы от 558 до 533 $см^{-1}$.

В ИК-спектре паров полоса этого колебания не обнаруживается на фоне более интенсивной *C*-полосы колебания *A″*. Однако, поскольку последнее в согласии с результатами расчета совершенно не изменяет частоту при дейтерировании, присутствие полосы колебания *A′* проявляется в изменении контура *C*-полосы при переходе к $D_3COC{\equiv}CH$. Таким образом, хотя частота δCCO (*A″*) достоверно измерена лишь в спектре жидкой фазы и не исключено ее понижение на 20—30 $см^{-1}$ в спектре газа, несомненно, что расчет с квантово-химическими силовыми постоянными дает для нее заниженное значение, как и для частоты ν_sCOC.

Ниже обсуждаемого интервала частот расположены лишь два фундаментальных колебания — $\delta COC(A')$ и $\tau CH_3(A'')$, из которых только первое идентифицировано экспериментально.

Уточнение силового поля и обсуждение результатов. Из опыта квантово-химических расчетов силовых постоянных эфиров [10] известно, что при введении поляризующих *d*-функций на O заметно улучшается воспроизведение частот фрагмента COC. Можно было ожидать, что переход к постоянным, вычисленным с базисом 4-21G*, улучшит результаты вычисления частот типа *A′* колебаний ν_sCOC и δCCO (поскольку велик

вклад δCOC в это колебание) рассматриваемых молекул. Однако полученные с данным базисом силовые постоянные не приводят к существенным изменениям указанных частот (их значения приведены в скобках при частотах, соответствующих варианту I силового поля в табл. 1, 2): прирост постоянных f_{CO} и f_{COC} в значительной мере компенсируется изменениями масштабирующих множителей, заимствуемых, как и ранее, из результатов расчета для диметилэфира с аналогичным базисом [9].

Так как обращение к масштабирующим множителям само по себе вносит эмпирический элемент в процесс неэмпирического построения силового поля, представляется целесообразным проведение минимальной дополнительной вариации силовых постоянных, полученных при квантово-химических расчетах. Действительно, вариация всего лишь пяти силовых постоянных, приводящая к варианту силового поля, обозначаемого как поле II, позволяет существенно уменьшить наиболее важные расхождения с экспериментом частот, вычисленных с помощью поля I (ср. табл. 1, 2). При этом с целью ограничения произвола в подборе значений силовых постоянных варьируемые постоянные изменяли в направлении, подсказываемом их изменениями в квантово-химическом расчете при расширении базиса:

Взаимодействующие координаты	Силовые постоянные 4-21G (I)	4-21G*	II (эмпирические)
ν≡CO, νOC	0,139	0,272	0,406
$\delta_s CH_3$, νOC	−0,587	−0,530	−0,498
δCOC, δCOC	0,988	1,033	1,100
ρCH_3, δCOC	0,113	0,103	0,046
δCCO, δCOC	0,061	?	0

Заметим, что масштабированная величина последней из постоянных не могла быть определена в базисе 4-21G*, поскольку в данном базисе не проводили расчеты для молекулы F—C≡C—H, используемые для оценки масштабирующего множителя диагональной силовой постоянной деформации CCO в метоксиацетилене.

В целом эмпирически корректированное квантово-химическое (масштабированное) силовое поле довольно хорошо описывает все особенности экспериментального колебательного спектра метоксиацетилена. Заметим, что результаты квантово-химического расчета указывают на отличные от нуля динамические взаимодействия между внутренними координатами группировок, не имеющих общих атомов, например C≡C и O—C[H_3]. Как уже было упомянуто, соотношения расчетных длин связей C—H и C—H^t указывают на уменьшение асимметрии метоксигруппы в метоксиацетилене по сравнению с диметилэфиром. Силовые постоянные угловых координат этой группы в обеих молекулах близки, но небольшое повышение силовой постоянной $\delta_s CH_3$ метоксиацетилена при понижении постоянных $\delta_{as} CH_3$ в представлениях A' и A'' приводят к сокращению частотного интервала между колебаниями δ_s и $\delta_{as} CH_3$, находящему отражение в экспериментальном спектре.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тенишева Т. Ф., Лазарев А. Н., Щуковская Л. Л.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1970. Т. 13. № 2. С. 118.
2. *Lazarev A. N., Ignatyev I. S., Schchukovskaya L. L., Pal'chik* // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. № 11. P. 2291.
3. *Лазарев А. Н., Игнатьев И. С., Тенишева Т. Ф.* Колебания простых молекул со связями Si—O. Л.: Наука, 1980. 159 с.

4. *Ignatyev I. S., Lazarev A. N., Smirnov M. B. et al.* // J. Mol. Struct. 1981. V. 72. № 1. P. 25.
5. *Pycknout W., Van Nuffel P., Van Alsenoy C. et al.* // Ibid. 1983. V. 102. № 2. P. 333.
6. *Den Engelsen D., Dijkerman H. A., Kerssen J.* // Rec. trav. chim. 1965. V. 84. № 8. P. 1357.
7. *Pulay P.* // Theor. Chim. Acta. 1979. V. 50. № 2. P. 299.
8. *Boggs J. E., Altman M., Cordell F. R., Dai Y.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 94. № 2. P. 373.
9. *Игнатьев И. С., Щеголев Б. Ф.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 143.
10. *Игнатьев И. С., Мулдагалиев Х. Х., Пестерев В. И.* // Динамические свойства молекул и конденсированных систем. Л.: Наука, 1988. С. 8–27.
11. *Hunt G. R., Wilson M. K.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 3–4. P. 1301.
12. *Moritz A. G.* // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. № 1. P. 167.
13. *Hamada Y., Tsuboi M., Nakata M., Tasumi M.* // J. Mol. Spectr. 1984. V. 107. № 2. P. 269.

Академия наук СССР
Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Ленинград

Поступила в редакцию
21.I.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. LXIII 1989 № 3

УДК 543.422.4:543.424+547.35

НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ, СИММЕТРИЯ И СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ МОЛЕКУЛЫ *БИС*(ТРИМЕТИЛСТАННИЛ)АЦЕТИЛЕНА

Беляков А. В., Никитин В. С., Полякова М. В., Богорадовский Е. Т., Завгородний В. С.

Получены ИК-спектры (4000–32 $см^{-1}$) соединений $(CH_3)_3SnCCSn(CH_3)_3$ (I) и $(CD_3)_3SnCCSn(CD_3)_3$ (II) в твердом состоянии и в растворах в циклогексане и CCl_4 и спектры КР (50–3500 $см^{-1}$) в растворах в циклогексане и CCl_4. Спектры интерпретированы на основе молекулярной модели D_{3d} с шахматным расположением метильных групп. Для подтверждения предложенного отнесения частот колебаний приведены диагональные элементы матрицы распределения потенциальной энергии по колебательным координатам. Показано, что молекула *бис*(триметилстаннил)ацетилена имеет линейный фрагмент SnC≡CSn, а не изогнутый как считалось ранее. Методом наименьших квадратов рассчитаны валентные силовые постоянные *бис*(триметилстаннил)ацетилена. Тенденция уменьшения силовой постоянной связи C≡C в оловоацетиленах по сравнению с ацетиленом и его алкил- и галогенпроизводными объяснена влиянием атома олова, установлена ее корреляция с увеличением длины тройной связи.

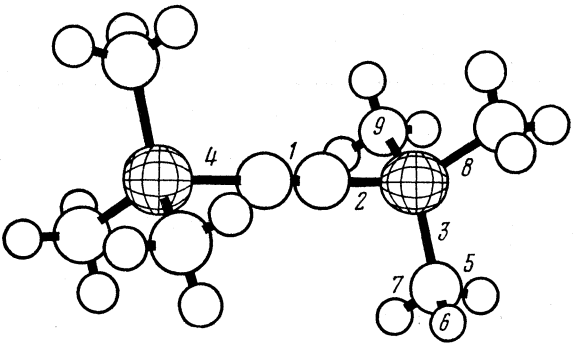
Ранее нами были изучены колебательные спектры и силовые поля триметилстаннилацетилена [1] и хлор(триметилстаннил)ацетилена [2]. Колебательные спектры *бис*(органилстаннил)ацетиленов мало изучены [3–5]. Более подробно описаны ИК-спектры (200–600 $см^{-1}$ Et_3MCCX, где M–Si, Ge, Sn, X–OEt, SEt, MEt_3 [6]. Полный нормально-координатный анализ (НКА) *бис*(органилстаннил)ацетиленов, в частности *бис*-(триметилстаннил)ацетилена, не проводился, так как отсутствуют спектральные данные для изотопозамещенных молекул.

Экспериментальная часть

бис(Триметилстаннил)ацетилен и его дейтероаналог были синтезированы по методике [7]. ИК-спектры (4000–32 $см^{-1}$) были получены на спектрофотометре «Перкин-Элмер 180» при комнатной температуре. Образцы анализировались в виде суспензии в вазелиновом масле и растворов произвольной концентрации в циклогексане и CCl_4. Растворы анализировались в виде капиллярного слоя между окошек из CsI и в жидкостных кюветах. В области 4000–250 $см^{-1}$ использовались жидкостные герметичные кюветы с окошками из CsI и толщиной слоя 0,075 мм, в области 250–32 $см^{-1}$ – кюветы с окнами из полиэтилена и толщиной слоя 0,1–0,5 мм. Спектры КР (50–3500 $см^{-1}$) записаны на спектрометре «Кодерг PHO» с He–Ne-лазером (линия возбуждения 632,8 нм) с использованием стандартных кювет.

Обсуждение результатов

ИК- и КР-спектры соединений $(CH_3)_3SnCCSn(CH_3)_3$ (I) и $(CD_3)_3SnCCSn(CD_3)_3$ (II) представлены в работе [8]. Для молекул I, II была принята модель точечной группы симметрии D_{3d} с линейным фраг-



Молекулярная модель *бис*(триметилстаннил)ацетилена симметрии D_{3d} с нумерацией связей

ментом SnCCSn и шахматным расположением CH_3-групп (рисунок). Интерпретация спектров проводилась с использованием экспериментальных данных и результатов НКА молекул I, II и родственных молекул Me_3SnCCH [1], $Me_3SnCCCl$ [2], Me_3SnCl [9]. НКА молекул I, II выполнен с использованием декартовых масс-взвешенных координат смещения [10]. Для каждой молекулы введены естественные колебательные координаты: растяжения связей q_i (i=1÷27), деформаций валентных углов — 48 (внутренних α_{ij} и внешних β_{ij}), изгиба линейной цепи — 6 (γ_{ij}). В расчетах использованы следующие структурные параметры молекул I, II (длина связей в Å, углы в градусах): r(C≡C) 1,232, r(SnC<) 2,139, r(SnC≡), 2,125, r(CH/D) 1,089, ∢SnCH/D 113,4, ∢≡CSnC 104,7 и массы атомов: m_H=1,008, m_D=2,016, m_C=12,011, m_{Sn}=118,6. При составлении матрицы потенциальной энергии в нулевом приближении диагональные силовые постоянные перенесены из молекулы Me_3SnCCH [1]. Расчет силовых постоянных проводился по программе, описанной в работе [10]. Стратегия уточнения по МНК с учетом перестановок собственных значений в процессе итерации была такой же, как при НКА молекулы Me_3SnCCH [1]. Анализ матрицы распределения потенциальной энергии (РПЭ) позволяет оценить величины смешения некоторых внутренних координат в формах нормальных колебаний молекул I, II (табл. 1, 2). Полученное силовое поле (табл. 3) воспроизводит фундаментальные частоты колебаний молекул I, II, что подтверждает их экспериментальное отнесение [8].

Наибольший интерес вызывают частоты валентных ν(C≡C), ν(SnC≡) и маятниковых деформационных ρ(CH_3) колебаний. В соединениях I, II колебание ν(C≡C) наблюдается в спектре КР в виде поляризованной линии при 2065 $см^{-1}$ и отсутствует в ИК-спектрах. Неактивность колебания ν(C≡C) в ИК-спектрах и активность его в спектрах КР свидетельствует о линейности фрагмента SnCCSn и наличии центра симметрии в молекулах I, II, что согласуется с выводами авторов работы [11]. Наши данные указывают на ошибочность отнесения ряда частот валентных колебаний ν(C≡C) в молекулах R_3MCCMR_3, где M—Si, Ge, Sn; R=Me, Et и вывода о изогнутости фрагмента MCCM [4].

К валентному асимметричному колебанию ν_{as}(SnC≡) молекулы I отнесена частота 595 $см^{-1}$, которая в виде очень интенсивной полосы проявляется в ИК-спектре и отсутствует в спектре КР, как следует ожидать для модели симметрии D_{3d}. В ИК-спектре соединения II очень силь-

Таблица 1

Отнесение фундаментальных частот, $см^{-1}$, молекулы $(CH_3)\,SnCCSn(CH_3)_3$

Опыт	Расчет	РПЭ, %	Опыт	Расчет	РПЭ, %
			A_{1g}		
2997	2998	98(CH)	520	512	98(SnC)
2920	2908	98(CH)	175	189	68(SnC≡), 40(SnCH), 28(≡CSnC), 21(CSnC)
2065	2064	92(C≡)			
1410	1406	104(HCH)	100	108	82(SnCH), 69(≡CSnC), 52(CSnC), 24(SnC≡), 16(HCH)
1205	1195	91(HCH), 68(SnCH)			
770	773	147(SnCH), 14(CHC)			
			A_{2u}		
2995	2998	98(CH)	770	774	146(SnCH), 14(HCH)
2920	2908	98(CH)	595	602	98(SnC≡)
1410	1406	103(HCH)	517	510	97(SnC)
1193	1193	91(HCH), 68(SnCH)	146	135	121(SnCH), 96(≡CSnC), 73(CSnC), 23(HCH)
			A_{2g}		
–	2996	98(CH)	–	723	170(SnCH), 13(HCH)
–	1406	104(HCH)			
			A_{1u}		
–	2996	98(CH)	–	723	170(SnCH), 13(HCH)
–	1406	104(HCH)			
			E_g		
2987	2998	98(CH)	770	778	139(SnCH), 13(HCH)
2987	2997	98(CH)	726	728	169(SnCH), 14(HCH)
2920	2908	98(CH)	540	546	98(SnC)
1410	1408	108(HCH)	212	223	100(CSnC)
1410	1405	103(HCH)	212	213	96(SnCH), 80(≡CSnC), 60(SnC≡)
1195	1196	91(HCH), 68(SnCH)	–	69	149(SnCH), 148(≡CSnC), 36(SnC≡C), 14(HCH)
			E_u		
2995	2998	98(CH)	770	777	140(SnCH), 13(HCH)
2995	2997	98(CH)	726	728	169(SnCH), 14(HCH)
2920	2908	98(CH)	538	547	98(SnC)
1410	1408	103(HCH)	212	223	104(CSnC)
1410	1405	103(HCH)	146	144	232(SnCH), 217(≡CSnC), 21(HCH)
1193	1195	91(HCH), 68(SnCH)	–	22	94(SnC≡C), 14(≡CSnC), 14(SnCH)

Примечания. Диагональные элементы матрицы потенциальной энергии рассчитывались как $L_{ij}^2 F_{jj}/\lambda_i$, где F_{jj} — силовые постоянные, L_{ij} — элементы собственного вектора матрицы GF, λ_i — квадраты экспериментальных частот. Средняя ошибка 5 $см^{-1}$.

ная полоса при 600 $см^{-1}$ отнесена к ν_{as}(SnC≡). Колебание с частотой ν_{as}(SnC≡) молекулы I характеристично. Согласно НКА, с колебаниями ν_{as}(SnC≡) и β(SnCD) молекулы II связана частота 600 $см^{-1}$, с колебаниями β(SnCD) и α(DCD) — частота 580 $см^{-1}$. Валентные симметричные колебания ν_s(SnC≡) молекул I, II сильно смешаны, с ними связаны вычисленные частоты 189, 182 $см^{-1}$ (табл. 1, 2).

Таблица 2

Отнесение фундаментальных частот, $см^{-1}$, молекулы $(CD_3)_3SnCCSn(CD_3)_3$

Опыт	Расчет	РПЭ, %	Опыт	Расчет	РПЭ, %
		A_{1g}			
2245	2243	95(CD)	465	456	88(SnC)
2125	2120	95(CD)	–	182	74(SnC≡), 36(SnCD),
2065	2064	92(C≡C)	90	94	19(≡CSnC), 15(CSnC)
1025	1032	96(DCD)			98(SnCD), 76(≡CSnC),
925	921	85(DCD), 63(SnCD), 13(SnC)			57 (CSnC), 18(DCD), 17(SnC≡)
580	588	135(SnCD), 20(DCD)			
		A_{2u}			
2240	2243	95(CD)	600	614	70(SnC≡), 38(SnCD)
2120	2120	95(CD)	580	575	98(SnCD), 14(DCD)
1025	1032	96(DCD)	470	455	88(SnC)
925	921	85(DCD), 63(SnCD), 13(SnC)	130	117	133(SnCD), 95(≡CSnC), 23(DCD)
		A_{2g}			
–	2239	95(CD)	–	530	171(SnCD), 17(DCD)
–	1028	99(DCD)			
		A_{1u}			
–	2239	95(CD)	–	530	171(SnCD), 17(DCD)
–	1028	99(DCD)			
		E_g			
2245	2243	95(CD)	600	595	120(SnCD), 17(DCD)
2245	2242	95(CD)	550	539	163(SnCD), 19(DCD)
2145	2120	95(CD)	490	489	96(SnC)
1025	1033	97(DCD)	210	208	88(SnCD), 64(=CSnC), 59(SnCD), 13(CSnC)
1025	1029	97(DCD)	210	195	89(CSnC), 24(SnCD)
925	923	84(DCD), 62(SnCD) 14(SnC)	–	61	162(SnCD), 154(=CSnC), 33(SnCC), 14(DCD)
		E_u			
2240	2243	95(CD)	600	594	123(SnCD), 17(DCD)
2240	2242	95(CD)	550	539	163(SnCD), 19(DCD)
2120	2120	95(CD)	490	489	86(SnC)
1025	1033	97(DCD)	210	197	102(CSnC)
1025	1029	97(DCD)	130	134	246(SnCD), 212(≡CSnC), 22(DCD)
925	923	89(DCD), 62(SnCD), 14(SnC)	–	20	93(SnCC), 17(SnCD), 16(≡CSnC)

Примечание см. в табл. 1.

Маятниковые деформационные колебания $\rho(CH_3/D_3)$ при 726, 770 $см^{-1}$ молекулы I и 550, 600 $см^{-1}$ молекулы II классифицированы на основании частичной симметрии двух внутренних координат $\beta_{as}(SnCH/D)$, не совпадающих с молекулярной плоскостью симметрии. В этом случае указанные колебания группируются как $\beta_{as}(SnCH/D)$ – тип симметрии $A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$ и $\beta_{as}{}^{as}(SnCH/D) - A_{2g}+A_{1u}+E_g+E_u$, где верхними индексами *s* и *as* обозначены частично симметричные и асимметричные в данном отношении колебания.

Таблица 3

Силовые постоянные молекулы *бис*(триметилстаннил)ацетилена

Постоянная	Величина	Постоянная	Величина	Постоянная	Величина
K_1	13,90	$K_{1,2}$	0,034	$A^5_{3,5}$	−0,12
K_2	2,33	H^5_3	−0,195	$A^5_{5,6}$	−0,12
K_3	2,33	$A^2_{2,3}$	0,02	$l^{2,3}_{3,6}$	−0,13 **
K_5	4,735	$A^3_{2,3}$	0,21	$l^{2,3}_{3,5}$	0,30 *
$K_{3,8}$	0,801	$A^3_{3,8}$	0,21	$l^{3,5}_{3,9}$	0,12 **
$K_{2,3}$	0,688	$A^3_{8,9}$	0,17	$l^{3,6}_{3,9}$	0,11 *
$K_{3,5}$	0,58	$A^3_{3,5}$	0,09	$l^{3,5}_{3,6}$	0,18
$K_{5,6}$	0,60			$l^{5,6}_{3,5}$	0,19

Примечания. K — силовая постоянная растяжения связи (мдин/Å) и деформации угла (мдин·Å), H — взаимодействия между связями (мдин/Å), A — между связью и углом (мдин), l — между углами (мдин·Å); * и ** — соответственно в одной плоскости и разных плоскостях. Нумерация связей показана на рисунке.

В области ниже 200 $см^{-1}$ было множество различных вариантов отнесения. Поскольку данные колебания являются сильно смешанными, надежное отнесение их затруднительно. Кроме того, сложность отнесения таких частот, по-видимому, вызвана колебаниями с большой амплитудой линейного фрагмента МССМ [11], что приводит к нарушению приближения малых колебаний, в котором выполнен НКА молекул I, II.

Уменьшение силовой постоянной связи C≡C в оловоацетиленах по сравнению с ацетиленом и его алкил- и галогенпроизводными объясняется влиянием атома олова и коррелирует с увеличением длины тройной связи [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Belyakov A. V., Bogoradovskii E. T. et al.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 98. P. 27.
2. *Беляков А. В., Никитин В. С., Апалькова Г. М. и др.* Черкассы: 1986.– Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 98-хп-86.
3. *Засядко О. А., Мирсков Р. Г., Иванова Н. П. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1971. Т. 15. С. 718.
4. *Шергина Н. И., Шерстянникова Л. В. и др.* // Там же. 1979. Т. 30. С. 476.
5. *Kamienska-Trela K.* // J. Mol. Struct. 1982. V. 73. P. 121.
6. *Шерстянникова Л. В., Шергина Н. И., Мирсков Р. Г. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1983. № 7/3. С. 106.
7. *Завгородний В. С., Петров А. А.* // Журн. общей химии. 1966. Т. 36. № 8. С. 1480.
8. *Никитин В. С., Полякова М. В., Беляков А. В. и др.* Черкассы, 1987.– Деп. в ОНИИТЭХИМ. № 1031-хп-87.
9. *Беляков А. В., Апалькова Г. М., Никитин В. С. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2210.
10. *Беляков А. В., Коптев Г. С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 4. С. 24.
11. *Kamienska-Trela K., Ncewicz H. et al.* // J. Chem. Res. Synop. 1987. № 4. P. 122.
12. *Хайкин Л. С., Новиков В. П., Беляков А. В., Вилков Л. В.* // Строение молекул. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 26.

Ленинградский технологический институт
имени Ленсовета
Государственный научно-исследовательский институт
химии и технологии элементоорганических соединений
Москва

Поступила в редакцию
10.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 539.19

ОБ ОДНОЙ ТЕОРЕМЕ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ СВЯЗАННЫХ ЯДЕРНО-ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ (МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ)

Татевский В. М.

Показано, что электронно-колебательная энергия молекулы (молекулярного иона) может быть представлена в виде сумм по структурным элементам и их группам (парам).

Сущность теоремы, рассматриваемой ниже, состоит в следующем. Электронно-колебательная энергия связанной ядерно-электронной системы (молекулы или молекулярного иона) в любом электронно-колебательно-вращательном состоянии может быть представлена в виде суммы по атомам (ионам) и парам атомов (ионов) или в виде суммы по структурным элементам (каждый из которых может содержать несколько атомов или ионов) и парам таких структурных элементов. Ограничивает точность результатов только отделение вращательного движения, которое для многоатомных молекул может быть сделано только приближенно [1]. Теорема доказывается без использования адиабатического приближения и без ограничения гармоническим приближением для колебаний ядер, как это было сделано в предыдущих работах [2—7].

Доказательство данного положения позволяет обосновать представление электронно-колебательных термов и волновых чисел электронно-колебательных переходов в виде сумм по атомам и парам атомов или сумм по структурным элементам и парам структурных элементов молекул (см., например, [2]) и дает более общее и строгое обоснование одного из постулатов классической теории [3—7], на котором основываются важные практические методы массового расчета физико-химических свойств молекул и веществ, широко используемые в ряде разделов современной техники и технологии.

Рассмотрим связанную систему из K ядер и N электронов (молекулу или молекулярный ион) в стационарном состоянии во внешней «неподвижной» системе координат $OXYZ$. Для связанной системы существует средняя конфигурация ядер, и можно ввести систему координат $O'xyz$ с началом в центре масс ядер (массами электронов пренебрегаем), жестко связанную с этой средней конфигурацией. Оператор $\hat{H}$ в координатах $OXYZ$ будет

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{U}, \tag{1}$$

$$\hat{T}=\sum_{\alpha=1}^{K}\left(-\frac{1}{2}\frac{m_e}{m_\alpha}\Delta_\alpha\right)+\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i\right), \tag{2}$$

$$U=\sum_{(\alpha,\beta)}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}-\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{K}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}+\sum_{(i,j)}\frac{1}{r_{ij}}. \tag{3}$$

В системе координат $O'XYZ$, «вращающейся вместе с молекулой», получим

$$\mathbf{r}_i=\mathbf{r}_{O'}+\mathbf{a}(\theta,\varphi,\chi)\cdot\mathbf{r}_i', \quad i=1,\ldots,N; \tag{4}$$

$$\mathbf{r}_\alpha=\mathbf{r}_{O'}+\mathbf{a}(\theta,\varphi,\chi)\cdot\mathbf{r}_\alpha'=\mathbf{r}_{O'}+\mathbf{a}(\theta,\varphi,\chi)\cdot\mathbf{r}_\alpha'(Q_1,\ldots,Q_n), \quad \alpha=1,\ldots,K. \tag{5}$$

Здесь $\mathbf{r}_i'$ и $\mathbf{r}_\alpha'$ — радиусы-векторы электронов и ядер в системе $O'xyz$; θ, φ, χ — углы Эйлера; $Q_1,\ldots,Q_n$ ($n=3K-6$ или $3K-5$) — внутренние «колебательные» координаты. Совокупности радиусов-векторов электронов мы будем обозначать символом $\mathbf{r}_i'$, ядер — $\mathbf{r}_\alpha'$, совокупность радиусов-векторов в системе $O'xyz$ — символом $\mathbf{r}'$, совокупность координат $Q_1,\ldots,Q_n$ — символом $\mathbf{Q}$.

Отделяя поступательное движение (которое нас интересовать не будет) и вращение (что для многоатомных молекул можно сделать только приближенно [1]), получим

$$\hat{H}=\hat{H}_t(\mathbf{r}_{O'})+\hat{T}^{el}(\mathbf{r}_i')+T_v'(\mathbf{Q})+\hat{T}_r(\mathbf{Q},\theta,\varphi,\chi)+\hat{U}(\mathbf{r}_i',Q), \tag{6}$$

$$\Psi=\Psi_t(\mathbf{r}_{O'})\,\Psi_v^{el}(\mathbf{r}_i',Q,\sigma)\,\Psi_r(\theta,\varphi,\chi), \tag{7}$$

где σ — совокупность условных спиновых переменных электронов. Разделение переменных дает для интересующих нас величин уравнение

$$[\hat{T}^{el}(\mathbf{r}_i')+\hat{T}_v(\mathbf{Q})+\hat{U}(\mathbf{r}_i',\mathbf{Q})]\,\Psi_v^{el}=E_v^{el}\Psi_v^{el}. \tag{8}$$

Применяя теорему вириала [8]

$$\langle\hat{T}^{el}(\mathbf{r}_i')+\hat{T}_v(\mathbf{Q})\rangle=-{}^1/_2\langle\hat{U}(\mathbf{r}_i',\mathbf{Q})\rangle \tag{9}$$

к уравнению (8), получим

$$E_v^{el}={}^1/_2\langle\hat{U}(\mathbf{r}_j',\mathbf{Q})\rangle=\int\psi_v^{el*}\hat{U}\Psi_v^{el}\,dV. \tag{10}$$

Для связанной системы величина Ψ_v^{el} и вероятность нахождения ядра или электрона за пределами некоторого объема $V_M(\mathbf{r}')$ пространства вокруг средних положений ядер в системе $O'xyz$ близки к нулю и ими можно пренебречь. Следовательно, можно принять, что координаты электронов лежат в пределах объема $V_M(\mathbf{r}')$ в пространстве $O'xyz$ и заключены в интервалах, например:

$$a_x<x<b_x, \quad a_y<y<b_y, \quad a_z<z<b_z. \tag{11}$$

Вероятность значений $Q_1,\ldots,Q_n$, превышающих некоторые достаточно большие заданные числа, также близка к нулю и ею можно пренебречь, т. е. координаты $Q_1,\ldots,Q_n$ в каждом электронно-колебательном состоянии практически ограничены условиями

$$\begin{matrix} a_1<Q_1<b_1,\\ \ldots\ldots\ldots,\\ a_n<Q_n<b_n, \end{matrix} \tag{12}$$

т. е. лежат в пространстве $Q_1,\ldots,Q_n$ в пределах некоторого объема $V_M(\mathbf{Q})$. Объемы $V_M(\mathbf{Q})$ и $V_M(\mathbf{r}')$ можно согласовать так, чтобы каждой точке $(Q_1,\ldots,Q_n)$ в объеме $V_M(\mathbf{Q})$ соответствовали K точек ($3K$ коор-

динат $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$) в объеме $V_M(\mathbf{r}')$ [1]. Интегрирование по $Q_1, \ldots, Q_n$ в (10) может без существенной потери точности проводиться в пределах объема $V_M(\mathbf{Q})$.

Для связанной системы существуют средние положения ядер $\bar{x}_\alpha$, $\bar{y}_\alpha$, $\bar{z}_\alpha$ в объеме $V_M(\mathbf{r}')$, которым в объеме $V_M(\mathbf{Q})$ соответствуют совокупности чисел $Q_1^{(\alpha)}, \ldots, Q_n^{(\alpha)}$, лежащих на $(n-3)$-мерной гиперповерхности

$$\begin{aligned} x_\alpha(Q_1^{(\alpha)}, \ldots, Q_n^{(\alpha)}) &= \bar{x}_\alpha, \\ y_\alpha(Q_1^{(\alpha)}, \ldots, Q_n^{(\alpha)}) &= \bar{y}_\alpha, \\ z_\alpha(Q_1^{(\alpha)}, \ldots, Q_n^{(\alpha)}) &= \bar{z}_\alpha. \end{aligned} \tag{13}$$

Совокупность точек $(Q_1^{(\alpha)}, \ldots, Q_n^{(\alpha)})$, лежащих на гиперповерхности (13) в объеме $V_M(\mathbf{Q})$, определяет среднее положение ядра с номером α в объеме $V_M(\mathbf{r}')$, заданное координатами $\bar{x}_\alpha$, $\bar{y}_\alpha$, $\bar{z}_\alpha$. Разделим объем $V_M(\mathbf{r}')$ на части так, чтобы каждая часть $V_\alpha(\mathbf{r}')$ включала координаты $\bar{x}_\alpha$, $\bar{y}_\alpha$, $\bar{z}_\alpha$ одного ядра Z_α и части $V_\alpha(\mathbf{r}')$ не перекрывались

$$V_M(\mathbf{r}') = \sum_\alpha V_\alpha(\mathbf{r}'). \tag{14}$$

Будем рассматривать ядро Z_α и отрицательный электрический заряд в объеме $V_\alpha(\mathbf{r})$ как атом $Э_\alpha$ (ион $Э_\alpha^{\pm m}$) в молекуле (молекулярном ионе) [1–3]. Можно представить интеграл (10) в виде

$$E_v^{el} = \frac{1}{2} \int\limits_{V_M(\mathbf{Q})} \left\{ \int\limits_{V_M(\mathbf{r}')} \left[\int\limits_\sigma \Psi_v^{el*} \hat{U} \Psi_v^{el} \, d\sigma \right] d\tau \right\} dQ, \tag{15}$$

$$d\sigma = d\sigma_1 \ldots d\sigma_N, \quad d\tau = d\tau_1 \ldots d\tau_N,$$

$$d\tau_i = dx_i dy_i dz_i, \quad dQ = dQ_1 \ldots dQ_n. \tag{16}$$

Рассмотрим члены в выражении (15), учитывая, что $\hat{U}(\mathbf{r}', \mathbf{Q})$ имеет вид (3). Первый член в $\hat{U}(\mathbf{r}', \mathbf{Q})$ (3) дает

$$\frac{1}{2} \sum_{(\alpha,\beta)} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}'(\mathbf{Q})} \int\limits_{V_M(\mathbf{r}')} \left[\int\limits_\sigma \Psi_v^{el*} \Psi_v^{el} \right] d\tau \Big\} dQ. \tag{17}$$

Интеграл под знаком суммы дает усредненную по распределению отрицательного заряда и по колебаниям ядер энергию отталкивания ядер z_α и z_β атомов $Э_\alpha$ и $Э_\beta$.

---

[1] Обратное неверно. Не каждым K точкам в $V_M(\mathbf{r}')$ будет соответствовать точка объема $V_M(\mathbf{Q})$, так как на координаты x_α, y_α, z_α в системе $O'xyz$ наложены дополнительные условия (равенство нулю координат центра масс ядер и проекций момента количества движения).

Второй член в $U(\mathbf{r}', \mathbf{Q})$ (3) дает

$$-\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{i}\int_{V_M(\mathbf{Q})}\left\{\int_{V_M(\mathbf{r}')}\left[\int_{\sigma}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}'(\mathbf{Q})}\Psi_v^{el*}\Psi_v^{el}\,d\sigma\right]d\tau\right\}dQ=$$

$$=-\frac{1}{2}\int_{V_M(\mathbf{Q})}\left\{\int_{V_M(\mathbf{r}')}\frac{Z_\alpha\rho_e(\mathbf{Q})}{r_{i\alpha}'(\mathbf{Q})}d\tau_1\right\}dQ=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\int_{V_M(\mathbf{r}')}Z_\alpha\left\langle\frac{\rho_e}{r_{i\alpha}'}\right\rangle_v d\tau_1. \tag{18}$$

Здесь $\langle\rho_e/r_{i\alpha}'\rangle_v$ — усредненный по колебаниям ядер потенциал, действующий на ядро Z_α и создаваемый элементом объема $d\tau_1$. Подставляя $V_M(\mathbf{r}')$ в виде (14) в правую часть (18), получим

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\int_{V_\alpha}Z_\alpha\left\langle\frac{\rho_e}{r_{i\alpha}'}\right\rangle_v d\tau_1+\sum_{(\alpha,\beta)}\frac{1}{2}\times$$

$$\times\left\{\int_{V_\beta(\mathbf{r}')}Z_\alpha\left\langle\frac{\rho_e}{r_{i\alpha}'}\right\rangle_v d\tau_1+\int_{V_\alpha(\mathbf{r}')}Z_\beta\left\langle\frac{\rho_e}{r_{i\beta}'}\right\rangle_v d\tau_1\right\}. \tag{19}$$

Интеграл в первой сумме (19) — энергия взаимодействия ядра Z_α и электронной оболочки в объеме $V_\alpha(\mathbf{r}')$ атома (иона) $Э_\alpha$ в молекуле. Интеграл во второй сумме — энергия взаимодействия каждого из ядер атомов (ионов) $Э_\alpha$ и $Э_\beta$ с электронной оболочкой другого в молекуле. Эти величины в (19) усреднены по колебаниям ядер. Последний член в $U(\mathbf{r}_i', \mathbf{Q})$ (3) дает

$$\frac{1}{2}\sum_{(i,j)}\int_{V_M(\mathbf{Q})}\left\{\int_{V_M(\mathbf{r}')}\left[\int_{\sigma}\frac{1}{r_{ij}'}\Psi_v^{el*}\Psi_v^{el}\,d\sigma\right]d\tau\right\}dQ=$$

$$=\frac{1}{4}\int_{V_M(\mathbf{Q})}\left\{\int_{V_M(\mathbf{r}')}\int_{V_M(\mathbf{r}')}\frac{\rho_{12}(\mathbf{Q})}{r_{12}'}d\tau_1\,d\tau_2\right\}dQ=$$

$$=\frac{1}{4}\int_{V_M(\mathbf{r}')}\int_{V_M(\mathbf{r}')}\frac{\overline{\rho_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2}{r_{12}'} \tag{20}$$

или

$$\frac{1}{4}\sum_{\alpha}\int_{V_\alpha(\mathbf{r}')}\int_{V_\alpha(\mathbf{r}')}\frac{\bar{\rho}_{12}\,d\tau_1\,d\tau_2}{r_{12}'}+$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{(\alpha,\beta)}\int_{(\alpha,\beta)}\int_{V_\alpha(\mathbf{r}')}\int_{V_\beta(\mathbf{r}')}\frac{\bar{\rho}_{12}\,d\tau_1\,d\tau_2}{r_{12}'}. \tag{21}$$

Здесь член первой суммы дает кулоновское отталкивание элементов $d\tau_1$ и $d\tau_2$ электронной оболочки атома (иона) $Э_\alpha$ в молекуле (молекулярном ионе), усредненное по колебаниям ядер. Интеграл во второй сумме дает кулоновское отталкивание элементов $d\tau_1$ и $d\tau_2$ электронных оболочек атомов (ионов) $Э_\alpha$ и $Э_\beta$ в молекуле (молекулярном ионе), усредненное по колебаниям ядер. Объединяя все члены, входящие в выражение

E_v^{el} (15), получим

$$E_v^{el} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{v\alpha}^{el} + \sum_{(\alpha,\beta)} \varepsilon_{v(\alpha,\beta)}^{el}, \tag{22}$$

$$\varepsilon_{v\alpha}^{el} = \frac{1}{2} \int_{V_\alpha(r')} Z_\alpha \left\langle \frac{\rho_e}{r_{1\alpha}'} \right\rangle_v d\tau_1 + \frac{1}{4} \int_{V_\alpha(r')} \int_{V_\alpha('r)} \frac{\overline{\rho_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2}{r_{12}'}, \tag{23}$$

$$\varepsilon_{v(\alpha,\beta)}^{el} = \frac{1}{2} \left\{ \int_{V_M(Q)} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}'(Q)} \int_{V_M(r')} \left[\int_\sigma \Psi_v^{el*} \Psi_v^{el}\, d\sigma \right] d\tau\, dQ + \right. \tag{24}$$

$$\left. + \int_{V_\beta(r')} Z_\alpha \left\langle \frac{\rho_e}{r_{1\alpha}} \right\rangle_v d\tau_1 + \int_{V_\alpha(r')} Z_\beta \left\langle \frac{\rho_e}{r_1'\beta} \right\rangle_v d\tau_1 + \int_{V_\alpha(r')} \int_{V_\beta(r')} \frac{\overline{\rho_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2}{r_{12}'} \right\}.$$

Таким образом, электронно-колебательная энергия и соответствующий терм представлены в виде суммы по атомам (ионам) и парам атомов (ионов) и выражены только через заряды ядер, электронную плотность ρ_e и плотность двухчастичной вероятности ρ_{12}. Отсюда следует [5, 7] возможность представить ее и соответствующие электронно-колебательные термы и как суммы по структурным элементам и парам структурных элементов. Следствия, вытекающие из доказанного выше положения будут рассмотрены в отдельных работах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 481–483.
2. *Лю Чунь Вань, Татевский В. М.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 1336.
3. *Татевский В. М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 2. С. 131.
4. *Татевский В. М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1977.
5. *Татевский В. М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. № 6. С. 635.
6. *Татевский В. М.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2476.
7. *Татевский В. М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987.
8. *Слетер Дж.* Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965.

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

Поступила в редакцию
2.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 543.422

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ

Морозов Ю. В., Боковой В. А.

Рассмотрены принципы проведения спектроскопических разложений. Показано, что в основе любого корректного разложения должна лежать строго обоснованная физическая модель, объем информации которой и степень точности полностью определяют и точность проводимого разложения. Предложены процедуры согласования спектров, измеренных в различных растворителях или для родственных соединений, позволяющие существенно ограничить интервалы варьирования параметров полос отдельных электронных переходов, и их самосогласования – поиска наилучших однополосных функций в пределах одного спектра, что дает возможность значительно повысить точность проводимых спектральных разложений. Обсуждены также вопросы однозначности и точности разложений.

Спектроскопические методы исследования находят в последнее время все более широкое применение в различных областях науки и техники. Однако извлечение информации, заложенной в результатах спектральных измерений, является подчас весьма сложным и нетривиальным. Для различных молекулярных систем это связано прежде всего с их гетерогенностью. Так, для органических соединений, в состав которых входят гетероатомы (в частности, для большинства биологически активных соединений), возможны процессы протонизации и депротонизации, и в растворах при различных условиях существуют равновесные смеси ионных форм с отличающимися оптическими характеристиками.

Задача определения оптических характеристик ионных форм и констант равновесия между ними детально рассмотрена в [1, 2], и мы не будем на ней останавливаться, отметим лишь, что даже если в растворе существует единственная таутомерная или конформерная форма, то спектр поглощения, как правило, достаточно сложен, так как в нем могут проявляться различные электронные переходы. Очевидно, что наличие таутомерных или конформерных равновесий в еще большей мере усложняет обсуждаемый спектр, так как каждая форма в рассматриваемом спектральном диапазоне характеризуется своим набором электронных переходов.

Разобраться во всем этом спектроскопическом материале — значит, получить исчерпывающую информацию относительно всех возможных равновесий между одинаково заряженными таутомерными, конформерными и пр. формами исследуемых молекул, одновременно сосуществующими в растворах, что очень важно с аналитической точки зрения. Одним из возможных подходов к решению этой задачи является математическое разложение сложных спектров поглощения (излучения) на полосы, соответствующие отдельным электронным переходам [3]. Именно данному подходу будет уделено основное внимание в настоящем сообщении, так как его реализация, позволяющая, в частности, получить спектральные характеристики различных электронных переходов, весьма

существенна для возможности надежного сопоставления спектральных данных с результатами квантово-химических расчетов.

В основе математического разложения сложных спектров на полосы отдельных электронных переходов лежит предположение, что каждую из таких полос (без явно выраженной колебательной структуры) можно представить математически с помощью какой-либо функции, описывающей основные свойства полосы поглощения (излучения). Если число полос в спектре известно, то задача его представления в виде суммы таких «теоретических» полос формулируется следующим образом: требуется найти такие параметры «теоретических» полос, чтобы их огибающая была максимально близка к исходному спектру.

В работах [3—5] полоса отдельного электронного перехода представлялась в виде логнормальной функции $\varphi(\nu, \nu_0, f, w, \rho)$ где ν — волновое число; ν_0 — волновое число, соответствующее максимуму полосы; f — сила осциллятора рассматриваемого перехода, пропорциональная площади полосы; w — полуширина полосы и ρ — параметр, характеризующий ее асимметрию. Для решения поставленной задачи ищется минимум функционала

$$Q = \sum_{\nu=1}^{n} \left[\varepsilon_\nu - \sum_{l=1}^{L} \varphi_l(\nu, \nu_{0l}, f_l, w_l, \rho_l) \right]^2 , \qquad (1)$$

где индекс ν нумерует значения волновых чисел, при которых известны величины коэффициентов поглощения ε_ν в исходном спектре, а индекс l — полосы поглощения в изучаемом спектральном диапазоне.

В общем виде сформулированная подобным образом задача является математически некорректной, так как чем большее количество логнормальных кривых мы возьмем, тем точнее мы сможем описать рассматриваемый спектр. Однако такое его разложение будет лишено физического смысла. Следовательно, для проведения корректного разложения в его основу должна быть положена конкретная физическая модель [2, 6]. Более того, если такая модель отсутствует, то проводить спектральное разложение совершенно бесполезно. При этом естественно, что количество и качество информации, с помощью которой формулируется модель, определяет в конечном счете и точность проводимого разложения.

Что же должно служить основой физической модели? Прежде всего необходимо знать число спектроскопически различающихся одинаково заряженных таутомеров, конформеров и т. д. Для каждого из них требуется знание числа электронных переходов (т. е. числа соответствующих им полос) в исследуемом спектральном диапазоне и примерные характеристики этих полос. Источником таких сведений служат известные физико-химические и, в частности, спектральные свойства соединений того класса, к которому принадлежит исследуемая молекула, и, естественно, результаты спектроскопического изучения данного конкретного соединения. Число полос в спектре каждой модификации обсуждаемого соединения в рассматриваемом спектральном диапазоне, а также примерные значения их сил осцилляторов и положения максимумов могут быть, в частности, получены из квантово-химических расчетов спектров различных форм исследуемого соединения [7—9].

Смысл развиваемого подхода может быть алгоритмически сформулирован следующим образом:



Сопоставление данных спектроскопического эксперимента с известными физико-химическими свойствами изучаемого и родственных ему соединений, а также с результатами теоретических расчетов их спектров дает возможность сформулировать начальную модель изучаемой системы. На ее основе производится математическая обработка имеющейся спектральной информации, т. е. ищется минимум выражения (1). Результаты обработки сравниваются с исходным экспериментальным материалом. Если расхождение между ними (Σ) лежит в пределах экспериментальной ошибки (Δ), значит, предварительная модель является справедливой. Такое встречается, к сожалению, очень редко и относится, как правило, к тем случаям, когда производится разложение спектра, относительно которого имеется большая исходная информация (например, разлагаются спектры близких аналогов). Если же расхождение превышает экспериментальную ошибку ($\Sigma > \Delta$), то модель требует корректировки, для проведения которой необходимо привлечение дополнительной информации. Такой циклический процесс продолжается до той поры, пока расхождение между результатами математической обработки спектроскопического материала (в соответствии с уточненной моделью) и исходными спектральными данными не окажется лежащим в пределах ошибки эксперимента.

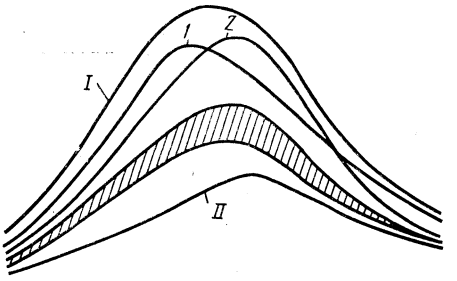


Рис. 1. Границы доверительного интервала некой спектральной полосы (I, II) и логнормальные кривые, лежащие в пределах доверительного интервала (*1*, *2*); заштрихованная область – доверительный интервал, соответствующий повышению точности исходной информации. Пояснения в тексте

При обсуждении результатов спектральных разложений часто задаются вопросы, является ли однозначным проведенное разложение и находится ли оно в «главном» или «побочном» минимуме решаемой задачи. На наш взгляд, рассмотренный алгоритм показывает полную некорректность и несостоятельность таких вопросов. Действительно, если расхождение между результатами математической обработки и экспериментом превышает экспериментальную точность, то задача еще не решена и нет предмета для обсуждения, а если это расхождение лежит в пределах точности, то задача в рамках использованной модели решена заведомо однозначно, так как дальнейшее уточнение разложения на основе уже имеющегося экспериментального материала (т. е. в пределах точности) лишено физического смысла. Это, однако, не означает, что последующее экспериментальное исследование, повышающее точность имеющейся спектроскопической информации, не может привести к дополнительному уточнению модели и более высокой точности проводимого спектрального разложения. Таким образом, вопросы об однозначности или неоднозначности относятся не к математической процедуре, а к модели, положенной в ее основу. Результаты же спектральных разложений, полученные с помощью рассмотренного алгоритма, соответствуют уровню и объему экспериментальных исследований и однозначны с точностью до экспериментальной ошибки.

Мы привлекли внимание читателей к вопросу о соответствии между экспериментальной точностью и точностью спектрального разложения по двум причинам. С одной стороны, в процессе математической обработки спектроскопического материала исследователь имеет дело, как правило, с идеализированными кривыми (полученными после усреднения шумовой дорожки и т. д.), поэтому, когда получаются близкие, но не совпадающие результаты, делают вывод о неоднозначности разложения, забывая о точности исходной модели. Наряду с этим, для того чтобы обсуждать возможные пути повышения точности спектральных разложений, необходимо четко сформулировать, что мы понимаем под такой точностью.

Нахождение минимума функционала (1) – это математическая процедура [3] минимизации физической задачи в $4L$-мерном пространстве параметров полос, каждый из которых имеет определенную точность. Поэтому точность спектрального разложения определяется объемом имеющейся информации и ее точностью относительно всех $4L$ параметров. Естественно, чем большее число параметров может быть зафиксировано (т. е. они известны с экспериментальной точностью), или чем у́же могут быть выбраны интервалы их варьирования, тем выше будет точность проводимого разложения.

В работе [3] сформулирован алгоритм программы, в соответствии с которым параметры могут фиксироваться, ограниченно или свободно

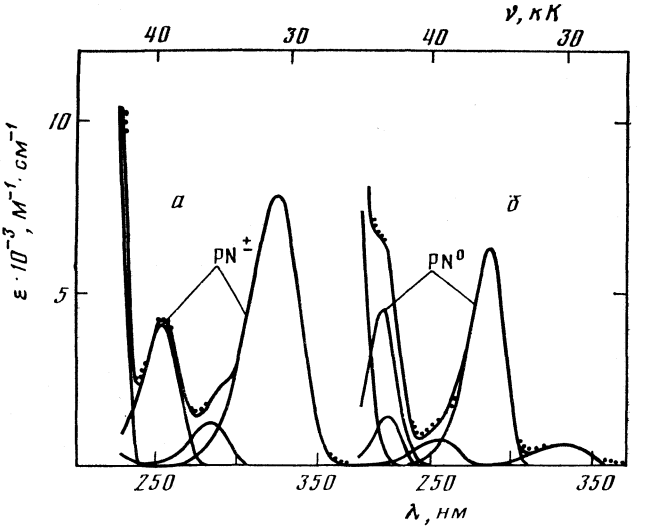


Рис. 2. Спектры поглощения нейтральных растворов пиридоксина в воде (*а*) и этаноле (*б*), разложенные на полосы, соответствующие отдельным электронным переходам; ... – исходные экспериментальные спектры

варьироваться, и, наконец, возможно наложение разнообразных связей между параметрами. Следует отметить, что ограничение или наложение связей на какую-то часть параметров опосредствованно ограничивает интервалы изменения и оставшихся, поэтому термин «свободное варьирование» следует понимать лишь с учетом этого замечания.

На рис. 1, в качестве примера, кривыми I и II обозначен доверительный интервал для некой полосы в соответствии с имеющейся информацией. Кривые *1* и *2*, приведенные внутри этого интервала, не различаются, так как находятся в пределах экспериментальной точности. Повышение точности исходной информации означает сужение доверительного интервала (заштрихованная область). В таком случае расхождение между кривыми *1* и *2* оказывается лежащим за пределами экспериментальной точности, требуются уточнение модели и новое разложение в соответствии с алгоритмом, приведенным на схеме.

Каковы же источники повышения точности исходной информации, т. е. с помощью каких приемов удается накладывать определенные связи на параметры полос и ограничивать интервалы их возможного изменения? Для хорошо разрешенных полос повышение приборной точности и степени очистки исследуемых соединений может в известной мере способствовать решению поставленного вопроса. Однако для сильно перекрывающихся полос это оказывается практически неэффективным, так как ни в коей мере не влияет на степень их перекрывания. Здесь может, по-видимому, оказаться весьма полезным подход, который мы в дальнейшем будем называть согласованием спектров. Он может быть проиллюстрирован на примере спектров поглощения нейтральных растворов пиридоксина (PN) в воде и этаноле [10] (см. рис. 2).

В нейтральных растворах PN сосуществуют биполярные ионы ($PN^{\pm}$) и нейтральные молекулы (PN^{0}), причем в воде доминируют первые, а в этаноле – последние. Для катионов (PN^{+}) и анионов (PN^{-}) было

показано [10], что переход от водных растворов к спиртовым сопровождается небольшим батохромным сдвигом полос, но их полуширины (w), асимметрии (ρ), а также значение силы осциллятора для первого электронного перехода (f_1) остаются практически неизменными. Было предположено, что для $PN^{\pm}$ и PN^0 имеет место аналогичная ситуация. Это позволило, определив примерные параметры полос $PN^{\pm}$ в спектре водного раствора, а PN^0 — в этаноле, использовать их затем для обработки спектров поглощения соответственно в этаноле и воде, что дало возможность уточнить параметры полос и проводить дальнейшие спектральные разложения уже с уточненными параметрами. Такая процедура уточнения продолжается до тех пор, пока полосы поглощения в обоих спектрах не оказываются полностью согласованными.

При проведении подобных согласований следует помнить, что в обоих случаях суммарная концентрация прототропных таутомеров равна 100%. Это позволяет наложить дополнительные связи на значения сил осцилляторов. Процедура согласования параметров соответствующих полос в разных спектрах позволяет существенно ограничить интервалы их вариации. В то же время процедура минимизации функционала (1) с учетом этих ограничений сводится по существу к поиску наилучших однополосных функций в суперпозиции остальных (также наилучших), т. е. в большой мере аналогична процедуре нахождения наилучших одноэлектронных волновых функций в методе самосогласованного поля [11]. В силу этой аналогии, будем называть процесс минимизации функционала (1) с учетом ограничений, полученных в результате согласования спектров, процедурой самосогласования спектров.

Очевидно, что приведенный способ согласования спектров, измеренных в разных растворителях, не является единственным и универсальным. Хорошо известно, что введение в молекулу некоторых заместителей, приводя к небольшим спектральным сдвигам и меняя соотношения между различными таутомерами, конформерами и т. д., может практически не затрагивать другие параметры полос. В каждом конкретном случае обязательно требуется дополнительный контроль того, что выбранный для согласования спектров способ действительно не влияет на те или иные параметры. Например, при переходе от урацила к тимину, т. е. при замене атома водорода на метильную группу, происходит заметное увеличение полуширин полос. В то же время у соответствующих форм нуклеиновых оснований и их нуклеозидов и нуклеотидов величины w и ρ практически совпадают [3]. Аналогичная ситуация имеет место и для пиридоксиновых и пиридоксалевых производных нуклеиновых оснований [12]. Величины w и ρ полос поглощения их молекулярных фрагментов такие же, как и у соответствующих форм исходных молекул: пиридоксина, пиридоксаля и нуклеиновых оснований.

Важно отметить, что если даже параметры полос у родственных соединений несколько различаются, то их знание хотя бы для некоторых соединений существенно облегчает проведение спектроскопических разложений, так как дает возможность наложить определенные связи и ограничения на варьируемые параметры полос, используя известные значения в качестве начальных.

Использование процедур согласования и самосогласования спектров позволило очень существенно повысить точность проводимых спектральных разложений, что дало возможность для соединений группы витаминов B_6 обнаружить ряд новых ионных и таутомерных форм и разобраться в вопросе поворотной изомерии [13], а для пуриновых оснований нуклеи-

новых кислот — предпринять попытку спектрального разделения их таутомеров N7H и N9H [3].

В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что в основе всякого корректного спектрального разложения должна лежать четкая физическая модель, полнота информативности и точности которой определяет точность проводимого разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Morozov Yu. V., Savin F. A.* // Nucleic Acid Chemistry Methods and Techniques. Part Two. P. 1009–1035.
2. *Бородавкин А. В., Будовский Э. И., Морозов Ю. В. и др.* // Итоги науки и техники. Молекулярная биология. Т. 14. М.: ВИНИТИ, 1977. 227 с.
3. *Морозов Ю. В., Бажулина Н. П., Боковой В. А., Чехов В. О.* // Биофизика. 1987. Т. 32. № 4. С. 699.
4. *Siano D. B., Metzler D. E.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 5. P. 1856.
5. *Johnson R. J., Metzler D. E.* // Methods Enzymology. 1970. V. 18. Part A. P. 433.
6. *Morozov Yu. V., Savin F. A., Budowsky E. I.* // Biol. Rev. 1982. V. 3. Sov. Sci. Rev. Section D. P. 167.
7. *Савин Ф. А., Бажулина Н. П., Морозов Ю. В.* // Молекуляр. биология. 1973. Т. 7. С. 674.
8. *Савин Ф. А., Морозов Ю. В.* // Там же. 1975. Т. 9. С. 296.
9. *Морозов Ю. В., Савин Ф. А.* // Там же. 1985. Т. 19. С. 132.
10. *Бажулина Н. П., Боковой В. А., Карклит Л. В., Морозов Ю. В.* // Биофизика. В печати.
11. *Давыдов А. С.* Квантовая механика. М.: Наука, 1973.
12. *Морозов Ю. В., Боковой В. А., Бажулина Н. П. и др.* // Биоорган. химия. 1987. Т. 13. № 5. С. 685.
13. *Морозов Ю. В., Боковой В. А., Бажулина Н. П., Чехов В. О.* // Биофизика. В печати.

Академия наук СССР
Институт молекулярной биологии
Москва

Поступила в редакцию
25.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 539.193+539.27

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ТРИФТОРИДОВ СКАНДИЯ, ВАНАДИЯ, ХРОМА, ПРАЗЕОДИМА, ГАДОЛИНИЯ И ГОЛЬМИЯ ПО ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Засорин Е. З., Иванов А. А., Ермолаева Л. И., Спиридонов В. П.

Электронографическим методом изучены молекулы трифторидов скандия, ванадия, хрома, празеодима, гадолиния и гольмия. Определены параметры термически средних и равновесных геометрических конфигураций, силовые постоянные и рассчитаны частоты колебаний. Имеющиеся спектральные данные для трифторидов ванадия и хрома существенно дополнены.

Несмотря на активное изучение в последние годы свойств неорганических фторидов, структурные данные получены для крайне ограниченного количества соединений (см., например, [1]). Особенно это относится к трифторидам переходных, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ). Так, из трифторидов 3*d*-элементов электронографическим методом изучена лишь молекула ScF_3 [2, 3], однако структурные данные оказались противоречивыми. В электронографическом исследовании LaF_3 и NdF_3 [4] сделан вывод о плоском строении молекул, что противоречит совокупности имеющейся в настоящее время информации для тригалогенидов РЗЭ по данным различных физико-химических методов [5]. Неэмпирические квантово-механические расчеты трифторидов 3*d*-элементов [6, 7] предсказывают их плоское строение. В то же время результаты исследований молекулярных пучков трифторидов скандия, иттрия и ряда РЗЭ в неоднородном электрическом поле [8] были интерпретированы в пользу пирамидального строения молекул большинства соединений. Спектральные исследования трифторидов РЗЭ и некоторых 3*d*-элементов [9—15] не дают достаточных оснований для однозначного вывода о симметрии геометрической конфигурации этих молекул, хотя для большинства трифторидов РЗЭ на основании спектральных данных сделана оценка валентного угла в этих молекулах (117°) [11].

Цель настоящей работы — электронографическое исследование молекул трифторидов типичных представителей двух рядов переходных элементов — скандия, ванадия, хрома (3*d*-элементы) и празеодима, гадолиния, гольмия (4*f*-элементы). Для всех соединений, кроме структурных данных, получены силовые постоянные и рассчитаны частоты колебаний.

Экспериментальная часть

Электронограммы получены на модернизированном электронографе ЭГ-100М [16] при ускоряющем напряжении ~80 кВ с расстояний от сопла ячейки испарителя до плоскости фотопластинки L_1~36 см и L_2~64 см. Съемки проведены с использованием методики [17], которая существенно сближает условия электронографического и масс-спектрального экспериментов. В качестве препаратов использованы специально синтезированные образцы, чистота которых проверялась рентгенофазовым и масс-

Таблица 1

Структурные параметры (в Å и град) молекул трифторидов некоторых переходных элементов

Параметр	ScF_3	VF_3	CrF_3	PrF_3	GdF_3	HoF_3
r_g(M–F)	1,847(2)	1,751(3)	1,732(2)	2,091(3)	2,053(3)	2,007(3)
D_g(F–M–F)	116,3(11)	116,4(15)	117,0(10)	102,6(28)	108,4(24)	105,8(24)
l(M–F)	0,074(2)	0,060(3)	0,060(2)	0,096(4)	0,096(3)	0,082(5)
l(F–F)	0,258(16)	0,234(31)	0,189(16)	0,320(41)	0,326(35)	0,254(38)
$\delta_{эксп}$(F–F)	0,061(15)	0,055(36)	0,047(17)	–	–	–
$\delta_{расч}$(F–F)	0,061	0,046	0,043	–	–	–
r_e^h(M–F)	1,808(5)	1,721(14)	1,705(8)	2,056(5)	2,016(6)	1,978(10)
$\angle_{e}^{h}$(F–M–F)	120	120	120	105,0(15)	109,9(23)	108,2(32)

спектральным анализами. Испарение препаратов проведено из платиновых эффузионных ячеек со встроенными нагревателями [18] при температурах вблизи сопла ячейки (в К): 1750(ScF_3), 1220 (VF_3, CrF_3), 1720(PrF_3, HoF_3) и 1830(GdF_3). Температура измерена платина-платинородиевой термопарой с погрешностью 20–30 К. В соответствии с масс-спектральными данными [19–22] предполагалось, что пары исследованных веществ в условиях электронографического эксперимента состоят из мономерных молекул.

Молекулярные составляющие интенсивности рассеяния $sM(s)$ выделены с помощью графической процедуры. В расчетах теоретических функций $sM(s)$ использованы амплитуды и фазы рассеяния, рассчитанные на основе таблиц [23]. Отсутствующие в литературе функции рассеяния для празеодима, гадолиния и лютеция рассчитаны по просьбе авторов Т. Г. Страндом (Университет г. Осло, Норвегия). Для гольмия необходимые величины получены интерполяцией соответствующих функций гадолиния и лютеция.

Структурный анализ

Расшифровка электронограмм выполнена в два этапа. Первоначально определялись термически средние структурные параметры (r_g-структура). Полученные в результате МНК-анализа при значениях фактора рассогласования R_f=4÷6% величины термически средних структурных параметров приведены в табл. 1. В круглых скобках в таблице даны оценки погрешностей измеренных величин в единицах последней значащей цифры. При этом для межъядерных расстояний учтена масштабная (0,12%) и случайная ($2{,}5\sigma_{мнк}$) составляющие, для валентных углов и средних амплитуд колебаний в качестве погрешностей взяты величины $3\ \sigma_{мнк}$.

Из табл. 1 следует, что термически средние геометрические конфигурации всех исследованных молекул являются пирамидальными, хотя в случае трифторидов 3*d*-элементов величины валентных углов очень близки к 120°. Вопрос о симметрии равновесных конфигураций решался на втором этапе структурного анализа, когда в гармоническом приближении определялись равновесные значения структурных параметров (r_e^h-структура) и силовые постоянные [24]. При этом в качестве независимых параметров, кроме межъядерных расстояний и валентных углов, выбирались диагональные элементы матрицы силовых постоянных, а значения недиагональных элементов вычислялись с использованием приближения прогрессирующей жесткости [25].

Параметры равновесных конфигураций и силовые постоянные определены совместным анализом электронографических и спектральных дан-

Таблица 2

Частоты колебаний (в $см^{-1}$) некоторых трифторидов переходных элементов

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Ссылка
ScF_3	589(41)	151(16)	725(14)	165(5)	
	[634]	119	692	161	[15]
VF_3	670(107)	158(44)	725(21)	145(7)	
	[660]	–	729		[9]
CrF_3	654(64)	138(17)	740(18)	182(6)	
	–	–	750	–	[10]
PrF_3	551(26)	110(9)	468(13)	136(12)	
	526	86	458	99	[12]
GdF_3	532(28)	116(5)	490(11)	144(9)	
	545	100	519	133	[15]
HoF_3	576(32)	120(10)	557(21)	161(15)	
	557	104	536	119	[11]

Примечание. Первые строки содержат данные настоящей работы. Во вторых строках приведены частоты колебаний, измеренные в ИК-спектрах в аргоновых матрицах. В квадратные скобки заключены оценки частот для газовой фазы [9, 15].

ных [26] минимизацией функционала

$$G = \sum_{k=1}^{N} p_k [y_k^{\text{эксп}} - y_k^{\text{расч}}(\theta)]^2,$$

где $\{y_k^{\text{эксп}}\}$ и $\{y_k^{\text{расч}}(\theta)\}$ – массивы наблюдаемых величин и соответствующих расчетных аналогов, N – общее количество составляемых величин, p_k – весовые коэффициенты, выбранные обратно пропорциональными квадратам погрешностей $y_k^{\text{эксп}}$. Ординатам функций $sM_{\text{эксп}}(s)$ приписывалась относительная погрешность 5%, погрешность величин частот колебаний, измеренных в аргоновых матрицах, принималась равной 10–20 $см^{-1}$.

Для трифторидов ванадия и хрома в совместном анализе использовалась только одна частота (ν_3), единственная, известная из спектров [9, 10], для остальных трифторидов в обработку включены три измеренных частоты (ν_2, ν_3 и ν_4) [11, 12, 15].

В ходе структурного анализа испытывались две альтернативные модели равновесных геометрических конфигураций молекул – пирамидальная (симметрия C_{3v}) и плоская (симметрия D_{3h}). С полученными экспериментальными данными лучше согласовывалась пирамидальная модель для молекул трифторидов 4*f*-элементов и плоская – для молекул трифторидов 3*d*-элементов с параметрами, приведенными в табл. 1. Дополнительным свидетельством в пользу плоского строения трифторидов 3*d*-элементов служило хорошее согласование экспериментальных и рассчитанных по спектральным данным величин эффекта сокращения межъядерных расстояний δ(F–F) (см. табл. 1).

Частоты колебаний исследованных молекул, рассчитанные на основе результатов совместного анализа, а также оценки погрешностей частот колебаний в виде величин $\sigma_{\text{мнк}}$, приведены в табл. 2. Там же для сравнения представлены литературные данные.

Обсуждение результатов

Полученный нами вывод о плоском строении молекулы ScF_3 отличается от результатов предыдущего электронографического исследования [3] и изучения молекулярных пучков ScF_3 в неоднородном электрическом поле [8]. В то же время квантово-механические расчеты [6, 7, 27] и спектральные данные [11, 15] также свидетельствуют в пользу D_{3h}-симметрии этой молекулы. Кроме того, полученное нами значение r_g(Sc—F) практически совпадает с рассчитанным в работе [7] (1,85 Å). Однако эта величина существенно отличается от значений 1,91(3) и 1,926(5) Å, определенных по данным электронографических исследований [2, 3].

Возможной причиной такого расхождения может быть использование в работах [2, 3] для испарения препарата при температурах более 1000° С молибденовых эффузионных ячеек, что могло привести к неконтролируемому изменению состава пара в рассеивающем объеме вследствие реакции с материалом ячеек. Так, согласно масс-спектральным данным (см., например, [21]), состав пары над твердыми фторидами сильно зависит от материала эффузионной ячейки. По этой причине при масс-спектральном изучении неорганических фторидов в последние годы чаще всего используются ячейки из платины или никеля, но не молибдена [28, 29].

Для остальных исследованных нами соединений прямые структурные данные получены впервые. Выводы о симметрии равновесных геометрических конфигураций этих молекул, сделанные нами, не противоречат совокупности имеющихся данных [6, 8—15], за исключением CrF_3, для которого квантово-механические расчеты [6] предсказывают пирамидальную структуру с валентным углом у центрального атома 117°.

Из анализа табл. 2 следует, что величины частот колебаний, рассчитанные по нашим данным, хорошо согласуются с измеренными в аргоновых матрицах, особенно если принять во внимание так называемый «красный сдвиг» частот колебаний молекул, упакованных в инертную матрицу [15]. В этой связи должны, по-видимому, заслуживать доверия полученные нами величины тех частот колебаний трифторидов ванадия и хрома, для которых отсутствуют спектральные данные (табл. 2).

В заключение авторы искренне благодарят Б. П. Соболева (ИК АН СССР) за препараты трифторидов РЗЭ и Т. Г. Странда (Университет г. Осло, Норвегия) за функции рассеяния трифторидов РЗЭ, предоставленные в распоряжение авторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1979. 448 с.
2. *Акишин П. А., Наумов В. А.* // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. № 1. С. 3.
3. *Гиричева Н. И., Засорин Е. З., Гиричев Г. В. и др.* // Там же. 1976. Т. 17. № 5. С. 797.
4. *Акишин П. А., Наумов В. А., Татевский В. М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1959. № 1. С. 229.
5. *Засорин Е. З.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 883.
6. *Yates J. H., Pitzer R. M.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 9. P. 4049.
7. *Клименко Н. М., Мусаев Д. Г., Зюбин А. С.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 2. № 3. С. 607.
8. *Kaiser E. W., Falconer W. E., Klemperer W.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5392.
9. *Блинова О. В., Предтеченский Ю. Б., Щерба Л. Д.* // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 11. С. 1562.

10. *Van Leirsburg D. A., DeKock C. W.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 2. P. 134.
11. *Hauge R. H., Hastie J. W., Margrave J. L.* // J. Less-Common Metals. 1971. V. 23. P. 359.
12. *Wesley R. D., DeKock C. W.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 3866.
13. *Lesiecki M., Nibler J. W., DeKoch C. W.* // Ibid. 1972. V. 57. P. 1352.
14. *Nibler J. W.* // Adv. Raman Spectrosc. 1972. V. 1. P. 70.
15. *Hastie J. W., Hauge R. H., Margrave J. L.* // J. Less-Common Metals. 1975. V. 39. P. 309.
16. *Иванов А. А., Спиридонов В. П., Демидов А. В., Засорин Е. З.* // ПТЭ. 1974. № 2. С. 270.
17. *Иванов А. А., Засорин Е. З.* // Там же. 1980. № 6. С. 170.
18. *Иванов А. А.* // Там же. 1974. № 2. С. 237.
19. *Kent R. A., Zmbov K. F., Kanaán A. S. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1419.
20. *Сидоров Л. Н., Денисов М. Я., Акишин П. А., Шольц В. Б.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 4. С. 466.
21. *Малкерова И. П., Алиханян А. С., Первов В. С. и др.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 12. С. 3191.
22. *Zmbov K. F., Margrave J. L.* // Adv. Chem. Ser. 1968. V. 72. P. 267.
23. *Bonham R. A., Schafer L.* // International Tables for X-ray Crystallography. Birmingham: Kynoch Press, 1974. V. 4. P. 181.
24. *Spiridonov V. P., Gershikov A. G., Zasorin E. Z., Butayev B. S.* // Diffraction studies on non-crystalline substances. Budapest: Akad. Kiadó, 1981. P. 159.
25. *Larnoidie M. J.* // J. Phys. Rad. 1954. V. 15. P. 365.
26. *Спиридонов В. П., Гершиков А. Г., Засорин Е. З.* // Исследования структуры и энергетики молекул. Иваново: ИХТИ, 1986. С. 53.
27. *Соломоник В. Г., Озерова В. М., Сазонова И. Г., Краснов К. С.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 1. С. 155.
28. *Ehlert T. C., Hsia M.* // J. Fluorine Chem. 1972/73. V. 2. P. 33.
29. *Kleinschmidt P. D., Lau K. H., Hildenbrand D. L.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 1. P. 653.

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

Поступила в редакцию
25.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. LXIII 1989 № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ АДСОРБЦИОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БАРЬЕРНО-РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АДСОРБЕНТА

Сухарев В. Я.

Развита теория влияния адсорбции на омическую электропроводность и вольт-амперные характеристики барьерно-разупорядоченных поликристаллических полупроводников. Исследованы как кинетика изменения указанных величин при адсорбции акцепторных и донорных частиц, так и их стационарные значения при различных соотношениях между параметрами, характеризующими систему адсорбат – адсорбент.

Оксиды различных металлов, широко используемые в качестве адсорбентов и катализаторов многих процессов и реакций, обычно представляют собой поликристаллические материалы, обладающие всем набором аномальных свойств, резко отличающих их от монокристаллических образцов. В первую очередь это относится к чувствительности различных характеристик таких материалов к внешним воздействиям. Так, например, если речь идет об электрофизических характеристиках материала, таких как электропроводность, термо-ЭДС, эффект Холла и т. д., то наличие высоких межкристаллитных энергетических барьеров, с преодолением которых связан перенос носителей заряда, объясняет высокую чувствительность указанных характеристик к освещению, облучению, приложению внешних электромагнитных полей, тепловым воздействиям и другим, изменяющим проницаемость этих барьеров [1].

В полной мере это относится и к адсорбции, приводящей в большом числе случаев к изменению высоты межкристаллитных барьеров за счет изменения зарядового состояния поверхности кристаллитов [2, 3]. Однако не менее важную роль в указанных процессах по сравнению с самим фактом существования высоких межкристаллитных барьеров играет наличие в реальных поликристаллических оксидах широкого разброса высот этих барьеров [4]. Существование такой барьерной разупорядоченности ответственно за наличие в этих материалах явлений замороженной фотопроводимости [5], аномально раннего начала неомичности [6], адсорбционного изменения вида вольт-амперных характеристик (ВАХ) [7]. Естественно считать, что указанная резупорядоченность должна проявляться и в адсорбционно-каталитических процессах, протекающих с участием хемосорбированных в заряженной форме частиц, и во влиянии

таких процессов на электрофизические характеристики поликристаллических полупроводниковых адсорбентов. Построение теории влияния адсорбции на электропроводность поликристаллических адсорбентов в слабых и сильных электрических полях и явилось целью данной работы.

Выбор в качестве объекта исследований омической электропроводности обусловлен прежде всего традиционностью экспериментального метода измерения электропроводности адсорбента при протекании адсорбционно-каталитических процессов, на базе которого и развился широко известный метод полупроводниковых сенсоров [8]. Что касается электропроводности в сильных электрических полях, а именно угла наклона ВАХ поликристаллического адсорбента, то, как будет показано ниже, именно эта характеристика целиком определяется степенью барьерной разупорядоченности адсорбента, т. е. видом и интервалом распределения высот барьеров, а ее адсорбционное изменение обусловлено изменением степени барьерной разупорядоченности, а не изменением высоты отдельных барьеров. Рассмотрены как кинетика изменения величины омической проводимости и угла наклона ВАХ поликристаллического адсорбента при адсорбции акцепторных и донорных частиц, так и их стационарные значения при различных соотношениях между параметрами системы адсорбат — адсорбент.

Наличие в материале широкого разброса высот межкристаллитных энергетических барьеров ξ приводит к тому, что одной из главных его характеристик становится функция рáспределения высот этих барьеров $f(\xi)$, задающая как величину уровня протекания ξ_c, так и величину радиуса корреляции $L_0 \approx l/f^{\nu}(\xi_c)$, определяющих соответственно энергию активации и величину предэкспоненты перколяционной электропроводности образца [9, 10]

$$\sigma = \sigma_V f^{\nu}(\xi_c) \exp\{-\xi_c\}. \qquad (1)$$

Здесь σ_V — величина, зависящая от объемной проводимости микрокристаллов, их среднего размера l и некоторых характеристик контакта кристаллитов; ν — критический индекс; $f(\xi_c)$ — характеристика концентрации критических барьеров, «несущих» на себе уровень протекания. Здесь и в дальнейшем величина ξ выражается в единицах kT. Учитывая, что в сильных электрических полях изменение электропроводности барьерно-неупорядоченной системы обусловленно помимо полевого понижения высоты барьеров еще и перестройкой бесконечного кластера (БК), ответственного за токоперенос [6], для вида ВАХ нетрудно получить выражение [6, 10]

$$J = J_0 \exp\left\{\left[C \frac{eEl}{kT} f^{-\nu}(\xi_c)\right]^{1/(1+\nu)}\right\}, \qquad (2)$$

т. е. угол наклона ВАХ в координатах $\ln(J/J_0) - E^{1/2}$ (в трехмерном случае $1/(1+\nu) \approx 0{,}5$) описывается выражением

$$\beta = \left[C \frac{el}{kT} f^{-\nu}(\xi_c)\right]^{1/(1+\nu)}, \qquad (3)$$

где C — постоянный множитель, e — элементарный заряд. Из (1)—(3) следует, что как σ, так и β определяются видом функции $f(\xi)$ и интервалом $\Delta\xi$ распределения высот межкристаллитных энергетических барьеров.

Происходящее при адсорбции изменение зарядового состояния поверхности за счет перехода части хемосорбированных частиц в заряженную

форму приводит к изменению величины ξ, а наличие корреляции между скоростью изменения высоты барьера и его первоначальной высотой ξ_0 — к адсорбционной трансформации вида $f(\xi)$. Очевидно, что адсорбционное изменение вида и интервала распределения ξ вызывает изменение высоты и концентрации критических барьеров, что проявляется в изменении как электропроводности, так и угла наклона ВАХ адсорбента. Таким образом, для определения законов адсорбционного изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ необходима информация о поведении $f(\xi, t)$ при адсорбции как акцепторных, так и донорных частиц.

Для определения $f(\xi, t)$ необходимо знание зависимости $\xi(t, \xi_0)$, вид которой может быть получен из решения кинетического уравнения, описывающего заполнение поверхностных уровней, соответствующих адчастицам, характеризующимся либо определенным сродством к электрону (E_a), в случае акцепторов, либо потенциалом ионизации (I_a), в случае доноров [2]. Для обоих этих случаев имеем соответственно [11]

$$dn_t/dt = K_n\{[N_t(t) - n_t]e^{-\xi(t)} - n_t e^{-\alpha}\}, \quad (4)$$

$$dn_t/dt = K_n\{[N_t(t) - n_t]e^{-\varepsilon} - n_t e^{-\xi(t)}\}, \quad (5)$$

где $N_t(t)$ — полная концентрация хемосорбированных к моменту времени t частиц, $n_t(t)$ — концентрация их заряженной формы, $\alpha = (E_a - \chi - \delta)/kT$ и $\varepsilon = (I_a - \chi - \delta)/kT$ — энергетические параметры, χ — величина сродства к электрону поверхности кристаллита, δ — параметр объемного легирования, коэффициент K_n — в диодном приближении, применимом для широкозонных оксидов с большой концентрацией сверхстехиометрических атомов металла [12], равен $\bar{v}\sigma_n n_v$, где $\bar{v}$ — средняя тепловая скорость носителей, σ_n — сечение захвата носителя заряда на соответствующий поверхностный уровень, n_v — объемная концентрация носителей заряда, считающаяся равной концентрации доноров N_D. Высота поверхностного барьера ξ в момент времени t, определенная из решения уравнения Пуассона, в предположении: а) соблюдения условия электронейтральности системы адсорбат — адсорбент, б) квазиравновесности процесса заполнения поверхностных состояний (ПС), и в) отсутствия влияния перезарядки биографических ПС на кинетику заряжения поверхности, связана с концентрацией $n_t(t)$ соотношением

$$(\xi + e^{-\xi} - 1)^{1/2} \pm \frac{n_t(t)}{N_D L_D} = (\xi_0 + e^{-\xi_0} - 1)^{1/2}, \quad (6)$$

где L_D — дебаевский радиус экранирования ($L_D \ll l$). Знак «плюс» относится к адсорбции доноров, «минус» — акцепторов. Учитывая, что $\xi_{0\,мин} > 1$ и считая, что при адсорбции доноров: $(\xi_{0\,мин}^{1/2} - N_t)^2 > 1$, для $\xi(t)$ получаем выражение

$$\xi(t) \approx [\xi_0^{1/2} \pm n_t(t)]^2, \quad (7)$$

где «плюс» соответствует акцепторам, «минус» — донорам. Здесь и в дальнейшем под N_t и n_t подразумеваем эти величины, нормированные на произведение $N_D L_D$.

Как показано в [11], вдали от положения равновесия, связанного либо с полным заполнением ПС, либо с выравниванием энергетического уровня ПС с уровнем Ферми адсорбента — решениями (4) и (5) являются соответственно

$$\xi(t)\approx\xi_0+\ln\left\{1+2K_n\xi_0^{1/2}e^{-\xi_0}\int\limits_0^t N_t(\tau)\,d\tau\right\}, \tag{8}$$

$$\xi(t)\approx[\xi_0^{1/2}-n_t(t)]^2, \qquad n_t(t)=t_d^{-1}\int\limits_0^t N_t(\tau)\exp\left(-\frac{t-\tau}{t_d}\right)d\tau, \tag{9}$$

где $t_d=K_n^{-1}\exp(\varepsilon)$. Отметим, что огромное число экспериментальных фактов позволяют считать, что процессы, связанные с переносом заряда на образующиеся при адсорбции акцепторов ПС, протекают значительно медленнее процесса образования ПС и являются, таким образом, лимитирующей стадией процесса заряжения поверхности (см., например [13]). Исходя из этого можно считать, что $N_t(t)=N_t=\text{const}$ и выражение (8) принимает вид

$$\xi(t)\approx\xi_0+\ln\{1+\varkappa t\xi_0^{1/2}e^{-\xi_0}\}, \tag{8'}$$

где $\varkappa=2K_nN_t$. Отметим, что с учетом вышесказанного уравнение (8') справедливо при $t<\min\{t_\text{п}, t_\alpha\}$, где $t_\text{п}=\varkappa^{-1}\exp\{(\xi_0^{1/2}+N_t)^2\}\xi_0^{-1/2}$, $t_\alpha=\varkappa^{-1}\xi_0^{-1/2}\exp\{\alpha\}$. Область применимости (9) определяется наименьшим из t_* и t_{**}, которые находятся из решения уравнений

$$t_d^{-1}\int\limits_0^{t_*} N_t(\tau)\exp\left\{-\frac{t_*-\tau}{t_d}\right\}d\tau=N_t(t_*),$$

$$t_d^{-1}\int\limits_0^{t_{**}} N_t(\tau)\exp\left\{-\frac{t_{**}-\tau}{t_d}\right\}d\tau=\xi_0^{1/2}-\varepsilon^{1/2},$$

зависящих от вида величины $N_t(t)$.

Считая для простоты, что первоначально барьеры распределены равномерно в интервале $\Delta\xi=\xi_{0\,\text{макс}}-\xi_{0\,\text{мин}}$, т. е. $f(\xi_0)=(\Delta\xi)^{-1}$ для плотности распределения их высот в момент времени t, в случае адсорбции акцепторов имеем выражение

$$f_\text{a}(\xi, t)=(\Delta\xi)^{-1}[1-\varkappa t\xi^{1/2}e^{-\xi}]^{-1}, \tag{10}$$

из которого следует, что к моменту времени t часть первоначально наиболее низких барьеров выравнялась и растет с одинаковой скоростью, практически не зависящей от ξ_0, т. е. образует «группу выравненных барьеров». В случае адсорбции доноров плотность распределения ξ в момент времени t имеет вид

$$f_d(\xi, t)=(\Delta\xi)^{-1}(1+n_t(t)/\xi^{1/2}), \tag{11}$$

где $n_t(t)$ описывается выражением (9).

Полученные законы изменения $f(\xi, t)$ имеют место до тех времен, пока не начнется либо истощение свободных ПС, куда возможен заброс электронов в случае акцепторных частиц ($t\approx t_\text{п}$), либо почти полное опустошение донорных ПС ($t\approx t_*$). Такой «режим истощения» возможен лишь при концентрациях адчастиц, недостаточных для выравнивания всех ξ с α либо с ε. В случае адсорбции акцепторов условием малости величины N_t является $N_t<\alpha^{1/2}-\xi_{0\,\text{мин}}^{1/2}$, в случае доноров $N_t<\xi_{0\,\text{макс}}^{1/2}-\varepsilon^{1/2}$, N_t — в донорном

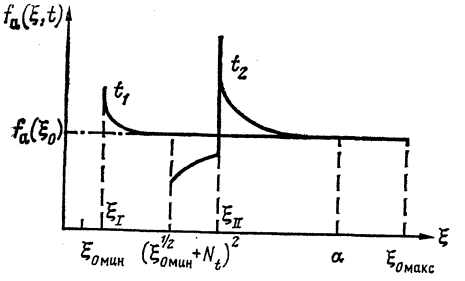


Рис. 1

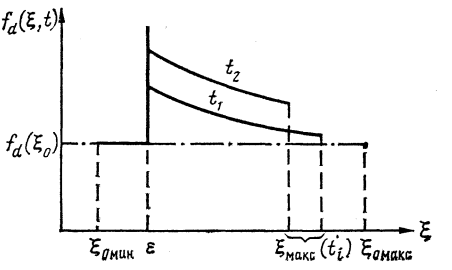


Рис. 2

Рис. 1. Вид плотности распределения $f_a(\xi, t)$ в различные моменты времени при адсорбции акцепторов в случае $N_t<\alpha^{1/2}-\xi_{0\,мин}^{1/2}$, $t_1<t_{п\,мин}<t_2$: $\xi_I=\ln\{\varkappa t_1[\ln(\varkappa t_1)]^{1/2}\}$, $\xi_{II}=\ln\{\varkappa t_2[\ln(\varkappa t_2)]^{1/2}\}$

Рис. 2. Вид $f_d(\xi, t)$ в различные моменты времени ($t_2>t_1$) при адсорбции доноров в случае $\xi_{0\,мин}<\varepsilon<\xi_{0\,макс}$

случае — равновесное заполнение поверхности адчастицами. В случае справедливости обратных неравенств равновесное состояние, обусловленное полным заполнением N_t, невозможно ни для каких значений ξ_0 и законы трансформации (10) и (11) справедливы вплоть до времен, при которых начинается выравнивание ξ с α в акцепторном случае ($t\approx t_\alpha$) либо с ε в донорном ($t\approx t_{**}$). Итак, в акцепторном случае при $N_t<\alpha^{1/2}-\xi_{0\,мин}^{1/2}$, начиная с $t_{п\,мин}=\varkappa^{-1}\xi_{0\,мин}^{-1/2}\exp\{(N_t+\xi_{0\,мин}^{1/2})^2\}$, происходит изменение вида функции $f(\xi, t)$, обусловленное изменением вида зависимости $\xi(t, \xi_0)$ для барьеров с наименьшими значениями ξ_0. Для них исходя из вышесказанного уравнение (4) принимает вид

$$dn_t/dt\approx K_n(N_t-n_t)\exp\{(N_t+\xi_0^{1/2})^2\}, \qquad (12)$$

откуда

$$\xi(t)=[\xi_0^{1/2}+N_t(1-e^{-t/t_г})]^2, \quad t_г=2N_t\xi_0^{1/2}t_п. \qquad (13)$$

Следовательно, при таких N_t в произвольный момент $t>t_{п\,мин}$ все барьеры разделяются на группы, отличающиеся видом $f(\xi, t)$: а) барьеры с $(N_t+\xi_{0\,мин}^{1/2})^2\leqslant\xi<\ln(K_nt)$ не растут и характеризуются практически полным заполнением N_t; б) барьеры с $\ln(K_nt)\leqslant\xi<\ln\{\varkappa t[\ln(\varkappa t)]^{1/2}\}$ медленно растут согласно (13); в) барьеры с $\ln\{\varkappa t[\ln(\varkappa t)]^{1/2}\}\leqslant\xi<\alpha$ растут согласно (8′); г) барьеры с $\xi\geqslant\alpha$ вообще не изменяются при адсорбции акцепторов. Для плотности распределения ξ в момент времени $t>t_{п\,мин}$ имеем выражения (рис. 1)

$$f_a(\xi,t)=\begin{cases}(\Delta\xi)^{-1}(1-N_t\xi^{-1/2}) & \text{при } (\xi_{0\,мин}^{1/2}+N_t)^2\leqslant\xi<\ln\{\varkappa t[\ln(\varkappa t)]^{1/2}\},\\ (\Delta\xi)^{-1}[1-\varkappa t\xi^{1/2}e^{-\xi}] & \text{при } \ln\{\varkappa t[\ln(\varkappa t)]^{1/2}\}\leqslant\xi<\alpha,\\ (\Delta\xi)^{-1} & \text{при } \alpha\leqslant\xi\leqslant\xi_{0\,макс}.\end{cases} \qquad (14)$$

В случае адсорбции доноров, при приближении величины ξ к равновесному значению ξ_p, обусловленному полным опустошением N_t, уравне-

ние (5) принимает вид

$$dn_t/dt=K_n[N_t(t)e^{-\varepsilon}-n_t(e^{-\varepsilon}+e^{-\xi_p})], \qquad (15)$$

где

$$\xi_p=[\xi_0^{1/2}-N_t]^2.$$

Решением (15) является

$$\xi(t)\approx[\xi_0^{1/2}-\tilde{n}_t(t)]^2, \quad \tilde{n}_t(t)=t_d^{-1}\int_0^t N_t(\tau)\exp\left(-\frac{t-\tau}{t_{dp}}\right)d\tau, \qquad (16)$$

где

$$t_{dp}=t_d[1+\exp\{\varepsilon-(\xi_0^{1/2}-N_t)^2\}]^{-1}. \qquad (17)$$

Из (17) следует, что $t_{dp}\approx t_d$, а зависимость $\tilde{n}_t(t)$ от ξ_0, в силу выполнимости неравенства $\xi_p=(\xi_0^{1/2}-N_t)^2>\varepsilon$, чрезвычайно слабая и практически не влияет на вид функции $f(\xi, t)$ при больших временах. Итак, в донорном случае на любых временах $t<t_{..}$ выражение для величины $f(\xi, t)$ имеет вид (рис. 2)

$$f_d(\xi,t)=\begin{cases}(\Delta\xi)^{-1} & \text{при} \quad \xi_{0\,\text{мин}}\leqslant\xi<\varepsilon,\\ (\Delta\xi)^{-1}[1+\xi^{-1/2}n_t(t)] & \text{при} \quad \varepsilon<\xi<(\xi_{0\,\text{макс}}^{1/2}-n_t(t))^2.\end{cases} \qquad (18)$$

Значение зависимостей (14) и (18) позволяет определить кинетику изменения величин $\xi_c(t)$ и $f(\xi_c, t)$ при адсорбции акцепторных и донорных частиц и тем самым исходя из выражений (1) и (3) установить законы изменения величин $\sigma(t)$ и $\beta(t)$. Так, при адсорбции акцепторов в случае малых концентраций адчастиц $N_t<\alpha^{1/2}-\xi_{c0}^{1/2}$, где ξ_{c0} – доадсорбционная высота критических барьеров, получаем

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0}=\begin{cases}(1+t/t_{0c})^{-(1-\nu)}, & t<t_{nc}, \qquad (19)\\ (1+N_t\xi_{c0}^{-1/2})\,t_{0c}/t_{nc}, & t>t_{rc}, \qquad (20)\end{cases}$$

$$\frac{\beta(t)}{\beta_0}=\begin{cases}(1+t/t_{0c})^{-\nu/(1+\nu)}, & t<t_{nc}, \qquad (21)\\ (1+N_t\xi_{c0}^{-1/2})^{\nu/(1+\nu)}, & t>t_{rc}, \qquad (22)\end{cases}$$

где $t_{0c}=\varkappa^{-1}\xi_{c0}^{-1/2}\exp\{\xi_{c0}\}$, $t_{nc}=t_n$, $t_{rc}=t_r$ при $\xi_0=\xi_{c0}$.

Из (19)–(22) следует, что при $t<t_{nc}$ наблюдается монотонное уменьшение величин $\sigma(t)$ и $\beta(t)$. При изменении t в интервале $\Delta t<t_{rc}-t_{nc}$ происходит дополнительное заметное уменьшение омической электропроводности за счет уменьшения величины предэкспоненты от $(1+t_{nc}/t_{0c})^{\nu}>1$ до $(1+\xi_{c0}^{-1/2}N_t)^{-\nu}<1$ при практически неизменном значении показателя экспоненты $\xi_c\approx(\xi_{c0}^{1/2}+N_t)^2$. Угол наклона ВАХ на этом интервале возрастает от $(1+t_{nc}/t_{0c})^{-\nu/(1+\nu)}<1$ до $(1+\xi_{c0}^{-1/2}N_t)^{\nu/(1+\nu)}>1$ (рис. 3).

Такая аномальность адсорбционной кинетики величин $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ на временах $t>t_{nc}$ обусловлена влиянием адсорбции акцепторов на концентрацию критических барьеров, определяющую величину предэкспоненты σ и угол наклона ВАХ. Рост $f(\xi_c)$ за счет сужения интервала распределения ξ при $t<t_{0c}$ и увеличения доли критических барьеров, обусловленного расширением «группы выравненных барьеров» при $t_{0c}<t<t_{nc}$, сменяется достаточно резким уменьшением $f(\xi_c)$ при $t>t_{nc}$ за счет «вываливания» величины ξ_c из этой «группы» в силу практически полного заполнения N_t. При возрастании концентрации адчастиц выше некоторой предельной: $N_{t*}=\alpha^{1/2}-\xi_{c0}^{1/2}$, тем большей, чем больше величина начальной электропроводности адсорбента, аномальное поведение величин $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ пропадает

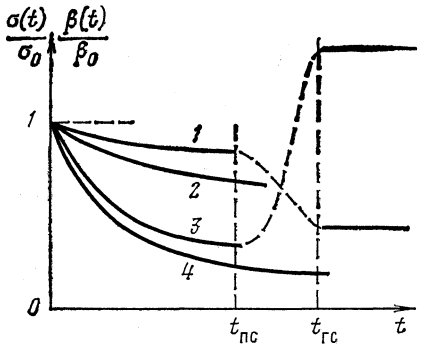


Рис. 3

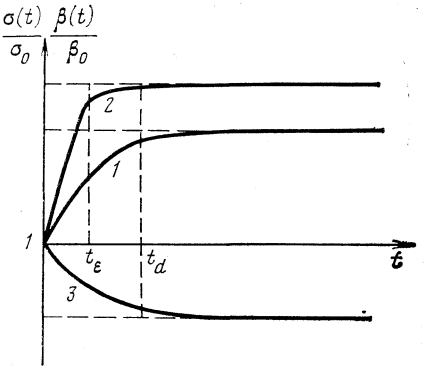


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика изменения $\sigma(t)$ – кривые *1*, *2* и $\beta(t)$ – кривые *3*, *4* при адсорбции акцепторов в случае малых $N_t<N_{t*}$ (*1* и *3*) и больших концентраций адчастиц $N_t>N_{t*}$ (*2* и *4*)

Рис. 4. Кинетика изменения $\sigma(t)$ – кривые *1* ($N_t<\xi_{c0}^{1/2}-\varepsilon^{1/2}$) и *2* ($N_t>\xi_{c0}^{1/2}-\varepsilon^{1/2}$) и $\beta(t)$ – кривая *3* при адсорбции донорных частиц

и кинетика их изменения описывается выражениями (19) и (21) во всей области применимости (1)–(3).

Заметим, что наличие в (19) показателя степени $(1-\nu)$, меньшего единицы (в трехмерном случае $\nu\approx0{,}85$), может обеспечить медленную кинетику изменения $\sigma(t)$ при адсорбции акцепторов, наблюдаемую в эксперименте [14, 15]. Более того, выражение (19), полученное из достаточно общих соображений, прекрасно аппроксимирует теоретическую зависимость $\sigma(t)/\sigma_0=1-\gamma\ln(1+t/t_0)$, часто используемую для описания экспериментальной ситуации (см., например, [16]), справедливую в случае, когда кинетика адсорбции подчиняется логарифмическому закону Зельдовича – Рогинского [17]. Отметим, что малость показателя степени и связанная с этим замедленность кинетики $\sigma(t)$ обусловлены в нашем случае проявлением своеобразного «компенсационного эффекта», заключающегося в значительном росте величины предэкспонента при увеличении энергии активации проводимости, что связано с одновременным увеличением как высоты критических барьеров, так и густоты токопроводящих путей.

При адсорбции донорных частиц также возможны различные законы изменения величин $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ при различных значениях параметров системы адсорбат – адсорбент. Так, например, в случае $N_t<\xi_{c0}^{1/2}-\varepsilon^{1/2}$ при любых t справедливы выражения (рис. 4)

$$\sigma(t)\approx\sigma_0(1-\xi_{c0}^{-1/2}n_t(t))^{-\nu}\exp\{2\xi_{c0}^{1/2}\,n_t(t)\}, \tag{23}$$

$$\beta(t)\approx\beta_0(1-\xi_{c0}^{-1/2}n_t(t))^{\nu/(1+\nu)}. \tag{24}$$

При больших концентрациях адчастиц $N_t>\xi_{c0}^{1/2}-\varepsilon^{1/2}$ выражения (23) и (24) справедливы лишь при $t<t_\varepsilon$, где t_ε – время, при котором происходит «выравнивание» величин ξ_c и ε, определяемое из уравнения $\xi_{c0}^{1/2}-n_t\times$

$\times(t_\varepsilon)\approx\varepsilon^{1/2}$. При $t>t_\varepsilon$ функции $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ описываются зависимостями

$$\sigma(t)\approx\sigma_0[(\varepsilon^{1/2}+n_t(t))^2-\xi_{c0}]^{\nu}\exp\{\xi_{c0}-\xi\}, \quad (25)$$

$$\beta(t)\approx\beta_0(1+\varepsilon^{-1/2}n_t(t))^{-1/2} \text{ при } E>E_*(t), \quad (26)$$

где $E_*(t)$ — определенная функция времени и параметров системы. Отметим, что зависимости (25) и (26) справедливы до тех пор, пока справедливо неравенство $n_t(t)<[(\xi_{c0}-\xi_{0\,\text{мин}})+\varepsilon]^{1/2}-\varepsilon^{1/2}$, задающее условие отсутствия БК выравненных барьеров.

Относительно всего вышесказанного необходимо заметить, что исходные выражения (1)—(3) справедливы для неупорядоченных систем с экспоненциально широким спектром локальных значений электропроводности. В рассматриваемом нами случае доадсорбционный широкий разброс величин ξ, в силу существующих зависимостей $\xi(t)$ от ξ_0, значительно сужается и при определенных соотношениях между параметрами системы может либо вообще исчезнуть, либо может образоваться значительная концентрация критических барьеров, характеризуемая долей большей x_c. В результате несложного анализа для каждого конкретного случая, характеризующегося определенными соотношениями между параметрами системы, легко находятся условия и временны́е интервалы применимости выражений, полученных из (1)—(3). На тех временны́х интервалах, где найденные зависимости неприменимы, электропроводность материала может быть описана методами теории «эффективной среды» [18].

Что касается равновесных (послеадсорбционных) значений σ_p и β_p то, как нетрудно показать, и здесь важную роль играют соотношения между такими параметрами системы, как начальная электропроводность адсорбента, концентрация хемосорбированных частиц, взаимное расположение энергетических уровней адсорбата и адсорбента и т. д. Так, при адсорбции акцепторов в случае $N_t<\alpha^{1/2}-\xi_{c0}^{1/2}$

$$\sigma_p\approx\sigma_0(1+\xi_{c0}^{-1/2}N_t)^{-\nu}\exp\{-(N_t^2+2N_t\xi_{c0}^{1/2})\}, \quad (27)$$

$$\beta_p\approx\beta_0(1+\xi_{c0}^{-1/2}N_t)^{\nu/(1+\nu)}. \quad (28)$$

В случае $\alpha^{1/2}-\xi_{c0}^{1/2}<N_t<\alpha^{1/2}-(\alpha-x_c\Delta\xi)^{1/2}$

$$\sigma_p\approx\sigma_0[N_t(2\alpha^{1/2}-N_t)]^{\nu}\exp\{\xi_0-\alpha\}, \quad (29)$$

ВАХ при таком соотношении между параметрами имеют вид

$$\ln\left(\frac{J}{J_0}\right)\approx\begin{cases}\beta_0^{(1+\nu)}E/[N_t(2\alpha^{1/2}-N_t)], & E<E^*,\\ \beta_0E^{1/2}-N_t(2\alpha^{1/2}-N_t), & E>E^*,\end{cases} \quad (30)$$

где $E^*=[N_t(2\alpha^{1/2}-N_t)]^2\beta_0^{-(1+\nu)}$. Из (30) следует, что при $E<E^*$ угол наклона ВАХ падает с ростом значения N_t, но спрямляются ВАХ в этом случае в координатах $\ln(J/J_0)-E$; при $E>E^*$ параметр β практически возвращается к своему доадсорбционному значению, а рост величины N_t приводит к параллельному сдвигу ВАХ как целого при неизменном значении β.

В случае $\alpha^{1/2}-(\alpha-x_c\Delta\xi)^{1/2}<N_t<\alpha^{1/2}-\xi_{0\,\text{мин}}^{1/2}$ происходит сбивка зависимостей (1)—(3). При $N_t>\alpha^{1/2}-\xi_{0\,\text{мин}}^{1/2}$ все барьеры в пределе $t\to\infty$ выравнива-

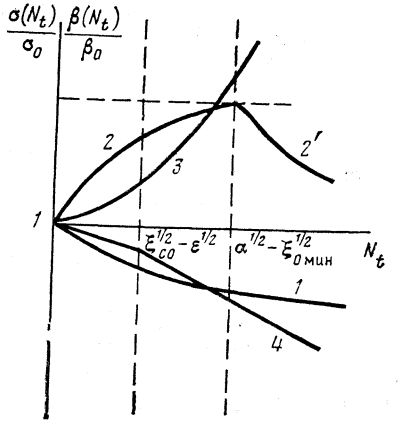


Рис. 5. Зависимость равновесных значений σ_p (*1* и *3*) и β_p (*2* и *4*) от концентрации адчастиц. Кривые *1* и *2* соответствуют адсорбции акцепторов, кривые *3* и *4* – адсорбции доноров; наличие участка *2'* возможно при выполнении условия $2\xi_{c0}>\alpha+\xi_{0\,мин}$

ются с α. Отметим, что в этом случае при $t<t_{0c}$, как следует из (21)

$$\beta(N_t)\sim\beta_0(1+\text{const}\cdot t\cdot N_t)^{-1/2}. \tag{31}$$

Если значение t_{0c} достаточно велико, то наблюдаемое в [7] уменьшение параметра β с ростом величины N_t может быть обусловлено проведением измерений в областях очень медленного изменения зависимости $\beta(t)$, т. е. в областях, описываемых выражением (31), справедливым помимо случая $N_t>\alpha^{1/2}-\xi_{0\,мин}^{1/2}$ и при малых значениях N_t на временах применимости (1)–(3). Из выражений (27) и (29) следует, что при различных параметрах системы и при различных изотермах адсорбции мы приходим к различным видам зависимости «электропроводность – давление», изменяющимся от степенной до экспоненциальной.

При адсорбции донорных частиц в случае $N_t<\xi_{c0}^{1/2}-\varepsilon^{1/2}$ из временных зависимостей (23) и (24) получаем выражения

$$\sigma_p\approx\sigma_0(1+\nu\xi_{c0}^{-1/2}N_t)\exp\{2\xi_{c0}^{1/2}N_t\}, \tag{32}$$

$$\beta_p\approx\beta_0\left(1-\frac{\nu}{1+\nu}\xi_{c0}^{-1/2}N_t\right). \tag{33}$$

При $N_t>\xi_{c0}^{1/2}-\varepsilon^{1/2}$ из (25), (26) следует

$$\sigma_p\approx N_t^{2\nu}\exp\{\xi_{c0}-\varepsilon\}, \tag{34}$$

$$\beta_p\approx\beta_0(1+\varepsilon^{-1/2}N_t)^{-\nu/(1+\nu)}. \tag{35}$$

Отметим, что при достаточно больших концентрациях адчастиц, как следует из (34), электропроводность растет степенным образом с ростом величины N_t, а при малых концентрациях экспоненциально (32). Исходя из этого можно заключить, что учет барьерной разупорядоченности поликристаллического адсорбента позволяет, исходя из общих соображений, непротиворечиво объяснить экспериментально установленный степенной закон изменения электропроводности адсорбента при изменении парциального давления газа донорных частиц (см., например, [19]) без обязательного требования взаимодействия доноров с предварительно адсорбированным в соответствии с изотермой Фрейндлиха кислородом, удаление которого и приводит к увеличению параметра σ [20]. Графически полученные зависимости $\sigma_p(N_t)$ и $\beta_p(N_t)$ представлены на рис. 5.

Итак, проведенный теоретический анализ влияния адсорбции на электропроводность и ВАХ поликристаллического адсорбента при учете его барьерной разупорядоченности показал, что кинетика изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ при адсорбции как доноров, так и акцепторов резко отличается от предсказываемой теорией для случая идеального монокристалла [21] и бикристальной трактовки поликристаллического адсорбента [2, 15, 21]. Предсказанная теоретически и доказанная экспериментально [7] высокая адсорбционная чувствительность вида ВАХ поликристаллического адсорбента однозначно свидетельствует о необходимости учета адсорбционного изменения степени барьерной разупорядоченности адсорбента наряду с изменением высот отдельных барьеров. Этот факт с неизбежностью приводит к выводу о том, что учет лишь одного влияния разупорядоченности поверхности адсорбента на адсорбционное изменение его электрофизических характеристик (см., например, [20]) явно недостаточен для построения полной картины явления, требующей учета и обратного влияния адсорбции на разупорядоченность адсорбента.

Автор глубоко признателен И. А. Мясникову за стимулирующий интерес к работе и полезные обсуждения полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки. Физика и применения / Под ред. Л. Казмерски. М.: Мир, 1983. 304 с.
2. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
3. *Сухарев В. Я., Мясников И. А.* // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 3. С. 705.
4. *Винников А. Я., Мешков А. М., Савушкин В. Н.* // Там же. 1980. Т. 22. № 10. С. 2989; 1982. Т. 24. № 5. С. 1352; 1985. Т. 27. № 7. С. 1929.
5. *Шейнкман М. К., Шик А. Я.* // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. № 2. С. 209.
6. *Шкловский Б. И.* // Там же. 1979. Т. 13. № 1. С. 93.
7. *Чистяков В. В., Сухарев В. Я., Мясников И. А.* // Физика твердого тела. 1987. Т. 29. № 8. С. 2305.
8. *Сухарев В. Я., Мясников И. А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2385; 1987. Т. 61. № 2. С. 302; 1987. Т. 61. № 3. С. 577.
9. *Шкловский Б. И., Эфрос А. А.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 236 с.
10. *Сухарев В. Я., Чистяков В. В.* // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 1. С. 264.
11. *Sukharev V. Ya., Myasnikov I. A.* // Phys. Stat. Sol. 1987. V. 100a. № 1. P. 277.
12. *Валеев Х. С., Квасков В. Б.* Нелинейные металлоксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.
13. *Many A.* // CR Sol. State Sci. 1974. V. 4. № 3. P. 515.
14. *Heiland G., Mollwo E., Stöckmann F.* // Sol. State Phys. V. 8/Ed. F. Seitz, D. Turnbull. N. Y.– L.: Acad. Press, 1959. P. 191.
15. *Киселев В. Ф., Крылов О. В.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 236 с.
16. *Matthews H. E., Kohnke E. E.* // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V. 29. № 4. P. 653.
17. *Зельдович Я. Б.* // Журн. физ. химии. 1935. Т. 6. С. 234.
18. *Kirkpatrick S.* // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. P. 574.
19. *Lantto V., Romppainen P.* // Sur. Sci. 1987. V. 192. P. 243.
20. *Clifford P. K.* // Sensors and Actuators. 1983. V. 3. P. 233, 255.
21. *Волькенштейн Ф. Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.

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

Поступила в редакцию
22.IV.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. LXIII 1989 № 3

УДК 541.183

АНАЛИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ АЗОТА И АРГОНА НА НЕПОРИСТЫХ И ШИРОКОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ III. АДСОРБЦИЯ АЗОТА И АРГОНА НА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.

С применением метода БЭТ и уравнения многослойной адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях определены величины удельных поверхностей s адсорбентов при использовании для азота и аргона значений молекулярных площадок, соответствующих допущению о равенстве плотности вещества в адсорбированном и жидком состояниях. Показано, что уравнение многослойности адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях приводит к более достоверным результатам, поскольку в отличие от метода БЭТ обусловливает инвариантность значений s от химической природы адсорбента и адсорбата (об этом свидетельствует близость рассчитанных удельных поверхностей гидроксилированного и полученных на его основе различных химических модифицированных образцов при хорошей выполнимости соотношения $s_{N_2}=s_{Ar}$).

Известно, что химическое модифицирование непористых и широкопористых кремнеземов в результате реакционного взаимодействия гидроксогрупп с кремнийорганическими соединениями существенно влияет на химический и энергетический характер поверхности [1—3]. В то же время оно не должно приводить к заметным изменениям ее величины [4], что в свою очередь может служить одним из критериев достоверности адсорбционных методов определения удельной поверхности кремнеземов. Соответственно этому в данной работе сопоставлены результаты определения удельной поверхности с применением метода БЭТ и уравнения многослойной адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях [5] по изотермам адсорбции азота и аргона [6] на гидроксилированном и химически модифицированных образцах аэросила ОХ-50.

Анализ изотерм адсорбции в соответствии с методом БЭТ приводится в работе [6] и используется при дальнейшем обсуждении. В случае применения уравнения многослойной адсорбции определение удельной поверхности связано с нахождением емкости адсорбционных слоев a_m. Значения a_m определяли на основе анализа суммарного заполнения различных смежных слоев в соответствии с уравнением двухслойной адсорбции:

$$a_{i+(i+1)}=a_{m(i)}\exp\left[-\left(\frac{A}{E_i}\right)^2\right]+a_{m(i+1)}\exp\left[-\left(\frac{A}{E_{i+1}}\right)^2\right]=$$
$$=2{,}42a_{m(i,i+1)}\exp[-1{,}9(A/E_i)], \qquad (1)$$

где A — дифференциальная мольная работа адсорбции, E_i и E_{i+1} — характеристические энергии адсорбции в i-м и $(i+1)$-м слоях соответственно. Суммарные величины адсорбции $a_{i+(i+1)}$ в обоих слоях находили с по-

Таблица 1

Результаты применения метода БЭТ к изотермам адсорбции N_2 и Ar на гидроксилированном и химически модифицированных кремнеземах

Образец	Модификатор	$s\cdot10^{-3}$, м²/кг		$w_п$ [6], нм²	
		N_2	Ar	N_2	Ar
Ну (исх)		46	37,3	–	0,175
Me	$C_5H_{15}NSi$	36,6	34,1	0,204	0,192
DM	$C_{10}H_{25}NSi$	37,7	33,1	0,198	0,197
TF	$C_9H_{17}F_6NSi$	37,4	30,7	0,199	0,213
Ph	$C_{10}H_{11}NSi$	38,4	35,4	0,194	0,184

Таблица 2

Результаты применения уравнения многослойной адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях к изотермам адсорбции N_2 и Ar на гидроксилированном и химически модифицированных кремнеземах

Образец	1 и 2 слои		2 и 3 слои		a_m, моль/кг	$s\cdot10^{-3}$, м²/кг
	a_m (1,2), моль/кг	E_1, кДж/моль	a_m (2,3), моль/кг	$E_1 = E_2\cdot2^3/2$, кДж/моль		
			азот			
Ну [8]	0,317	6,28 (4,32)	–	–	0,317	30,9
Me	0,330	2,40	0,317	2,43	0,323	31,5
DM	0,331	2,57	0,328	2,55	0,329	32,1
TF	0,318	3,47	0,316	3,13	0,317	30,9
Ph	0,323	3,24	0,321	3,13	0,322	31,4
			аргон			
Ну [9]	0,360	3,48	0,361	3,43	0,360	30,8
Me	0,384	1,84	0,372	1,92	0,378	32,3
DM	0,376	2,18	0,376	2,19	0,376	32,1
TF	0,375	2,23	0,361	2,19	0,368	31,5
Ph	0,383	2,56	0,375	2,62	0,379	32,4

Примечания. Значения E_1 и E_2 определялись как величины дифференциальной мольной работы адсорбции при $\theta_{1+2}=\theta_{2+3}=0{,}368$; $a_m=(a_{m\,(1,2)}+a_{m\,(2,1)})/2$. В скобках указано значение E_1, соответствующее лишь дисперсионной составляющей взаимодействия азота с поверхностью ($E_{1\,\text{дисп}}=E_3\cdot2^3$ [7]).

мощью приведенных в [7] графиков зависимостей $\theta_\Sigma=f(\theta_{i+(i+1)})$. При этом в качестве первого, но достаточно точного приближения для a_m принимали значение, полученное при рассмотрении на основе анализа графиков $\lg a=f(\lg(p_s/p))$ участка изотермы, соответствующего заполнению первого и второго слоев до момента начала формирования третьего слоя. Значения $a_m=a_{m(i,\,i+1)}=a_{m(i)}=a_{m(i+1)}$ рассчитывали из соотношения, характерного для уравнения двухслойной адсорбции

$$a_m=a_0/2{,}42,$$

где a_0 — величина адсорбции, соответствующая точке пересечения линейных участков графиков $\lg a_{i+(i+1)}=f(\lg(p_s/p))$ с осью $\lg a_{i+(i+1)}$. Если размерность a_m взять моль/кг, а молекулярные площадки рассчитать в предположении о равенстве плотности вещества в адсорбционном и

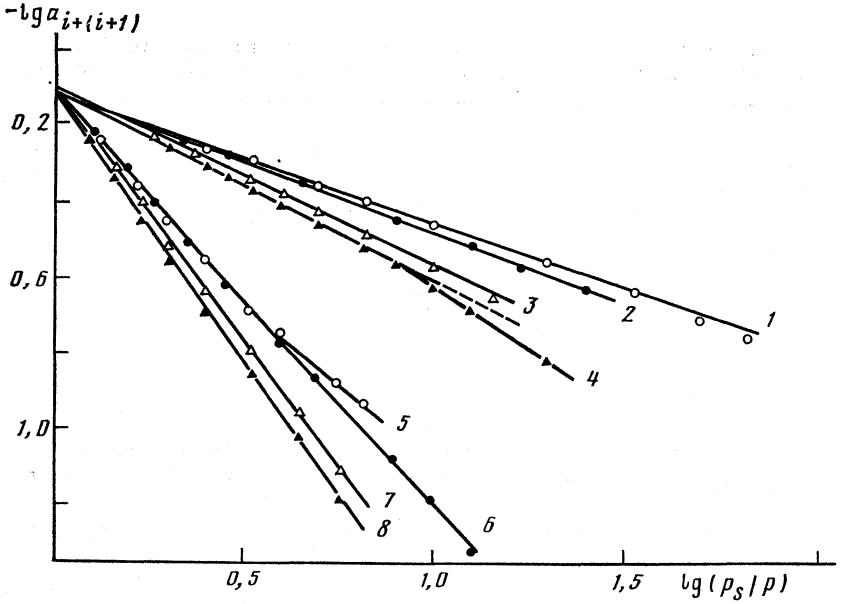


Рис. 1. Применение уравнения двухслойной адсорбции в области заполнения первого и второго (*1–4*) и второго и третьего слоев (*5–8*) при адсорбции азота (77 К) на химически модифицированных кремнеземах TF (*1*, *5*), Ph (*2*, *6*), DM (*3*, *7*) и Me (*4*, *8*)

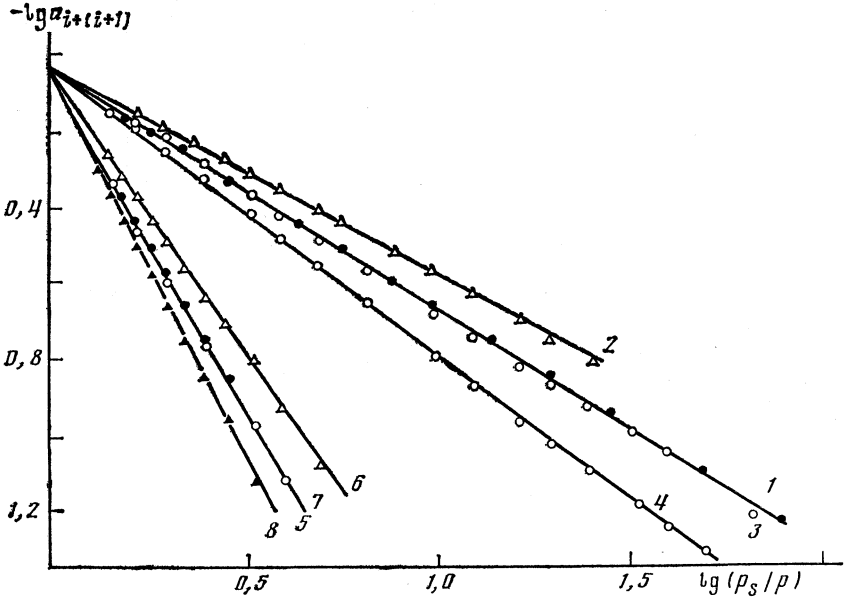


Рис. 2. Применение уравнения двухслойной адсорбции в области заполнения первого и второго и второго и третьего слоев при адсорбции аргона (87,5 К) на химически модифицированных кремнеземах; обозначения см. рис. 1

жидком состояниях ($w_{0(N_2)}$=0,162 и $w_{0(Ar)}$=0,142 нм^2), то удельную поверхность s (м^2/кг) адсорбентов можно найти следующим образом:

$$s_{N_2}=9{,}752\cdot10^4\, a_m, \qquad (2)$$

$$s_{Ar}=8{,}548\cdot10^4\, a_m. \qquad (3)$$

На основе представленных в табл. 1 данных можно сделать вывод, что при определении s по методу БЭТ использование постоянных значений молекулярных площадок азота и аргона не обеспечивает близости получаемых результатов. Максимальное значение s соответствует системе азот — гидроксилированный кремнезем, в то время как анализ изотермы адсорбции аргона на том же кремнеземе приводит к существенно меньшему значению s. Применение метода БЭТ к изотермам адсорбции на химически модифицированных образцах также приводит к различиям в значениях s_{N_2} и s_{Ar}, которые, в свою очередь, меньше величин, соответствующих гидроксилированному образцу. Для приведения удельных поверхностей модифицированных образцов к значению, рассчитанному из изотермы адсорбции азота на гидроксилированном аэросиле, необходимо принять для обоих адсорбатов $w_п$=(0,184÷0,213) нм^2, что существенно больше значений w_0. Таким образом, результаты расчета удельной поверхности по методу БЭТ зависят как от особенностей химического строения поверхности кремнеземов, так и от природы адсорбтива.

На рис. 1 и 2 и в табл. 2 приведены результаты обработки изотерм адсорбции в соответствии с уравнением (1). Как видно из рисунков, уравнение двухслойной адсорбции применимо для характеристики заполнения как первых двух, так и второго и третьего слоев. При этом наблюдается достаточно хорошо соответствие значений E_1 для двух указанных случаев (табл. 2), что свидетельствует о выполнимости соотношения

$$E_i=E_1/2^{3(i-1)/2},$$

характерного лишь при наличии дисперсионных взаимодействий [5]. Следовательно, не только для изотерм адсорбции аргона, но и в случае адсорбции азота на химически модифицированных кремнеземах выполняется двухпараметрическое уравнение многослойной адсорбции:

$$\theta_\Sigma=\sum_{i=1}^{n}\exp[-(A/E_1)^2\cdot2^{3(i-1)}], \qquad (4)$$

что обусловлено достаточно полным проведением реакций замены атомов водорода гидроксогрупп на кремнийорганические радикалы и отсутствием (в связи с этим) характерного для гидроксилированных кремнеземов специфического взаимодействия молекул азота с ОН-группами поверхности.

Представленные на рис. 1 и 2 прямые при экстраполяции на ось ординат сходятся практически в одной точке, что является следствием равенства значений емкости различных адсорбционных слоев при насыщении независимо от химического строения поверхности образцов. Это обусловливает и равенство величин их удельной поверхности, рассчитанной в соответствии с (2) и (3). Кроме того, из табл. 2 видно, что значения s модифицированных образцов близки к соответствующим исходному гидроксилированному кремнезему и не зависят от природы адсорбтива.

В то же время приведенные данные показывают, что, не влияя практически на величину поверхности, химическое модифицирование кремнеземов существенно изменяет энергетические характеристики процесса адсорбции. Параметр E_1 зависит от особенностей строения поверхностного слоя и существенно меньше значения E_1, соответствующего гидроксилированному образцу. Уменьшение энергии адсорбции при этом объясняют отдалением молекул адсорбата от кремнийкислородного остова [1, 3], характеризующегося по сравнению с углеводородным слоем большей электронной плотностью и соответственно большей величиной дисперсионных сил притяжения.

В заключение необходимо отметить, что площади поверхности, определенные по БЭТ и уравнению многослойной адсорбции, очень близки при анализе адсорбции аргона на химически модифицированных кремнеземах. По-видимому, для указанных систем энергия адсорбции во втором слое Q_2 значительно понижена и близка к теплоте конденсации L, обусловливая тем самым достоверность значений $a_{m(\text{БЭТ})}$ и близость их к $a_{m(1,2)}$ и $a_{m(2,3)}$. В остальных же случаях в большей или в меньшей мере, но $Q_2 > L$, что и приводит к завышенным значениям $s_{\text{БЭТ}}$ при использовании таких стандартных адсорбтивов, как азот и аргон.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дубинин М. М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1960. № 10. С. 1739.
2. *Бабкин И. Ю., Киселев А. В., Королев А. Я.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. № 2. С. 373.
3. *Слинякова И. Б., Неймарк И. Е.* // Коллоидн. журн. 1962. Т. 24. № 2. С. 220.
4. *Ганиченко Л. Ч., Дубинин М. М., Заверина Е. Д. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1960. № 9. С. 1535.
5. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1455.
6. *Gobet J., Kovats E.* // Adsorption Sci. Technol. 1984. V. 1. № 4. P. 285.
7. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1459.
8. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.* // Там же. 1989. Т. 63.
9. *Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В.* // Там же. 1989. Т. 63.

Московский институт
стали и сплавов

Поступила в редакцию
3.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 541.183

О РОЛИ ФОНА В ТЕОРИИ ФРОНТАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ СМЕСЕЙ ДЛЯ НЕДЕФОРМИРУЕМОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

Филиппов Л. К., Филиппова И. В.

Проанализировано влияние фона (небольших остаточных значений концентраций в пористой среде) на реализуемые режимы фронтальной динамики адсорбции смесей. Показано, что при отсутствии фона для двухкомпонентной смеси возможна реализация нескольких фронтальных режимов (неединственность фронтальных режимов динамики адсорбции смесей), а при наличии фона имеет место единственный фронтальный режим динамики адсорбции смесей.

В большинстве случаев (см., например, [1]) анализируются фронтальные режимы динамики адсорбции многокомпонентных смесей при движении смеси в чистой недеформируемой пористой среде (при нулевых значениях концентраций адсорбируемых компонентов смеси в адсорбере). Однако в лабораторных и промышленных адсорберах после регенерации (очистки от адсорбируемых компонентов смеси) остается фон, т. е. небольшие значения концентраций адсорбируемых смесей, так как время регенерации не бесконечно большое, а ограниченное и конечное. В случае фронтальной динамики адсорбции одного вещества влиянием фона в первом приближении можно пренебречь, так как фон практически не влияет (если не учитывать незначительное изменение скорости движения стационарного фронта) на реализуемые в адсорбере фронтальные режимы. Эти результаты без должного обоснования обобщались некоторыми исследователями на случай многокомпонентных смесей. В действительности для многокомпонентных смесей фон может оказать существенное влияние на реализуемые в адсорбере фронтальные режимы.

Цель данной работы — анализ влияния фона на фронтальные режимы динамики адсорбции смесей на простейшем примере двухкомпонентной смеси при наличии изотерм Ленгмюра и других типов изотерм.

Фронтальная динамика адсорбции многокомпонентных смесей для теоретических моделей различного типа описывается системой уравнений (4), (5), (8) [2]. Для анализа влияния фона на фронтальные режимы динамики адсорбции смесей используем простейшую теоретическую модель РИВ [3], для которой система уравнений материального баланса имеет вид

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} + u\frac{\partial c_m}{\partial x} + \delta\frac{\partial f_m(c_1, \ldots, c_n)}{\partial t} = 0, \quad 1 \leqslant m \leqslant n. \qquad (1)$$

В матричном виде предыдущую систему уравнений перепишем следую-

щим образом:

$$u\frac{\partial c_m}{\partial x}+A_{mk}\frac{\partial c_k}{\partial t}=0, \quad A_{mk}=E_{mk}+\delta f_{mk}, \quad f_{mk}=\partial f_k/\partial c_m, \quad 1\leqslant m, \quad k\leqslant n, \tag{2}$$

где E_{mk} — единичная матрица.

Влияние фона на реализуемые фронтальные режимы динамики адсорбции смесей с точки зрения наглядности интерпретации результатов более удобно показать с помощью модели РИВ. Отметим, что при выполнении условий (9) работы [3] (условия F) для теоретических моделей (НИВ, АМ, РДМ, НДМ) и модели РИВ одновременно влияние фона на реализуемые фронтальные режимы динамики адсорбции смесей будет для указанных моделей одинаковым. Поэтому ниже рассмотрим модели РИВ.

Для начальных-граничных условий

$$c_{0m}>c_m^\circ, \quad c_m(0, t)=c_{0m}=\text{const}, \quad c_m(x, 0)=c_m^\circ=\text{const}, \quad 1\leqslant m\leqslant n \tag{3}$$

могут иметь место фронтальные режимы типа бегущих концентрационных волн, когда распределение концентраций зависит от одной переменной y, т. е.

$$c_m(x, t)=c_m(y), \quad y=x-w_it, \quad 1\leqslant m, i\leqslant n \tag{4}$$

и типа расплывающихся концентрационных волн, когда распределение концентраций зависит от переменной ξ, т. е.

$$c_m(x, t)=c_m(\xi), \ \xi=x/t, \ 1\leqslant m\leqslant n. \tag{5}$$

Для фронтальной динамики адсорбции смесей условия реализации фронтальных режимов типа (4) (условия L, см. (11) [3]) имеют вид

$$v_i(c^{(i-2)})>w_i>v_i(c^{(i-1)}), \quad c_m^{(i-2)}=c_m(y\to-\infty), \quad c_m^{(i-1)}=c_m(y\to\infty), \tag{6}$$

$$v_{(i-1)}(c^{(i-2)})<v_i(c^{(i-2)}), \ v_i(c^{(i-2)})<v_{(i+1)}(c^{(i-1)}), \quad 1\leqslant i\leqslant n, \tag{7}$$

а для фронтальных режимов типа (5) соответственно вид

$$v_i(c^{(i-2)})<v_i(c^{(i-1)}), \ c_m(c^{(i-2)})=c_m(\xi\to0), \quad c_m(c^{(i-1)})=c_m(\xi\to\infty), \tag{8}$$

$$v_i=u(1+\delta\mu_i)^{-1}, \tag{9}$$

где μ_i — собственные значения матрицы f_{mk}.

Аналогично фронтальной динамики адсорбции одного вещества фон для слабо адсорбируемого компонента смеси ($c_2^\circ\neq0$) не влияет на условия реализации режимов динамики адсорбции смеси, поэтому в качестве примера рассмотрим влияние фона сильно адсорбируемого (т. е. $c_1^\circ\neq0$) компонента смеси для двухкомпонентной смеси ($n=2$) при наличии изотерм Ленгмюра

$$f_m=k_mc_m/V, \quad V=1+\sum_{k=1}^{2}p_kc_k. \tag{10}$$

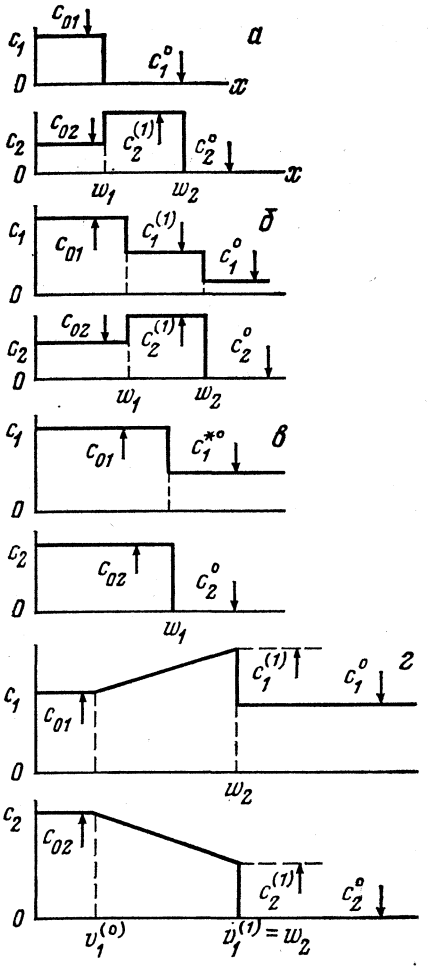


Рис. 1

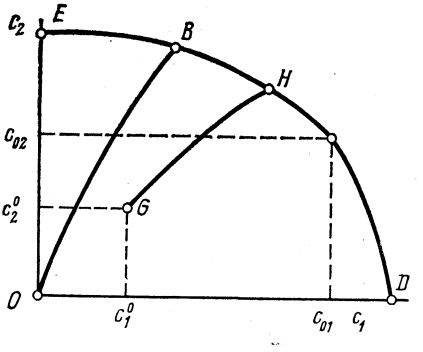


Рис. 2

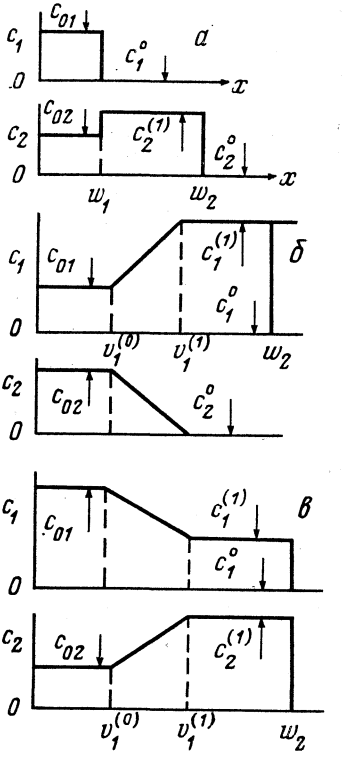


Рис. 3

Рис. 1. Распределение концентраций вдоль адсорбера для модели РИВ: случай *а* (отсутствие фона, $c_1^\circ = 0$), случай *б* ($c_1^\circ \ll c_{01}$), случай *в* ($c_1^\circ = c_1^{*\circ}$), случай *г* ($c_1^\circ > c_1^{*\circ}$)

Рис. 2. Фазовая плоскость (c_1, c_2)

Рис. 3. Распределение концентраций вдоль адсорбера для модели РИВ: случай *а* (режим I для изотерм (19)), случай *б* (режим II для изотерм (19)), случай *в* (режим III для изотерм (21))

Для режима типа (4) скорость стационарного фронта w_i равна [4]

$$w_i=u(1+\delta[f_m(c)]/[c_m])^{-1},\ [c_m]=c_m(y\to-\infty)-$$
$$-c_m(y\to+\infty),\quad 1\leqslant m,\ i\leqslant n \tag{11}$$

Систему уравнений (2) с учетом (5) запишем следующим образом:

$$dc_p/dc_1=r_p^{(i)}/r_1^{(i)},\quad B_{mk}=uA_{mk}^{-1},\quad 2\leqslant p\leqslant n,$$
$$1\leqslant m,\quad k\leqslant n, \tag{12}$$

где $r_p^{(i)}$ —правые собственные векторы матрицы B_{mk}, соответствующие собственным значениям μ_i матрицы f_{mk}. Из системы обыкновенных дифференциальных уравнений (12) с учетом соотношений для величины ξ из (5) находятся распределения концентраций $c_m(\xi)$ для фронтального режима типа (5).

При отсутствии фона ($c_1^\circ=0$) для изотерм (10) величина $c_1^{(1)}=0$ и имеют место режим из двух бегущих со скоростями w_1 и w_2 концентрационных волн типа (4), как показано на рис. 1, *а*. Величины скоростей w_1 и w_2 находятся из алгебраической системы уравнений (11). При наличии фона ($c_1^\circ\neq0$) величина $c_1^{(1)}\neq0$ и также реализуются две бегущие концентрационные волны, но с другими согласно (11) значениями скоростей w_1 и w_2. Этот случай представлен на рис. 1, *б*. Отличие случая *а* от случая *б* в том, что $c_1^{(1)}\neq0$, т. е. в случае *б* для концентрационной волны, двигающейся со скоростью w_2, скачок концентраций имеет место для первого и второго компонентов смеси (для случая *а* только для второго компонента смеси).

Таким образом, при наличии фона сильно адсорбируемого компонента смеси ($c_1^\circ\neq0$) не удается из смеси выделить чистый легко (слабо) адсорбируемый второй компонент смеси. В частности, для изотерм

$$f_1=4c_1/V,\ f_2=2c_2/V,\ V=1+2c_1+c_2,\ c_1^\circ\simeq0,\ c_2^\circ\simeq0,\ w_1=1, \tag{13}$$
$$w_2=1{,}39,\ c_2^{(1)}=2{,}78$$

при $c_1^\circ\ll1$ находим

$$c_1^{(1)}=bc_1^\circ,\ b\simeq(w_2/k_1-1)[w_2/k_1-(1+p_2c_2^{(1)})^{-1}]^{-1}. \tag{14}$$

Если $u=\delta=1$, $q_m\gg c_m$, то из (14) для изотерм (13) получим

$$c_1^{(1)}=bc_1^\circ,\ b\approx25. \tag{15}$$

Отсюда следует существенное (почти на два порядка) увеличение концентрации сильно адсорбируемого компонента $c_1^{(1)}$. В случае получения чистого второго компонента смеси в адсорбере при допустимых значениях концентраций примесей ε с учетом предыдущего находим величину фона или значений уровня остаточной концентрации при регенерации адсорбера

$$c_1^{(1)}=\varepsilon,\ c_1^\circ=\varepsilon/b. \tag{16}$$

В случае (15) при $\varepsilon=0{,}01$ находим величину фоновой концентрации $c_1^\circ=4\cdot10^{-4}$, которая чрезвычайно мала.

При увеличении фона (величины концентрации c_1°) до значений c_1^{**} фронтальный режим динамики адсорбции смеси может качественно изменяться — вместо двух бегущих концентрационных волн может быть реа-

лизована только одна бегущая со скоростью w_1 концентрационная волна. Значение концентрации $c_1^{*\circ}$ находится из уравнений (11)

$$c_1^{*\circ}=(f_2^\circ c_1^\circ-f_1^\circ c_2^\circ)\,(f_2^\circ-k_1c_2^\circ)^{-1},\ f_1^\circ=f_1(c_1^\circ,\ c_2^\circ),\ f_2^\circ=f_2(c_1^\circ,\ c_2^\circ). \quad (17)$$

Этот случай представлен на рис. 1, *в*.

При дальнейшем увеличении фона (величины концентрации c_1°) до значений $c_1^\circ>c_1^{*\circ}$ фронтальные режимы динамики адсорбции смеси могут качественно измениться. Рассмотрим этот режим подробно. Если при отсутствии фона ($c_1^\circ=0$) сильно адсорбируемый компонент смеси c_1 вытесняет слабо адсорбируемый компонент c_2. Такой режим считается в некотором смысле «классическим» для изотерм Ленгмюра. Однако при наличии фона, когда $c_1^\circ>c_1^{*\circ}$, слабо адсорбируемый компонент c_2 вытесняет сильно адсорбируемый компонент c_1, причем в режиме расплывающейся концентрационной волны типа (5) при наличии изотерм Ленгмюра. Такой режим представлен на рис. 1, *г* и ранее анализировался в ряде работ [5, 6], причем наиболее подробно в [7]. Так, при $u=\delta=1$, $q_m\gg c_m$, $c_{01}=c_{02}=1$, $c_1^\circ=0{,}5$, $c_2^\circ=0$ и изотерм (13) для индекса волны $i=1$ имеет место согласно (8) режим расплывающейся концентрационной волны ($v_1^{(0)}=1{,}44$, $v_1^{(1)}=2{,}78$), а для индекса волны $i_2=2$ – режим типа бегущей согласно (6), (7) со скоростью $w_2=2{,}78$ концентрационной волны. Возможность реализации этих режимов была подтверждена численным интегрированием системы уравнений (4), (5), (8) работы [2] на ЭВМ.

Аналогично предыдущему можно показать существенное влияние фона на фронтальные режимы многокомпонентной ($n\geqslant 3$) динамики адсорбции смесей при наличии изотерм адсорбции произвольного вида.

При отсутствии фона ($c_1^\circ=0$) в рамках условий L (условия (6)–(8)) возможна реализация нескольких фронтальных режимов (неединственность фронтальных режимов из волн типа (4), (5)). Рассмотрим этот вопрос с помощью анализа режимов на фазовой плоскости (c_1, c_2), как показано на рис. 2. Из начальной точки A (c_{01}, c_{02}) при выполнении условий L возможен переход в другие стационарные точки, соответствующие волнам типа (4), (5). Для модели РИВ дугу (уравнение $c_2=h_i(c_1)$, $i=1, 2$), описывающую переход из одной стационарной точки в другую, найдем из решения дифференциального уравнения (12), которое для случая двухкомпонентной смеси ($n=2$) запишем в виде

$$dc_2/dc_1=(\mu_i-f_{11})/f_{12},\ i=1,\ 2,\ \mu_1=a+b,\ \mu_2=a-b,$$
$$a=(f_{11}+f_{22})/2,\ b=(a^2-d)^{1/2},\ d=f_{11}f_{22}-f_{12}f_{21}. \quad (18)$$

Режим I (переход АЕО), как показано на рис. 2, соответствует переходу из точки A в точку E (уравнение дуги АЕ находится из (18) при $i=1$), а затем из точки E в точку O (переход соответствует индексу волны $i=2$). Согласно (6), (7) этот переход соответствует волнам типа (4), как показано на рис. 3, *а*.

Режим II (переход АДО), как показано на рис. 2, соответствует переходу из стационарной точки A в точку E (уравнение дуги АД или уравнение $c_2=h_1(c_1)$ находится из (18) при $i=1$), а затем из точки $Д$ в точку O. Согласно (6)–(8) этот переход соответствует волнам типа (5) и типа (4), как показано на рис. 3, *б*. Отметим, что для фронтальной динамики адсорбции двухкомпонентной смеси при наличии изотерм Ленгмюра возможен только режим I. Режим II для этих изотерм не реализуется, так как условия (6), (8) выполняются, а условия (7) не выполняются.

Для изотерм с относительно переменной адсорбционной активностью (см. (21)) возможен режим III (переход АВО), т. е. переход из точки A в «промежуточную» точку B (уравнение дуги АВ находится из (18) при $i=1$), а затем переход из точки B в точку O (уравнение дуги ВО или уравнение $c_2=h_2(c_1)$ находится из (18) при $i=2$). Согласно (6)–(8) этот переход соответствует волнам типа (5) и (4), как показало на рис. 3, *в*. В качестве примера, иллюстрирующего неединственность фронтальных режимов, рассмотрим выпуклые кусочно-непрерывные изотермы (для простоты вычислений, не снижая общности рассмотрения) вида

$$f_1=g(c_1)\,(1+0{,}7c_2)^{-1}, \quad g(c_1)=\begin{cases} 2c_1, & 0\leqslant c_1\leqslant 0{,}1, \\ 0{,}8c_1+0{,}12, & 0{,}1\leqslant c_1\leqslant 1{,}2, \\ 0{,}1c_1+0{,}96, & c_1\geqslant 1{,}2, \end{cases} \qquad (19)$$

При $c_{01}=c_{02}=1$, $c_1^\circ=c_2^\circ=0$ для режима I (переход АЕО) согласно (9), (11) находим значения $w_1=1{,}77$, $w_2=2{,}05$, $v_1^{(0)}=1{,}86$, $v_1^{(1)}=0{,}94$, $v_2^{(1)}=2{,}56$, $v_2^{(2)}=1{,}63$, $c_2^{(1)}=1{,}29$, $c_1^{(1)}=0$, а для режима II (переход АДО) соответственно значения $v_1^{(0)}=1{,}86$, $v_1^{(1)}=2{,}3$, $c_1^{(1)}=4{,}1$, $c_2^{(1)}=0$, $w_2=3$, $v_2^{(1)}=10$, $v_2^{(2)}=0{,}5$.

Условия (6)–(8) для режимов I и II выполняются, поэтому в рамках условий L эти режимы могут быть реализованы. С математической точки зрения режимы I и II устойчивы относительно малых возмущений. Устойчивость этих режимов была проверена с помощью численного эксперимента следующим образом. Для начальных ($t=0$) распределений концентраций в адсорбере соответствующим концентрационным волнам типа (4), (5) для режимов типа I и II система уравнений (4), (5), (8) работы [2] была численно проинтегрирована на ЭВМ. Численный эксперимент показал, что для различных начальных ($t=0$) условий в адсорбере реализуются два устойчивых режима типа I и II.

Отметим, что численно режим II реализуется только в том случае, если в адсорбере предварительно задается (создается) начальное ($x>0$, $t=0$) распределение концентраций компонентов смеси, соответствующих переходу АДО. Если в начальный момент времени адсорбер чист, т. е. имеет место нулевое начальное распределение концентраций компонентов смеси ($c_1=c_2=0$ при $x>0$, $t=0$), то численно реализуется только режим I. Действительно, реализацию режима I можно объяснить из физико-химических соображений: при отсутствии фона в первую очередь должен поглощаться сильно адсорбируемый c_1 компонент, что соответствует реализации режима I (для режима II слабо адсорбируемый c_2 компонент вытесняет сильно адсорбируемый только при определенных предварительно заданных начальных распределениях концентрации).

Вопрос о выборе единственного физически реализуемого режима был впервые рассмотрен в работе [8] с помощью анализа функционала $G_m(w_i(c))$ (см. (31) [8]). В случае модели РИВ для режима типа (4) согласно (2), (4) имеют место линейные соотношения между концентрациями в подвижной (c_m) и адсорбированной ($f_m(c)$) фазах

$$f_m(c)-f_m(y\to\pm\infty)=u_i(c_m-c_m(y\to\pm\infty)),\ u_i= \\ =(u-w_i)/(\delta w_i). \qquad (20)$$

С учетом соотношений (20) можно анализ функционала $G_m(w_i(c))$ для случая многокомпонентных смесей свести к анализу функционала $G_n(w_i(c))$ для одного наиболее сильно адсорбируемого компонента смеси (c_n). В случае одного компонента экстремальные условия (37) [8] для

фронтальной динамики адсорбции имеют простой смысл: при выполнении экстремальных условий распределение концентраций в адсорбере будет однозначным, что легко показать из графо-аналитического анализа на плоскости $(f_n(c_n), c_n)$. Аналогично предыдущему можно объяснить смысл и более общих экстремальных условий (4) [9].

С помощью экстремальных условий (4) работы [9] можно построить правило отбора (выбора) единственного физически реализуемого фронтального режима динамики адсорбции многокомпонентных смесей. В частности, для изотерм адсорбции (19) согласно экстремальному условию (4) [9] при нулевых начальных условиях (отсутствии фона) для фронтальной динамики адсорбции реализуется единственный режим I, что подтверждается, как указывалось выше, численным экспериментом.

В качестве примера, иллюстрирующего возможность реализации режима III, рассмотрим изотермы

$$f_1=6{,}75c_1(1+c_1+7{,}916c_2)^{-1},\ f_2=2{,}475c_2(1+c_1+3{,}35c_2)^{-1} \qquad (21)$$

При $c_{01}=1$, $c_{02}=0{,}6$, $c_1^{(0)}=c_2^{\circ}=0$ для изотерм (21) с учетом (9), (11) находим $v_1^{(0)}=0{,}773$, $v_1^{(1)}=0{,}88$, $c_1^{(1)}=0{,}36$, $c_2^{(1)}=0{,}9$, $w_2=1{,}25$, $v_2^{(1)}=5$, $v_2^{(2)}=0{,}4$. Согласно условиям (6)—(8) для изотерм (21) реализуется фронтальный режим из концентрационных волн типа (5) и (4), как показано на рис. 3, *в*.

Проанализируем фронтальные режимы при наличии фона. Если имеет место фон ($c_1^{\circ}\neq 0$, $c_2^{\circ}\neq 0$), то возможен только единственный фронтальный режим, который можно найти с помощью решения уравнения (18). Из начальной точки A (c_{01}, c_{02}) переход в точку H, как показано на рис. 2, осуществляется по дуге (уравнение дуги $c_2=h_1(c_1)$ находится из (18) при $i=1$). Переход из конечной точки $G(c_1^{\circ}, c_2^{\circ})$ в точку H осуществляется по дуге (уравнение дуги $c_2=h_2(c_1)$ находится из (18) при $i=2$). Так как для двухкомпонентной смеси при наличии изотерм адсорбции произвольного вида имеют место неравенства $f_{12}<0$, $\mu_2>f_{11}>\mu_2$. то из (18) находим $dc_2/dc_1>0$ при $i=2$ и $dc_2/dc_1<0$ при $i=1$. Из этих неравенств, как показано на рис. 2, следует единственность точки пересечения кривых $c_2=h_1(c_1)$ и $c_2=h_2(c_1)$, что соответствует единственности фронтального режима, соединяющего начальную точку A (c_{01}, c_{02}) с конечной точкой $G(c_1^{\circ}, c_2^{\circ})$. Этот режим аналогичен представленному на рис. 1, *б*.

Аналогично предыдущему анализу можно провести анализ и показать единственность фронтального режима динамики адсорбции многокомпонентных смесей ($n\geqslant 3$) при наличии фона для изотерм адсорбции произвольного вида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973. 283 с.
2. *Филиппов Л. К., Филиппова И. В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1866.
3. *Филиппов Л. К.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 2. С. 416.
4. *Филиппова И. В., Филиппов Л. К.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 8. С. 2145.
5. *Golden P. M., Siloh K. I., Klein G., Vermeulen T.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 926.
6. *Tondeur D.* // J. Chim. Phys. 1971. V. 68. № 2. P. 311.
7. *Калиничев А. И.* // Теорет. основы хим. технологии. 1984. Т. 18. № 4. С. 468.
8. *Филиппов Л. К.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 9. С. 2182.
9. *Филиппов Л. К.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 938.

Московский институт нефти и газа
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
16.XI.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 541.183

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГРАФИТА

Вернов А. В., Горелов Д. С., Сапата Х. В.

На основе атом-атомной схемы расчета потенциальной энергии адсорбционной системы молекула бензола – (001) грань графита определено наиболее выгодное положение молекулы над поверхностью и соответствующее этому положению значение адсорбционного потенциала. Оценены энергетические барьеры, преодолеваемые молекулой при различных типах движений над поверхностью.

Бензол, адсорбированный на поверхности графита, представляет собой классическую адсорбционную систему, интенсивно исследующуюся как экспериментально [1—14], так и теоретически [15—23]. Первоначально интерес к этой системе был связан с тем, что бензол, обладая рядом специфических свойств, связанных с наличием системы делокализованных π-электронов, должен был проявить их и в адсорбированном состоянии, особенно на поверхности однородных неспецифических адсорбентов, к которым относится графит. Кроме того, бензол был выбран в качестве одного из стандартных веществ для определения величин поверхностей адсорбентов, и потому получение надежной информации о строении его адсорбированных слоев было важно.

В последнее время интерес к исследованию моно- и полислоев бензола, адсорбированных на поверхности графита, усилился в связи с необычностью их фазовой диаграммы [5, 7], а также в связи с вопросом об ориентации адсорбированных молекул относительно поверхности [5—14]. Сама молекула бензола представляет пример жесткой нелинейной молекулы, удобной для проведения молекулярно-статистических расчетов и проверки различных модельных теорий адсорбции. Поэтому система бензол — графит была одной из первых, для которых проводились расчеты потенциальной энергии как в области малых [15—22], так и в области больших [23] степеней покрытия поверхности.

Однако сведения о потенциале взаимодействия бензол — графит, полученные в указанных работах, нуждаются в уточнении, так как либо они основаны на упрощенных представлениях о строении молекулы бензола и строении поверхности графита [15—20], пренебрегающих деталями структуры взаимодействующих объектов, либо просто противоречат друг другу [21, 22]. В связи с этим в настоящей работе будут рассмотрены вопросы, связанные с исследованием потенциальной энергии взаимодействия молекулы бензола с поверхностью грани (001) графита, с учетом ее атомного строения.

Как известно [24], графит является слоистым кристаллом, а его поверхность представлена в основном (001) гранью, фрагмент которой показан на рис. 1. При расчетах предполагалось, что расстояние между атомами углерода в плоскости (001) грани равно 0,142 нм, а расстояние между

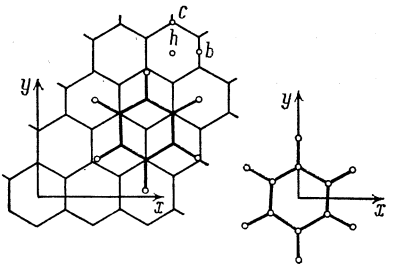


Рис. 1. Фрагмент структуры поверхности (001) грани графита и наиболее выгодное расположение молекулы бензола над поверхностью. Буквами c, h, b показаны характерные позиции над поверхностью. На рисунке показаны также использованные при расчетах системы координат, связанные с поверхностью графита и молекулой бензола

плоскостями равно 0,335 нм [24]. Молекула бензола была представлена в виде правильного шестиугольника с длиной связи С—С, равной 0,1395 нм, и длиной связи С—Н — 0,108 нм (см. рис. 1).

Положение молекулы бензола в пространстве над графитом, как и любой другой жесткой молекулы, полностью характеризуется заданием вектора декартовых координат ее центра инерции $\mathbf{r}$ и вектора φ, задающего ориентацию молекулы относительно неподвижной системы координат, связанной с адсорбентом. (Для определенности оси x и y систем координат, связанных с адсорбентом и молекулой, были выбраны так, как показано на рис. 1, а оси z в обеих системах координат располагались перпендикулярно плоскостям поверхности и молекулы.)

Таким образом, потенциальная энергия взаимодействия молекулы бензола с графитом U в общем случае функция шести переменных. Исследования зависимости U от параметров $\mathbf{r}$ и φ можно существенно упростить, воспользовавшись высокой симметрией поверхности графита и информацией о строении молекулы бензола. Прежде всего очевидно, и это было подтверждено расчетами, что в силу неспецифичности рассматриваемого взаимодействия наиболее выгодными с энергетической точки зрения являются такие ориентации молекулы бензола, при которых ее плоскость параллельна плоскости поверхности. В связи с этим ниже будут представлены сечения потенциальной поверхности U, соответствующие указанному расположению молекулы, а ее ориентация будет задаваться лишь одним углом φ, характеризующим поворот оси x системы координат, жестко связанной с молекулой, относительно оси x системы координат, связанной с адсорбентом (см. рис. 1).

Сама же зависимость U от φ в силу наличия в молекуле бензола оси шестого порядка должна быть периодической с периодом $\pi/3$. Кроме того, над поверхностью (001) грани легко выделить характерные позиции [16]: c-положение над атомом углерода, h — положение над центром шестиугольника, составленного атомами С графита, b — положение над серединой С—С связи (001) грани графита (см. рис. 1), в которых адсорбционный потенциал будет принимать экстремальные значения. Расположения центра инерции молекулы над позициями c, h, b, таким образом, являются наиболее интересными для расчетов, а изменение адсорбционного потенциала при перемещениях молекулы между указанными положениями будет характеризовать его рельеф в целом.

Расчеты потенциала взаимодействия бензол — (001) грань графита в настоящей работе проводились на основе атом-атомного приближения

$$U(\mathbf{r}, \varphi) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \Psi(r_{\alpha\beta}), \qquad (1)$$

где $\Psi(r_{\alpha\beta})$ — потенциал парного взаимодействия силового центра типа α

Таблица 1

Параметры парных потенциалов взаимодействия атомов С и Н молекулы бензола с атомами С графита. Минимальные значения потенциалов взаимодействия бензол – графит U_0 и соответствующие этим минимумам расстояния до поверхности z при плоской ориентации молекулы бензола относительно поверхности

Номер	Литература	ε/k, К	σ, нм	ε/k, К	σ, нм	z, нм	$-U_0/k$, К	Q, ккал/моль
		$C_{бензол}—C_{графит}$		$H_{бензол}—C_{графит}$				
1	Настоящая работа, [26]	31,72	0,3348	22,51	0,3005	0,325	5262,9	10,45
2	Настоящая работа, [27]	32,73	0,3465	19,03	0,293	0,337	5117,6	10,16
3	[21]	34,26	0,3305	32,67	0,286	0,318	5819,4	11,56
4	[21]	31,61	0,3403	21,66	0,3002	0,329	5260,2	10,45
5	[22]	32,01	0,3403	22,70	0,304			

в молекуле бензола с силовым центром β адсорбента. В качестве силовых центров были выбраны атомы С и Н молекулы бензола и атомы С графита. Для потенциала парного взаимодействия $\Psi(r_{\alpha\beta})$ использовалась форма Леннард-Джонса

$$\Psi(r_{\alpha\beta}) = -4\varepsilon_{\alpha\beta}[(\sigma_{\alpha\beta}/r_{\alpha\beta})^6 - (\sigma_{\alpha\beta}/r_{\alpha\beta})^{12}]. \quad (2)$$

Параметры потенциалов (2) были определены с помощью правил комбинирования: $\sigma_{\alpha\beta} = {}^1/_2[\sigma_{\alpha\alpha}+\sigma_{\beta\beta}]$, $\varepsilon_{\alpha\beta} = [\varepsilon_{\alpha\alpha}\varepsilon_{\beta\beta}]^{1/2}$ на основе значений $\sigma_{\beta\beta} = 0{,}34$ нм и $\varepsilon_{\beta\beta}/k = 28$ К [25], характеризующих ван-дер-ваальсово С—С-взаимодействие в кристалле графита, и двух наборов $\sigma_{\alpha\alpha}$, $\varepsilon_{\alpha\alpha}$, рекомендуемых в работах [26, 27] для описания межмолекулярного взаимодействия бензол — бензол. Значения параметров $\sigma_{\alpha\beta}$ и $\varepsilon_{\alpha\beta}$, использованные в настоящем исследовании, приведены в двух первых строках табл. 1. В той же таблице (строки 3, 4) для сравнения представлены значения параметров, использовавшиеся ранее для системы бензол — графит авторами [21], а также параметры, рекомендуемые в работе [28] для потенциалов взаимодействия атомов ароматических углеводородов с поверхностью графита.

Заметим, что первые три из приведенных в табл. 1 наборов построены на основе данных, не использующих информацию, полученную при адсорбционных измерениях, в то время как параметры двух последних наборов уточнены по температурным зависимостям констант Генри адсорбции. Однако в процедуру уточнения этих параметров было включено предположение о пренебрежении периодическим изменением адсорбционного потенциала вдоль поверхности [24], поэтому использование их законно, строго говоря, только в рамках указанного приближения, которое не позволяет даже поставить задачу расчета рельефа потенциальной энергии. Тем не менее, как следует из табл. 1, все наборы параметров за исключением набора № 3 находятся в удовлетворительном согласии между собой.

Сумма (1) вычислялась двумя следующими способами.

1. С помощью прямого суммирования парных взаимодействий каждого силового центра молекулы с 1140 ближайшими атомами углерода, расположенными в двух поверхностных плоскостях графита, и учетом вклада в потенциал от более удаленных атомов, вычисленного в приближении Крауэлла [24, 29].

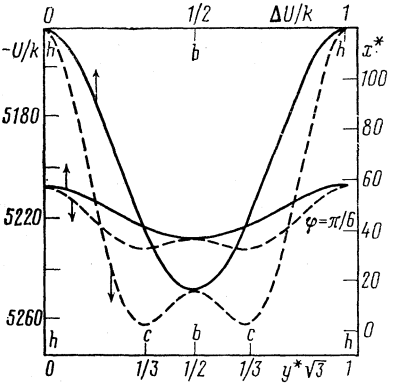


Рис. 2

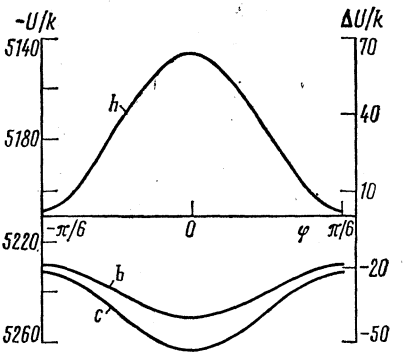


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости потенциальной энергии взаимодействия молекулы бензола с (001) гранью графита при ее перемещении из положения h в ориентациях $\varphi=0$ и $\varphi=\pi/6$ вдоль оси x (сплошные кривые) и вдоль оси y (пунктирные кривые) на высоте $z=0{,}325$ нм; x^* и y^* представляют собой приведенные значения расстояния. Параметром приведения служила сторона длины элементарной ячейки (001) грани графита $a=0{,}246$ нм. Буквами c, b, h показаны характерные позиции над поверхностью. При расчетах использовался набор параметров атом-атомных потенциалов № 1

Рис. 3. Зависимости потенциальной энергии взаимодействия молекулы бензола с (001) гранью графита при ее вращении над позициями c, h, b на высоте $z=0{,}325$ нм (набор параметр № 1)

2. С помощью суммирования потенциалов Стила [30], представляющих собой разложение по обратной решетке графита потенциалов $\Psi_\alpha = \sum_\beta \Psi(r_{\alpha\beta})$ для каждого силового центра молекулы бензола. Значения потенциалов, вычисленные двумя способами, практически совпали между собой (различие составляло не более 0,1%).

Полученные результаты иллюстрируют табл. 2—4 и рис. 2, 3. В табл. 2 представлены значения минимумов потенциальной энергии взаимодействия молекулы бензола с поверхностью графита для шести характерных положений молекулы над поверхностью и соответствующие им расстояния между центром инерции молекулы и первой плоскостью атомов С графита. Как следует из таблицы, наиболее выгодным с энергетической точки зрения является такое положение молекулы, когда ее центр инерции находится над атомом углерода, а каждый второй атом С находится над центром шестиугольника атомов углерода поверхности (положение c, $\varphi=0$). Такое расположение молекулы бензола показано на рис. 1.

Значения глобальных минимумов U_0 потенциала взаимодействия бензол — (001) грань графита и соответствующие им расстояния до поверхности графита, найденные на основе различных наборов параметров атом-атомных взаимодействий, сопоставлены в трех последних столбцах табл. 1. Значения $-U_0$ можно рассматривать в качестве оценки теплоты адсорбции Q молекулы бензола при предельно малых заполнениях поверхности в области низких температур. Отметим, что оцененные таким способом величины Q (см. табл. 1), близки к экспериментально измеренным значениям этих теплот: 10,15 ккал/моль при $T=293$ К [1] и 9,42 ккал/моль в интервале 343—438 К [3].

Таблица 2

Потенциалы взаимодействия молекулы бензола с (001) гранью графита для различных положений и ориентаций молекулы над поверхностью

Набор		c		h		b	
		$\varphi=0$	$\varphi=\pi/6$	$\varphi=0$	$\varphi=\pi/6$	$\varphi=0$	$\varphi=\pi/6$
1	z, нм	0,325	0,325	0,327	0,325	0,325	0,325
	$-U/k$, К	5262,92	5231,95	5152,94	5207,8	5249,91	5229,27
2	z, нм	0,337	0,337	0,339	0,339	0,337	0,337
	$-U/k$, К	5117,59	5099,87	5030,24	5061,37	5107,28	5095,46

Таблица 3

Энергетические барьеры $\Delta U/k$ для поступательного движения молекулы бензола по направлениям x и y

Набор	$\varphi=0$	$\varphi=\pi/6$	$\varphi=0$	$\varphi=\pi/6$
	x		y	
1	96,97	21,47	109,98	24,15
2	77,04	34,09	87,35	38,5

Таблица 4

Энергетические барьеры $\Delta U/k$ для вращения бензола над характерными точками поверхности (001) грани графита

Набор	c	h	b
1	30,97	54,86	20,64
2	17,72	31,13	11,82

На рис. 2 и 3 представлены характерные сечения поверхности потенциальной энергии рассматриваемой системы, найденные с использованием первого набора параметров, при фиксированной высоте молекулы над поверхностью z=0,325 нм. Зависимости энергии молекулы от ее положения над поверхностью при ее поступательном движении из положения h в направлениях x и y для ориентаций $\varphi=0$ и $\varphi=\pi/6$ иллюстрирует рис. 2. Как и следовало ожидать, поступательное движение молекулы не является свободным: существуют энергетические барьеры, которые приходится преодолевать. Величины этих барьеров составляют $\sim 2\%$ от общей энергии адсорбции. Это обстоятельство свидетельствует о том, что часто используемое для рассматриваемой системы приближение, заключающееся в пренебрежении периодическим изменением потенциала вдоль поверхности [18—20, 24], является достаточно хорошим.

Однако следует подчеркнуть, что абсолютные значения для потенциальных барьеров довольно значительны и достигают для энергетически наиболее выгодного положения c, $\varphi=0$ величин ~ 100 К в единицах k. При низких температурах влияние этих барьеров на движение молекулы может оказаться существенным. В частности, наиболее выгодная траектория движения молекулы бензола вдоль поверхности должна представлять последовательность положений ... *cbcb* ..., а при очень низких температурах адсорбированная молекула может оказаться локализованной в положении c. Благодаря этому при больших степенях покрытия поверхности адсорбированный слой может образовать соразмерную поверхности фазу, чему будет способствовать и близость геометрических параметров молекулы бензола структуре (001) грани графита.

Кривые потенциальной энергии, соответствующие вращению молекулы бензола над положениями c, h, b, показаны на рис. 3. Полученные за-

висимости свидетельствуют, что энергетический барьер для вращения над положением c составляет ~30 К (приблизительно 0,6% от полной величины потенциальной энергии). Следовательно, при достаточно высоких температурах в области малых степеней покрытия поверхности вращение адсорбированной молекулы бензола вокруг оси шестого порядка может рассматриваться как свободное. Однако при температурах ниже 30 К следует ожидать, что вращение станет заторможенным, а затем сменится крутильными колебаниями молекулы.

Следует отметить, что представленные на рис. 2, 3 зависимости были получены для фиксированного расстояния молекулы бензола от поверхности. В то же время траектория ее движения представляет совокупность положений, соответствующих минимумам потенциальной энергии. Таким образом, для каждого положения x, y необходимо определить высоту z, соответствующую минимуму потенциальной кривой, а затем рассчитать значение энергии взаимодействия. Найденные таким образом уточненные значения энергетических барьеров приведены в табл. 3, 4. Общее выводы относительно характера движения молекулы бензола над (001) гранью графита при этом сохраняются.

Таким образом, расчеты, проведенные в настоящей работе, позволили оценить рельеф поверхности потенциальной энергии молекулы бензола, адсорбированной на (001) грани графита, и определить наиболее выгодное для нее с энергетической точки зрения положение над поверхностью. Полученные данные свидетельствуют о возможности сложной зависимости поведения молекулы от температуры. Подчеркнем, однако, что в силу полуэмпирического способа расчета полученная картина лишь качественно правильно отражает особенности энергетического рельефа. Абсолютные же величины найденных барьеров очень чувствительны к выбору значений параметров атом-атомных потенциалов и потому могут рассматриваться только как оценки их истинных значений (сравните данные, приведенные в табл. 2—4 для наборов № 1 и № 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Isirikyan A. A., Kiselev A. V.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 601.
2. *Pierotti R. A., Smallwood R. E.* // J. Colloid. Interface Sci. 1966. V. 22. P. 469.
3. *Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Petrova R. S., Sherbakova K. D.* // J. Chromatographia. 1971. V. 4. P. 495.
4. *Vidal-Madjar C., Connord M., Goedert M., Guiochon G.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 7. P. 732.
5. *Katir J., Coulon M., Bonnetain L.* // J. Chim. Phys. 1978. V. 75. P. 789.
6. *Stockmeyer R., Stortnik R. H.* // Surf. Sci. 1979. V. 81. № 1. P. 1315.
7. *Tabony J., White J. W., Delachaume J. C., Coulon M.* // Ibid. 1980. V. 95. P. 1282.
8. *Meehan P., Raymant T., Thomas R. K. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 2011.
9. *Monkenbusch M., Stockmeyer R.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1980. B. 84. S. 808.
10. *Delachame J. C., Coulon M., Bonnetain L.* // Surf. Sci. 1983. V. 133. P. 365.
11. *Boddenberg B., Moreno J. A.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1983. V. 87. P. 83.
12. *Kubota H., Munakata T., Hirooka T. et al.* // Chem. Phys. 1984. V. 87. P. 399.
13. *Burdi U., Magnanelli S., Rovida G.* // Surf. Sci. 1986. V. 165. P. L7.
14. *Boddenberg B., Grosse R.* // Z. Naturforsch. 1986. B. A41. № 12. S. 1361.
15. ***Drenan J. W., Hill T. L.*** // **J. Chem. Phys.** 1949. V. 17. P. 775.
16. *Авгуль Н. Н., Исирикян А. А., Киселев А. В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1957. № 11. С. 1314.
17. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Лыгина И. А., Пошкус Д. П.* // Там же. 1959. № 7. С. 1196.
18. *Киселев А. В., Пошкус Д. П.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. № 5. С. 1145.
19. *Киселев А. В., Пошкус Д. П.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 3. С. 608.
20. *Киселев А. В., Пошкус Д. П.* // Там же. 1963. Т. 37. № 7. С. 1504.

21. *Battezatti L., Pisani C., Ricca F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1975. V. 91. P. 1629.
22. *Schulz D., Miessner H., Heckner K. H.* // Z. phys. Chemie. Leipzig. 1976. V. 257. P. 757.
23. *Bondi C., Baglioni P., Taddey G.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 96. № 2. P. 277.
24. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 384.
25. *Steele W. A.* The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. P. 349.
26. *Momany F. A., Carruthers L. M., McGuire R. F., Scheraga H. A.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 1595.
27. *Ferro D. R., Hermans J.* Liquid crystals and Ordered Fluids. N. Y.: Plenum Press, 1970. P. 259.
28. *Пошкус Д. П., Грумадас А. Ю.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 9. С. 2405.
29. *Crowell A. D.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 397.
30. *Steele W. A.* // Surface Sci. 1973. V. 36. P. 317.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы
Москва

Поступила в редакцию
25.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 541(64+127/128.3):542.943.7:543.422.5:546.221.1

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) В ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ ПЛЕНКАХ ДО И ПОСЛЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА НАТРИЯ

Смирнова Г. Л., Астанина А. Н., Руденко А. П., Прутченко С. Г., Волков В. И., Кирьянова Н. В., Трухан Э. М.

Исследована каталитическая активность медь(II)содержащих перфторированных сульфокатионитовых полимерных пленок различной толщины (20–450 мк) в процессе окисления Na_2S молекулярным кислородом. Методом оптической спектроскопии и рентгеновской энергетической спектрометрии изучено распределение ионов меди и серы в полимерной пленке до и после каталитического окисления Na_2S. Показано, что до опыта ионы меди(II) распределены равномерно по толщине пленки, после опыта – вся медь сконцентрирована в приповерхностных слоях, независимо от толщины пленки, в виде сульфидных комплексов. Установлено, что при обработке медь(II)содержащих пленок сульфидом натрия в инертной среде происходит такая же сегрегация меди в приповерхностных слоях с образованием сульфидных комплексов, однако полученные при этом пленки не обладают каталитической активностью в процессе окисления Na_2S.

Ионообменные перфторированные пленки, обладающие мембранными свойствами и использующиеся как мембраны в электролизе [1–4], отличаются высокой химической и термической устойчивостью, а также специфической субмикроструктурой [5, 6]. В связи с этим они могут являться интересным исходным материалом для разработки и создания катализаторов с мембранными свойствами. Катализаторы на основе полимерных пленок могут быть получены методом ионного обмена [7].

Цель данной работы – изучение влияния каталитического процесса на распределение ионов меди в перфторированных сульфокатионитовых полимерных пленках, что необходимо для выяснения вопроса о том, какая часть пленки (только поверхность или весь объем) участвует в каталитическом окислении сульфида натрия и происходит ли миграция и сегрегация меди в ходе каталитического процесса.

Экспериментальная часть

Исследовали сульфокатионитовые перфторированные пленки «Нафион» в Cu^{2+}-форме толщиной 20, 40, 120 и 450 мк. Пленки различной толщины получали прессованием полимера при 150° С (для тонких пленок), при 100° С (для пленок 450 мк), затем их подвергали гидролизу при выдержке в 6 М NaOH в течение 6 ч, после чего осуществляли сорбцию ионов Cu^{2+} из водных растворов $CuSO_4$. Для определения концентрации ионов Cu^{2+} в образцах определенную навеску пленки сжигали в муфельной печи при 700° С в течение 1 ч, растворяли образовавшуюся окись меди в HCl и определяли концентрацию ионов Cu^{2+} трилонометрическим методом. Концентрация ионов Cu^{2+} составила 0,6 мг-экв/г.

Исследование процесса окисления сульфида натрия молекулярным кислородом

$$Na_2S+2O_2 \rightarrow SO_4^{2-}+2Na^+ \quad (1)$$

d, мкм	$\sigma_{СВЧ} \cdot 10^2$	$\sigma'_{СВЧ} \cdot 10^2$	$\sigma_{п.т} \cdot 10^9$	$\sigma'_{п.т} \cdot 10^6$	$W \cdot 10^3$
450	1,10	20,00	30	30	1,3
120	1,36	5,42	63	2,2	1,2
40	0,42	2,25	–	–	1,0
20	0,72	15,61	1,0	12	1,0

Обозначения: d — толщина пленки; $\sigma_{СВЧ}$ и $\sigma'_{СВЧ}$ — микроволновая проводимость медь(II)содержащих пленок различной толщины до и после опытов по окислению Na_2S молекулярным кислородом при 40° С; $\sigma_{п.т}$ и $\sigma'_{п.т}$ — соответствующие значения проводимости, измеренные на постоянном токе, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$; W — скорость окисления Na_2S в присутствии медь(II) содержащих пленок в расчете на единицу объема сульфидного слоя, моль/л·с·см³.

проводили в статической системе волюмометрическим методом по методике [8] при 40° С. После установления заданной температуры в одну часть реактора вносили навеску катализатора, в другую – 5 мл 0,25 М водного раствора Na_2S. Систему продували кислородом и отключали от атмосферы. За скоростью реакции следили, измеряя количество кислорода над реакционным раствором через определенные промежутки времени (1–3 мин) в условиях независимости скорости реакции от интенсивности перемешивания раствора. Скорость реакции определяли по тангенсу угла наклона начальных участков кинетических кривых. В работе использовали Na_2S марки «ч.д.а.», кислород, полученный электролизом 20%-ного раствора КОН; аргон – из баллона.

Состояние ионов Cu^{2+} в пленках изучали методом ЭПР. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «ER-420» фирмы «Брукер» при комнатной температуре и 77 К. Микроволновая проводимость ($\sigma_{СВЧ}$) пленок измеряли при комнатной температуре на установке, аналогичной [9]. Относительная ошибка определения величины $\sigma_{СВЧ}$ составляла ±20%.

Для исследования распределения меди и серы по толщине пленки до и после опытов получали поперечные срезы пленки на микротоме. Исследование распределения меди и серы проводили с помощью поляризационного микроскопа «МИН-4» и методом рентгеновской энергетической спектрометрии (РЭС) по методике [10] на электронно-зондовом рентгеновском энергодисперсионном спектрометре типа «Link» с использованием сканирующего электронного микроскопа «ISM-35CF». Оценку концентраций химических элементов по толщине пленки проводили последовательным анализом областей сканирования, расположенных на поперечном срезе пленки. Рентгеновские спектры по каждой области рассчитывали на ЭВМ по программе количественного анализа $LAF_4/FL5$. Относительная ошибка определения меди составляла ±15%, серы – ±10%.

Обсуждение результатов

В ходе процесса окисления Na_2S наблюдалось почернение медь(II)содержащих пленок, что можно связать с образованием сульфидных комплексов меди(II) в фазе полимера. С этим согласуются данные по увеличению микроволновой проводимости ($\sigma_{СВЧ}$) и проводимости, измеренной на постоянном токе ($\sigma_{п.т.}$) медь(II)содержащих пленок после их участия в процессе окисления Na_2S, приведенные в таблице. Как следует из таблицы, после проведения опытов по окислению на всех пленках, независимо от их толщины, наблюдается рост как $\sigma_{СВЧ}$ (в 4–20 раз), так и $\sigma_{п.т.}$ (на 2–4 порядка). Такой эффект ранее наблюдался на медь(II)содержащих полимерных катализаторах [11, 12] и объяснялся образованием сульфидных комплексов меди(II) в фазе полимера. В пользу этого свидетельствуют также данные ЭПР-спектроскопии, согласно которым в исходных пленках (до проведения каталитического процесса) ионы Cu^{2+} находятся в виде аквакомплексов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (рис. 1, *а*), между которыми реализуется эффективное обменное взаимодействие (в нем участвуют неспаренные электроны ионов Cu^{2+}). Таким ассоциатам при 77 К соответству-

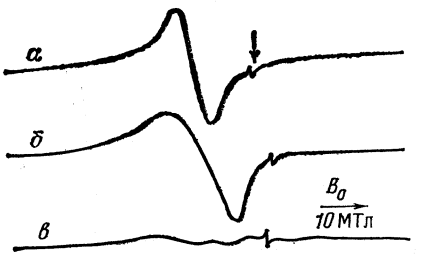


Рис. 1

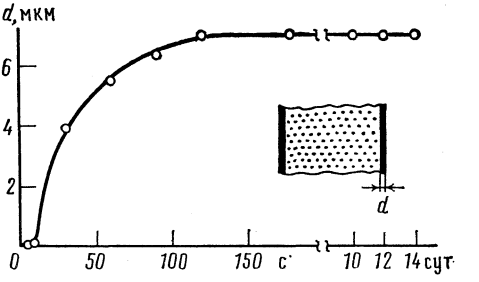
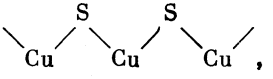


Рис. 2

Рис. 1. ЭПР-спектры медь(II)содержащей сульфокатионитовой пленки толщиной 120 мкм до опыта, снятые при 293 (*а*) и 77 К (*б*); после проведения опыта по окислению Na_2S в ее присутствии (*б*); стрелкой показан сигнал ДФПГ

Рис. 2. Динамика образования слоя (*d*) сульфидных комплексов меди при взаимодействии 0,03 г медь(II)содержащей пленки толщиной 120 мкм с 5 мл 0,25 М раствора Na_2S на воздухе при 20° С. На вставке показана схема среза пленки после опыта

ет синглетная изотропная линия в спектре ЭПР (рис. 1, *б*). После окисления Na_2S эта линия в спектре ЭПР исчезает (рис. 1, *в*), вероятно, вследствие образования в пленке сульфидных комплексов меди типа:



не наблюдаемых методом ЭПР.

Наблюдение поперечных срезов пленок после опытов под микроскопом «МИН-4» показало, что почернение их происходит только в приповерхностных слоях. С помощью окулярного микрометра было проведено измерение толщины почерневшего слоя. Величина этого слоя (*d*) составляет 5—10 мкм независимо от толщины пленки. Исследована динамика образования сульфидного слоя в пленке толщиной 120 мкм в ходе процесса окисления сульфида натрия. Полученные результаты приведены на рис. 2. Как следует из рис. 2, скорость сегрегации меди, приводящей к образованию приповерхностных почерневших слоев, велика, и сегрегация практически завершается за 2 мин.

Для выяснения роли сульфидных комплексов Cu(II), образующихся в приповерхностном слое пленки в ходе процесса окисления Na_2S, исследовались образцы с одинаковой площадью (12 мм×13 мм), но различной толщиной: 20, 40, 120, 450 мкм. Результаты исследования каталитической активности медь(II)содержащих пленок в процессе (1) представлены в таблице. Как следует из таблицы, скорость окисления Na_2S, рассчитанная на единицу объема сульфидного слоя, практически не зависит от толщины пленки и, следовательно, определяется влиянием этого слоя.

Так как образование сульфидных комплексов меди в фазе полимера может происходить как в ходе каталитического окисления Na_2S, так и в результате простого взаимодействия медь(II)содержащего полимера с раствором Na_2S, представляло интерес выяснить, связана ли сегрегация ионов меди(II) просто со взаимодействием пленки с Na_2S и образованием сульфидов меди или сегрегация вызывается каталитическим процессом. Для этого были проведены опыты по обработке медь(II)содержащей пленки раствором Na_2S в инертной среде при продувании аргоном. В данном случае образование сульфидных комплексов меди в фазе полимера

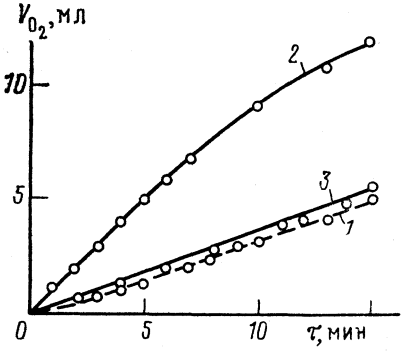


Рис. 3

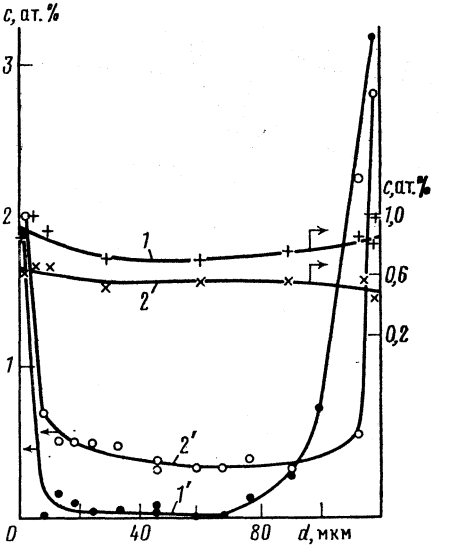


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые окисления 0,25 М раствора Na_2S в отсутствие (*1*) и в присутствии 0,03 г медь(II)содержащей пленки (*2*); медь(II)содержащей пленки, предварительно обработанной раствором Na_2S в инертной среде (*3*)

Рис. 4. Изменение концентрации (ат.%) меди (*1*, *1′*) и серы (*2*, *2′*) по толщине 120 мкм пленки до опыта (*1*, *2*) и после проведения опыта по окислению Na_2S в ее присутствии (*1′*, *2′*). Данные получены методом РЭС

также происходило, причем величина почерневшего слоя также составила 5—10 мкм и оставалась неизменной в течение следующих двух часов, как и в опытах, проводимых в кислородной атмосфере, когда происходило каталитическое окисление

Следовательно, образование приповерхностных почерневших слоев, связанное с накоплением сульфидных комплексов меди в фазе полимера, происходит при простом взаимодействии пленки с раствором Na_2S и не определяется ходом каталитического процесса. Однако каталитические свойства полимерных пленок с образованными в них сульфидными комплексами меди в инертной и окислительной средах оказались резко отличными. Как следует из рис. 3, пленки, обработанные Na_2S в инертной среде, практически не обладают каталитической активностью в процессе окисления сульфида натрия молекулярным кислородом, в отличие от полученных в ходе каталитического окисления. Эти результаты свидетельствуют о том, что состав и структура сульфидных комплексов, полученных в кислороде и в аргоне, по-видимому, различны и ход каталитического процесса способствует образованию каталитически активных сульфидных структур.

Механическое удаление почерневшего слоя с пленки 120 мкм и последующая обработка пленки раствором Na_2S в течение двух недель не приводили к образованию сульфидных комплексов меди(II), что свидетельствовало об отсутствии меди(II) во внутренних слоях пленки. Причинами такого явления могли быть неравномерное распределение Cu(II) в исходной пленке при сорбции из водного раствора соли Cu(II) либо перераспределение ионов Cu(II) и их сегрегация в приповерхностных слоях в ходе окисления Na_2S и образование сульфидов меди. Для установления истинной причины методом РЭС было изучено распределение ионов меди и серы

сульфокатионитовой перфторированной пленки толщиной в 120 мкм до и после каталитического окисления Na_2S (рис. 4). Как следует из рис. 4, медь(II) по толщине пленки до опыта распределена практически равномерно (данные по распределению серы в пленках до опыта соответствуют характеру распределения сульфогрупп полимера). После осуществления процесса окисления Na_2S наблюдается (рис. 4) резкое повышение содержания Cu(II) и серы в приповерхностных слоях пленки. Аналогичный характер распределения ионов меди и серы до и после проведения процесса окисления Na_2S наблюдался также в пленке толщиной 450 мкм.

Таким образом, при взаимодействии медь(II)содержащих сульфокатионитовых перфторированных пленок с раствором сульфида натрия происходит перераспределение ионов меди (равномерное вначале) по толщине пленки с сегрегацией их в приповерхностных слоях (5—10 мкм) в виде сульфидных комплексов. При обработке пленки раствором Na_2S в инертной среде происходит образование сульфидных комплексов меди, оказывающихся практически неактивными в процессе окисления Na_2S молекулярным кислородом, в то время как при проведении окисления Na_2S в присутствии Cu(II)содержащих полимерных пленок происходит образование сульфидных комплексов, проявляющих каталитическую активность в исследуемом процессе. Можно предположить, что в ходе каталитического окисления в фазе полимера происходит образование сульфидных комплексов меди иного состава, строения или иной макроскопической структурной организации, чем в инертной среде. Сам этот факт может рассматриваться как проявление эффекта саморазработки катализатора в ходе каталитического процесса и самонастройки катализатора на процесс рассматриваемого в теории эволюционного катализа [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Thomas V. H.* // Proc. Oronzio de Nora Symp. Chlorine Technol. Milanc, 1979. P. 167.
2. *Ромашин О. П., Рябов Э. Ф., Кубасов В. П.* // Хим. пром-сть. 1978. № 10. С. 44.
3. *Паншин Ю. А., Дрейман Н. А., Андреева А. И., Манечкина О. Н.* // Пласт. массы. 1977. № 8. С. 7.
4. *Грицаева Г. А., Шулепова Н. Я., Новиков Г. И. и др.* // Там же. 1980. № 6. С. 26.
5. *Тимашев С. Ф., Гладких С. Н.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 656.
6. *Чибирова Ф. Х., Захарьян Д. С., Седов В. Е. и др.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 8. С. 1137.
7. *Астанина А. Н., Волков В. И., Смирнова Г. Л. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2802.
8. *Астанина А. Н., Фунг Ти Ши, Руденко А. П. и др.* // Там же. 1984. Т. 58. С. 1818.
9. *Трухан Э. М.* // Приборы и техника эксперимента. 1965. № 4. С. 198.
10. Практическая растровая электронная микроскопия/Под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. М.: Мир, 1978.
11. *Астанина А. Н., Будницкий Г. А., Жиленко М. П. и др.* Микроволновая проводимость волокна КН-1, модифицированного ионами переходных металлов. М.: 1987. 15 с.— Деп. в ВИНИТИ 25.02.87, № 1327-в.
12. *Шайхутдинов Ш. К., Трухан Э. М., Астанина А. Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 997.
13. *Руденко А. П.* Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: Изд-во МГУ, 1969.

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

Поступила в редакцию
18.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 536.763; 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ IV. ДВУМЕРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КСЕНОНА НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

Шимулис В. И., Чистохвалов В. Н., Вернов А. В.

Приведены результаты исследования тензиметрическим методом фазовых переходов в монослое ксенона, адсорбированного на поверхности графитированной термической сажи. На основе обработки литературных изотерм адсорбции с помощью тензиметрической методики исследованы фазовые переходы в адсорбционных слоях.

В серии работ [1—3] изложены термодинамические основы тензиметрического способа исследования фазовых превращений в адсорбционных слоях, заключающегося в изучении зависимости равновесного давления p от температуры T в закрытой системе.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию с помощью тензиметрического метода фазовых превращений, происходящих в слое ксенона, адсорбированного на поверхности графитированной термической сажи (ГТС), проверке эффективности исследования фазовых переходов в адсорбированных слоях с помощью этого метода, а также сравнению полученных результатов с уже известными для рассматриваемой системы [4, 5].

Экспериментальная установка, материалы. Тензиметрические опыты проводились на объемной адсорбционной установке, позволяющей получать экспериментальные данные в отсутствие следов вакуумной смазки и паров ртути, что достигалось применением системы металлических затворов (сплав индий — олово) и тщательно прокалиброванной манометрической лампы ПМТ-2 для измерения давления. При расчете давлений паров адсорбата вводилась поправка на температурную транспирацию [6]. Точность регистрации давления, производимой датчиком, составляла $\pm 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Измерение температуры адсорбционной ампулы, помещенной в криостат, производилось платиновым термометром сопротивления с точностью ±0,3 К. Предельная абсолютная ошибка в определении величины адсорбции составляла $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ мкмоль/м^2. Для исследования использовался спектроскопически чистый ксенон. В качестве адсорбента была взята графитированная термическая сажа «Sterling FT» удельной поверхностью $s_{уд}$=11,5 м^2/г. Электронно-микроскопическое и рентгенодифракционное исследования образца адсорбента показали высокую степень его кристалличности. Перед проведением каждого тензиметрического опыта производилась дегазация навески ГТС путем прогрева адсорбционного сосуда и металлических затворов вакуумной установки в течение 8—10 ч при 400° С до достижения остаточного давления в установке $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ Торр. Воспроизводимость полученных результатов проверялась дополнительными адсорбционными измерениями для отдельных порций адсорбата в области малых величин равновесных давлений газа.

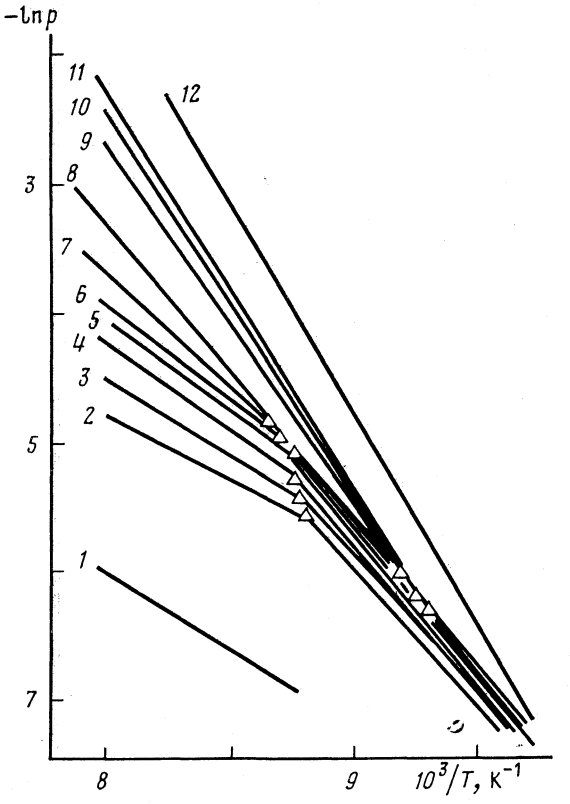


Рис. 1. Тензиметрические траектории ксенона на ГТС, соответствующие приблизительно изостерическим условиям. Номера опытов соответствуют различным величинам поверхностной концентрации (в единицах степеней заполнения): *1* – 0,03; *2* – 0,10; *3* – 0,12; *4* – 0,14; *5* – 0,20; *6* – 0,25; *7* – 0,30; *8* – 0,37; *9* – 0,64; *10* – 0,68; *11* – 0,72; *12* – 0,87; координаты точек перелома траекторий обозначены треугольниками

Математическая обработка экспериментальных данных. В силу того, что тензиметрические траектории могут иметь излом [3], линейные участки ломаных до и после точки предполагаемого перелома аппроксимировались прямыми линиями в соответствии с моделью вида

$$\ln p = a + bT^{-1}.$$

При оценивании параметров a и b использовали процедуру оценивания функции эффективности эксперимента при отсутствии параллельных измерений [7], которая позволяет получать оценки искомых параметров по свойствам несмещенности и эффективности, близким к оптимальным.

Для каждой траектории проверялась гипотеза о наличии точек перелома путем построения совместных доверительных областей оценок a и b, полученных в результате обработки линейных участков каждой траектории до и после точки предполагаемого перелома. Гипотеза принималась только в том случае, если указанные доверительные области не перекрывались. Координаты точки перелома находили путем совместного решения системы двух линейных уравнений рассматриваемой модели, соответствующих низко- и высокотемпературным участкам ломаной.

Результаты тензиметрических измерений

Изостерические условия. Экспериментальное изучение адсорбции паров ксенона проводилось в интервале 100—150 К в области заполнения монослоя от 0,03 до 0,08 в условиях, близких к изостерическим. Близость к изостерическим условиям определяется отношением площади поверхности адсорбента A и «мертвого» объема установки V [2], которое в данном случае составило величину $A/V=986$ см$^{-1}$. При расчете степени покрытия θ принималось, что площадь ω_m, приходящаяся на одну молекулу ксенона в плотном монослое, равна 16,1 Å^2 [8], это соответствует величине адсорбции 10,3 мкмоль/м^2.

На рис. 1 в координатах $\ln p—T^{-1}$ показаны результаты обработки тензиметрических данных. Из рисунка видно, что в областях $\theta\leqslant 0{,}30$ и $\theta>0{,}65$ тензиметрические траектории, аппроксимирующие экспериментальные данные, имеют вид ломаных линий. При $\theta<0{,}30$ (траектории *2—7*) низкотемпературные участки ломаных имеют больший угол наклона относительно оси обратных температур, чем соответствующие высокотемпературные участки. В интервале $\theta=0{,}65\div 0{,}71$ вид ломаных (траектории *10—12*) другой: их низкотемпературные участки после точки перелома идут более полого, чем соответствующие высокотемпературные участки. При этом положение точек перелома до $\theta=0{,}30$ с ростом степени покрытия смещается в сторону более высоких температур, а затем в интервале $\theta=0{,}65\div 0{,}71$— в сторону более низких температур.

Из рис. 1 видно, что полученные зависимости имеют те же особенности, что и изостеры адсорбции в тех же координатах, анализ поведения которых приведен в [3]. Совпадение низкотемпературных участков траекторий для разных значений θ указывает на то, что дефект вариантности системы равен нулю. Это означает, что адсорбционный слой в указанной области гетерогенен. Несовпадение высокотемпературных участков траекторий для разных θ указывает либо на гомогенность адсорбированного слоя, либо на наличие в системе произвольного числа двумерных фаз с искривленными границами при одновременной гомогенности одномерных систем [1].

На рис. 2 сплошной линией показаны элементы фазовой диаграммы ксенона на ГТС, построенной по координатам точек перелома на тензиметрических траекториях, полученных в изостерических условиях (обозначены кружками). Нижняя ветвь построенной бинодали, по-видимому,

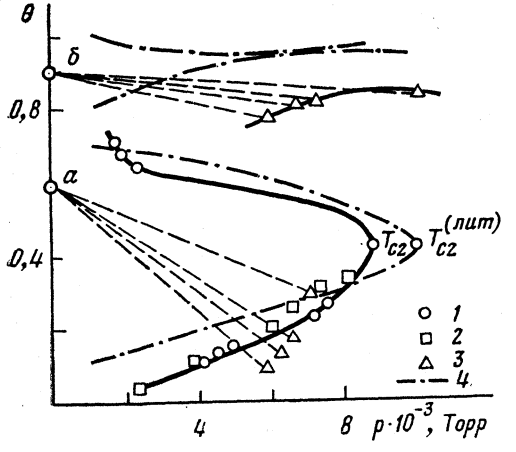


Рис. 2. Фазовые диаграммы ксенона, адсорбированного на ГТС; *1* – изостерические условия опытов; *2* – неизостерические; *3* – результаты обработки литературных данных [4]; *4* – элементы фазовой диаграммы из работы [4]; T_{c2}, $T_{c2}^{(лит)}$ – двумерные критические температуры, оцененные из тензиметрических опытов и из изотерм адсорбции авторами [4]

отделяет двухфазную поверхностную систему (пар+конденсат) от однофазной (двумерный пар). Верхний участок бинодали разграничивает эту же двухфазную систему от двумерной конденсированной фазы. В интервале θ, где траектории излома не претерпевают, показан предполагаемый участок линии бинодали, который соединяет полученные ветви. Вершина бинодали соответствует двумерной критической температуре T_{c2}.

Для оценки T_{c2} нами использована известная процедура [9], заключающаяся в построении температурной зависимости безразмерной величины $\delta_{c2}=\theta_{c2}[\partial \ln p/\partial\theta]$, которая вычислялась непосредственно из двух траекторий, проходящих через предполагаемую критическую область заполнений. Значение критической степени заполнения θ_{c2} в соответствии с [4] принималось равным 0,4. Величина T_{c2}, определенная путем нахождения абсциссы точки пересечения прямых, аппроксимирующих два участка рассчитанных зависимостей в области высоких и низких температур, оказалась равной 113,0±1,5 К. Некоторое отличие найденной температуры T_{c2} от ее значения 117,0 К [8] можно объяснить наличием в образце адсорбента частиц очень малого размера (по нашей оценке, их минимальный размер, вычисленный с помощью метода, предложенного в [9], ~330 Å), что может стать причиной заметного сдвига условий поверхностного фазового равновесия. Другой возможной причиной такого расхождения может быть приближенный метод локализации бинодали и ее критической точки по изотермам адсорбции, использованный авторами [8].

Изотермы адсорбции, вычисленные из тензиметрических траекторий, определенных в настоящей работе, имеют вид, характерный для адсорбционных систем, в которых происходят фазовые превращения.

Неизостерические условия. Представлялось интересным испытать тензиметрическую методику в условиях, отличных от изостерических. С этой целью объем рабочей части установки увеличивали до значения, при котором степень покрытия в ходе каждого тензиметрического опыта могла изменяться в исследуемом интервале температур на 10% от ее максимального значения в монослое. Отношение A/V в данном случае составляло 272 $см^{-1}$.

На рис. 3 в координатах $\ln p - T^{-1}$ приведены данные произведенных измерений. Из рисунка видно, что для порций адсорбата, не превышающих 3,47 мкмоль/$м^2$ тензиметрические траектории имеют вид ломаных. При этом их высокотемпературные участки имеют меньший угол наклона относительно оси обратных температур, чем низкотемпературные участки; положение точек перелома с ростом количества молекул адсорбата в системе плавно смещается в сторону более высоких температур.

Как и в случае изостерических условий, излом на тензиметрической траектории здесь соответствует фазовому переходу в адсорбционном слое, поэтому координаты точек перелома были нанесены на рис. 2 (обозначены квадратами). Как видно из рисунка, результаты, полученные в изостерических и неизостерических условиях, хорошо согласуются между собой и достаточно подробно характеризуют часть бинодали, соответствующую фазовому переходу адсорбированный двумерный газ — двумерный гетерогенный слой газ+жидкость. В то же время сравнение тензиметрических траекторий, полученных в неизостерических условиях, с изостерами (см. рис. 1, 3) показывает, что в рассматриваемом случае траектории имеют более четко выраженный излом. Это подтверждается также сравнением значений угловых коэффициентов b, вычисленных для низко- и высокотемпературных участков траекторий, полученных в изостерических и неизостерических условиях. Таким образом, при значительном отклонении

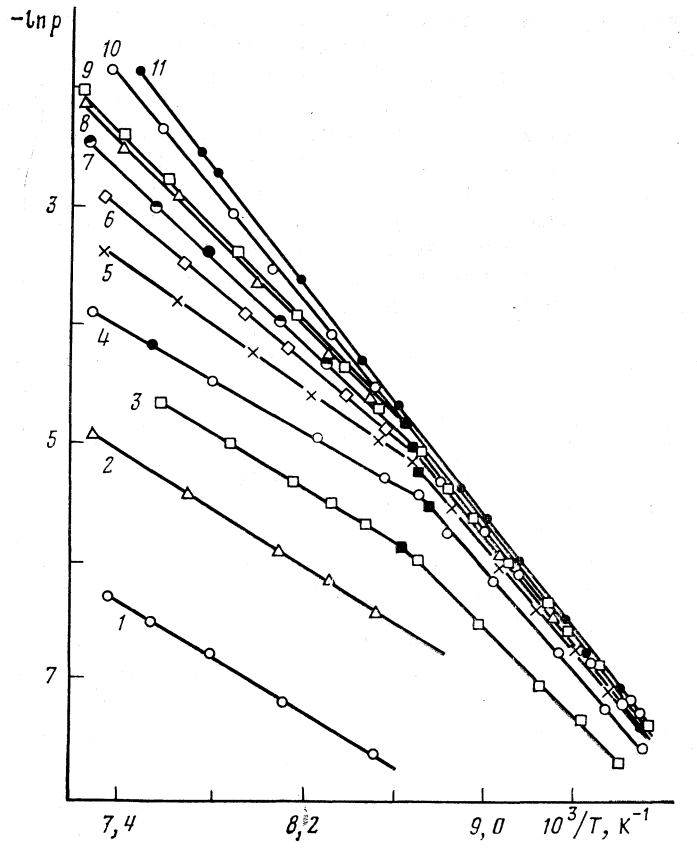


Рис. 3. Результаты тензиметрических измерений по адсорбции Xe на ГТС в неизостерических условиях. Номера опытов соответствуют разным порциям адсорбата в системе, мкмоль/м²: *1* – 0,11; *2* – 0,16; *3* – 0,27; *4* – 1,00; *5* – 2,16; *6* – 2,68; *7* – 3,05; *8* – 3,31; *9* – 3,47; *10* – 5,31; *11* – 6,31

проведения тензиметрического опыта от условий изостеричности имеется возможность более надежно определить точки перелома на траекториях и тем самым повысить точность расчета бинодали.

Проверка эффективности тензиметрической методики. Вывод о возможности получения более надежных точек перелома на тензиметрических траекториях в неизостерических условиях подтверждается результатами проверки эффективности тензиметрической методики, проведенной на основе обработки экспериментальных данных по адсорбции ксенона на графите [4]. Из изотерм адсорбции [4] нами моделировались тензиметрические траектории, соответствующие различным условиям проведения адсорбционного опыта. Для этого на графике литературных изотерм адсорбции в области низких температур и высоких степеней заполнения выбиралась начальная точка, из которой проводились траектории под различными углами наклона относительно оси равновесных давлений. В реальном эксперименте изменение угла наклона траектории можно достигнуть путем увеличения «мертвого» пространства установки, либо уменьшением навески адсорбента в адсорбционном сосуде, т. е. изменением отношения A/V. В данном случае были выбраны две начальные точки, обозначенные

на рис. 2 буквами a и b, смоделированные траектории на этом рисунке показаны пунктирными линиями.

Обработка указанных траекторий, в координатах $\ln p - T^{-1}$ по описанной выше процедуре показала, что чем больше условия проведения тензиметрического опыта отличаются от изостерических и чем больше они приближаются к изобарическим условиям, тем более четко в рассматриваемых координатах проявляется излом. Координаты точек перелома полученных траекторий, выходящих из начальной точки a, показаны в нижней части рис. 2 треугольниками. Указанные точки оказались близкими к найденной нами из тензиметрического эксперимента нижней ветви бинодали. Проведение аналогичных тензиметрических траекторий из точки b (см. рис. 2) позволило построить пограничную кривую, разделяющую конденсированную поверхностную фазу от области сосуществования двух поверхностных конденсированных фаз различной плотности (жидкость+ +кристалл). Найденные в данном случае точки перелома на траекториях также нанесены в верхней части рис. 2 треугольниками и соединены сплошной линией.

Следует отметить, что полученные с помощью использования тензиметрической методики элементы фазовой диаграммы адсорбированного слоя Xe заметно отличаются от бинодалей, построенных на основе тех же исходных экспериментальных данных [4]. Принимая во внимание, что в работе [4] бинодали строились на основе визуального выделения вертикальных участков изотерм адсорбции (трудность надежного определения которых очевидна), можно сделать вывод о недостаточной точности построения таким способом фазовой диаграммы. В то же время перелом на тензиметрической траектории может быть локализован достаточно надежно. С этой точки зрения тензиметрический метод можно рассматривать как дополнительный способ уточнения элементов фазовых диаграмм, построенных на основе прямого измерения изотерм адсорбции.

Таким образом, проведение тензиметрических измерений и испытания тензиметрической методики на литературных данных показали ее эффективность для исследования фазовых переходов в адсорбционных слоях. С помощью предлагаемого метода оказалось возможным построение элементов фазовых диаграмм поверхностного слоя и получение ценной информации о количестве и качестве двумерных фаз в адсорбционном слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шимулис В. И., Вернов А. В., Чистохвалов У. Н.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1204.
2. *Вернов А. В., Шимулис В. И., Чистохвалов В. Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 5. С. 1209.
3. *Вернов А. В., Шимулис В. И., Чистохвалов В. Н.* // Там же. 1986. Т. 60. № 12. С. 3029.
4. *Thomy A., Duval X.* // J. Chim. Phys. 1970. V. 67. P. 1101.
5. *McTague J. P., Als-Nielsen J., Bohr J., Nielsen M.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 7762.
6. *Takaishi T., Sensui Y.* // Trans. Farad' Soc. 1963. V. 59. P. 2503.
7. *Шимулис В. И.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 5. С. 1318.
8. *Reigner J., Thomy A., Duval X.* // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. P. 926.
9. *Larher Y., Nardon Y.* // Surf. Sci. 1974. V. 42. P. 299.

Университет дружбы народов
имени Патриса Лумумбы
Москва

Поступила в редакцию
22.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 541.127:661.183.123.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ БОРА АНИОНИТАМИ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Косаева А. Е., Галицкая Н. Б.

Исследованы физико-химические закономерности сорбции бора анионитами с группами N-метилглюкамина и *трис*(оксиметил)аминометана в форме свободного амина и Cl-форме при различной концентрации хлористого натрия в растворе. Показано, что в процессе сорбции образуется дисольватный комплекс. Получены уравнения, адекватно описывающие экспериментальные кривые и рассчитаны параметры, характеризующие процесс сорбции бора указанными анионитами. Установлена большая эффективность N-метилглюкаминовых групп в структуре ионитов по сравнению с *трис*(оксиметил)аминометановыми в процессе образования дисольватных комплексов азотгидроксилсодержащих группировок с анионом бора.

Наибольший интерес при сравнительном изучении сорбционных свойств комплексообразующих ионитов представляет исследование сорбции целевого компонента при различной концентрации содержащихся в растворе солей. Это связано с практическим применением селективных ионитов для извлечения следовых количеств компонентов из природных и сточных вод. Ранее нами показано [1], что комплексообразующие иониты с группами N-метилглюкамина (марка АНБГ) и *трис*(оксиметил)аминометана (марка АНБТ) [2] обладают различной сорбционной способностью по аниону бора при близких величинах статической обменной емкости по 0,1 М HCl, которая количественно характеризует содержание комплексообразующих группировок в структуре сорбентов.

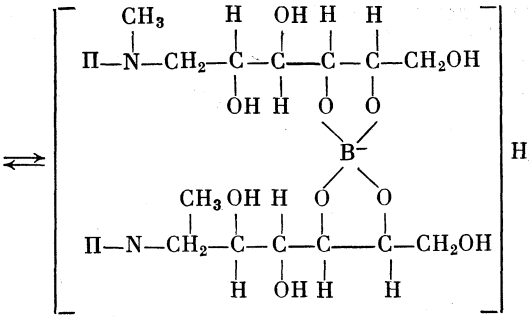
Для исследования влияния структуры функциональных групп на сорбционные свойства, определения максимальной емкости по аниону бора в настоящей работе проведено изучение изотерм сорбции борной кислоты из растворов хлорида натрия различной концентрации анионитами АНБГ и АНБТ в форме свободного амина и Cl-форме.

Известно [3], что для процессов комплексообразования борной кислоты с низкомолекулярными гидроксилсодержащими реагентами характерно однозначное образование *бис*-диолборатов. В соответствии с этим процесс селективной сорбции в фазе исследуемых ионитов также должен сопровождаться образованием дисольвата. С учетом изложенного схему взаимодействия борной кислоты с функциональными группами исследуемых ионитов можно представить следующим образом:

$$H_3BO_3 + 2H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H_3^+O, \qquad (1)$$

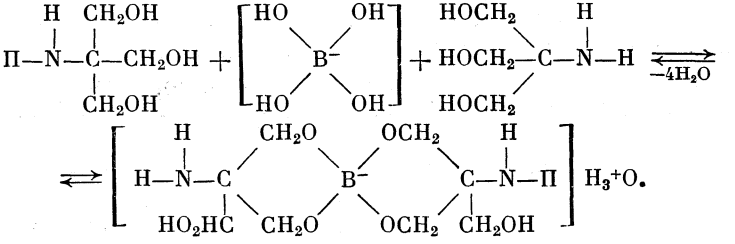
$$2\text{П}{=}\text{N}{-}\text{CH}_2{-}\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}{-}\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}{-}\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}{-}\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}{-}\text{CH}_2\text{OH} + [B(OH)_4]^- \underset{-4H_2O}{\rightleftarrows}$$

(CH$_3$ на азоте)



(2)

Для анионита с группами *трис*(оксиметил)аминометана:



(3)

Следует отметить, что при определенных концентрациях борная кислота может существовать в растворе в виде полиборатов [4], однако в условиях проведения данного эксперимента концентрация кислоты меньше порога образования анионов полиборных кислот, поэтому мы полагаем, что анионы борной кислоты образуются только согласно уравнению (1).

В схематичном виде реакции (3) и (2) имеют вид

$$H_3BO_3+H_2O\rightleftarrows[B(OH)_4]^-+H^+,$$

$$П{\equiv}N+{}^1/_2[B(OH)_4]^-+{}^1/_2H^+\rightleftarrows{}^1/_2[П{\equiv}N]_2BO_4^-H^++2H_2O$$

или в суммарном виде

$$П{\equiv}N+{}^1/_2H_3BO_3\rightleftarrows{}^1/_2[П{\equiv}N]_2BO_4^-H^++{}^3/_2H_2O. \qquad (4)$$

Тогда выражение для концентрационной константы обмена будет иметь следующий вид:

$$K'=\frac{[(П{\equiv}N)_2BO_4^-H^+]^{1/2}[H_2O]^{3/2}}{[(П{\equiv}N)][H_3BO_3]^{1/2}}.$$

Принимаем обозначения: $[(П{\equiv}N)_2BO_4^-H^+]=C_R$ – емкость ионита по бору при заданной исходной концентрации в растворе (мМ В/г); $[H_3BO_3]=C_s$ – равновесная концентрация борной кислоты в растворе (мМ В/мл); $[П{\equiv}N]=(S_{макс}-C_R)$, где $S_{макс}$ – максимальная емкость ионита по бору (мМ В/г); $C_R/C_s=K_p$ – коэффициент распределения (мл/г). Следовательно:

$$K'=C_R^{1/2}/(S_{макс}-C_R)C_s^{3/2} \text{ или } K'=K_p^{3/2}/(S_{макс}-C_R),$$

тогда

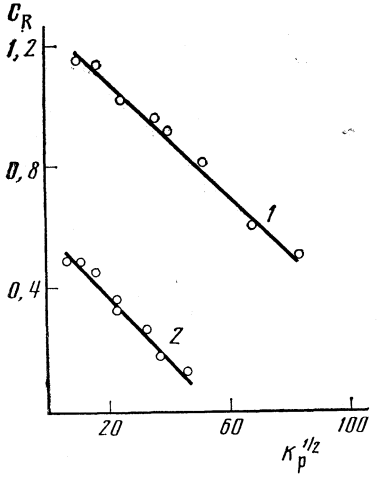
$$C_R=S_{макс}-(K')^{-1}K_p^{3/2}. \qquad (5)$$

Параметры изотерм сорбции борной кислоты анионитами (I, II – АНБГ и АНБТ в форме свободного амина, III – АНБГ в Cl^--форме)

[NaCl], М	$S_{макс}$, мМ В/г	K'	$r_{кор}$	[NaCl], М	$S_{макс}$, мМ В/г	K'	$r_{кор}$
	I				II		
0,005	1,28	86,4	0,984	0,010	0,60	92,6	0,976
0,010	1,05	130	0,953	0,025	0,59	96,2	0,971
0,025	1,19	127	0,955		III		
0,10	1,18	168	0,998	0,005	0,69	51,5	0,959
1,0	1,11	140	0,959	0,025	0,73	26,5	0,974
				0,010	0,60	28,0	0,957

Таким образом, если предположение об образовании дисольвата в полимерной фазе является верным и реакция комплексообразования протекает согласно приведенному уравнению (4), то в координатах $C_R=\varphi(K_p^{1/2})$ экспериментальные зависимости будут иметь прямолинейный характер.

Изотермы сорбции для исследуемых анионитов снимались при фиксированных значениях концентрации хлористого натрия, согласно известной методике [5], концентрацию бора в растворе определяли с использованием объемного метода титрования в присутствии маннита.



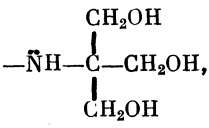
Анаморфозы изотерм сорбции бора из 0,025 *М* NaCl для анионитов: *1* – АНБГ, *2* – АНБТ

В таблице приведены результаты расчета параметров сорбции по вышеуказанным уравнениям для исследуемых анионитов. Как видно, с высокими коэффициентами корреляции ($r_{кор}>0,95$) наблюдается линеаризация полученных экспериментальных кривых в указанных координатах (рисунок), что является одним из факторов, подтверждающих предложенный механизм. Линейность анаморфоз дает возможность определить величины K', $S_{макс}$ (таблица).

Максимальная емкость сорбента с группами N-метилглюкамина (АНБГ) остается практически неизменной в исследуемом диапазоне изменения концентрации хлорида натрия, среднее значение составляет величину 1,11±0,07 мМ В/г. Данные функционального анализа и потенциометрического титрования [1] показывают, что содержание аминогрупп в ионите АНБГ составляет 2,17 мМ/г, т. е. емкость ионита по аниону бора равна половине концентрации функциональных групп. Таким образом, можно утверждать, что во всем изученном интервале изменения концентрации борной кислоты в растворе комплекс, образующийся в фазе полимера, координирован двумя функциональными группами.

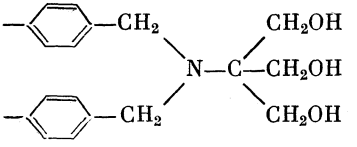
Для анионита АНБТ в форме свободного амина среднее значение величины $S_{макс}$ при изменяющейся концентрации хлористого натрия составляет величину 0,6±0,01 мМ В/г, что также свидетельствует о постоянстве максимальной емкости сорбента в выбранном диапазоне варьирования ионной силы исходного раствора. Проведенные исследования по изучению

структуры функциональных групп анионита АНБТ показали [1], что содержание вторичных и третичных аминогрупп в ионите составляет 1,35 и 1,22 мМ/г соответственно. Сопоставление результатов по изучению структуры и сорбционной способности по аниону бора исследуемого анионита АНБТ позволяет сделать предположение, что в реакции комплексообразования в процессе сорбции принимают участие в основном вторичные гидроксилсодержащие аминогруппы структуры



причем полученное соотношение $S_{макс}$: количество вторичных аминогрупп показывает, что сорбция также протекает с образованием дисольвата (сольватное число ~2).

Известно [6], что на процессы комплексообразования в фазе ионита значительное влияние оказывает подвижность функциональных групп сорбентов, особенно при образовании дисольватных комплексов, что обусловлено необходимостью конформационных изменений и перестройки матрицы. Учитывая вышеизложенное, мы предполагаем, что достаточно жесткая структура третичных гидроксилсодержащих аминогрупп ионита АНБТ



не позволяет реализовать необходимое для образования комплекса расположение полимерных сегментов, вследствие чего эти группы не принимают участие в процессе сорбции, комплексообразования.

Среднее значение константы обмена для ионита АНБГ определяли по уравнению (5) путем расчета параметров сорбционного равновесия по всем экспериментальным точкам зависимости $C_R=\varphi(K_p^{1/2})$, полученным в выбранном диапазоне изменения концентрации NaCl. Как показывают расчеты, погрешность рассчитанных значений C_R не превышает 10%, что вполне сопоставимо с точностью эксперимента. Средние значения $S_{макс}$ и K' для ионита с группами N-метилглюкамина составляют величины 1,15 и 113 соответственно.

Полученные значения констант обмена (таблица) для исследуемых ионитов, характеризующих селективность функциональных групп сорбентов к аниону бора, полностью соответствуют литературным данным о более устойчивых комплексах, которые образуют борат-ионы с низкомолекулярными многоатомными спиртами по сравнению с другими гидроксилсодержащими соединениями. Так, значение константы обмена для исследуемого ионита с группами N-метилглюкамина, группы которого находятся в форме свободного амина, выше, чем для ионита с группами *трис*(оксиметил)аминометана.

При практическом использовании селективных сорбентов для целей извлечения бора большое значение имеет форма ионогенных групп сорбентов. Установлено [2], что элюирование сорбентов возможно растворами кислот, и, следовательно, после процесса регенерации ионит будет на-

ходиться в протонированной форме (Cl^- или SO_4^{2-}) в зависимости от выбора элюирующего агента. Дальнейшая обработка ионита будет зависеть от того, изменяются ли его сорбционные характеристики в солевой форме.

Проведено исследование по изучению сорбционных свойств анионита с группами N-метилглюкамина в Cl-форме в зависимости от состава исходного раствора. Предполагая, что и в этом случае образуется дисольват, проведен анализ полученных экспериментальных кривых в координатах $C_R=\varphi(K_p^{1/2})$. Как показывают расчеты (таблица), зависимости и в данном случае имеют прямолинейный характер, коэффициенты корреляции высоки, что свидетельствует о правомерности рассмотрения процесса согласно выше приведенному уравнению.

Величины констант обмена для ионита АНБГ, функциональные группы которого находятся в Cl-форме, остаются неизменными в выбранном диапазоне изменения ионной силы, однако величина K' более чем в 3 раза меньше, чем для процесса сорбции ионитом, функциональные группы которого находятся в форме свободного амина. Значение $S_{макс}$ также остается постоянным с изменением концентрации хлористого натрия, но меньше величины, характеризующей процесс сорбции бора ионитом с группами в форме свободного амина, что свидетельствует о значительном снижении эффективности процесса сорбции бора анионитом, функциональные группы которого находятся в слоевой форме. Снижение сорбционных свойств ионита в Cl-форме, по нашему мнению, обусловлено уменьшением величины pH равновесного раствора до ~3 в процессе сорбции за счет протекания реакции $[RNH]^+Cl^- \rightleftarrows RN+HCl$, и, как следствие, смещение равновесия реакции (1) в сторону образования недиссоциированной борной кислоты.

Таким образом, проведенные исследования по изучению физико-химических закономерностей сорбции бора анионитами с различной структурой функциональных групп доказывают большую эффективность N-метилглюкаминовых групп по сравнению с *трис*(оксиметил)аминометановыми в процессе образования дисольватных комплексов азотгидроксилсодержащих групп с анионом бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Косаева Л. Е., Галицкая Н. Б.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Галицкая Н. Б., Слабкая Л. Д., Кононова Г. Н., Плотникова О. А.* Сорбенты для извлечения бора из растворов. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 35 с.
3. *Шварц Е. М.* Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями. Рига: Зинатне, 1968. 208 с.
4. *Ткачев К. В., Плышевский Ю. С.* Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983.
5. *Лейкин Ю. А., Гладков С. Ю., Филиппов Е. А. и др.* // Радиохимия. 1979. Т. 21. С. 516.
6. *Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 145.

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

Поступила в редакцию
28.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 541.183

КРИТИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ АДСОРБЦИИ

Аранович Г. Л.

Проанализировано поведение величины гиббсовской адсорбции Г вблизи точки расслоения объемного раствора. Показано, что имеет место оценка $\Gamma \sim |N_\infty - N_\infty^*|^{-\nu}$, где $\nu = 1/2$ и этот результат не является следствием выбора модели (например, регулярности) раствора.

Проведено сопоставление с экспериментом, в частности, для адсорбции *н*-капроновой кислоты из водного раствора на графите. Показано, что эксперимент достаточно хорошо описывается изотермой, отвечающей найденной оценке для Г вблизи N_∞^*.

Критическими в теории объемных растворов принято называть точки (в координатах температура, давление, состав), которыми заканчиваются области существования фаз (точки расслоения) [1]. В данной работе мы проанализируем поведение избыточной адсорбции из растворов вблизи точки расслоения объемного раствора на основании уравнений термодинамического равновесия, полученных в работе [2]. В частности, в [2] получены асимптотические уравнения равновесия неоднородного адсорбционного раствора как для решеточного, так и для континуального случая. Эти уравнения для адсорбции бинарного полубесконечного раствора на плоской границе имеют вид:

$$\delta_1(i) = -\frac{N_\infty(1-N_\infty)}{k_Б T}\{a_1\delta_1(i) + a_2[\delta_1(i-1)+\delta_1(i+1)]\}, \qquad (1)$$

$$\delta_1(x) = -\frac{N_\infty(1-N_\infty)}{k_Б T}\left[-b_1\frac{d^2\delta_1(x)}{dx^2} + b_3\delta_1(x)\right], \qquad (2)$$

где N_∞ — объемная доля первого компонента в однородной части раствора, бесконечно удаленной от поверхности адсорбента; $\delta_1 = N_1 - N_\infty$; N_1 — объемная доля первого компонента на расстоянии x или i (в числе узлов решетки) от поверхности адсорбента; $k_Б$ — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; a_1, a_2, b_1, b_3 — коэффициенты, в общем случае зависящие от N_∞ и T. Уравнение (1) выведено для решеточного адсорбата, (2) — для континуального случая.

Анализ гиббсовской адсорбции. Гиббсовская адсорбция может быть вычислена по формулам:

$$\Gamma_р = a_m\sum_{i=1}^{\infty}\delta_1(i), \qquad (3)$$

$$\Gamma_к = a_m\int_0^{\infty}\delta_1(x)\,dx, \qquad (4)$$

где $\Gamma_р$ соответствует решеточному, а $\Gamma_к$ — континуальному случаю; a_m — емкость монослоя. Так как уравнения (1), (2) — асимптотические, то величины $\delta_1(i)$ и $\delta_1(x)$, входящие в (3), (4), являются решениями уравнений (1), (2) только при достаточно больших i и x соответственно.

Разобьем сумму в (3) и интеграл в (4) на две составляющие:

$$\Gamma_р = a_m \sum_{i=1}^{i_0-1} \delta_1(i) + a_m \sum_{i=i_0}^{\infty} \delta_1(i), \tag{5}$$

$$\Gamma_к = a_m \int_0^{x_0} \delta_1(x)\,dx + a_m \int_{x_0}^{\infty} \delta_1(x)\,dx, \tag{6}$$

причем значение i_0 выбрано так, что при $i \geqslant i_0$ функция $\delta_1(i)$ является решением уравнения (1), величина x_0 выбрана так, что при $x \geqslant x_0$ функция $\delta_1(x)$ является решением уравнения (2). Как видно из (5), особенность (расходимость) $\Gamma_р$ при приближении к точке расслоения соответствует особенности (расходимости) следующей частичной суммы:

$$S_0 = \sum_{i=i_0}^{\infty} \delta_1(i). \tag{7}$$

При $i \geqslant i_0$ величина $\delta_1(i)$, входящая в (7), является решением уравнения (1), которое можно записать в виде [2]:

$$\delta_1(i) = \delta_1(1)\,\omega^{i-1}, \tag{8}$$

где ω — корень следующего характеристического уравнения, не превышающий по абсолютной величине единицу:

$$k_Б T/a_2 N_\infty (1-N_\infty) + a_1/a_2 + \omega + 1/\omega = 0. \tag{9}$$

Подставляя (8) в (7), получаем

$$S_0 = \frac{1}{\omega}\,\delta_1(1)\,\omega^{i_0}/(1-\omega). \tag{10}$$

Из (10) видно, что особенность (расходимость) $\Gamma_р$ возникает в точке $\omega=1$. Поведение ω^{i_0} при $\omega \to 1$ (здесь и далее $\omega \to 1$ при $\omega < 1$) зависит от соотношения i_0 и ω (выбор значения i_0, при котором верна формула (1), может зависеть от N_∞, а поэтому и от ω). Если предположить, что i_0 растет не медленнее $\text{const}/(1-\omega)^{1+\alpha}$ при $\omega \to 1$, где α — сколь угодно малое положительное число, то получаем

$$\lim \omega^{i_0}/(1-\omega) = 0. \tag{11}$$

Соотношение (11) означало бы отсутствие расходимости $\Gamma_р$ в точке $\omega=1$ (точке расслоения), что противоречит множеству общеизвестных экспериментальных данных. Следовательно, в самом общем случае i_0 растет медленнее, чем $\text{const}/(1-\omega)^{1+\alpha}$ при $\omega \to 1$. Если i_0 при $\omega \to 1$ растет не быстрее, чем $\text{const}/(1-\omega)$, то

$$\lim_{\omega \to 1} \omega^{i_0} = B, \tag{12}$$

где B — конечное число, отличное от нуля ($0<B<\infty$). Действительно, если, начиная с некоторого i_0 имеем $i_0<\text{const}/(1-\omega)$ или иначе $\omega>1-\text{const}/i_0$, то с учетом $\omega<1$ получим

$$1>\omega^{i_0}>(1-\text{const}/i_0)^{i_0} \tag{13}$$

При больших значениях i_0 правая часть (13) стремится к $\exp(-\text{const})$.

Случай выполнения условия (12). Как видно из (10), в случае выполнения условия (12) особенность Γ_p в точке расслоения соответствует особенности величины $1/(1-\omega)$. Раскроем эту особенность, для чего запишем выражение для корня ω уравнения (9), не превышающего единицу:

$$\omega=\begin{cases}\lambda_0-(\lambda_0^2-1)^{1/2} & \text{при} \quad \lambda_0>0, \quad (14)\\ \lambda_0+(\lambda_0^2-1)^{1/2} & \text{при} \quad \lambda_0<0, \quad (15)\end{cases}$$

где

$$\lambda_0=-[k_Б T/2a_2N_\infty(1-N_\infty)+a_1/2a_2], \tag{16}$$

причем $|\lambda_0|\geqslant 1$. Нас интересует окрестность точки $\omega=1$, т. е. $\omega>0$, поэтому из (14), (15) следует выбрать корень

$$\omega=\lambda_0-(\lambda_0^2-1)^{1/2}. \tag{17}$$

Так как при выполнении (12) $\Gamma_p\sim(1-\omega)^{-1}$, то с учетом (17) имеем

$$\Gamma_p\sim\frac{1}{(\lambda_0-1)^{1/2}[(\lambda_0+1)^{1/2}-(\lambda_0-1)^{1/2}]}\sim\frac{1}{(\lambda_0-1)^{1/2}} \tag{18}$$

при $\lambda_0\to 1$. Обозначим через N_∞^* величину N_∞, соответствующую $\lambda_0=1$ (или $\omega=1$). Тогда из (16) находим

$$k_Б T/2a_2N_\infty^*(1-N_\infty^*)+a_1/2a_2+1=0. \tag{19}$$

Проанализируем случай достаточно малых N_∞ и N_∞^*, когда коэффициенты разложения a_1 и a_2 не зависят от N_∞ (см. [2]). Тогда вычитая (19) из (16), получаем

$$\lambda_0-1=-\frac{k_Б T}{2a_2}\left[\frac{1}{N_\infty(1-N_\infty)}-\frac{1}{N_\infty^*(1-N_\infty^*)}\right]. \tag{20}$$

Правая часть (20) (строго говоря при $N_\infty^*\neq 0{,}5$) имеет однократный корень $N_\infty=N_\infty^*$. Поэтому в окрестности точки N_∞^* при $N_\infty^*\neq 0{,}5$ имеем

$$\lambda_0-1\sim N_\infty-N_\infty^*. \tag{21}$$

Сопоставляя (18) с (21), находим для $N_\infty\to N_\infty^*$:

$$\Gamma_p\sim|N_\infty-N_\infty^*|^{-1/2}. \tag{22}$$

Таким образом, мы показали следующее. Если i_0 при $\omega\to 1$ растет не быстрее, чем $\text{const}/(1-\omega)$ (при этом выполняется условие (12)), то справедливо соотношение (22). Или иначе: при $N_\infty\to N_\infty^*$ имеет место оценка [1]

$$\Gamma_p\sim|N_\infty-N_\infty^*|^{-\nu} \tag{23}$$

---

[1] Эта оценка без учета флуктуаций, что имеет смысл в области N_∞, близкой к N_∞^* не настолько, чтобы флуктуации играли решающую роль.

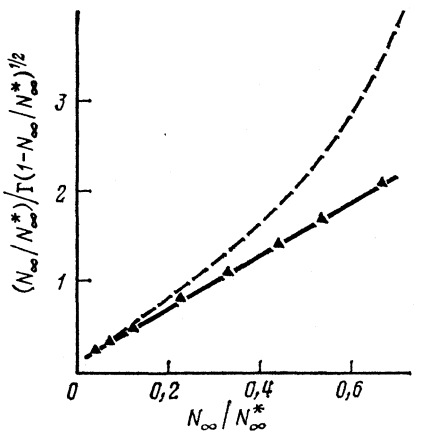


Рис. 1

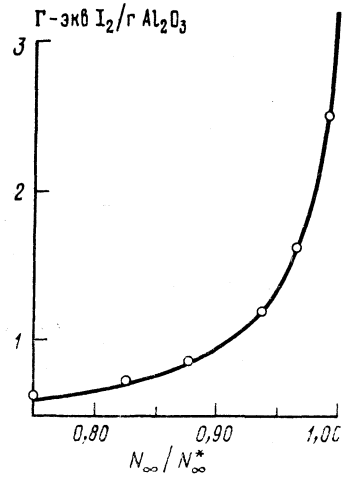


Рис. 2

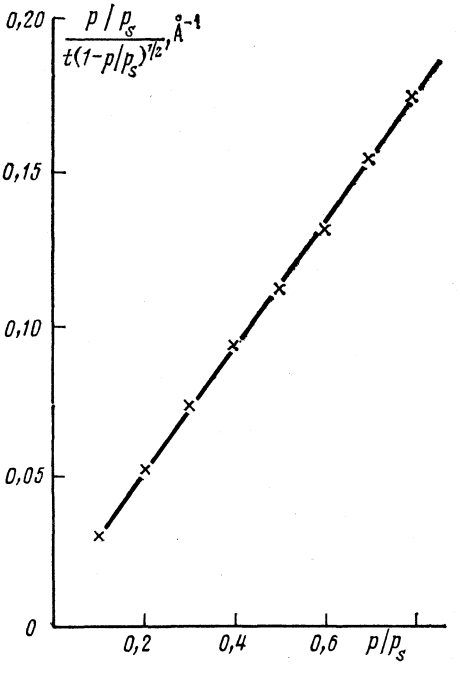


Рис. 3

Рис. 1. Изотерма адсорбции *н*-капроновой кислоты из водного раствора на графите А по данным [6, 7] в координатах линейной формы изотермы (24). Пунктиром для сравнения показана та же изотерма в координатах БЭТ (K=1). Размерность Г – ммоль/г

Рис. 2. Изотерма адсорбции иода из раствора в пентане на оксиде алюминия [8]; точки – опыт, линия – зависимость $\Gamma \sim (1-N_\infty/N_\infty^*)^{-1/2}$

Рис. 3. Универсальная t-кривая Шалла для адсорбции азота на $BaSO_4$, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, MgO в координатах линейной формы уравнения (24)

где критический индекс $\nu = {}^1/_2$. Подчеркнем, что для регулярных растворов при $\omega \to 1$ было бы i_0=const. Рассмотренное же условие (i_0 растет не быстрее const/$(1-\omega)$) является существенно менее жестким, но значение ν остается равным ${}^1/_2$. Иначе говоря, для выполнения соотношения (22) требование регулярности раствора (по [3]) является не обязательным (избыточным).

Анализ континуального случая с использованием уравнения (6) приводит к такому же значению ν.

Простейшее уравнение изотермы адсорбции, удовлетворяющее условию (22), имеет вид (впервые выведено в [4]):

$$\Gamma = \frac{\Gamma_0 C N_\infty / N_\infty^*}{(1+CN_\infty/N_\infty^*)(1-N_\infty/N_\infty^*)^{1/2}}, \qquad (24)$$

где Γ — величина адсорбции, Γ_0 — величина адсорбции, соответствующая плотному монослою; C — постоянная, зависящая от температуры и разности дифференциальных теплот адсорбции компонентов.

Сопоставление с экспериментальными данными. В [3] оценено значение ν для адсорбции фенола из *н*-гептана на непористом сульфате бария и крупнопористом силикагеле по данным [5]. В широком диапазоне концентраций (N_∞/N_∞^* от 0,5 до 0,95) значение ν близко к $^1/_2$.

В работе [6] анализируются уравнения изотерм, пригодные для описания полимолекулярной адсорбции бинарных растворов при ограниченной растворимости, в частности экспериментальные данные по адсорбции *н*-капроновой кислоты из водного раствора на графите [7]. Установлено, что они не могут описываться классическим уравнением БЭТ. В [6] показана возможность использовать модифицированное трехпараметрическое уравнение, предложенное Андерсоном:

$$\Gamma = \frac{K\Gamma_0 C N_\infty / N_\infty^*}{[1+(C-1)KN_\infty/N_\infty^*](1-KN_\infty/N_\infty^*)}, \qquad (25)$$

где K — дополнительный (по сравнению с уравнением БЭТ) подгоночный параметр.

При $K=1$, очевидно, выражение (25) переходит в известную двухпараметрическую изотерму БЭТ. В [6] детально проанализирована изотерма адсорбции *н*-капроновой кислоты из водного раствора на графите и установлено, что удовлетворительное соответствие трехпараметрическому уравнению (25) достигается, если подгоночный параметр $K=0{,}73$. Покажем, что эти экспериментальные данные хорошо согласуются с двухпараметрической изотермой (24) без использования дополнительного подгоночного параметра.

На рис. 1 изотерма адсорбции *н*-капроновой кислоты на графите из водного раствора, используемая в [6], построена в координатах линейной формы уравнения (24):

$$\frac{N_\infty/N_\infty^*}{\Gamma(1-N_\infty/N_\infty^*)^{1/2}} = \frac{1}{\Gamma_0 C} + \frac{N_\infty}{\Gamma_0 N_\infty^*}. \qquad (26)$$

При соответствии эксперимента изотерме (24) в этих координатах график должен спрямляться. Как видно из рис. 1, наблюдается достаточно хорошее соответствие между изотермой (24) и экспериментом. На рис. 2 представлена изотерма избыточной адсорбции иода из раствора в пентане на Al_2O_3 [8]. Как видно из рис. 2, при $0{,}75 \leqslant N_\infty/N_\infty^* \leqslant \sim 0{,}98$ экспериментальная изотерма соответствует зависимости $\Gamma \sim (1-N_\infty/N_\infty^*)^{-1/2}$.

Мы рассмотрели примеры адсорбции бинарных растворов. Как отмечалось в [2], одним из компонентов могут быть вакансии, т. е. $\nu = ^1/_2$ имеет место также и для адсорбции индивидуальных паров. На рис. 3 представлена универсальная (стандартная) t-кривая Шалла (t — толщина адсорбционного слоя) [9] для адсорбции азота на $BaSO_4$, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, MgO в координатах линейной формы изотермы (24). Вместо N_∞/N_∞^* обозначено p/p_s, как принято для адсорбции газов. Как выяснил Пирс [9], изотерма

Шалла практически совпадает (с точностью ±5%) с экспериментальными стандартными изотермами Кренстона и Инкли, Пирса, Гарриса и Синга — поэтому в пределах указанной погрешности уравнение (24) соответствует также названным изотермам (для адсорбции паров под N_∞/N_∞^* следует понимать p/p_s, где p — текущее давление, p_s — давление насыщенного пара). Отметим, что удовлетворительная аппроксимация кривой Шалла с помощью классического двухпараметрического уравнения БЭТ оказалась невозможной — это удалось лишь путем формального введения дополнительного подгоночного параметра [9, с. 64].

Случай нарушения условия (12). Условие (12) и дальнейшее рассуждение для случая его выполнения формально нарушаются лишь при $B=0$. Это может привести к изменению величины ν, если i_0 растет при $\omega\to 1$ как $\alpha\ln(1-\omega)/\ln\omega$ или, что то же, как $\alpha\ln(1-\omega)/\omega-1$, где $0<\alpha<1$. Тогда формально получим

$$\nu={}^1/_2(1-\alpha). \qquad (27)$$

Из (27) и из условия $0<\alpha<1$ следует, что $\nu<{}^1/_2$ при $B=0$ (величина ${}^1/_2$ является верхней возможной границей ν). При $\nu\neq{}^1/_2$ вместо изотермы (24) может использоваться следующая:

$$\Gamma=\frac{\Gamma_0 CN_\infty/N_\infty^*}{(1+CN_\infty/N_\infty^*)\,(1-N_\infty/N_\infty^*)^\nu}. \qquad (28)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Анисимов М. А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 8.
2. *Аранович Г. Л.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63.
3. *Аранович Г. Л.* // Там же. 1988. Т. 62. № 1. С. 143.
4. *Аранович Г. Л.* // Там же. 1987. Т. 61. № 12. С. 3251.
5. *Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н. и др.* Курс физической химии. Т. I. М.– Л.: Химия, 1964. С. 541.
6. *Tiren Gu* // J. Coll. and Inter. Sci. 1982. V. 85. № 2. P. 601.
7. *Hansen R. S., Fu Y., Bartell F. E.* // J. Phys. Chem. 1949. V. 53. P. 769.
8. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. С. 110.
9. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 103.

Всесоюзный научно-исследовательский
и конструкторский институт хроматографии
Москва

Поступила в редакцию
8.XII.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 532.612.4

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКИХ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ СВИНЕЦ — ЦЕЗИЙ И ВИСМУТ — ЦЕЗИЙ

Голубев Н. Д., Коливердов В. Ф.

Методом максимального давления в капле измерено поверхностное натяжение 15 жидких разбавленных растворов системы свинец — цезий в области концентраций от 0 до 0,214 ат.% и 12 разбавленных растворов системы висмут — цезий в интервале от 0 до 0,160 ат.% цезия от температур затвердевания до 500° С. Найдено, что цезий является поверхностно-активным в расплавах свинца и висмута, изотермы поверхностного натяжения не имеют экстремальных точек или точек перегиба. Установлено, что температурная зависимость поверхностного натяжения изученных растворов близка к линейной; температурный коэффициент поверхностного натяжения ($K=d\sigma/dt$) как по величине, так и по знаку сильно изменяется при переходе от чистого компонента к предельно разбавленным растворам, при дальнейшем увеличении концентрации цезия он уменьшается по величине.

На основании полученных данных систематизировано влияние щелочных металлов на величину и характер поведения температурного коэффициента: более поверхностно-активный элемент вызывает бо́льшие изменения величины K, цезий вызывает изменение K как по величине, так и по знаку. Установлено, что температурный коэффициент поверхностного натяжения претерпевает наибольшие изменения в предельно разбавленных растворах щелочных металлов в расплавах висмута и свинца. Систематизировано влияние натрия, калия, рубидия и цезия на величину поверхностного натяжения свинца и висмута. Отмечен рост активности в ряду натрий, калий, рубидий и цезий.

Анализ литературных данных [1—3] показывает, что малые примеси натрия и калия уменьшают поверхностное натяжение σ свинца и висмута. Ранее мы исследовали влияние малых примесей рубидия на поверхностное натяжение свинца [4] и висмута [5]. Найдено, что рубидий еще более поверхностно-активен как в расплавах свинца, так и в расплавах висмута. Отмечен рост активности в ряду натрий, калий, рубидий. Для систематизации влияния примесей щелочных металлов на величину σ свинца и висмута представляло интерес изучение разбавленных растворов системы свинец — цезий и висмут — цезий (поверхностное натяжение которых ранее не изучалось), а также выяснение характера зависимости поверхностного натяжения от температуры $\sigma(t)$ и концентрации $\sigma(c)$ растворов.

Экспериментальная часть

Измерение проводили методом максимального давления в капле в комбинированном гравитационном вакуумном приборе [6]. Применение комбинированного гравитационного прибора позволяет не только изучать поверхностное натяжение растворов, но и приготавливать эти растворы, не вскрывая прибора. Следует отметить, что используемые приборы избавляют экспериментаторов от многочисленных и трудоемких химических анализов, значительно ускоряя измерение и обеспечивая при этом повышенную точность. Кроме того, применение комбинированного прибора по-

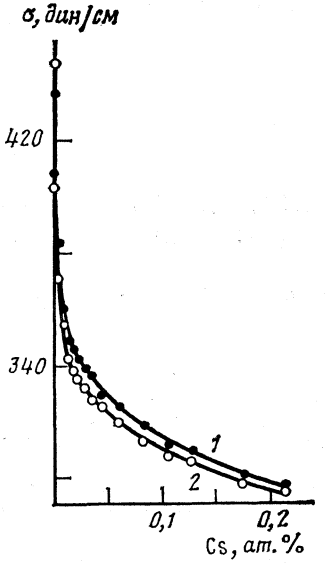


Рис. 1

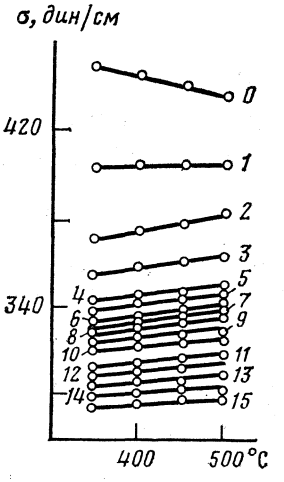


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов свинец – цезий при 350 (*1*) и 500° С (*2*)

Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения растворов свинец – цезий: *0* – 0,000; *1* – 0,001; *2* – 0,004; *3* – 0,010; *4* – 0,014; *5* – 0,019; *6* – 0,029; *8* – 0,036; *9* – 0,046; *10* – 0,083; *11* – 0,083; *12* – 0,104; *13* – 0,127; *14* – 0,176; *15* – 0,214 ат.% цезия

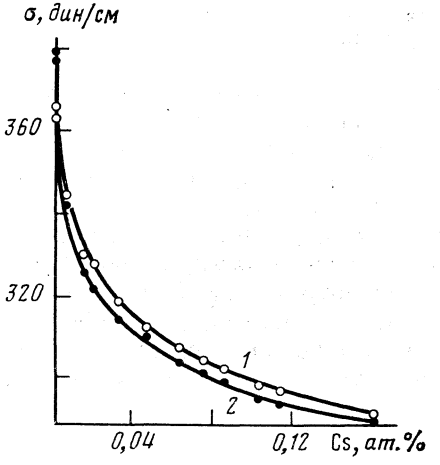


Рис. 3

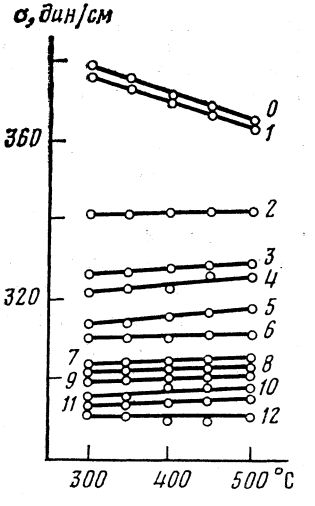


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов висмут – цезий при 500 (*1*) и 300° С (*2*)

Рис. 4. Температурные зависимости поверхностного натяжения растворов висмут – цезий: *0* – 0,0000; *1* – 0,00028; *2* – 0,0060; *3* – 0,015; *4* – 0,020; *5* – 0,033; *6* – 0,047; *7* – 0,063; *8* – 0,075; *9* – 0,084; *10* – 0,102; *11* – 0,113; *12* – 0,160 ат.% цезия

зволило не только дойти до очень малых концентраций, но и получить значительно большее число точек через весьма малые концентрационные интервалы, благодаря чему можно уверенно установить форму изотерм.

Измерение σ проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) от температур затвердевания сплавов до 500° С. Растворы готовили из металлов высокой чистоты, которая составляла для свинца и висмута 99,999, а для цезия 99,99 ат.%. Подготовка прибора к опыту, его заполнение жидким металлом, а также выполнение самих измерений σ описаны в [1—7]. Результаты измерения σ чистого свинца в пределах ошибок эксперимента совпадали с данными [8]. Приготовление концентрированной лигатуры и разбавленных растворов проводили по методике, предложенной в [9]. Ошибки измерения σ не превышают 0,5%.

Обсуждение результатов

Результаты измерения поверхностного натяжения растворов свинец — цезий и висмут — цезий показаны на рис. 1—4. Всего было изучено 15 разбавленных растворов свинец — цезий в интервале концентраций от 0 до 0,214 ат.% и 12 растворов висмут — цезий от 0 до 0,160 ат.% цезия. Кривые $\sigma(c)$ и $\sigma(t)$ построены по экспериментальным точкам, каждая из которых является средним значением 10—15 отдельных измерений. Изотермы σ (рис. 1, 3) имеют плавный ход. Поверхностное натяжение свинца и висмута сильно уменьшается под влиянием малых примесей цезия. Наиболее резко это выражено в предельно разбавленных растворах. Так, примесь 0,001 ат.% цезия при 350° С уменьшает σ свинца на 43 дин/см, а изменение концентрации цезия от 0 до 0,014 ат.% уменьшает поверхностное натяжение свинца более чем на 105 дин/см. Особенно хорошо это видно на рис. 2, где линии *0—3*, соответствующие указанным концентрациям, расположены с большими интервалами. Цезий оказался сильно поверхностно-активным элементом в расплавах свинца. При увеличении концентрации цезия его активность по отношению к свинцу уменьшается (рис. 1). Так, при изменении концентрации цезия от 0,014 до 0,214 ат.% поверхностное натяжение свинца уменьшилось всего лишь на 46 дин/см. Линии от *5* до *15* (рис. 2), соответствующие данным концентрациям, близко расположены друг от друга, что указывает на очень быстрое насыщение поверхностного слоя расплавов свинца примесями поверхностно-активного элемента цезия.

Поверхностное натяжение висмута сильно уменьшается под влиянием предельно малых примесей цезия. Содержание 0,0060 ат.% цезия при 300° С уменьшает поверхностное натяжение висмута на 37 дин/см (рис. 4, линия *2*). Изменение концентрации цезия от 0 до 0,020 ат.% изменяет σ висмута на 56 дин/см (рис. 4, линии *0—4*). Цезий оказался сильно поверхностно-активным элементом в расплавах висмута. При увеличении концентрации цезия его активность по отношению к висмуту уменьшается (рис. 3). Так, при изменении концентрации цезия от 0,020 до 0,160 ат.% поверхностное натяжение уменьшилось на 33 дин/см. Линии от 5 до 12 (рис. 4), соответствующие данным концентрациям, расположены с малыми интервалами. Это указывает на то, что адсорбция примеси сильно поверхностно-активного элемента цезия приближается к максимальному значению в предельно разбавленных растворах.

Следует отметить, что все изученные нами растворы имеют изотермы $\sigma(c)$, вогнутые к оси концентраций, на которых не обнаружены изломы, экстремумы и точки перегиба. В области предельно малых концентраций

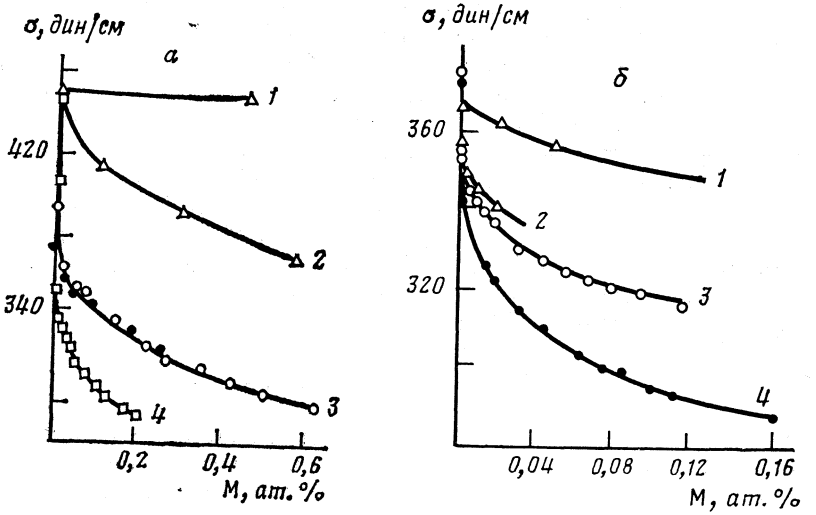


Рис. 5. Изотермы поверхностного натяжения растворов систем Pb—M при 350° С (*а*) и Bi—M при 300° С (*б*); M: *1* – Na, *2* – K, *3* – Rb, *4* – Cs

зависимость $\sigma(c)$ близка к линейной, как для рубидия [4, 5], натрия и калия [2, 3].

Температурная зависимость поверхностного натяжения изученных растворов близка к линейной (рис. 2, 4). Температурный коэффициент поверхностного натяжения ($K=d\sigma/dt$) очень сильно изменяется при переходе от чистого свинца к предельно разбавленному раствору с содержанием 0,001 ат.% цезия (рис. 2 линии *0*, *1*). При этом изменяется не только величина K, но и знак, принимая отрицательное значение для чистого свинца и положительное для раствора 0,001 ат.% Cs. При дальнейшем увеличении концентрации цезия в расплавах свинца величина K уменьшается, приближаясь к нулевым значениям. В расплавах висмута при переходе от предельно разбавленного раствора с содержанием цезия 0,00028 ат.% к 0,0060 ат.% значение K изменяется от отрицательного до положительного (рис. 4, линии *1*, *2*). При дальнейшем увеличении концентрации цезия в расплавах висмута положительные значения K уменьшаются по величине, приближаясь к нулевым (рис. 4, линии *6*, *12*), затем незначительно возрастают, снова становятся положительными. Изменение знака K и прохождение через нуль объясняется тем, что по мере повышения температуры возникает регулярное падение поверхностного натяжения σ расплавов висмута и его рост в результате десорбции сильно поверхностно-активного элемента цезия.

Полученные результаты для растворов свинец — цезий и висмут — цезий отличаются от поведения коэффициента поверхностного натяжения для ранее исследованных растворов свинец — рубидий, висмут — рубидий [4, 5]. Для растворов висмут — рубидий так же, как и для растворов висмут — натрий, висмут — калий политермы имеют небольшие отклонения от линейности. В наиболее концентрированных растворах натрия, калия и рубидия можно заметить тенденцию к выпрямлению политерм. Введение натрия или калия, или рубидия в расплавы висмута или свинца мало влияет на характер температурной зависимости. Закономерное с ростом

концентрации уменьшение абсолютной величины температурного коэффициента сохраняется в области отрицательных значений.

Полученные данные позволяют систематизировать влияние щелочных металлов на характер поведения температурного коэиффициента поверхностного натяжения. Чем более поверхностно-активный элемент, тем больше он вызывает изменения величины K. Сильно поверхностно-активный цезий вызывает изменение коэффициента поверхностного натяжения как по величине, так и по знаку.

Следует отметить, что температурный коэффициент поверхностного натяжения претерпевает наибольшие изменения в предельно разбавленных растворах щелочных металлов в расплавах висмута и свинца.

Полученные данные позволяют также систематизировать влияние щелочных металлов на поверхностное натяжение свинца и висмута (рис. 5). Изотермы $\sigma(c)$ разбавленных растворов натрия, калия, рубидия и цезия в расплавах свинца и висмута имеют такой же характер, как и в амальгамах [10]. Падение σ происходит в основном при очень малых концентрациях щелочных металлов и далее имеет почти линейный ход. Наиболее поверхностно-активным является цезий и наименее — натрий. Для растворов щелочных металлов активность возрастает с увеличением номера элемента. В порядке возрастания поверхностной активности щелочные металлы можно расположить в последовательности натрий, калий, рубидий и цезий.

Для растворов натрия, калия, рубидия и цезия порядок кривых совпадает с порядком изменения разности обобщенных моментов [1]. Линейный ход поверхностного натяжения в области малых концентраций растворов всех систем подтверждает положение теории [1], согласно которому в этом случае логарифм предельной поверхностной активности является линейной функцией разности обобщенных моментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТЛ, 1957. С. 490.
2. *Константинов В. А.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 1950.
3. *Пугачевич П. П., Алтынов И. П.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 86. С. 117.
4. *Коливердов В. Ф., Григорьев Б. А., Голубев Н. А.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 7. С. 1776.
5. *Коливердов В. Ф., Голубев Н. А.* // Там же. 1976. Т. 50. № 9. С. 2393.
6. *Пугачевич П. П., Тимофеевичева О. А.* // Докл. АН СССР. 1954. Т. 94. С. 285; 1955.
7. *Голубев Н. А.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1969.
8. *Покровский Н. Л., Пугачевич П. П., Голубев Н. А.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 8. С. 2158.
9. *Пугачевич П. П.* Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. М.: Химия, 1972.
10. *Пугачевич П. П., Тимофеевичева О. А.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 104. С. 98.

Грозненский нефтяной институт
им. акад. М. Д. Миллионщикова

Поступила в редакцию
29.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 538.541.51

МАГНИТНЫЕ СПИНОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПОЛЯРИЗОВАННЫМ СВЕТОМ. ТРИПЛЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ

Серебренников Ю. А., Мухин Р. Р., Минаев Б. Ф.

Рассмотрена кросс-корреляция между спин-селективным заселением и распадом триплетного состояния при фотолизе плоскополяризованным светом. Рассчитана величина магнитного эффекта и начальная поляризация радикалов, образующихся в результате реакции триплетно-возбужденных молекул. Показано, что эти величины и время жизни триплета зависят от угла между электрическим вектором поляризованного света и направлением внешнего магнитного поля.

Физические свойства триплетного состояния органических молекул, экситонов и короткоживущих промежуточных частиц (бирадикалов, эксиплексов и т. д.) определяют протекание многих фотофизических и фотохимических процессов. Обусловленная анизотропией спин-орбитального взаимодействия (СОВ) селективность заселения и распада триплетов приводит к значительной спиновой неравновесности в системе, если скорость спин-решеточной релаксации относительно мала. Взаимодействие спин-неравновесной системы с внешним постоянным и(или) переменным магнитным полем ответственно за возникновение неравновесной поляризации электронов и ядер, зависимости времени жизни триплета τ и, следовательно, квантового выхода f, соответствующей реакции от напряженности **B** и частоты магнитного поля [1, 2]. Такой механизм магнитных эффектов, получивший название триплетной модели (ТМ), надежно установлен и проявляется в органических и неорганических полупроводниках и диэлектриках [3, 4], фотохимических реакциях [1, 2].

Динамические переходы в пространственно разделенных спин-коррелированных парах парамагнитных частиц (радикалах, электрон-дырочных парах и т. д.), индуцируемые разностью ларморовых частот неспаренных электронов и СТВ в промежутках между повторными столкновениями частиц в конденсированной фазе или бирадикале, также способны привести к возникновению магнитных эффектов в химических реакциях. Предполагается, что непосредственно в ходе рекомбинации спиновая мультиплетность системы не меняется. В результате необходимую для возникновения спиновой неравновесности селективность вносит сама реакция — выводя из ансамбля только, например, синглетные пары частиц. Соответствующая физическая модель возникновения магнитных эффектов хорошо разработана и получила убедительное подтверждение на большом экспериментальном материале [1].

В реальных процессах оба механизма могут проявляться одновременно или на разных стадиях реакции. Последнее имеет место в том случае, когда радикальная пара (РП) образуется в результате реакции триплетно-возбужденной молекулы [5]. В этой ситуации начальная спиновая неравновесность в системе может сформироваться в материнской молекуле, а на радикальной стадии на нее может наложиться химически индуцируемая спиновая неравновесность. В «рыхлых» образованиях (бирадикалах, эксиплексах и т. д.), для которых характерно относительно большое среднее расстояние между центрами локализации неспаренных электронов и, следовательно, сравнительно небольшое обменное взаимодействие, изменение мультиплетности в системе индуцируют одновременно СОВ и СТВ [6, 7]. Соответственно оба механизма возникновения магнитных эффектов могут накладываться друг на друга. Разделение их вкладов в наблюдаемый эффект представляет собой серьезную задачу.

Еще в 1974 году Адрианом было предложено для идентификации ТМ использовать фотолиз плоскополяризованным светом [8]. В этом случае в угловом пространстве формируется узкий пакет возбужденных молекул, у которых электрический дипольный момент $S_0 \rightarrow S_1$-перехода совпадает с направлением электрического вектора возбуждающего света **E**. Поскольку магнитные эффекты в ТМ существенно зависят от ориентации возбужденной частицы по отношению к внешнему магнитному полю, светоиндуцированная анизотропия ориентационного распределения молекул приводит к возникновению наведенного дихроизма магнитных эффектов в неупорядоченных средах. Расчет начальной поляризации электронов радикальной пары P, проведенный в [8], показал, что эта величина меняется как $3\cos^2\chi - 1$, в зависимости от угла χ между векторами **E** и **B**. Найденный в работе [8] результат получен в рамках модели изотропного распада триплета и ограничен областью применимости стохастической теории возмущений, задаваемой неравенством

$$(D^2+3E^2)/(\omega_0+\tau_R^{-1}+k_p)^2 \ll 1.$$

Здесь D и E — параметры расщепления в нулевом поле (РНП), ω_0 — зеемановская энергия триплета, τ_R — время ориентационной релаксации возбужденной молекулы, k_p — константа скорости химического превращения триплета с образованием РП.

Однако правила отбора для СОВ таковы, что оба процесса: заселение и дезактивация триплетного состояния являются спин-селективными. Зависимость скорости опустошения триплета от его спинового подуровня может привести не только к появлению дополнительного канала, индуцирующего неравновесную спиновую поляризацию в системе, но и к влиянию внешнего магнитного поля на τ [2, 4, 9]. Из общих соображений очевидно, что в этом случае фотолиз плоскополяризованным светом может привести к зависимости величин τ и f от угла χ, существенной коррекции результатов Адриана [8]. Теоретическому исследованию этой возможности посвящена данная работа.

В изотропной среде при учете спин-селективной интерконверсии уравнение движения для оператора плотности триплетов имеет вид [9] ($\hbar=1$)

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = -[iH^{\times}(\Omega_t) + {}^{\times}K_{-}(\Omega_t) + {}^{1}/_{3}k_p\hat{\hat{1}}]\rho(t) + \hat{K}_{+}(\Omega_t)n_s(t;\chi,\lambda), \qquad (1)$$

$$\hat{\rho}(0) = 0, \qquad (2)$$

где $H^{\times}\hat{\rho} \equiv [\hat{H}, \hat{\rho}]$, ${}^{\times}K_{-}\hat{\rho} = {}^{1}/_{2}\{\hat{K}_{-}, \hat{\rho}\}$. В лабораторной системе координат

(ЛСК), ось z' которой совмещена с направлением **B**,

$$\hat{H}(\Omega_t)=\omega_0\hat{S}_{z'}+\hat{V}(\Omega_t). \tag{3}$$

Здесь $\Omega=\{\alpha, \beta, \gamma\}$ — набор эйлеровых углов, задающих ориентацию главных осей $i=x, y, z$ оператора тонкого взаимодействия $\hat{V}$ относительно ЛСК. Операторы $\hat{K}_\pm$ характеризуют процессы спин-селективного заселения (+) и распада (−) триплета. В ЛСК [9]

$$\hat{K}_\pm(\Omega_t)=\hat{1}k_\pm \Big/ 3+\sum_q T_{2q}\chi_\pm{}^q(\Omega_t), \tag{4}$$

$$\chi_\pm{}^q(\Omega_t)=\sqrt{2}/_3 D_\pm D_{q0}{}^2(\Omega_t)+E_\pm[D_{q2}{}^2(\Omega_t)+D^2_{q-2}(\Omega_t)]. \tag{5}$$

Здесь $D^2_{qq'}(\Omega_t)$ — функция Вигнера, $k_\pm=\sum_i k_\pm{}^i$,

$$D_\pm=(k_\pm{}^x+k_\pm{}^y)/2-k_\pm{}^z, \quad E_\pm=(k_\pm{}^y-k_\pm{}^x)/2, \tag{6}$$

$\hat{T}_{2q}$ — поляризационный оператор II ранга [10], h_s — населенность возбужденного синглетного состояния, λ — угол между осью z расщепления в нулевом поле и направлением дипольного момента перехода $S_0\to S_1$. В случае изотропной ориентационной релаксации нетрудно получить ($\lambda=0$)

$$n_s(t;\chi,0)=\frac{1}{8\pi^2}\left[1+2\sum_q d_{q0}{}^2(\beta)\,d_{q0}{}^2(\chi)\exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)\right]\exp(-k_+t). \tag{7}$$

Для упрощения выкладок мы ограничились рассмотрением аксиально-симметричных систем ($E=E_\pm=0$).

Принимая во внимание (7), нетрудно рассчитать основные наблюдаемые характеристики системы

$$f={}^1/_3 k_p\tau={}^1/_3 k_p\,\mathrm{Sp}\,\langle\hat{\sigma}(0)\rangle, \tag{8}$$

$$P=-{}^1/_6 g\beta k_p[\langle\hat{\sigma}_{++}(0)\rangle-\langle\hat{\sigma}_{--}(0)\rangle], \tag{9}$$

где $\hat{\sigma}(s)=\int_0^\infty \hat{\rho}(t)\exp(-st)\,dt$. Если выполняется неравенство

$$D/(\omega_0+3k_1)+D_-/3k_1\ll 1,$$

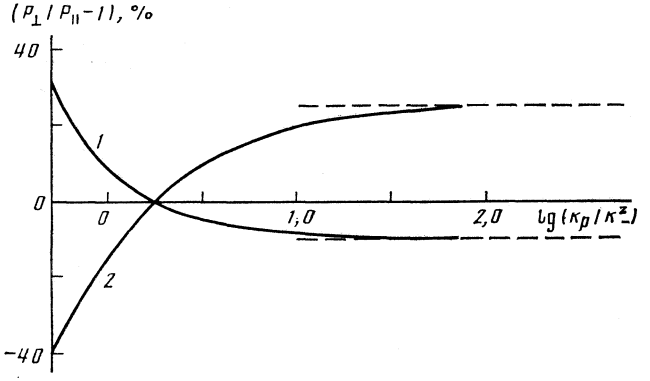
где $k_1=k_0+\tau_R^{-1}$, $3k_0=k_p+k_-$, после несложных преобразований [9] имеем

$$P=-g\beta\frac{\omega_0}{3D}\frac{k_p/k_1}{1+k_0T_1}\left\{\left(\frac{D_+}{k_+}-\frac{D_-}{3k_0}\right)-\frac{2}{5}\frac{k_+}{k_2}d_{00}{}^2(\chi)\left[\frac{D_+}{k_+}\left(\Delta+\frac{D_-}{3k_0}\right)-\frac{D_-{}^2}{9k_0k_1}\right]\right\}. \tag{10}$$

Здесь

$$T_1{}^{-1}=\frac{2}{15}\frac{D^2}{k_1}\left[\frac{1}{1+(\omega_0/k_1)^2}+\frac{4}{1+4(\omega_0/k_1)^2}\right], \quad k_2=k_++\tau_R^{-1},$$

$$\Delta=\left(1+\frac{4\omega_0{}^2}{7k_1{}^2}\right)\Big/\left(1+\frac{8\omega_0{}^2}{5k_1{}^2}\right), \quad d_{00}{}^2(\chi)=\frac{1}{2}(3\cos^2\chi-1)$$



Зависимости $P_\perp/P_\parallel-1$ от k_p/k_-^z при $\lambda=90°$ (*1*) и $0°$ (*2*)

Влияние магнитного поля на выход реакции в рассматриваемой области ($\varepsilon\ll 1$) мало. Наибольший практический интерес представляет величина магнитного эффекта Φ в сильных полях ($\omega_0\gg k_1$)

$$\Phi^\infty=\frac{f_\infty-f_0}{f_\infty}=\frac{8}{15}\frac{D_-}{k_1}\left\{\left(\frac{D_+}{k_+}-\frac{D_-}{3k_0}\right)-\right.$$

$$\left.-\frac{k_+}{2k_2}d_{00}^{\,2}(\chi)\left[\frac{D_+}{k_+}\left(\frac{2}{7}+\frac{D_-}{15k_0}\right)-\frac{D_-}{3k_1}\right]\right\}. \qquad (11)$$

Заметим, что в случае $\lambda=90°$ в выражениях (10), (11) следует домножить слагаемое, пропорциональное $d_{00}^{\,2}(\chi)$, на $(-1/2)$ [8]. Сделаем простую оценку величины $P_\perp/P_\parallel$ в ситуации, наиболее благоприятной для проявления эффектов, связанных с фотоселективностью накачки: $|D_+|\sim k_+\approx k_2$.

В сильном магнитном поле находим

$$\left(\frac{P_\perp}{P_\parallel}\right)_{\lambda=0}=\left[5-\frac{14}{3}\left(\frac{D_-}{3k_0}\right)\left(\frac{k_+}{D_+}-\frac{1}{5}\right)\right]\Big/\left[4-\frac{14}{3}\left(\frac{D_-}{3k_0}\right)\left(\frac{k_+}{D_+}+\frac{2}{5}\right)\right], \qquad (12)$$

$$\left(\frac{P_\perp}{P_\parallel}\right)_{\lambda=90°}=\left[\frac{27}{28}-\frac{D_-}{3k_0}\left(\frac{k_+}{D_+}+\frac{1}{10}\right)\right]\Big/\left[\frac{15}{14}-\frac{D_-}{3k_0}\left(\frac{k_+}{D_+}-\frac{1}{5}\right)\right]. \qquad (13)$$

Анализируя (10), (12), (13), прежде всего заметим, что в случае $k_p\gg k_-$ воспроизводятся результаты Адриана [8]. Величины $k_-^{\,i}$ у большинства органических молекул лежат в диапазоне 10^2—10^6 $с^{-1}$. Тем не менее можно ожидать заметного вклада в формирование спиновой неравновесности в системе от процессов спин-селективной дезактивации триплета, так как сближение термов T_1 и S_0 в ходе химического превращения приводит к возрастанию скорости переходов T—S на 3—4 порядка [11]. Для относительно медленных реакций, $k_p\sim 10^6\div 10^7$ $с^{-1}$, можно ожидать, что параметр $D_-/3k_0$, характеризующий селективность распада триплета, становится соизмеримым с величиной D_+/k_+. В этой ситуации учет спин-селективной дезактивации T_1-состояния приводит к существенной коррекции результатов [8].

На рисунке представлены данные расчета по формулам (12), (13) зависимости $P_\perp/P_\parallel - 1$ от $k_p/k_-{}^z$ в ситуации, когда в материнской молекуле заселяется и распадается только z-подуровень триплета ($D_\pm/k_\pm = -1$). Пунктиром обозначены результаты, полученные Адрианом [8]. Как следует из рисунка, в случае одинаковых правил отбора для процессов образования и дезактивации триплетного состояния (что характерно для карбонилсодержащих молекул), различие коэффициентов начальной поляризации радикалов при $\chi = 90$ и $0°$ практически исчезает в области $k_p \approx k_-{}^z$. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при анализе экспериментальных данных, принадлежащих к относительно медленным фотохимическим реакциям $k_p \sim 10^6 \div 10^7$ с$^{-1}$ [12, 13].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. С. 296.
2. *Ulrich T., Steiner U., Föll R.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 11. P. 1873.
3. Triplet State ODMR Spectroscopy/Ed. R. Clarke. N. Y.: J. Wiley, 1982.
4. *Власенко Л. С., Власенко М. П., Ломасов В. Н., Храмцов В. А.* // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 3. С. 1046.
5. *Buckley C., McLauchlan K.* // Mol. Phys. 1985. V. 54. № 1. P. 1.
6. *Zimmt M., Doubleday C., Gould I., Turro N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 23. P. 6724.
7. *Zimmt M., Doubleday C., Turro N.* // Ibid. 1985. V. 107. P. 6726.
8. *Adrian F.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 11. P. 4875.
9. *Серебренников Ю. А., Абдрахманов Б. М., Минаев Б. Ф.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 6. С. 799.
10. *Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. С. 440.
11. *Плотников В. Г.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 7. С. 1414.
12. *Yamauchi S., Tominaga K., Hirota N.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 8. P. 2367.
13. *McLauchlan K., Stevens D.* // Mol. Phys. 1987. V. 60. № 5. P. 1159.

Карагандинский государственный университет

Поступила в редакцию 10.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.02:547.979.7

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОФИЛЛА И ФЕОФИТИНА В АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Мамлеева Н. А., Некрасов Л. И.

Изучено влияние растворителя на межпигментные взаимодействия феофитина *a*, хлорофилла *a* и хлорофилла *b*, адсорбированных на поверхности кремнезема и кремнезема с химически привитыми октадецилсилильными радикалами. Измерены спектры поглощения, диффузного отражения и ЭПР адсорбированных пигментов в отсутствие и в присутствии контактного раствора. Отмечено, что обратимые спектральные изменения, сопровождающие удаление растворителя из адсорбционной фазы, обусловлены изменением межмолекулярных взаимодействий с участием пигментных молекул. Установлено влияние природы растворителя и поверхности носителя на спектральные проявления структурных перестроек в адсорбционной фазе, вызванных удалением растворителя. Обсужден вопрос о роли функциональных групп пигментной молекулы в процессе переориентации макроциклов на поверхности адсорбента.

Изучение адсорбции хлорофилла (Хл) и его производных на полярных и неполярных носителях, а также спектральные исследования адсорбатов позволили установить механизм адсорбционного взаимодействия молекул с поверхностью и составить представление о наиболее вероятной структуре агрегатов пигмента, в значительной мере определяемой природой растворителя, из которого проводили адсорбцию [1—7]. Оставалось неясным, в какой мере свойства пигмента в адсорбционном слое, обычно исследуемом спектральными методами, отличаются от свойств пигмента в адсорбированном состоянии, соответствующем экспериментальной изотерме адсорбции. Для установления взаимосвязи между структурами адсорбционного слоя пигмента и равновесной адсорбционной фазы на поверхности твердого тела, содержащей все компоненты раствора, нами в [3] было проведено спектральное исследование адсорбатов хлорофилла *a* (Хл *a*) и феофитина *a* (Фн *a*) в отсутствие и в присутствии равновесного раствора. Было показано, что растворитель стабилизирует структуру равновесной адсорбционной фазы; удаление растворителя вызывает частичное изменение структуры, сформировавшейся на поверхности адсорбента в равновесии с раствором.

В данной работе продолжено изучение влияния растворителя на межмолекулярные взаимодействия с участием пигментных молекул, адсорбированных на полярной и неполярной поверхностях. Рассмотрена также роль функциональных групп пигментной молекулы в процессе структур-

ных перестроек, сопровождающих удаление растворителя из адсорбционной фазы. С этой целью Хл *a*, Хл *b* и Фн *a*, адсорбированные на кремнеземе и кремнеземе с химически привитыми октадецилсилильными радикалами (С-18) были исследованы методами оптической и ЭПР-спектроскопии в отсутствие и в присутствии контактного раствора.

Экспериментальная часть

Адсорбцию Хл *a*, Хл *b* и Фн *a* проводили на поверхности силикагеля ($s_{уд}$=360 м^2/г), силохрома ($s_{уд}$=100 м^2/г) и С-18 ($s_{уд}$=50 м^2/г) из растворов в C_6H_6, CCl_4 и водном ацетоне (23% H_2O). Использовались растворители марки «Chemapol». Изотермы адсорбции пигментов на силикагеле и С-18 приведены в [3, 4, 7]. Спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения (ДО) адсорбатов пигментов в отсутствие и в присутствии контактного раствора регистрировали на спектрофотометре СФ-10 при 20° С. При проведении измерений в присутствии следов раствора исследовался начальный участок изотермы адсорбции пигмента, соответствующий равновесным концентрациям растворов, оптическая плотность которых была близка к нулю. Спектры ЭПР регистрировали на модифицированном радиоспектрометре РЭ-1301.

Обсуждение результатов

В таблице приведены положения красного максимума поглощения Хл *a*, Хл *b* и Фн *a* в растворе (λ_0), адсорбционной фазе в присутствии следов контактного раствора ($\lambda_р$) и в адсорбционном слое после удаления растворителя ($\lambda_а$) для различных адсорбционных систем. Содержание пигмента на поверхности носителя (Г) во всех случаях не превышает 10^{-10} М/м^2. Смещение максимума поглощения, сопровождающее удаление растворителя из адсорбционной фазы, обратимо. Как видно из таблицы, направление смещения и его величина определяются не только природой пигмента, но и природой поверхности носителя и растворителя и индивидуально для каждой системы.

Рассмотрим первые шесть систем, соответствующих адсорбции пигментов на полярной поверхности кремнезема из неполярных растворителей. Положение максимума в спектре поглощения адсорбционной фазы,

Система	Пигмент	Растворитель	λ_0, нм	$\lambda_р$, нм	$\lambda_а$, нм
				Силохром	
1	Фн *a*	C_6H_6	671	671	666
2		CCl_4	672	672	667
3	Хл *b*	C_6H_6	647	656	650
4		CCl_4	647	655	654
				Силикагель	
5	Хл *a*	C_6H_6 (безводный)	672	672	662
6	Фн *a*	C_6H_6 (безводный)	670	670	666
				С-18	
7	Хл *a*	ацетон (водный)	665	668	670
8	Фн *a*	ацетон (водный)	666	670	674

содержащей Фн *a* (670—671 нм), совпадает с наблюдаемым для этого пигмента в исходном растворе в C_6H_6 и CCl_4 и соответствует мономерному пигменту [8]. При удалении растворителя из равновесной адсорбционной фазы наблюдается коротковолновый сдвиг красного максимума поглощения (на 4—5 нм). Положение максимума наблюдаемого при этом спектра ДО соответствует мономерному Фн *a* в полярной среде [8].

Изотермы адсорбции Фн *a* из CCl_4 и C_6H_6 (системы 1 и 2) приведены на рис. 1. Адсорбционный коэффициент (k) был рассчитан по уравнению адсорбции из растворов [9, 10]:

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_{2\infty} k \beta c_2}{1/V_1 + (k\beta - \gamma) c_2},$$

где $\Gamma_{2\infty}$ — предельная адсорбция растворенного вещества в плотном монослое; V_1, V_2 — мольные объемы растворителя и растворенного вещества; $\gamma = V_2/V_1$; $\beta = \omega_2/\omega_1$ — отношение площадок, приходящихся на молекулу растворенного вещества и растворителя в плотном монослое.

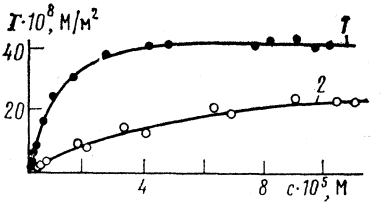


Рис. 1. Изотермы адсорбции Фн *a* на силохроме из CCl_4 (*1*) и C_6H_6 (*2*)

Линеаризация экспериментальных данных в координатах $1/\Gamma - 1/c$ позволила определить k. При адсорбции Фн *a* из раствора в CCl_4 получено $k = 6{,}3 \cdot 10^3$ M^{-1}; в случае C_6H_6 — $k = 7{,}5 \cdot 10^4$ M^{-1}. Соответствующие им эффективные значения стандартного изменения свободной энергии адсорбции Фн *a* на SiO_2 ($-\Delta F°$) составили 6,5 и 5,1 ккал/моль для адсорбции из раствора в CCl_4 и C_6H_6 соответственно. Различие значений $-\Delta F°$, полученные для этих двух систем, связано с тем, что адсорбция бензола на SiO_2 значительно сильнее понижает адсорбционный потенциал поверхности вследствие образования адсорбционных π-комплексов с ОН-группами кремнезема. Полученные значения $-\Delta F°$ соответствуют энергиям образования водородных связей. В случае Фн *a* образование водородных связей возможно при участии кето- и сложноэфирных групп молекулы пигмента. Наклонная ориентация макроцикла пигментной молекулы, которую при этом следует ожидать в равновесной адсорбционной фазе, при удалении растворителя нарушается. Коротковолновое смещение максимума поглощения связано с изменением окружения макроцикла вследствие отклонения его в направлении поверхности при разрушении сольватной оболочки молекулы.

Как следует из данных таблицы, спектр поглощения адсорбата Хл *b* в присутствии растворителя характеризуется значительно более длинноволновым положением максимума поглощения по сравнению с исходным (и равновесным) раствором; смещение достигает 8—9 нм. Как и в случае Фн *a*, удаление растворителя, вызывает коротковолновый сдвиг максимума, величина которого зависит от природы растворителя (системы 3, 4).

Вследствие низкой химической устойчивости Хл *a* на поверхности исследование этого пигмента проводили в условиях, ограничивающих его контакт с водой. Адсорбцию Хл *a* на силикагеле проводили из безводного бензола по методике, описанной в [3] (система 5). В отличие от других растворителей в безводном бензоле Хл *a* в широком интервале концентраций (до 10^{-1} М) находится преимущественно в виде координационных димеров [8] и характеризуется максимумом поглощения при 672 нм. В спектре поглощения равновесной адсорбционной фазы наблюдается то же положение максимума. Это позволяет предположить, что

адсорбция Хл *а* на SiO_2 не сопровождается значительным увеличением размера ассоциата; основной структурной единицей равновесной адсорбционной фазы является димер [3]. Димеры могут образоваться при сближении мономеров в поверхностном слое; возможна и непосредственная адсорбция координационных димеров, так как по данным ИК-спектроскопии адсорбционная связь с поверхностью осуществляется при участии сложноэфирных групп Хл *а* [1, 2].

Удаление растворителя из равновесной адсорбционной фазы приводит к обратимому гипсохромному сдвигу максимума поглощения до 662 нм, что характерно для мономера Хл *а* в полярной среде [8]. Этот результат показывает, что при разрушении сольватной оболочки и десорбции бензола с поверхности димер Хл *а* разрушается. При этом вследствие резкого возрастания силового поля поверхности аддитивные силы Ван-дер-Ваальса стремятся ориентировать макроциклы и фитиловые остатки параллельно поверхности, в результате чего возмущающее действие соседних макроциклов ослабляется, и наблюдается коротковолновый сдвиг максимума поглощения. Очевидно, что некоторый вклад в коротковолновый сдвиг максимума поглощения дает и сольватохромный эффект, который вследствие отсутствия агрегации пигмента наиболее отчетливо выражен в случае Фн *а* (системы 1, 2, 6).

Измерение спектров ЭПР адсорбата Хл *а* ($\Gamma=1\cdot10^{-7}$ М/м^2) в отсутствие и в присутствии растворителя показало, что удаление бензола вымораживанием из адсорбционной фазы сопровождается систематическим обратимым падением интенсивности сигнала ЭПР на 25—30%. Так как синглетный сигнал ЭПР адсорбированного Хл *а* принадлежит комплексу с переносом заряда (КПЗ) агрегата Хл с молекулярным кислородом [2, 4], полученный результат может служить подтверждением вывода о том, что переориентация макроциклов пигмента сопровождается разрушением ассоциатов.

Очевидно, что спектральные проявления переориентации, выраженные, в частности, в смещении максимума поглощения, должны быть тем значительнее, чем сильнее различается окружение макроцикла пигмента в двух рассматриваемых состояниях адсорбированной молекулы (адсорбционная фаза и адсорбционный слой пигмента). Величина спектрального сдвига определяется прочностью сольватной оболочки пигментной молекулы, а также механизмом и энергией адсорбции пигмента и растворителя на поверхности носителя. Механизм адсорбционного взаимодействия молекулы на данной поверхности обусловлен наличием тех или иных функциональных групп. Они же определяют и возможности агрегации молекул в растворе и адсорбированном состоянии.

Так как переориентация макроциклов обусловлена ван-дер-ваальсовыми и дисперсионными взаимодействиями поверхности с неполярной областью макроцикла, то следует ожидать, что роль этих взаимодействий, как и спектральные проявления, сопровождающие процессы переориентации, будут тем значительнее, чем более гидрофобен пигментный макроцикл. Несимметричное расположение полярных групп у молекул Хл *а* и Фн *а*, по-видимому, облегчает наблюдение переориентации макроциклов указанных молекул, а возможно, и служит одним из необходимых условий переориентации. Угол наклона макроцикла, обращенного в адсорбционной фазе в сторону раствора, при испарении растворителя уменьшается. При этом водородная связь с подложкой не нарушается, о чем свидетельствуют ИК-спектры адсорбированного Хл *а* [1, 2].

Спектральные изменения, сопровождающие адсорбцию Хл *b* на SiO_2, и последующее разрушение адсорбционной фазы при удалении растворителя обусловлено особенностью строения молекулы Хл *b*. Наличие формильной группы у молекулы Хл *b* на краю макроцикла, противоположном месту расположения кето- и сложноэфирных групп, может стать причиной плоского расположения макроцикла этой молекулы на поверхности кремнезема. Условием такой ориентации молекулы является одновременное участие указанных групп в образовании адсорбционной связи с ОН-группами поверхности. В этом случае τ-система макроцикла и атом Mg молекулы Хл *b* также могут участвовать в адсорбционном взаимодействии с поверхностью SiO_2. Многоточечный характер адсорбции Хл *b* обеспечивает устойчивость плоской ориентации Хл *b* в адсорбционной фазе, сохранявшуюся и при испарении из нее CCl_4.

В случае C_6H_6 возможности для осуществления плоской ориентации Хл *b* в адсорбционной фазе снижены ввиду значительной адсорбции бензола на поверхности SiO_2, о которой упоминалось выше. При десорбции C_6H_6 из адсорбционной фазы с поверхности SiO_2 и разрушении сольватных оболочек пигментных молекул часть макроциклов (ориентированных, как и Хл *a* или Фн *a*, наклонно), переориентируются; в результате наблюдается небольшое коротковолновое смещение λ_a по сравнению с λ_p.

Нельзя также исключить и того, что причиной длинноволнового смещения максимума поглощения, сопровождающего адсорбцию Хл *b* на SiO_2, может быть не только многоточечная адсорбция молекулы Хл *b*, но и агрегация этого очень склонного к межмолекулярным взаимодействиям в неполярных средах пигмента [8]. В таком случае различие в спектральных данных, наблюдаемое при адсорбции из C_6H_6 и CCl_4, можно связать с различной концентрацией и размерами агрегатов пигмента, локализованных на различных участках поверхности SiO_2.

Следует отметить, что провести четкое разграничение между наличием ассоциатов на поверхности и многоточечной адсорбцией мономера как различными причинами наблюдаемых спектральных свойств системы трудно, а часто бывает и невозможно.

Результаты исследования Хл *a* и Фн *a*, адсорбированных на С-18 из водного ацетона (23% H_2O), подтверждают предположение о сольватохромном эффекте как одном из факторов, определяющих спектральные свойства системы. Как видно из таблицы, в системах 7 и 8 наблюдается длинноволновое смещение максимума поглощения Хл *a* и Фн *a* при переходе этих веществ из раствора в адсорбированное состояние. Образование адсорбционной фазы пигментов сопровождается не большим, но устойчивым длинноволновым смещением λ_p в случае Фн *a* и Хл *a*. Этот результат согласуется с данными работы [7], в которой на основании сравнительного изучения адсорбции Хл *a*, Фн *a* и Фд *a* (пигмента, не содержащего Mg и фитиловый остаток) был сделан вывод о том, что в адсорбционном взаимодействии с поверхностью С-18 принимают участие как фитиловый остаток, так и неполярная часть макроцикла Хл *a* и Фн *a*. Более гидрофобный по сравнению с Хл *a* макроцикл Фн *a* глубже погружается в слой привитых углеводородных радикалов, что и становится причиной более значительного батохромного смещения λ_p для Фн *a*.

Последующий батохромный сдвиг, сопровождающий освобождение адсорбционной фазы от растворителя, в первую очередь связан, видимо, с разрушением сольватной оболочки макроцикла. Более полярный характер растворителя по сравнению с поверхностью С-18 является причиной

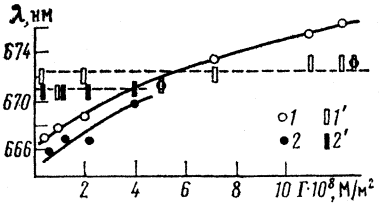


Рис. 2

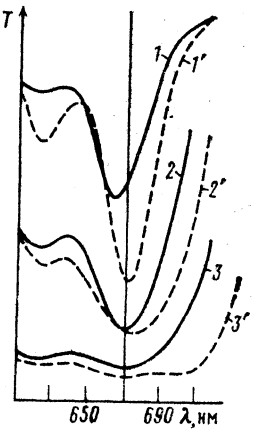


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости положения красного максимума поглощения Фн *а*, адсорбированного на силохроме, от поверхностной концентрации пигмента в отсутствие (*1*, *2*) и в присутствии (*1′*, *2′*) растворителя; *1*, *1′* – CCl_4; *2*, *2′* – C_6H_6

Рис. 3. Спектры диффузного отражения Фн *а*, адсорбированного на силохроме (*1–3*) и С-18 (*1′–3′*) при различных значениях $\Gamma \cdot 10^8$: *1*, *1′* – 0,3; *2*, *2′* – 3,0; *3*, *3′* – 20,0 М/м²

батохромного, а не гипсохромного (как наблюдалось в шести рассмотренных выше системах) смещения красного максимума поглощения пигмента. При удалении растворителя, стабилизирующего молекулярную структуру адсорбционной фазы, возможна также некоторая переориентация пигментных макроциклов в направлении их более глубокого погружения в слой углеводородных радикалов поверхности.

Рассмотренные выше структурные изменения в системах с адсорбированным пигментом касались низких степеней заполнения поверхности пигментом. С ростом $\Gamma_{пигм}$ коротковолновый сдвиг, сопровождающий удаление растворителя (системы 1–6), уменьшается и постепенно переходит в длинноволновый (рис. 2). Причиной этих изменений λ_a является также устранение стабилизирующего действия растворителя. Переориентация макроциклов при высоких значениях $\Gamma_{пигм}$ может сопровождаться их сближением. При непосредственной адсорбции агрегатов, как, например, в случае Хл *а* (система 5), при переориентации макроциклов происходит частичное разрушение сольватированных агрегатов, но одновременно могут появляться и новые взаимодействия между сближенными пигментными молекулами. Представление о том, что переориентация макроциклов молекул Хл или Фн служит причиной межпигментных взаимодействий позволяет устранить противоречие между ленгмюровским типом изотермы адсорбции Фн *а* и присутствием агрегатов пигмента в адсорбционном слое.

Следствием возникновения новых межпигментных взаимодействий является «красное смещение» максимума поглощения (λ_a), сопровождающее рост $\Gamma_{пигм}$. «Красное смещение» наблюдали для Хл и Фн в ряде адсорбционных систем [1–3]. Его величина зависит от спектральных проявлений ассоциации данного пигмента и индивидуальна для каждой системы. Для Фн *а* в системах 1 и 8 длинноволновое расширение спектра ДО и его последующее смещение заметно отличаются (рис. 3), что связано с агрегацией Фн *а* в растворах водного ацетона и непосредствен-

ной адсорбцией агрегатов Фн *а* на поверхности С-18 [7, 11]. Следует отметить, что возможность непосредственной адсорбции из раствора агрегатов молекул должна обеспечивать большее разнообразие агрегированных форм Фн *а* в адсорбционных слоях этого пигмента на С-18.

Удаление растворителя из адсорбционной фазы, содержащем Хл или Фн, вызывает структурные перестройки, сопровождающиеся усилением роли дисперсионных и ван-дер-ваальсовых сил в адсорбционном взаимодействии пигментной молекулы с поверхностью. При этом сохранение первоначального механизма адсорбционного взаимодействия молекулы с поверхностью обусловливает тесную связь и обосновывает соотнесение результатов изучения адсорбции пигмента из раствора и его спектральных свойств в адсорбционном слое.

Отмеченные закономерности формирования адсорбционного слоя Хл, носят, вероятно, общий характер независимо от природы функциональных групп поверхности и справедливы и для неоднородных поверхностей. Можно ожидать, что структурные перестройки, наблюдавшиеся в системах с адсорбированным Хл, или Фн, будут сопровождать и формирование адсорбционных слоев других веществ. По-видимому, указанные процессы должны быть особенно ярко выражены в случае адсорбции дифильных соединений из растворов в органических растворителях на поверхности твердых тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Некрасов Л. И., Каплер Р.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1970. № 2. С. 196.
2. *Некрасов Л. И., Мамлеева Н. А.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 11. С. 2721.
3. *Любимов С. Л., Мамлеева Н. А., Некрасов Л. И.* // Там же. 1983. Т. 57. № 3. С. 673.
4. *Галутва О. А., Мамлеева Н. А., Некрасов Л. И.* // Там же. 1983. Т. 57. № 6. С. 1549.
5. *Митрофанова А. Н., Комлева И. Л., Некрасов Л. И.* // Там же. 1987. Т. 61. № 10. С. 2754.
6. *Seely G. R.* Chlorophyll Organization and Energy Transfer in Photosynthesis. Ciba Foundation. Symp. № 61. Elsevier: North Holland Biomedical press, 1979. P. 41.
7. *Кропачева Т. Н., Мамлеева Н. А., Некрасов Л. И.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 692.
8. *Катц Дж.* // Неорганическая биохимия. М.: Мир, 1978. С. 471–522.
9. *Бенько Е. М., Камышный А. Л., Чухрай Е. С., Полторак О. М.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 3. С. 534.
10. *Герасимов Я. И.* Курс физической химии. М.: Химия, 1980. С. 471.
11. *Лосев А. П., Зенкевич Э. И., Гуринович Г. П.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. № 2. С. 262.

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

Поступила в редакцию
28.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.226:541.123.6

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ СИСТЕМЫ Na, K, Ca, Ba // F, MoO_4

Гасаналиев А. М., Вердиев Н. Н., Трунин А. С.

Проведена дифференциация пятерной взаимной системы Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4 с использованием теории графов. Построена модель древа фаз как совокупность взаимосвязанных фазовых единичных блоков, которые подтверждены экспериментально.

Многокомпонентные объекты в настоящее время рассматриваются как основа современного материаловедения. Поэтому изучение многокомпонентных систем (МКС) и разработка методологии для их оптимизации является актуальной проблемой физико-химического анализа. В последние годы разработана комплексная методология исследования многокомпонентных слоевых систем [1]. Главной идеей ее является получение необходимых данных по взаимодействию компонентов с минимумом избыточной информации. Для этого производится разбиение всех имеющихся данных на ряд информационных уровней: качественный и последующие количественные.

При исследовании МКС на первом информационном уровне важной операцией является разбиение исходного полиэдра составов на единичные фазовые составляющие системы — фазовые единичные блоки (ФЕБ) [1—3]. Ранее [1, 2, 4, 5] были проанализированы фазовые аспекты дифференциации (термодинамический, геометрический, топологический). В каждом случае необходимо проводить определенный эксперимент и иметь конкретные данные. Например, для проведения дифференциации в термодинамическом аспекте необходимо иметь набор термодинамических констант по индивидуальным соединениям, реализующимся в системе [5]. Топологический аспект предполагает проведение эксперимен-

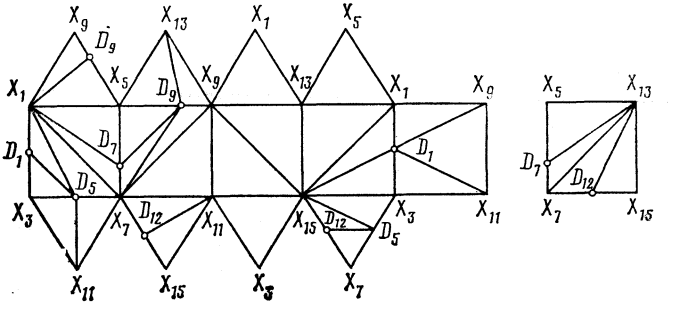


Рис. 1. Развертка элементов огранения пятикомпонентной взаимной системы Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4, X_i см. в табл. 1

та. Геометрический метод разбиения снижает эффективность вследствие отсутствия критерия выбора реальной вариантности стабильных диагоналей.

Цель работы — проведение дифференциации и построение древа фаз пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, молибдатов, натрия, калия, кальция и бария в рамках общего алгоритма исследования многокомпонентных систем. Кодировка солей системы Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4 (рис. 1) принята той же, что и в изученных ранее тройных и тройных взаимных системах ограничения [6—9] базовой системы Na, K, Ca, Ba//F, Cl, MoO_4, WO_4.

Для проведения дифференциации необходимо выполнить следующие операции общего алгоритма [1].

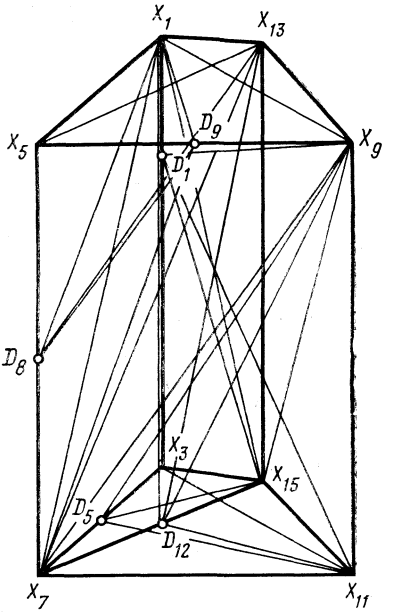


Рис. 2. Полиэдр составов пятикомпонентной взаимной системы Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4

Нулевой информационный уровень — базовые входные данные

0.1. Формирование системы: Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4 — пятикомпонентная взаимная система из восьми солей.

0.2. Входные данные: комплексный чертеж элементов ограничения Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4 (рис. 1).

Кроме исходных солей для проведения дифференциации необходимо знание комплексообразования и дифференциация ограняющих элементов данной системы. На рис. 1 нанесены линии связи, отвечающие дифференциации ограняющих элементов системы Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4 [10].

Первый информационный уровень — качественное описание системы

1.1. Дифференциация системы на фазовые единичные блоки.

Схемы связи вершин политопа составов следует производить, используя в качестве исходных данных трехкомпонентные системы ограничения с учетом дополнительных секущих, которые могут быть выявлены при проведении дифференциации четырехкомпонентных систем. На рис. 2 приведена схема связи вершин системы Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4.

Дополнительные внутренние секущие:

1) Na, K, Ca//F, MoO_4, (CaF_2—D_5)
2) Na, K, Ba//F, MoO_4, (NaF—D_{12})
3) Na, Ca, Ba//F, MoO_4,
4) K, Ca, Ba//F, MoO_4, (CaF_2—D_{12})
5) Na, K, Ca, Ba//F,
6) Na, K, Ca, Ba//MoO_4.

Анализ элементов ограничения четырехкомпонентных систем указал на существование следующих типов их дифференциации [11]: система Na, Ca, Ba//F, MoO_4 (I тип) и системы Na, K, Ca//F, MoO_4; Na, K, Ba//F, MoO_4 и K, Ca, Ba//F, MoO_4 (II тип).

С учетом выявленных внутренних сечений четырехкомпонентных систем была составлена рациональная матрица смежности. Матрица смежности многокомпонентных систем — это квадратная таблица из единиц и нулей, в которой по столбцам и строкам нанесены компоненты системы k_i, причем на главной диагонали стоят единицы как элементы i-го столбца и i-й строки. В табл. 1 приведена рациональная матрица смежности пятерной взаимной системы из восьми солей Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4.

На основе рациональной матрицы смежности формируется логическое уравнение:

$$(X_1+X_5X_7X_9X_{11}X_{13}X_{25}X_{28})(X_5+X_7X_9X_{11}X_{15}X_{17}X_{21}X_{28})\times$$
$$\times(X_{23}+X_9X_{11}X_{15}X_{17}X_{21}X_{28})(X_{17}+X_7X_{11}X_{13}X_{15}X_{25})(X_{25}+$$
$$+X_{11}X_{15}X_{21}X_{28})(X_{28}+X_1X_{13})(X_7+X_{15})(X_3+X_2)=(X_1X_5+$$
$$+X_1X_7X_9X_{11}X_{15}X_{17}X_{21}X_{28}+X_5X_7X_9X_{11}X_{13}X_{23}X_{25}X_{28}+$$
$$+X_5X_7X_9X_{11}X_{13}X_{15}X_{17}X_{21}X_{23}X_{25}X_{28})+ \text{ и т. д.}$$

Решение матричного уравнения осуществляется перемножением последовательно множителей в соответствии с правилами булевой алгебры и законами поглощения [12], что позволяет сформировать искомую совокупность ФЕБ пятерной взаимной системы из восьми солей Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4 (табл. 2); ФЕБ — это концентрационные области, конечными продуктами кристаллизации любого состава которых являются фазы, одно-

Таблица 1

Вещество	X_3	X_5	X_{23}	X_{17}	X_{25}	X_{11}	X_{28}	X_7	X_{13}	X_{15}	X_{21}	X_9	X_1	Σ
X_3	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	1	0	0	8
X_5		1	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	8
X_{23}			1	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	7
X_{17}				1	0	0	1	0	0	1	1	1	1	6
X_{25}					1	0	0	1	1	0	0	1	1	6
X_{11}						1	1	1	1	1	1	1	1	5
X_{28}							1	1	0	1	1	1	0	5
X_7								1	1	0	1	1	1	4
X_{13}									1	1	0	1	1	4
X_{15}										1	1	1	1	4
X_{21}											1	1	1	4
X_9												1	1	3
X_1													1	2

Обозначения: X_1—$(NaF)_2$, X_3—Na_2MoO_4, X_5—$(KF)_2$, X_7—K_2MoO_4, X_9—CaF_2, X_{11}—$CaMoO_4$, X_{13}—BaF_2, X_{15}—$BaMoO_4$, X_{17}—D_1=$Na_4F_2MoO_4$, X_{21}=D_5=$NaKMoO_4$, X_{23}—D_7=$KF\cdot K_2MoO_4$, X_{25}—D_9=$KCaF_3$, X_{28}—D_{12}=$K_2Ba(MoO_4)_2$.

Таблица 2

ФЕБ	Система	ФЕБ	Система	ФЕБ	Система
I	$X_1X_9X_{15}X_{21}X_{28}$	V	$X_1X_7X_9X_{13}X_{25}$	IX	$X_1X_9X_{15}X_{17}X_{21}$
II	$X_1X_9X_{13}X_{15}X_{28}$	VI	$X_7X_9X_{11}X_{21}X_{28}$	X	$X_1X_7X_{13}X_{23}X_{25}$
III	$X_1X_7X_9X_{21}X_{28}$	VII	$X_9X_{11}X_{15}X_{21}X_{28}$	XI	$X_1X_5X_{13}X_{23}X_{25}$
IV	$X_1X_7X_9X_{13}X_{28}$	VIII	$X_9X_{11}X_{15}X_{17}X_{21}$	XII	$X_3X_{11}X_{15}X_{17}X_{21}$

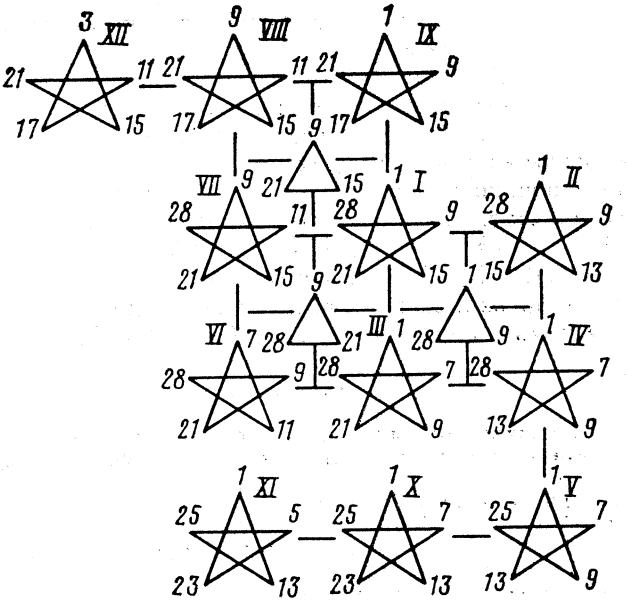


Рис. 3. Древо фаз системы Na, K, Ca, Ba/F, MoO_4; i= =1÷28 – соответствуют X_i в табл. 1, I–XII – номера ФЕБ в табл. 2

значные индивидуальным веществам, образующим блок или твердым растворам на их основе.

Совокупность ФЕБ можно получить непосредственно из рациональной матрицы смежности, не решая логического уравнения. Например, ФЕБ V можно сформировать, выписывая единицы из пятой строки матрицы ($X_9X_{11}X_{15}X_{21}X_{28}$). На рис. 3 представлена модель древа фаз с секущими элементами, построенная по результатам дифференциации системы

Таблица 3

d, м	$I_{отн}$	Обозначение твердых фаз	*d*, м	$I_{отн}$	Обозначение твердых фаз	*d*, м	$I_{отн}$	Обозначение твердых фаз
90% D_5 + 4% CaF_2 + + 6% $BaMoO_4$			55% D_5 + 15% CaF_2 + +30% D_{12}			30% $(NaF)_2$ + 15% CaF_2 + + 55% D_{12}		
5,178	12	D_5	6,965	36	D_{12}	3,561	47	D_{12}
4,200	36	D_5	4,190	50	D_5	3,292	100	D_{12}
3,765	41	D_5	3,682	67	D_5, D_{12}	3,003	20	D_{12}
3,366	17	X_{15}	3,282	76	D_{12}	2,276	29	D_{12}
3,143	97	X_9	2,978	100	D_5	2,318	29	X_1
3,000	100	D_5	2,223	24	D_{12}	1,960	65	D_{12}
2,563	12	D_5	2,122	21	D_5	1,940	35	X_9
2,100	15	X_{15}	1,943	36	X_9	1,776	59	D_{12}
1,926	17	X_9	1,784	24	D_{12}	1,736	32	D_{12}
			1,622	36	D_5	1,640	24	X_1, X_9
			1,637	15	X_9	1,443	17	D_{12}
			1,404	18	X_9, D_{12}	1,365	29	X_9

Обозначения: *d* — межплоскостные расстояния, $I_{отн}$ — относительные интенсивности линий.

Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4. Правильность разбиения системы была подтверждена рентгенофазовым анализом.

Образцы для анализа отжигали в течение 2—4 ч с последующей закалкой. Отжиг осуществляли при температуре на 10—15 К ниже температуры исчезновения жидкости, которую определяли с использованием комплексного дифференциально-термического анализа с одновременным измерением электропроводности. В качестве примера в табл. 3 приведены результаты идентификации дифрактограмм стабильных секущих треугольников: $90\%D_5+4\%CaF_2+6\%BaMoO_4$, $55\%D_5+15\%CaF_2+30\%D_{12}$ и $30\%(NaF)_2+15\%CaF_2+55\%D_{12}$. По результатам идентификации дифрактограмм доказана правильность модели дифференциации пятикомпонентной взаимной системы из восьми солей Na, K, Ca, Ba//F, MoO_4.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Трунин А. С.* Принципы формирования, разработка и реализация общего алгоритма исследования многокомпонентных систем. М., 1984. 46 с.— Деп. в ВИНИТИ 26.11.84, № 7340—84.
2. *Трунин А. С.* Дифференциация реальных многокомпонентных солевых систем. М., 1982. 26 с.— Деп. в ВИНИТИ, № 2611—82.
3. *Трунин А. С.* // VI Всесоюзн. совещ. по физико-химическому анализу: Тез. докл. Киев, 1983. С. 28.
4. *Трунин А. С., Краева А. Г.* Планирование эксперимента при дифференциации многокомпонентных систем в фазовом аспекте. М., 1982. 14 с.— Деп. в ВИНИТИ, № 5140—82.
5. *Трунин А. С.* Алгоритм априорного определения стабильного секущего комплекса во взаимных системах с комплексообразованием. М., 1982. 8 с.— Деп. в ВИНИТИ, № 5142—82.
6. *Штер Г. Е.* Исследование химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе из девяти солей Na, K, Ba//F, MoO_4, WO_4 конверсионным методом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1976. 15 с.
7. *Космынин А. С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1977. 15 с.
8. *Гаркушин И. К.* Исследование пятикомпонентной взаимной системы из хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия, калия, кальция: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т химии УО АН СССР, 1979. 16 с.
9. *Мифтахов Т. Т.* Исследование взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе Na, K, Ca//F, MoO_4, WO_4: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: Политехн. ин-т, 1979. 14 с.
10. *Трунин А. С.* Комплексные чертежи общих компактных разверток двухмерных граневых элементов взаимных систем 3//4 и 4//3. М., 1982. 5 с.— Деп. в ВИНИТИ, № 1070—82.
11. *Сечной А. И., Трунин А. С.* // VI Всесоюзн. совещ. по физ.-хим. анализу: Тез. докл. Киев, 1983. С. 27.
12. *Сикарский Р.* Булевы алгебры. М.: Мир, 1968.

Дагестанский педагогический институт
Махачкала
Куйбышевский политехнический
институт

Поступила в редакцию
23.III.1987

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 535.37:539.19:541.14

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ КУМАРИНА 102

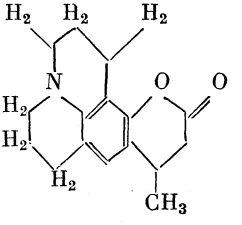
Кузнецова Р. Т., Соколова И. В., Фофонова Р. М., Беспалова А. Г., Хочкина О. И.

Исследовано образование моно- и дипротонированных протолитических форм кумарина 102 (К 102) в S_0- и S_1-состояниях. Установлено влияние среды на соотношение вероятностей образования протолитических форм в этих состояниях, а также на эффективность флуоресценции монопротонированной формы. Получено удовлетворительное согласие экспериментальных и квантово-химических результатов. Идентифицированы спектры и структура различных протолитических форм молекулы К102.

Показано, что при сдвиге ион-нейтрального равновесия в водных и этанольных растворах К102 в основном состоянии протон присоединяется вначале по атому азота закрепленной аминогруппы (монопротонированная форма), а затем по атому кислорода карбонильной группы (дипротонирование); в возбужденном состоянии порядок протонирования меняется на противоположный. Установлено, что разные формы К102 излучают с разной эффективностью в области 17 000–27 000 $см^{-1}$ в зависимости от кислотности среды. Предположено, что различие в эффективности флуоресценции формы, протонированной по карбонильному кислороду, связано с разной реакционноспособностью в разных средах.

Аминокумариновые красители являются эффективными люминофорами для сине-зеленой области спектра, поскольку применение сред различной кислотности позволяет существенно расширять область излучения каждого красителя за счет образования протолитических форм. «Закрепление» аминогруппы существенно повышает квантовый выход флуоресценции таких красителей, особенно в полярных растворителях вследствие уменьшения вероятности безызлучательных процессов при вращении аминогруппы в возбужденном состоянии [1, 2]. Процессы, связанные с переносом протона и позволяющие расширять область излучения «закрепленных» аминокумаринов, а также изучать фотопревращения в них, исследованы недостаточно.

В данной работе изучено образование протолитических форм кумарина 102-4-метил-6,7,8-(10-азатетрагидронафталин-1,2)-кумарина (К102)



в основном S_0- и нижнем возбужденном S_1-состоянии, установлено влияние среды на соотношение вероятностей образования протонированных форм в S_0- и S_1-состояниях и на эффективность флуоресценции одной из

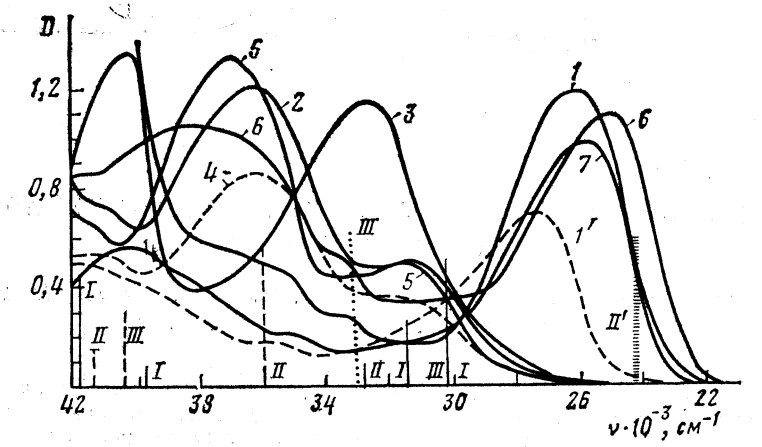


Рис. 1. Спектры поглощения растворов К102 в этаноле (*1–4*), CF_3CH_2OH (*5*, *6*), CH_3COOH (*7*) и пентане (*1'*). Добавки H_2SO_4: *2*, *4* – 30; *3* – 90; NaOH: *6* – 10^{-5} моль/л; *4* – обескислороженный раствор; $c_{К102}$: *1*, *1'*, *3*, *7* – $5\cdot10^{-3}$, *2*, *5*, *6* – 10^{-4}, *4* – $7{,}5\cdot10^{-5}$ моль/л. Вертикальными отрезками обозначены положения рассчитанных $\pi\pi^*$-переходов для нейтральной (I), протонированной по атому азота (II) и атому кислорода карбонильной группы (II') и дипротонированной (III) форм. Высота отрезка пропорциональна силе осциллятора перехода

форм, получено удовлетворительное согласие экспериментальных и квантово-химических результатов. Экспериментально протолитические формы К102 исследовались по изменению спектров поглощения и флуоресценции при добавлении разных концентраций H_2SO_4 в водные, этанольные и смешанные растворы. Величины pK_a основности, характеризующие эффективность образования протонированной формы, определялись по методике, описанной в [3]. Теоретические расчеты электронных спектров проводились методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией [4]. Наиболее вероятные пути подхода протона оценены с помощью метода молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [5] в диагональном приближении на волновых функциях, полученных методом ЧПДП.

По мере добавления кислоты в растворы К102 наблюдаются обратимые (исчезают при восстановлении pH) изменения в спектрах поглощения (рис. 1): уменьшается интенсивность полос поглощения, соответствующих нейтральной форме К102. При $\approx$15÷50% H_2SO_4 в H_2O и 30÷÷50% H_2SO_4 в этаноле изменения стабилизируются, а спектр поглощения совпадает с наблюдаемым для незамещенного кумарина [6], т. е. протон присоединяется к атому азота закрепленной аминогруппы, вопреки утверждениям авторов [7, 8] о том, что в данном случае протонированию мешают стерические препятствия. Величины pK, определенные по изменениям в спектрах поглощения и флуоресценции в разных растворителях, приведены в таблице, из которой следует, что добавки в растворы, не влияя на спектральные характеристики, изменяют основность К102 как в основном, так и в возбужденном состояниях.

При дальнейшем подкислении растворов К102 (60–90% H_2SO_4) спектры поглощения вновь испытывают изменения (рис. 1), также обратимые; образуется дипротонированная форма К102: второй протон присоединяется в S_0-состоянии по карбонильной группе ($pK_a^{II} < -1$). На рис. 1 приведены рассчитанные положения электронных S_0–S_n-переходов соответ-

Значения pK основности К102 в разных состояниях для некоторых сред

Состояние	В	В+Т	В+ +2·10⁻³ М Д	Э	Э+ +2·10⁻³ М Д	Э+В (1 : 1)
S_0	1,8(1,75)	1,6	1,6	(0)	(−0,15)	(0,3)
$S_1^{Ф-К}$	−9,5	−10,5	−10,5	(−11)	(−11)	(−12)
$S_1^{фл}$	2,4(2,4)	2	2	(1,3)	(1)	(1,1)

Примечание. Т — триметиламин, Д — диазабициклооктан, В — вода, Э — этанол. В скобках приведены значения $-\lg[H_2SO_4]$, для которых протонирование осуществлялось на 50%. В нейтральном водном растворе они совпадают с $pK_a = pH_{50\%}$, где $pH \approx -\lg[H^+]$, а для неводных сред значения pH не измерялись, поэтому для характеристики основности использовалось значение $-\lg[H_2SO_4] \approx -\lg[H^+]$.

ствующих форм К102. Расчет проведен для изолированной молекулы без учета растворителя, поэтому существенными являются гипсохромные сдвиги теоретических значений по сравнению с экспериментальными, поскольку для кумаринов известны сильные сольватохромные эффекты. Так, спектр нейтральной формы К102 в пентане сдвинут относительно водного раствора на 2000 см$^{-1}$ (рис. 1), а в [9] для кумарина 153 сдвиг от газовой фазы к замороженным растворам составляет ~3500 см$^{-1}$. Для дикатионной формы положения максимумов S_0—S_n-полос, рассчитанных для изолированной молекулы и измеренных в растворах 95%-ной H_2SO_4, близки (рис. 1). Слабое влияние растворителя на спектры дикатиона объясняется тем, что при таком изменении электронной структуры молекулы сольватохромия уменьшается вследствие резкого ослабления переноса заряда вдоль длинной оси молекулы.

Изменения, вызванные образованием протолитических форм, наблюдаются и в спектрах флуоресценции К102. Однако в отличие от коротковолнового смещения в спектре поглощения при монопротонировании полоса флуоресценции сдвигается в длинноволновую сторону ($\lambda^{макс}$=530÷÷540 нм, рис. 2). Величины pK_a для флуоресцентного состояния, определенные по изменениям в спектрах флуоресценции, приведены в таблице. Величины pK_a для франк-кондоновского S_1-состояния, оцененные по методу Ферстера, показывают уменьшение pK_a относительно S_0-состояния, характерное для молекул с аминогруппой в качестве основного центра [3, 6]. Во флуоресцентном S_1-состоянии молекула К102 с большей вероятностью присоединяет протон, чем в S_0-состоянии ($pK_a(S_0) < pK_a(S_1^{фл})$). Это характерно для молекул с гетероциклическим азотом или карбонильной группой в качестве протоноакцепторного центра.

Наши расчеты методом МЭСП также дали значительное увеличение протоноакцепторной способности карбонильной группы при возбуждении в S_1-состояние (−130 и −143 ккал/моль для S_0- и S_1-состояний). В связи с этим мы считаем, что за время жизни возбужденного состояния в подкисленных водных и этанольных растворах К102 происходит отрыв протона от атома азота закрепленной аминогруппы вследствие уменьшения его протоноакцепторной способности и присоединение его к атому кислорода карбонильной группы (через среду), протоноакцепторная способность которой возрастает. Это подтверждается квантово-химическими расчетами: спектр поглощения гипотетической структуры, полученной протонированием по карбонильной группе молекулы К102, сдвигается на 6000 см$^{-1}$ в длинноволновую сторону относительно спектра нейтральной формы, в то время как для формы, протонированной по атому азота, характерен коротковолновый сдвиг S_0—S_1-перехода (≈3500 см$^{-1}$, рис. 1).

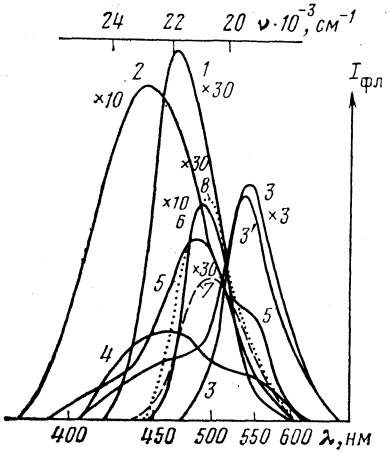


Рис. 2. Спектры флуоресценции К102 в этаноле (*1–4*, *3′*), CF_3CH_2OH (*5*, *6*), уксусной кислоте (*7*) и воде (*8*). Добавки H_2SO_4: *2* – 90, *3* – 5, *3′*, *4* – 30%; NaOH: *6* – 10^{-5} моль/л; *4* – обескислороженный раствор, *1*, *6*, *8* – нейтральная, *3* – моно-, *2* – дипротонированная формы

Несмотря на то, что количественное совпадение расчетных и экспериментальных значений переходов не достигнуто в силу причин, которые указывались выше, квантово-химические расчеты трех различных структур К102, отличающихся положениями протона в молекуле, качественно правильно отражают сдвиги длинноволновых полос и излучательные характеристики этих структур. Так, протонированная по атому азота форма не должна излучать, поскольку длинноволновые переходы в такой структуре $n\pi^*$-типа, т е. запрещены по симметрии. Остальные формы, согласно расчетам, должны эффективно излучать с нижнего S_1-уровня, что и наблюдается в эксперименте. В работе [8] длинноволновая флуоресценция К102 ($\lambda^{макс}$=530 нм) отнесена авторами также к протонированной по карбонильной группе форме. Отсутствие большого pH-скачка при импульсном возбуждении лазером подкисленных растворов К102, который авторы надеялись зафиксировать так же, как и в растворах 2-нафтил-6-сульфоната [10], связано с тем, что за время жизни возбужденного состояния К102 осуществляются отрыв протона от аминогруппы и присоединение его к карбонильной группе, поэтому концентрация протонов в растворе, т. е. величина pH, меняется мало, в отличие от наблюдаемого в случае 2-нафтил-6-сульфоната, для которого в возбужденном состоянии наблюдается только отрыв протона за счет увеличения кислотности молекулы при возбуждении.

Таким образом, различия pK_a для флуоресцентного и франк-кондоновского S_1-состояний К102 вызвано тем, что они характеризуют основность разных центров в молекуле: во флуоресцентном — основность по карбонильной группе, во франк-кондоновском — по аминогруппе.

При дальнейшем увеличении концентрации протонов (40—90% H_2SO_4) в коротковолновой области ($\lambda^{макс}$=445 нм) образуется вторая полоса флуоресценции (рис. 2), интенсивность которой возрастает по мере уменьшения интенсивности флуоресценции монопротонированной формы. Эту полосу флуоресценции в соответствии с изменениями в спектрах поглощения мы отнесли к дипротонированной форме К102: концентрация протонов в растворе настолько велика, что они перестают отрываться в S_1-состоянии от аминогруппы К102. Эффективность свечения дипротонированной формы близка к эффективности свечения нейтральной формы.

Эффективность свечения длинноволновой флуоресценции ($\lambda^{макс}$= =530 нм) меньше по сравнению с эффективностью флуоресценции ней-

тральной формы К102 и сильно зависит от среды: больше в этаноле (I_{530} : $I_{470} \approx 1:3$) и гораздо меньше в воде ($I_{540} : I_{480} \approx 1:10$). Данные соотношения существуют при малых концентрациях кислоты (0,5% H_2SO_4). В этом случае в воде уже начинается протонирование и в основном состоянии по аминогруппе, а в этаноле поглощает только нейтральная форма, так как для этанольных растворов характерно большее различие в основности указанных центров (таблица). При 10÷30% H_2SO_4 в этаноле наблюдается протонирование К102 в основном состоянии, причем эффективность свечения формы, протонированной по карбонильной группе, уменьшается на порядок. Одной из причин тушения такой флуоресценции является, по-видимому, динамическое тушение за счет отрыва протона от аминогруппы при возбуждении, поскольку в общем случае фотопроцессы инициируют безызлучательные переходы [11]. Кроме того, тушение может быть и статическим: с ростом концентрации кислоты увеличивается концентрация молекул, протонированных в основном состоянии по аминогруппе, которые не излучают.

Применение в качестве титрующих добавок в этанольные растворы К102 уксусной кислоты оказалось безуспешным: ни в S_0-, ни в S_1-состоянии протонирования К102 не наблюдается (рис. 1, 2). Начиная от 1%-ных добавок до концентрированного раствора уксусной кислоты поглощает и излучает практически с той же эффективностью, что и в воде, нейтральная форма К102 (рис. 2).

Кроме воды и этанола нами использован в качестве растворителя трифторэтанол (CF_3CH_2OH), отличающийся от этанола гораздо большей электроноакцепторной способностью CF_3-группы по сравнению с CH_3. Вследствие этого фторированный этанол может легко отдавать протон при взаимодействии с протоноакцепторным центром, поэтому К102 в трифторэтаноле в S_0-состоянии существует в протонированной по атому азота форме, в то время как флуоресценция в этом растворителе наблюдается сразу в двух формах: нейтральной и монопротонированной, т. е. в отличие от подкисленных водных и этанольных растворов в трифторэтаноле К102 протонируется более эффективно в основном состоянии по атому азота, чем в возбужденном по атому кислорода. Добавка щелочи в трифторэтанольный раствор К102 ($\approx 10^{-5}$ М NaOH) сдвигает кислотно-основное равновесие как в S_0^-, так и в S_1-состоянии в сторону нейтральной формы (рис. 1, 2).

Тот факт, что величина pK_a при переходе от этанола к трифторэтанолу изменяется от 15÷19 до 10÷12 в водном растворе [12], подтверждает наше предположение об увеличении (на 5—7 порядков) эффективности отрыва протона от трифторэтанола по сравнению с этанолом. По-видимому, важную роль при таком взаимодействии играет и растворитель, и второй партнер: именно аминогруппа для фторированных спиртов является более протоноакцепторным центром, в то время как в этаноле, подкисленном серной кислотой, более протоноакцепторным центром служит карбонильная группа. А уксусная кислота, несмотря на то, что является лучшей кислотой в воде, чем фторированный спирт, при взаимодействии с аминокумаринами выступает «недостаточно кислой» как по отношению к аминогруппе, так и к карбонильной. Аналогичные результаты при образовании комплекса с переносом протона между фторированными спиртами и основаниями получены в [13, 14].

В нашей работе установлено также влияние растворенного кислорода на эффективность свечения монопротонированной по карбонильному кислороду формы. Обескислороживание подкисленных водных и этанольных

растворов, флуоресцирующих в области 530 нм, путем продувки химически чистого аргона в течение 8 ч приводит к тушению этой флуоресценции. Остается очень слабая флуоресценция либо начинающей образовываться дипротонированной формы, либо нейтральной формы К102 в зависимости от того, куда было сдвинуто кислотно-основное равновесие (рис. 2), в то время как спектры поглощения протонированной формы в результате обескислороживания не меняются.

Таким образом, спектроскопическое исследование протолитических форм К102 показало, что в зависимости от кислотности его водные или этанольные растворы излучают в области 17000–27000 $см^{-1}$ (см. рис. 2) с разной эффективностью. По мере увеличения концентрации протонов в растворе в S_0-состоянии К102 протон присоединяется вначале к атому азота, затем и к атому кислорода карбонильной группы. В возбужденном S_1-состоянии порядок протонирования меняется. Эффективность флуоресценции и соотношение вероятностей присоединения протона в S_0- и S_1-состояниях существенно зависят от среды.

Проведенное нами теоретическое и экспериментальное исследование позволило надежно идентифицировать спектры и структуру различных протолитических форм молекулы К102, что особенно важно при исследовании необратимых фотопревращений в аминокумаринах, являющихся активными средами лазеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jones G.(II), Jackson W., Halpern A.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 7. № 2. P. 391.
2. *Соколова И. В., Васильева Н. Ю., Сидоренко Е. А. и др.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве». Харьков, 1984. С. 145.
3. *Кузнецова Р. Т., Фофонова Р. М., Данилова В. И.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 1475.
4. *Артюхов В. Я., Галеева А. И.* // Изв. вузов СССР. Физика. 1981. № 4. С. 124.
5. *Артюхов В. Я.* // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. С. 418.
6. *Артюхов В. Я., Данилова В. И., Кузнецова Р. Т. и др.* // Тез. докл. 19 Всесоюзн. съезда по спектроскопии. Томск, 1983. Ч. III. С. 94–96.
7. Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера. М.: Мир, 1976. С. 195.
8. *Campillo A. J., Clark J. H., Shapiro S. L. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 67. № 2, 3. P. 218.
9. *Ernsting N. P., Asimov M., Shäfer F. P.* // Ibid. 1982. V. 91. № 3. P. 231.
10. *Clark J. H., Shapiro S. L., Campillo A. J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 746.
11. *Плотников В. Г., Майер Г. В.* // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 1. С. 113.
12. Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967. С. 299.
13. *Либрович Н. Б., Брызгалова А. Н., Гусева М. Н., Винник М. И.* // Тез. докл. 5 Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. М, 1985. С. 232.
14. *Schrems O., Oberhoffer H. M., Luck W. A. P.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 19. P. 4335.

Сибирский физико-технический институт
им. В. Д. Кузнецова
при Томском государственном университете

Поступила в редакцию
3.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 532.783

ВЛИЯНИЕ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Гриценко Н. И., Мошель Н. В., Цыбуля В. В.

Исследовано влияние протонного облучения на удельную электропроводность, подвижность и концентрацию носителей заряда в холестерических жидких кристаллах (ХЖК). Отмечена общая тенденция к снижению температур фазовых переходов и повышению электропроводности с увеличением дозы облучения. Установлена пропорциональная зависимость между концентрацией носителей и дозой облучения. Предположено, что облучение ХЖК приводит к возникновению ионогенных радиационно-индуцированных примесей, имеющих высокую степень диссоциации, которые по природе отличаются от наиболее вероятных примесей в ХЖК – непрореагировавших исходных продуктов синтеза.

В связи с расширением области практического использования жидких кристаллов (ЖК) становятся актуальными исследования влияния различного рода облучений на их физические свойства. Ввиду новизны проблемы количество публикаций на эту тему незначительно.

Исследовалось [1] влияние рентгеновского излучения на свойства холестерических жидких кристаллов (ХЖК), которые в перспективе могут оказаться простыми и удобными дозиметрическими системами. Установлено влияние протонного облучения на температуры фазовых переходов жидких кристаллов [2] и показано, что для всех типов фазовых переходов температуры переходов понижаются на 5—10 К при увеличении дозы облучения от $5 \cdot 10^{11}$ до 10^{14} протон/см^2, однако температурные интервалы существования мезофаз при этом практически не изменяются. Имеются также данные о влиянии проникающих излучений на электропроводность ЖК [3]. Увеличением анизотропии электропроводности объясняется понижение порога гомеотропно-планарного перехода в смектической фазе холестерилпеларгоната [4] под действием протонного облучения. После облучения увеличивается и средняя электропроводность ЖК. Однако специальные исследования, направленные на выяснение действия ионизирующих облучений на генерацию и перенос заряда в жидких кристаллах, ранее не проводились.

Наиболее полную информацию о природе носителей заряда и о влиянии ионизирующего облучения на процессы электропереноса в ЖК могут дать совместные исследования электропроводности и подвижности носителей заряда. В данной работе проведены исследования влияния протонного облучения на электропроводность, подвижность и концентрацию носителей заряда в ХЖК. Объектами для исследования выбраны холестерилпеларгонат (ХП) и холестерилмиристат (ХМ) — жидкие кристаллы, имеющие холестерическую и смектическую мезофазы. Электропроводность необлученного ХП и подвижность носителей заряда в нем всесторонне были

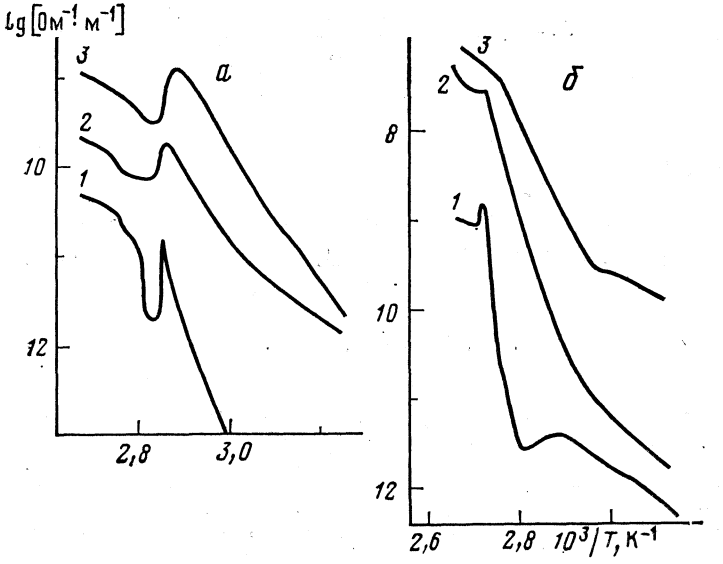


Рис. 1

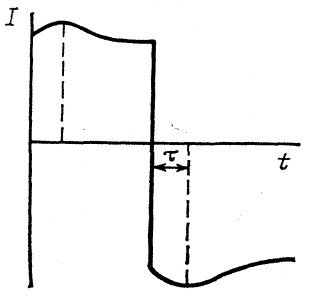


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость (режим нагрева) электропроводности облученных образцов ХП (*а*) и ХМ (*б*) при различных дозах протонного излучения: *1* – $5 \cdot 10^{11}$, *2* – 10^{13}, *3* – 10^{14} протон/см^2

Рис. 2. Типичная осциллограмма тока в ХЖК при переключении полярности внешнего напряжения

исследованы ранее [5–8]. Исследовано также влияние контролируемых примесей на электропроводность ХП [9].

Исходные вещества предварительно очищали многократной перекристаллизацией из изопропанола и подвергали протонному облучению по методике, описанной в [2]. Все измерения проводили в ячейке с охранным электродом. Стационарные токи регистрировали электрометрическим усилителем У5-9. Температурные зависимости тока измеряли в квазистатическом режиме со скоростью изменения температуры 0,1–0,3 К/мин и записывали потенциометром ПДС-021. Подвижность носителей заряда μ находили по времени пролета τ носителей между электродами: $\mu = d^2/\tau U$, где d – толщина ЖК-слоя, U – внешнее напряжение, приложенное к образцу. Время пролета τ определяли методом обратного поля [6, 8]. Концентрацию носителей заряда вычисляли из соотношения $n = \sigma/(e\mu)$. Для контроля температур фазовых переходов ХЖК использовали поляризационно-микроскопические измерения, а также кривые температурной зависимости электропроводности. Данные измерений усредняли и составляли диаграммы фазовых состояний ЖК от твердой фазы до состояния изотропной жидкости.

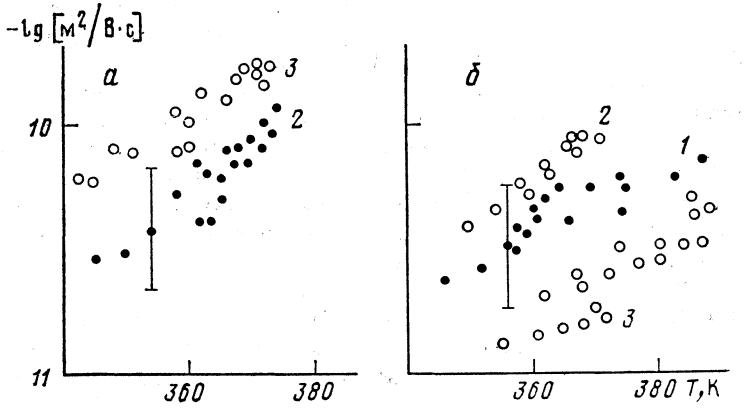


Рис. 3. Подвижность носителя заряда в ХП (*а*) и ХМ (*б*), дозы облучения соответствуют рис. 1

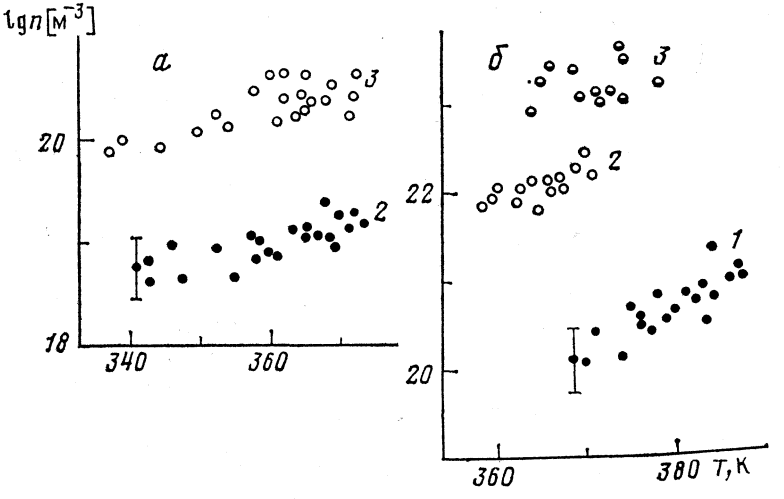


Рис. 4. Влияние облучения на концентрацию носителей заряда в ХП (*а*) и ХМ (*б*), дозы облучения соответствуют рис. 1

На рис. 1 приведены зависимости электропроводности ХП и ХМ от температуры при различных дозах протонного облучения в режимах нагрева. Отмечается общая тенденция к снижению температур фазовых переходов и повышению электропроводности с увеличением дозы облучения во всех фазовых состояниях. Например, при повышении дозы облучения от 10^{13} до 10^{14} протон/см^2 проводимость ХП в холестерической мезофазе увеличивается от $8\cdot10^{-11}$ до $6\cdot10^{-10}$ Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$ (T=357 К). Для ХМ эти значения в холестерической мезофазе (T=363 К) соответственно равны $3\cdot10^{-8}$ и $8{,}2\cdot10^{-8}$ Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$. Как и для необлученных веществ, при всех дозах облучения ХЖК имеет место температурный гистерезис проводимости. Действие облучения видоизменяет температурную проводимость: пики электропроводимости сглаживаются, менее отчетливо выделяются перегибы и изломы кривых $\sigma(T)$, соответствующие фазовым переходам. С повышением дозы облучения, наряду с понижением температур фазовых пере-

ходов, как и в работе [2], наблюдается расширение интервала существования холестерической мезофазы за счет сужения температурного интервала смектики. Как следует из рис. 1, действие облучения на ЖК проявляется по-разному в зависимости от фазового состояния вещества.

Для качественной оценки эффективности действия протонного облучения на электропроводность в различных фазовых состояниях мезогенов было выбрано отношение $\Delta\sigma/\Delta D$, где $\Delta\sigma$ — приращение проводимости мезогена при изменении дозы облучения на ΔD. Анализ кривых $\sigma(T)$, соответствующих различным дозам облучения, показал, что для обоих исследованных веществ в пределах каждой фазы отношение $\Delta\sigma/\Delta D$ остается примерно постоянным, однако изменяется при переходе от одной фазы к другой. Наименьшие значения отношений $\Delta\sigma/\Delta D$ наблюдались в твердой фазе и в смектике, наибольшие и близкие между собой — в холестерической мезофазе и изотропном состоянии, причем для всех образцов имеет место неравенство $(\Delta\sigma/\Delta D)_{\text{нагрев}} > (\Delta\sigma/\Delta D)_{\text{охл}}$.

Это неравенство можно объяснить различной структурной упорядоченностью фаз, полученных при нагреве и охлаждении, и вкладом в проводимость зародышей новой фазы. Различная эффективность действия облучения на электропроводность мезогенов в отдельных фазовых состояниях связана, по-видимому, с различной природой носителей, определяющих электропроводность этих фаз.

Для более количественной оценки влияния дозы облучения на эффективность генерации носителей заряда лучшей характеристикой, вероятно, следует считать отношение $\Delta n/\Delta D$, где Δn — приращение концентрации носителей заряда при изменении дозы облучения на ΔD. Для определения концентрации носителей изучалась их подвижность.

На рис. 2 представлена типичная осциллограмма переходного тока в ХЖК при измерениях подвижности носителей заряда методом обратного поля. Положение максимума переходного тока определяет время пролета τ иона между электродами [8], по которому вычислялась подвижность ионов. Температурные зависимости подвижности ионов в ХП и ХМ показаны на рис. 3. Измерения проведены в интервалах температур, включающих состояния изотропной жидкости, холестерическую мезофазу и частично смектическую. Для ХП и ХМ эти интервалы соответственно равны 337—374 К и 346—383 К. Несмотря на существенный разброс значений μ, уверенно просматривается температурная зависимость подвижности, которую можно аппроксимировать экспоненциальным законом. Значения подвижности носителей заряда облученных ХЖК в указанных диапазонах температур лежат в пределах 10^{-10}—10^{-11} м^2/(В·с) и являются типичными для ионной подвижности необлученных ХЖК [6—8].

По данным электропроводности и подвижности рассчитаны концентрации носителей заряда исследованных ХЖК. Во всех случаях имеет место пропорциональная зависимость между концентрацией носителей и дозой облучения (см. рис. 4), что свидетельствует о более эффективной генерации темновых носителей заряда после действия протонного облучения. Из этих данных оценены значения отношения $\Delta n/\Delta D$, которые для ХП и ХМ соответственно составляют $1{,}1\cdot10^2$ и $1{,}0\cdot10^5$ м$^{-1}\cdot$протон$^{-1}$ для холестерической мезофазы.

Отметим, что действие облучения на ХЖК необратимо и увеличенная проводимость сохраняется. Это подтверждает мнение авторов работы [2], что действие протонного облучения на ХЖК, вызывающее понижение температур фазовых переходов, приводит к образованию радиационно-индуцированных примесей. Кроме того, действие протонного облучения

на ХЖК-электропроводность (см. рис. 1) во многих отношениях подобно влиянию на величину σ контролируемых примесей [9]. В работе [9] исследовано влияние на электропроводность ХП примесей пеларгоновой кислоты и холестерина, которые являются исходными продуктами синтеза этого мезогена. Оба типа примесей существенно изменяют вид кривой $\sigma(T)$ и, так же как и облучение, понижают температуры фазовых переходов. Из этих примесей большее влияние на величину σ холестерилпеларгоната оказывает пеларгоновая кислота, причем это влияние зависит от фазового состояния мезогена. Для концентраций пеларгоновой кислоты $c \leqslant 3 \cdot 10^{-2}$ зависимости $\sigma(c)$ для холестерической мезофазы и для изотропной жидкости соответственно имеют вид $\sigma \sim c^{0,3}$ и $\sigma \sim c^{0,1}$. Наиболее сильно пеларгоновая кислота влияет на электропроводность твердой фазы ХП: $\sigma \sim c^{1,5}$.

Эффективность генерации носителей заряда после действия протонного облучения в мезофазе и в изотропной жидкости значительно выше, чем после введения примесей. Более детальный анализ зависимостей проводимости и концентрации носителей от дозы облучения показывает, что их можно представить в виде: $\sigma \sim D$ и $n \sim D$. Это позволяет предположить, что облучение ХЖК приводит к возникновению ионогенных радиационно-индуцированных примесей, имеющих высокую степень диссоциации. Возрастание концентрации таких примесей при облучении ХЖК протонами приводит к нарушению надмолекулярной структуры мезофазы и тем самым вызывает понижение температуры фазовых переходов.

Анализ результатов проведенных исследований дает основание считать, что радиационно-индуцированные примеси по природе отличаются от наиболее вероятных примесей в ХЖК – непрореагировавших исходных продуктов синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабаев А. С., Шухлев С. Ш., Сабуров В. С., Стафиев В. Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1719.
2. *Касинов Г. А., Курик М. В., Лаврентович О. Д. и др.* // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 12. С. 1814.
3. *Рыжов В. Н., Тарасов В. Ф., Захаров Ю. Н., Линовская Г. В.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1515.
4. *Алиев Д. Ф., Лаврентович О. Д., Линев В. А., Мамедов Н. М.* // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 8. С. 1220.
5. *Гриценко Н. И., Рогоза А. В., Мошель Н. В.* // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1155.
6. *Гриценко Н. И., Курик М. В., Рогоза А. В.* // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 10. С. 1497.
7. *Рогоза А. В.* Исследование электрических свойств жидких кристаллов в различных фазовых состояниях: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев: ИФ АН УССР, 1986. 14 с.
8. *Гриценко Н. И., Рогоза А. В., Грубинко В. В.* // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 6. С. 880.
9. *Гриценко Н. И., Курик М. В., Мошель Н. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 433.

Черниговский государственный педагогический институт им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию 24.II.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

УДК 519.21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ПРИ НЕЛИНЕЙНОМ ОЦЕНИВАНИИ ПАРАМЕТРОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Цибанов В. В.

Предложен алгоритм нахождения интервальных оценок параметров нелинейных моделей, использующий минимизацию функций многих переменных без вычисления производных.

Важным разделом исследования физико-химического объекта при помощи математического моделирования является оценивание параметров модели из опытных данных. Известно, что решение этой задачи методом наименьших квадратов (МНК) включает два основных этапа: 1) нахождение вектора оценок, минимизирующего сумму квадратов отклонений, и 2) статистическую интерпретацию результата. Данная работа касается в основном второго этапа, на котором, в случае нелинейных моделей, возникают трудности установления границ и описания совместной доверительной области для найденных оценок.

Пусть

$$S=S(\bar{\theta})=\sum_{i=1}^{n}[y_i-\eta(\bar{\theta},\bar{\mathbf{x}}_i)]^2- \quad (1)$$

сумма квадратов отклонений экспериментально наблюдаемых значений y_i некоторого свойства системы от предсказываемых моделью $\eta(\bar{\theta}, \bar{\mathbf{x}})$ в точках $\bar{\mathbf{x}}_i$, $\bar{\mathbf{x}}$ — вектор независимых переменных, i — номер наблюдения, $\theta=\theta_m$ — вектор неизвестных параметров.

Известно, что если в качестве оценки параметра $\bar{\theta}$ выбирается величина θ^*, минимизирующая сумму S, то мерой неопределенности оценки служит совместная доверительная область, ограниченная поверхностью

$$S=S^*+\varepsilon, \quad (2)$$

причем для линейной функции η

$$\varepsilon=\hat{\sigma}_y^2 m F_{1-\alpha}(m, n-m), \quad (3)$$

где $S^*=S(\theta)$, $\hat{\sigma}_y^2$ — оценка дисперсии наблюдений, $F_{1-\alpha}(m, n-m)$ — квантиль распределения Фишера при уровне значимости α и числах степеней свободы $f_1=m$, $f_2=n-m$ [1—3]. В случае нелинейной функции η контур доверительной области также может быть описан при помощи выражения (2), но при использовании (3) значение α становится приближенным [3]. В работе [1] показано, что если функция η «умеренно нелинейна», луч-

шее приближение достигается при выборе

$$\varepsilon = \left[1 + \frac{n(m+2)}{(n-m)\,m} N_\Phi\right] m\sigma_y^2 F_{1-\alpha}(m, n-m), \qquad (4)$$

где N_Φ – мера нелинейности модели, $m \geqslant 2$, а дисперсия ошибок оценивается как $\hat{\sigma}_y^2 = S^*/(n-m)$. Там же указаны способы оценки N_Φ.

После того, как параметр $\bar{\theta}^*$ найден, главной проблемой остается представление информации о доверительной области. Графический способ благодаря своей наглядности, видимо, является одним из лучших, но его возможности ограничиваются случаями, когда $m \leqslant 2$ [4]. Для задач большей размерности предлагалось фиксировать часть параметров в точке $\bar{\theta}^*$ [5], но очевидно, что при сильной взаимосвязи между параметрами результирующие сечения не дают сведений о протяженности доверительной области в целом.

В методах, основанных на квадратичной аппроксимации величины S в окрестности значений $\bar{\theta}^*$, либо на линеаризации модели $\eta(\bar{\theta}, \bar{x})$, когда

$$S \approx S^* + {}^1/_2 \delta\bar{\theta}^{\mathrm{T}} H^* \delta\bar{\theta} \text{ или } S \approx S^* + \delta\bar{\theta}^{\mathrm{T}} X^{*\mathrm{T}} X^* \delta\bar{\theta} \qquad (5)$$

($\delta\bar{\theta} = \bar{\theta} - \bar{\theta}^*$, $H = H_{mm}$ и $X = X_{nm}$ соответственно матрицы из элементов $\partial^2 S / \partial\theta_j \partial\theta_k$ и $\partial\eta(\bar{\theta}, \bar{x})/\partial\theta_j|_{\bar{x}=\bar{x}_i}$), часто вовсе не используется понятие о совместной доверительной области [6–8]. Здесь, как и в аппарате линейной регрессии, мерой неопределенности и взаимосвязи параметров берут матрицу

$$V = 2\hat{\sigma}_y^2 H^{*-1} \text{ либо } V = \hat{\sigma}_y^2 (X^{*\mathrm{T}} X^*)^{-1}, \qquad (6)$$

а также рассматривают индивидуальные доверительные интервалы

$$\theta_j^* - \Delta_j \leqslant \theta_j \leqslant \theta_j^* + \Delta_j, \quad \Delta_j = t_{1-\alpha/2}(n-m)\, V_{jj}^{1/2}, \quad (j = 1, \ldots, m), \qquad (7)$$

где $t_{1-\alpha/2}(n-m)$ – квантиль распределения Стьюдента при уровне значимости α и $n-m$ степенях свободы. Как недостаток такого способа отмечалось, что в прямоугольную область пространства $\bar{\theta}$, ограниченную неравенствами (7), попадают точки, не принадлежащие совместной доверительной области, а с другой стороны, периферийные участки доверительного эллипсоида

$${}^1/_2 \delta\bar{\theta}^{\mathrm{T}} H^* \delta\bar{\theta} = \varepsilon \text{ или } \delta\bar{\theta}^{\mathrm{T}} X^{*\mathrm{T}} X^* \delta\bar{\theta} = \varepsilon \qquad (8)$$

оказываются за пределами индивидуальных доверительных интервалов [3, 9].

В этом отношении более полные сведения о локализации приближенной доверительной области дает совокупность *совместных* доверительных интервалов [10], образуемых системой $2m$ ортогональных гиперплоскостей, касательных к эллипсоиду (8)

$$\theta_j = \theta_j^* \pm [\hat{\sigma}_y^2 m F_{1-\alpha}(m,\ n-m)\, V_{jj}]^{1/2}, \quad (j = 1, \ldots, m). \qquad (9)$$

Считается [10], что выделяемая таким образом область уже полностью включает в себя доверительный эллипсоид, т. е. неизвестный вектор содержится в ней с вероятностью, не меньшей, чем $1-\alpha$. Разумеется, последнее справедливо лишь в той мере, в какой допустима эллиптическая аппроксимация области (2).

Известно, что в некоторых ситуациях доверительные контуры резко отличаются от эллиптических (см., например, [4]), поэтому представляло интерес распространить концепцию совместных доверительных интервалов на случай, когда доверительная область задана точным уравнением (2). Вообще говоря, такая задача допускает лишь численное решение, и здесь предлагается один из его вариантов.

Обозначим через $\theta_j^*-a_j$ и $\theta_j^*+b_j$, $(j=1,\ldots,m)$ соответственно минимальные и максимальные значения каждого из элементов вектора $\bar{\theta}$, которые могут быть достигнуты на границе области (2). Ни один из θ_j при этом не фиксируется в точке $\bar{\theta}^*$. Для линейной функции η при $\varepsilon=\hat{\sigma}_y^2$ величины $a_j=b_j$ имеют ясный статистический смысл — они являются *стандартными* отклонениями МНК-оценок параметров [7]. В общем же случае их можно условно назвать *экстремальными* отклонениями величины $\bar{\theta}^*$ при уровне значимости α и считать, что с вероятностью, равной по меньшей мере $1-\alpha$, оцениваемый вектор $\bar{\theta}$ находится внутри области, заданной неравенствами

$$\theta_j^*-a_j\leqslant\theta_j\leqslant\theta_j^*+b_j, \quad (j=1,\ldots,m). \tag{10}$$

Следует, однако, помнить, что суждение о том, насколько точно известно значение α, будет определяться правильностью и обоснованностью выбора величины ε. Для рассмотрения предлагаемого алгоритма данный вопрос не является принципиальным.

Задача сводится, таким образом, к последовательному отысканию величин $\theta_j^*-a_j$, $\theta_j^*+b_j$, т. е. минимумов и максимумов каждого из элементов вектора $\bar{\theta}$ при нелинейном ограничении, наложенном на параметры в виде равенства (2): найти

$$\min, \max\{\theta_i|\bar{\theta}\in R\}, \quad (j=1,\ldots,m),$$
$$R:\ S(\bar{\theta})=S^*+\varepsilon. \tag{11}$$

Такая постановка задачи имеет ряд преимуществ. Прежде всего появляется возможность применить в одной машинной программе единый алгоритм минимизации для двух целей — отыскания оценок величин $\bar{\theta}^*$, а затем — их экстремальных отклонений. Это особенно ценно при расчетах на малых ЭВМ, когда одним из требований, предъявляемых к алгоритму, является его компактность. Кроме того, можно выбирать в принципе любые методы минимизации, в том числе и те, которые не требуют вычисления частных производных.

Для нахождения экстремальных отклонений предлагается следующий вариант метода штрафных функций, при котором решение задачи (11) сводится к последовательности процедур минимизации без ограничений. В качестве целевой функции выбирается переменная θ_j при поиске $\theta_j^*-a_j$ или $-\theta_j$ при поиске $\theta_j^*+b_j$, а мерой отклонения от условия (2) служит штраф $t(\bar{\theta})=(S-S^*-\varepsilon)^2$. Для каждого значения $j=1,\ldots,m$ последовательно ищутся минимальные значения штрафных функций

$$\varphi_{jk}=\pm\theta_j+\omega_k t(\bar{\theta}), \quad k=1, 2,\ldots, \tag{12}$$

(k — номер приближения при фиксированном значении j), где величина ω_k, представляющая собой вес штрафа, выбирается так, чтобы по мере приближения $\bar{\theta}$ к ε-границе требования к выполнению условия (2) возрастали. Практически оказался удобным простейший алгоритм изменения веса: $\omega_k=10^{(k-1)}$, так что вначале минимизируется φ_{j1} при $\omega_1=1$ из точки $\bar{\theta}^*$,

а затем уже из найденной точки — функция φ_{j2} при $\omega_8=10$, и так до тех пор, пока не будет удовлетворено условие $t(\bar{\theta})<\gamma|\theta_j|$, $\gamma\sim10^{-3}\div10^{-4}$.

При поиске экстремальных отклонений малозначимых параметров функция $t(\bar{\theta})$ может представлять собой недостаточно высокий потенциальный барьер, и φ_{jk} может не иметь конечного экстремума при малых ω_k. В машинной программе предусмотрен выход из процедуры минимизации φ_{jk} при выполнении условия $\varphi_{jk}<-M$, где M — число, близкое к предельно допустимому для используемой ЭВМ. Минимизация предпринимается вновь из точки $\bar{\theta}^*$ при большем значении веса. Если при $\omega_k\geqslant M$ экстремум все еще не найден, параметр θ_j считается незначимым. Предполагается, конечно, что задача правильно масштабирована.

Ниже дается более конкретное описание алгоритма:

1. Ввести исходные данные для расчета. Пуск программы.
2. Найти $\bar{\theta}^*$, S^* и $\hat{\sigma}_y^2$ путем минимизации $S(\bar{\theta})$; вывести результат.
3. Положить $j=1$, $k=1$, $\omega_k=1$, $\bar{\theta}=\bar{\theta}^*$.
4. Минимизировать φ_{jk}; если $\varphi_{jk}<-M$, то положить $\bar{\theta}=\bar{\theta}^*$ и перейти к п. 6, иначе — к следующему пункту.
5. Если $t(\bar{\theta})/|\theta_j|<\gamma$, то перейти к п. 7, иначе — к следующему.
6. Положить $k=k+1$, $\omega_k=10\omega_{k-1}$; $\omega_k\geqslant M$, то вывести признак отсутствия границы и перейти к п. 8, иначе — вернуться к п. 4.
7. Вывести значение $\min\{\varphi_{jk}\}$.
8. Если $j<m$, увеличить j на 1, положить $\bar{\theta}=\bar{\theta}^*$ и вернуться к п. 4, иначе — перейти к следующему.
9. Поменять знак целевой функции, повторить п. п. 3—8 и закончить вычисления.

Данный алгоритм был запрограммирован на языке БЭЙСИК. В основу процедуры, минимизирующей функции $S(\bar{\theta})$ и $\varphi_{jk}(\bar{\theta})$, положен метод деформируемого многогранника (симплексный метод по Нелдеру и Миду), описанный в работе [11].

Для примера рассмотрим результаты вычисления МНК-оценок и экстремальных отклонений параметров модели кинетики двустадийной химической реакции типа $A\to B\to C$,

$$\eta(\bar{\theta},x)=\frac{\theta_1}{\theta_1-\theta_2}\left(e^{-\theta_2 x}-e^{-\theta_1 x}\right) \tag{13}$$

на основании следующих наблюдений:

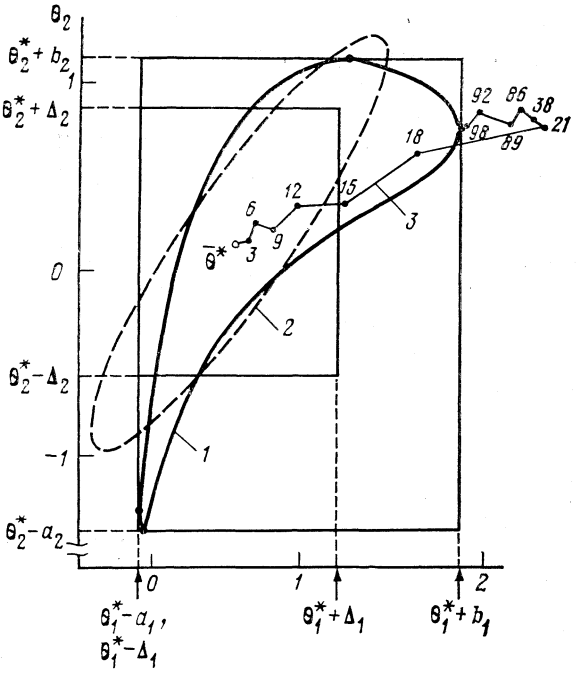
i	x_i	y_i
1	0,5	0,263
2	1,0	0,455
3	1,5	0,548

(заимствовано из [11], задача 3.44).

Расчет методом линеаризации модели по Гауссу [9] из начального приближения $\bar{\theta}=[1\ 0]^T$ дал следующие значения оценок: параметров — $\bar{\theta}^*=[0{,}6630\ 0{,}1546]^T$, дисперсии ошибок наблюдений — $\hat{\sigma}_y^2 S^*/(n-2)=1{,}718\cdot10^{-4}$, стандартных отклонений параметров — $\hat{\sigma}_{\theta_1}=0{,}0404$, $\hat{\sigma}_{\theta_2}=0{,}0570$. Приближенные индивидуальные доверительные интервалы

$$0{,}14\leqslant\theta_1\leqslant1{,}19,\quad -0{,}57\leqslant\theta_2\leqslant0{,}88 \tag{14}$$

получены по формуле (7) при $\alpha=0{,}05$.



Совместная доверительная область для оценок параметров модели (11) при $\alpha \approx 0{,}05$ (*1*), ее эллиптическая аппроксимация (*2*) и траектория движения «наилучшей» точки деформируемого многогранника при поиске минимума штрафной функции $\varphi_1 = -\theta_1 + 10t(\bar{\theta})$ (*3*) (цифрами указано, сколько раз вычислялось значение $S(\bar{\theta})$)

Расчеты по описанной выше программе привели к результатам: $\theta^* = [0{,}6628\ \ 0{,}1537]^T$, $\hat{\sigma}_y^2 = 1{,}719 \cdot 10^{-4}$ при старте из точки $\bar{\theta} = [1\ \ 0{,}5]^T$, для чего потребовалось 68 обращений к подпрограмме вычисления суммы квадратов. При $\varepsilon = \hat{\sigma}_y^2$ и $\gamma = 10^{-4}$ получено: $a_1 = 0{,}0392$, $b_1 = 0{,}0411$, $a_2 = 0{,}0566$, $b_2 = 0{,}0567$. Можно отметить хорошее соответствие найденных оценок стандартным отклонениям $\hat{\sigma}_\theta{}^j$ для линеаризованной модели. При $\alpha = 0{,}05$, когда $\varepsilon = m \cdot \hat{\sigma}_y^2 F_{0,95}(2,1) = 0{,}069$, экстремальные отклонения составили: $a_1 = 0{,}533$, $b_1 = 1{,}224$, $a_2 = -1{,}565$, $b_2 = 0{,}995$. Для их поиска потребовалось в общей сложности 2248 значений $S(\bar{\theta})$, причем заданная точность вычислений ($\gamma = 10^{-4}$) была достигнута при $\omega = 1000$. В качестве следующего приближения к экстремальным точкам 95%-ной доверительной области был вычислен эмпирический коэффициент $\hat{N}_\theta$ нелинейности функции (13) как оценка величины N_Φ в (4). Расчеты выполнены по формулам [1]

$$\hat{N}_\theta = m\hat{\sigma}_y^2 Q_\theta / D,$$

$$Q = \sum_{u=1}^{L} \sum_{i=1}^{n} \left[\eta_{ui} - \eta_i{}^* - \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial \eta_i}{\partial \theta_j} (\theta_{uj} - \theta_j{}^*) \right]^2,$$

$$D = \sum_{u=1}^{L} \left[\sum_{i=1}^{n} (\eta_{ui} - \eta_i{}^*)^2 \right]^2,$$

где θ_u — совокупность точек пространства параметров, расположенных

вблизи $\overline{\theta^*}$ ($u=1,\ldots,L$). В соответствии с рекомендациями [1, с. 54] выбрано значение $L=2m=4$ с расположением точек на концах главных осей приближенного 95%-ного доверительного эллипсоида. Найдено: $\hat{N}_\theta=2{,}92\cdot 10^{-4}$. Согласно [1], мера нелинейности значима при $\alpha=0{,}05$, так как $\hat{N}_\theta>0{,}01/F_{1-\alpha}(2,1)=5\cdot 10^{-5}$, однако поправочный коэффициент $1+n(m+2)/[(n-m)m]\hat{N}_\theta=1+6\hat{N}_\theta\approx 1$. Итак, совместная 95%-ная доверительная область (2) заключена внутри прямоугольника

$$0{,}13\leqslant\theta_1\leqslant 1{,}87;\ -1{,}41\leqslant\theta_2\leqslant 1{,}15. \qquad (15)$$

Полученные оценки существенно отличаются от вычисленных традиционным способом индивидуальных доверительных интервалов и дают более точную информацию о расположении доверительной области, чем совокупность совместных интервалов, рассчитанных по формуле (9): $-0{,}14\leqslant\theta_1\leqslant 1{,}47$; $-0{,}98\leqslant\theta_2\leqslant 1{,}30$.

Это наглядно следует из рисунка, где сопоставлены совместная доверительная область, ее эллиптическая аппроксимация по формуле (8), а также прямоугольные области (14) и (15). Ломаная линия показывает траекторию движения «наилучшей» точки деформируемого многогранника при поиске правой экстремальной границы для параметра θ_1.

Как недостаток предложенного алгоритма следует отметить его относительно невысокое быстродействие по сравнению, например, с классическим методом Гаусса, что вообще типично для методов, не использующих производные. В данном случае поиск экстремальных границ еще осложнен «овражным» характером штрафных функций, особенно заметным при больших значениях ω. Тем не менее выбранный способ минимизации по Нелдеру — Миду оказался вполне надежным, видимо, потому, что деформируемый многогранник обладает способностью вытягиваться вдоль оврага, приспосабливаться тем самым к топологии целевой функции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Beale E. M. L.* // J. Roy. Statis. Soc. 1960. B. 22. P. 41.
2. *Бард Я.* Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979. 349 с.
3. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. М.: Статистика, 1973.
4. *Box G. E. P., Hunter W. G.* // Technometrics. 1962. V. 4. P. 301.
5. *Hoare D. G.* // Anal. Biochem. 1972. V. 46. P. 604.
6. *Spendley W.* // Optimization/Ed. R. Fletcher. L.– N.Y.: Acad. Press, 1969. P. 259–270.
7. *Sillen L. S.* // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16. P. 159.
8. *Адельсон-Вельский Г. М., Бекетова Н. В., Чернышева И. Б.* // Завод. лаб. 1971. № 1. С. 68.
9. *Химмельблау Д.* Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973. 957 с.
10. *Stone H.* // J. Roy. Statis. Soc. 1960. B-22. P. 41.
11. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.

Всесоюзный научно-исследовательский институт антибиотиков
Москва

Поступила в редакцию
23.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422:541.183

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ АДСОРБИРОВАННОГО НА ZnO МЕТАНОЛА

Давыдов А. А., Шепотько М. Л.

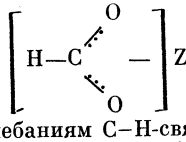
Изучено окисление метоксильных и формиатных структур, образующихся при взаимодействии метанола с ZnO. Прослежено доокисление метоксилов в формиаты. В присутствии кислорода в газовой фазе показано доокисление формиатов в карбонаты, легко разлагающиеся до CO_2. Обсуждены результаты исследования поверхностных комплексов, образующихся при взаимодействии смесей O_2-спирт с ZnO.

Механизм окисления спиртов на оксидах определяется характером превращения поверхностных соединений (ПС), образующихся при адсорбции спиртов [1]. Для большинства оксидов, в том числе для ZnO, показано, что при адсорбции спиртов образуются поверхностные алкокси- и карбоксилатные (формиатные) группы. Представляло интерес выяснить характер их превращений в присутствии кислорода.

Экспериментальная часть. Катализатор ZnO представлял собой реактивный препарат марки «ос.ч.» промышленного приготовления, $s_{уд}$=5,4 м^2/г. Спирт абсолютировали и перед адсорбцией подвергали вакуумной дистилляции. Кислород перед адсорбцией сушили пропусканием через ловушку с жидким азотом. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10 при 293 К с компенсацией газовой фазы.

Обсуждение результатов. Адсорбция метанола CH_3OD на ZnO при 293 К приводит к появлению в спектре ряда полос поглощения: 1040, 1070, 1470, 2820, 2930 см$^{-1}$ (рис. 1, спектр *2*). При вакуумировании при комнатной температуре полоса при 1040 см$^{-1}$ почти полностью удаляется, что указывает на слабую связь этой формы с поверхностью. Вероятнее всего, указанная полоса принадлежит колебаниям νC–O в спирте, связанном с поверхностью водородными связями, так как она близка к полосе того же колебания в газообразном спирте (1034 см$^{-1}$).

Полоса при 1070 см$^{-1}$, остающаяся после откачки при комнатной температуре, удаляется только десорбцией при 473 К. Такая термостабильность свидетельствует о прочной связи с поверхностью катализатора. Эту полосу можно отнести к колебанию C–O-связи спирта в структурах типа метоксилата цинка. Полоса при 1470 см$^{-1}$, а также поглощение в области 2800–3000 см$^{-1}$ (2820 и 2930 см$^{-1}$) относятся к колебаниям в группе CH_3 форм типа метилатов (δCH_3=1470 см$^{-1}$, ν^sCH=2820 см$^{-1}$ и ν^{as}CH=2930 см$^{-1}$).

Откачка при комнатной температуре приводит к появлению в спектре новых полос: 1360 (1370) и 1580 см$^{-1}$, которые, по всей видимости, можно отнести к колебаниям ν^sCOO$^-$ и ν^{as}COO$^-$ соответственно в образовавшихся на поверхности формах типа формиатов [2]  Zn. Появившаяся полоса при 2870 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям C–H-связи в формиатах. Эта поверхностная форма термически устойчива и удаляется десорбцией при 543–573 К.

В ходе последовательного повышения температуры десорбции происходит рост интенсивности полос, характеризующих формиатные структуры, и одновременное уменьшение интенсивности полос, характеризующих метилат цинка, что позволяет

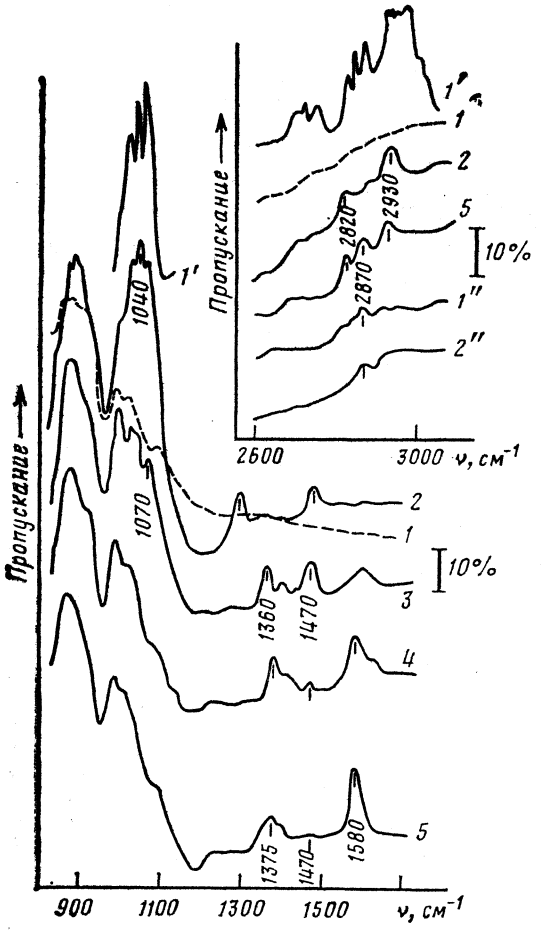


Рис. 1

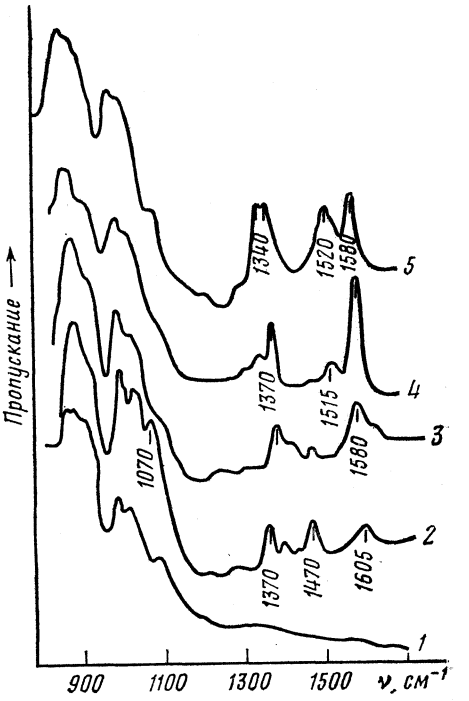
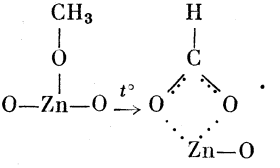


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры метанола, адсорбированного на поверхности оксида цинка: *1* – фон, *1'* – спектр газообразного спирта; *2* – адсорбция спирта при 298 К; *1''* – десорбция при 513 К после прогрева в спирте при 373 К; *2''* – десорбция при 513 К после прогрева в спирте при 473 К; *3* – после удаления газовой фазы при комнатной температуре; *4* – десорбция при 373 К; *5* – десорбция при 473 К

Рис. 2. ИК-спектры метанола, адсорбированного на поверхности оксида цинка: *1* – фон; *2* – адсорбция спирта при 473 К; *3* – десорбция при 373 К; *4* – десорбция после прогрева в спирте при 373 К; *5* – напуск O_2 при 513 К

предположить протекание на поверхности следующей реакции:



Повышение температуры взаимодействия спирта с оксидом цинка приводит к образованию на поверхности тех же форм, что и при адсорбции при 293 К, но интенсивность колебаний формиатных структур увеличивается. Кроме того, прогрев в метаноле при 473 К приводит к появлению полос при 1340 и 1515 $см^{-1}$ (рис. 2,

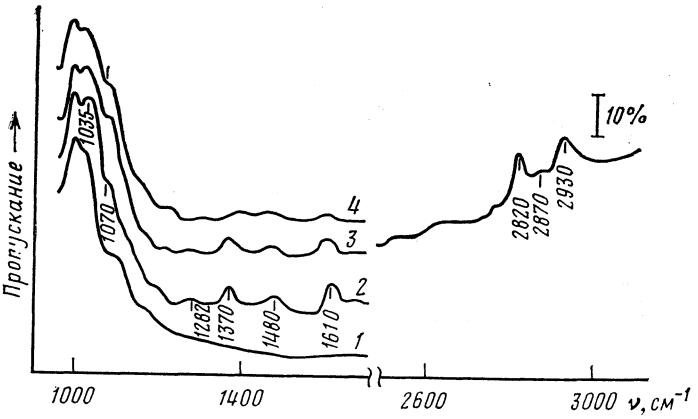
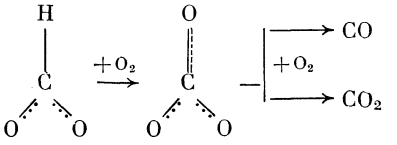


Рис. 3. ИК-спектры смеси спирт – кислород, адсорбированной на поверхности оксида цинка: *1* – фон; *2* – адсорбция при комнатной температуре; *3* – десорбция при комнатной температуре; *4* – десорбция при 373 К

спектр *4*), которые можно отнести к образовавшимся на поверхности структурам типа карбонатов, так как такие же полосы наблюдали при адсорбции CO на ZnO [3]. Поэтому их появление при адсорбции CH_3OH на ZnO может быть связано также с адсорбцией оксида CO, появляющегося при частичном разложении формиатов при этих температурах. Об образовании CO свидетельствует полоса в области 2000–2200 $см^{-1}$ и данные хроматографического анализа. Повышение температуры взаимодействия до 513 К ведет к дальнейшему росту концентрации формиатных структур за счет доокисления метоксильных групп, и, кроме того, наблюдается небольшой рост концентрации более окисленной карбонатной структуры (ее увеличение не может быть связано с адсорбцией CO_2, так как реакцию проводили с вымораживанием CO_2). Последующий напуск кислорода при 513 К ведет к резкому снижению концентрации формиатов и увеличению концентрации карбонатных комплексов, что, возможно, связано с протеканием на поверхности следующих реакций (по аналогии с механизмом, представленным в [1]):



Последующая десорбция при 513 К приводит к разложению лишь карбонатных комплексов.

Адсорбция смеси метанола и кислорода (примерное соотношение $O_2 : CH_3OH = 10 : 1$) приводит к появлению в спектре полос, несколько отличающихся от возникающих после адсорбции метанола (рис. 3, спектр *2*): 1035, 1070, 1280, 1370, 1480, 1610–1640 и поглощением в области 2800–3000 $см^{-1}$. По аналогии с приведенными рассуждениями, полоса при 1035 $см^{-1}$ принадлежит νC–O в водородносвязанном спирте, а полосы при 1070, 1480, 2870 и 2930 $см^{-1}$ – колебаниям в метоксильных группах ($\nu CO = 1070$ $см^{-1}$, $\nu^s CH = 2870$ $см^{-1}$, $\nu^{as} CH = 2930$ $см^{-1}$, $\delta CH_3 = 1480$ $см^{-1}$). Как уже отмечалось, в присутствии кислорода происходит доокисление формиатных ПС до карбонатов при ~513 К, но, видимо, избыток кислорода ускоряет процесс доокисления и уже при комнатной температуре образуются карбонатные комплексы. Полосы при 1280,

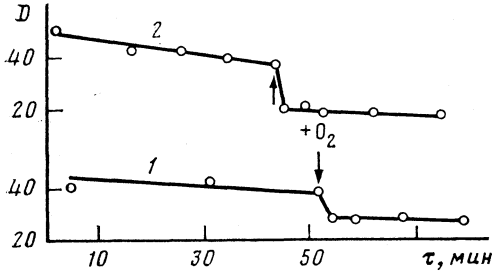


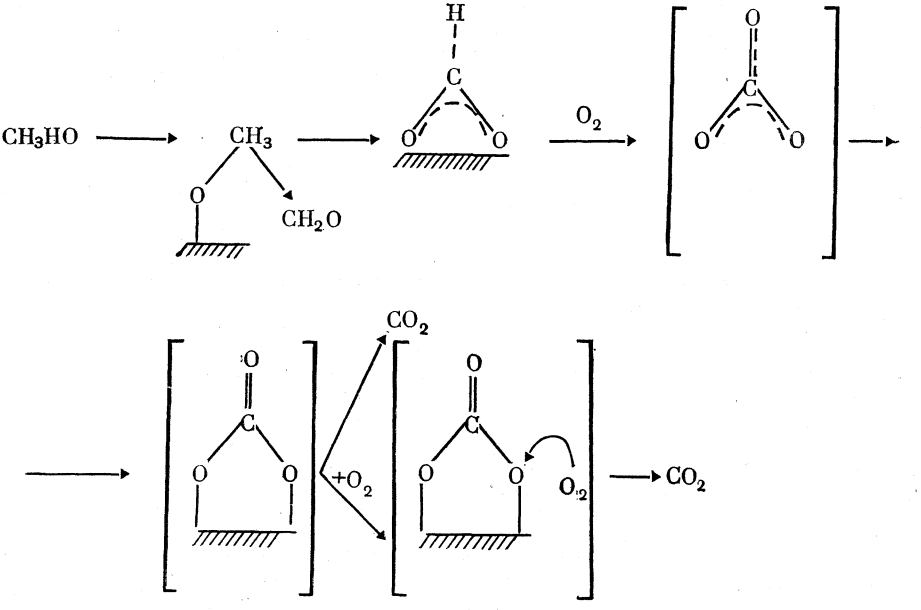
Рис. 4. Кинетика разложения поверхностных формиатов до и после напуска кислорода в систему при 513 (*1*) и 543 К (*2*)

1610–1620 $см^{-1}$ могут быть приписаны бидентатным карбонатам, где $\nu CO = 1280$ $см^{-1}$, $\nu^{as}COO^- = 1610–1620$ $см^{-1}$, колебание $\nu^{s}COO^-$ не видно вследствие присутствия в этой области других полос.

Образующиеся при адсорбции смеси формиаты и карбонаты отличаются малой термостабильностью и практически полностью удаляются вакуумной откачкой при 373 К, что связано со снижением термостабильности поверхностных формиатных комплексов в присутствии кислорода [1] (см. последовательную адсорбцию).

Были оценены скорости разложения формиатов (W) при 513 и 543 К (рис. 4) [1]. Коэффициент экстинкции при этом принимали равным $5 \cdot 10^{-19}$ $см^2$/молек [1]. Скорость разложения формиатов в момент напуска кислорода резко возрастает. Так, при 513 К без кислорода газовой фазы $W = 3{,}7 \cdot 10^{15}$ молек/($см^2 \cdot с$), а при напуске кислорода – $6 \cdot 10^{16}$ молек/($см^2 \cdot с$), т. е. происходит увеличение скорости разложения в ~16 раз. Увеличение температуры взаимодействия от 513 до 543 К ведет к еще большему возрастанию скорости разложения формиатных комплексов в момент напуска – в ~40,5 раз и некоторому ее увеличению при дальнейшем протекании реакции как в обычных условиях (от $3{,}7 \cdot 10^{15}$ до $4{,}7 \cdot 10^{15}$ молек/($см^2 \cdot с$)), так и в присутствии кислорода (от $1{,}66 \cdot 10^{15}$ до $2{,}33 \cdot 10^{15}$ молек/($см^2 \cdot с$)).

Особенно отчетливо влияние кислорода на термоустойчивость ПС проявляется при адсорбции смеси. Можно полагать, что, как и при адсорбции CO, присутствие кислорода, облегчающее разложение ПС, делает возможным протекание процесса с участием формиатов и карбонатов в качестве промежуточных. Механизм протекания процесса при адсорбции метанола можно, вероятно, представить следующей схемой:



Следует отметить, что образования ион-радикала O_2^- в случае адсорбции метанола методом ЭПР зарегистрировать не удалось. Образование продуктов селективного окисления наиболее вероятно из поверхностных структур метоксильного типа. Скорость и направление процессов превращения метоксилов существенно зависят от свойств катализатора, прочности связи кислорода поверхности и условий реализации процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Давыдов А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.
2. *Herd A. C., Onishi T., Tamaru K.* // Bull. Chem. Soc. Yapan. 1974. V. 47. P. 575.
3. *Miyata H., Hata K., Nakajima T., Kubokawa Y.* // Ibid. 1980. V. 53. P. 2401.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт катализа
Новосибирск

Поступила в редакцию
26.X.1987

УДК 541.66

О ЛОКАЛИЗАЦИИ ЦЕНТРА АТОМ-АТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Н — Н В УГЛЕВОДОРОДАХ

Охоцимский А. Д.

Рассмотрен вопрос о том, где следует располагать центр взаимодействий водород – водород при использовании схемы атом-атомных потенциалов: в ядре атома Н, или где-то на линии связи С–Н ближе к ядру С. Для решения этого вопроса использована зависимость $A(\alpha)$, где A – критерий термодинамического подобия, а α – параметр, характеризующий форму межмолекулярного потенциала. На основании конкретной потенциальной модели (потенциал сферической оболочки), из которой следует связь параметра α с положением центра сил Н–Н, сделан вывод, что для углеводородов эта точка находится на связи С–Н на расстоянии 0,65 Å от ядра С. Показано, что для CH_4 эта величина хорошо согласуется с параметрами эффективного потенциала, полученного из макроскопических свойств.

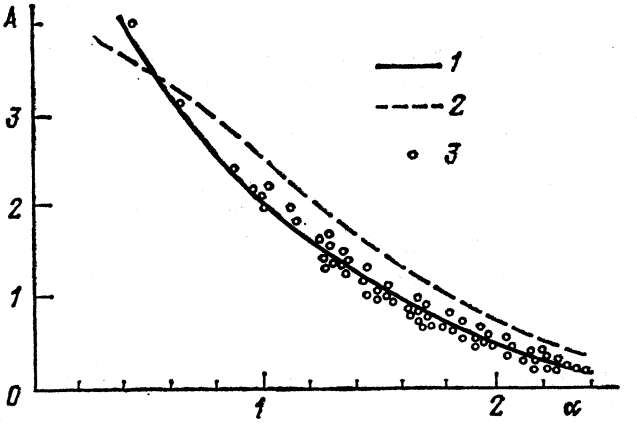
Согласно классической схеме атом-атомных потенциалов, центры взаимодействий располагаются в ядрах атомов. Для атома водорода часто делается исключение: центр взаимодействия Н–Н располагается на линии связи С–Н, на расстоянии Δ от ядра атома С. Физическая причина этого состоит в сильном смещении электронной плотности в сторону атома С. Оценки величины Δ сильно различаются от полного отсутствия сдвига ($\Delta = l_{C-H} = 1{,}08$ Å [1]) до $\Delta \sim 0{,}6$ Å [2]. Встречаются и промежуточные значения.

Конечно, величина Δ является по своей сути эффективной полуэмпирической характеристикой, однако такой большой разброс ее значений связан в значительной степени с некорректностью задачи восстановления параметров потенциалов из сведений о макроскопических свойствах. В данном случае эта некорректность особенно ощутима, так как величина Δ не является единственным характерным размером потенциала. Положение дна потенциальной ямы определяется, главным образом, ван-дер-ваальсовым диаметром σ_H, а величина Δ влияет лишь на форму потенциала через безразмерный параметр Δ/σ_H.

В данной работе величина Δ/σ_H определяется на основе сведений о теплофизических свойствах жидких и газообразных углеводородов. Феноменологическое обобщение этих свойств предоставляет в наше распоряжение для каждого вещества величину безразмерного параметра A – критерия термодинамического подобия [3]. Очевидно, массив значений A для углеводородов содержит в себе информацию о величине Δ/σ_H. Чтобы извлечь эту информацию, используем модель потенциала сферической оболочки [4]. Этот потенциал представляет собой усредненное взаимодействие двух леннард-джонсовских центров (параметры потенциала Леннард-Джонса ε и σ), равномерно распределенных по двум сферам диаметром d. Центры сфер отождествляются с центрами двух взаимодействующих молекул, величина σ – с ван-дер-ваальсовым диаметром наружных атомов, величина d – с удвоенным расстоянием от центра молекулы до центров атом-атомного взаимодействия наружных атомов (обычно, до их ядер). Макроскопическому параметру A согласно [4] отвечает величина $\alpha = d/\sigma$, характеризующая форму потенциала – относительную ширину потенциальной ямы.

Метод расчета d для сравнительно небольших жестких молекул описан в [5], там же приведена конкретная форма эмпирической функции $A(\alpha)$ для $1 < A < 4$. Для алканов $d = d_C + 2\Delta$, где d_C – средний по всем парам атомов С и по всем конформациям поперечник углеродного скелета. Для определения Δ были рассчитаны диаметры d_C для всех алканов, для которых известно A, т. е. для *н*-алканов от CH_4 до $C_{20}H_{42}$ и для 42 разветвленных изомеров. В расчетах использовался модифицированный метод Альтенбурга [6, 7]. Зная A, d_C и критический объем $V_к$, при помощи известной зависимости $A(\alpha)$ и формулы $V_к = 0{,}792(d+\sigma)^3$ [5] можно определить Δ и σ_H. Для алканов получено $\Delta = 0{,}65 \pm 0{,}05$ Å, $\sigma_H = 3{,}42 \pm 0{,}05$ Å. Приведем также значения Δ, полученные аналогичным образом для непредельных углеводородов: бензол – $\Delta = 0{,}59$ Å, этилен – $\Delta = 0{,}69$ Å, ацетилен – $\Delta = 0{,}7$ Å.

Прокомментируем необычное («слишком» большое) значение полученного ван-дер-ваальсова диаметра атома водорода σ_H. Дело в том, что практически во всех расчетах макроскопических величин, а также в структурной химии, фигурирует



Зависимость A от α; *1* – расчет по формуле (1), *2* – расчет для потенциала сферической оболочки, *3* – экспериментальные точки для алканов

фактически не сама величина σ_H, а сумма $\Delta+\sigma_H$, характеризующая эффективный диаметр групп CH_i (i=1, 2, 3). Как нетрудно убедиться, предлагаемое нами увеличение диаметра σ_H компенсируется соответствующим уменьшением Δ_H. Отметим еще, что примерно такой же, как в данной работе, набор величин Δ_H и σ_H использовался в [2] для описания структуры и свойств кристаллических углеводородов.

Для метана имеется уникальная возможность использовать непосредственно информацию о форме эффективного потенциала. Мы можем опереться на факт термодинамического подобия метана и группы инертных газов. Подобие макроскопических свойств влечет за собой подобие потенциальных функций – одинаковость значений α для этих веществ. В настоящее время потенциал инертных газов хорошо изучен. В частности, из работы [8] можно позаимствовать значения α: 0,37 для Ar, 0,38 для Kr и 0,39 для Xe, в среднем α=0,38. Для метана $\alpha=2\Delta/\sigma_H$, отсюда получаем Δ=0,65 Å, что превосходно согласуется с приведенными выше значениями Δ.

На рисунке приведена зависимость $A(\alpha)$ согласно обобщению экспериментальных данных и расчетам для потенциала сферической оболочки. Расчеты проводились путем подгонки потенциала под обобщенные температурные зависимости макроскопических свойств – второго вириального коэффициента и вязкости газов. Видно, что эмпирическая и расчетная зависимости близки. Приведем уточненную форму эмпирической зависимости, область применимости которой расширена до A=0,2 с учетом данных для алканов:

$$A=7{,}2(1+\alpha)^{-1{,}8}\exp\{0{,}037\alpha^{4{,}4}\}. \qquad (1)$$

В заключение отметим основную физическую причину того, почему удается корректно определить величину Δ. Причина состоит в существовании макроскопических свойств, достаточно чувствительных к форме потенциала. К числу таких свойств относится давление насыщенных паров жидкости, которое используется при определении A [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
2. *Nordman C. E., Schmitkons D. L.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. N 4. P. 764.
3. *Филиппов Л. П.* Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978.
4. *Толстунов Д. А., Филиппов Л. П.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 129.
5. *Филиппов Л. П., Охоцимский А. Д.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 4. С. 87.
6. *Altenburg K.* // Z. Elektrochemie. 1961. B. 65. N 9. S. 805.
7. *Охоцимский А. Д.* // Теплофизические свойства чистых веществ и водных растворов. М.: Наука, 1987. С. 139–147.
8. *Thakkar A. I., Smith V. A.* // Mol. Phys. 1974. V. 27. N 1. P. 191.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила в редакцию
21.I.1988

УДК 543.422

ПАРАМЕТР АСИММЕТРИИ ТЕНЗОРА ГРАДИЕНТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ

Гречишкин В. С., Гречишкина Р. В., Старовойтова О. В.

Для анализа спектров ЯКР циклического азота и нитрогрупп в четырех нитросоединениях применен метод МО ЛКАО. Вычисление параметров асимметрии и констант квадрупольного взаимодействия выполнено на персональной ЭВМ ДВК-3. Получено хорошее согласие модельных спектров с имеющимися экспериментальными данными ЯКР.

В последние годы получены экспериментальные данные по ЯКР ^{14}N в ряде нитросоединений [1–5], в которых измерены в основном параметры спектров ЯКР для циклического азота, и лишь в малом числе соединений спектры ЯКР нитрогрупп. Такое положение обусловлено малой интенсивностью спектров нитрогрупп, лежащих в диапазоне частот 0,5–1 МГц, а также их большой мультиплетностью, связанной с неэквивалентными положениями в решетке кристалла, возникновением межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, на практике эти соединения часто содержат различные наполнители, а также примеси, что затрудняет их очистку. Поэтому параметр асимметрии η тензора градиента электрического поля (ГЭП) для нитрогрупп во многих соединениях неизвестен.

В данной работе сделана попытка получить значение η теоретически с помощью метода МО ЛКАО, что представляет интерес для моделирования спектров ЯКР как в прямом методе, так и в методе двойного ЯМР – ЯКР-резонанса $^1H-^{14}N$.

Для вычисления η воспользуемся известным соотношением [6]:

$$\eta = \frac{3}{2}\frac{eQq_0}{eQq_{zz}}\rho, \qquad (1)$$

где eQq_0=8,4 мГц – константа квадрупольного взаимодействия для одного несбалансированного p-электрона атома азота; eQq_{zz} – константа квадрупольного взаимодействия для данного положения атома азота в молекуле; ρ – степень двоесвязности химической связи; $\rho=N_x-N_y$ – разность населенностей p_x- и p_y-орбиталей атома азота.

Параметр двоесвязности можно вычислить методом МО ЛКАО:

$$\rho=2\Sigma c_i^2, \qquad (2)$$

где c_i – коэффициенты в разложении волновых функций молекулы по атомным орбиталям, суммирование проводится по незаполненным орбиталям с учетом числа π-электронов в молекуле.

Параметризация задачи и расчеты выполнялись на персональном компьютере ДВК-3 по специально разработанной программе «Бейсик». При значительном быстродействии ДВК-3 (500 тыс. операций в секунду) вычисление собственных значений и собственных векторов для каждой молекулы не превышало 3–5 мин, что позволило выбрать оптимальные параметры для согласования с имеющимися экспериментальными данными ЯКР [1–5]. Отношение α/β для атома углерода (где α – кулоновский интеграл, β – резонансный интеграл связи С–С) было взято 3,12, что не противоречит спектрам ЭПР указанных акцепторов с хорошими донорами электронов.

Ниже приведены значения параметров гетероатомов, использованных при вычислениях в методе МО ЛКАО в его простом варианте:

h_r	$h_C=0$	$h_0=1$	$h_{NO_2}=2$	$h_N=1,5$	$h_{CH_3}=-0,5$
K_{rs}	$K_{C-N}=0,9$	$K_{N-N}=0,7$	$K_{O-N}=0,9$	$K_{C-C}=1$	$K_{C-CH_3}=1$

Спектральные параметры eQq_{zz} и η из спектров ЯКР [1–5] были получены на основе соотношений:

$$eQq_{zz}=^2/_3(\nu_+ + \nu_-), \quad \eta=3(\nu_+ - \nu_-)/(\nu_+ + \nu_-). \qquad (3)$$

ν_+	ν_-	ν_0	eQq_{zz}	η
кГц				
		$N_4(CH_2)_4(NO_2)_4$ (I), ρ=0,38		
5336 *	3745	1591	6054	0,525
5091 *	3628	1463	5813	0,503
		$N_3(CH_2)_3(NO_2)_3$ (II), ρ=0,40		
5319	3511	1807	5887	0,614
5256 **	3413 **	1842	5779	0,638
5118	3394	1724	5674	0,608
		$C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ (III), ρ=0,04		
895	801	94	1132	0,163
888	730	158	1078	0,292
875	767	108	1095	0,198
869	792	77	1107	0,140
861	729	132	1061	0,249
857	767	90	1083	0,165

* Линии равной интенсивности.
** Наиболее интенсивные линии.

Отнесение линий к данному неэквивалентному положению в решетке кристалла сделано, если удалось измерить частоту перехода $\nu_0=eQq_{zz}\eta/2$ или с помощью двухчастотного метода [6]. Если линии ЯКР ^{14}N для циклического азота в соединениях I, II [2, 4] (см. таблицу) достаточно сильные, так что их можно наблюдать на экране осциллографа в прямом импульсном методе ЯКР, то линии на частоте ν_3 уже требуют не менее 100 накоплений сигнала или использования двухчастотного метода ДЯКР [7].

В работе [2] для циклических атомов азота использован sp^2-гибрид, когда л-связь неподеленной пары азота с электронами кольца возникает, если ось z тензора ГЭП направлена перпендикулярно плоскости C_2NNO_2, а ось y совпадает с направлением связи N–N; ось x перпендикулярна плоскости yz. Учитывая, что угол C–N–C равен 123,8° для аксиальных циклических атомов азота в соединении I и 122,4° для экваториальных атомов, можно написать волновые функции гибридных орбиталей в виде:

$$\psi_1=[(1-\varepsilon^2)/2]^{1/2}s-\frac{1}{\sqrt{2}}p_y+\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}}p_x, \qquad (4)$$

$$\psi_2=[(1-\varepsilon^2)/2]^{1/2}s+\frac{1}{\sqrt{2}}p_y+\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}}p_x,$$

$$\psi_3=\varepsilon s-(1-\varepsilon^2)^{1/2}p_x,$$

$$\psi_4=p_z, \quad \varepsilon=\operatorname{ctg}\gamma,$$

где γ – половина угла C–N–C в цикле. Отсюда

$$(eQq_{zz}/eQq_0)\eta=c_{N-C}-b_{NN}, \qquad (5)$$

где c_{NC} – населенность связи N–C; b_{NN} – населенность связи N–N. Для констант eQq_{zz} и η получаем

$$(eQp_{zz}/eQq_0)(1-\eta/3)=a_{N\pi}-c_{NC}. \qquad (6)$$

где $a_{N\pi}$ – населенность орбиты неподеленной пары циклического атома азота. Таким образом, в этом случае необходимо получить три населенности из двух спектральных параметров ЯКР, что невозможно. Поэтому авторы работы [2] взяли для c_{NC} в соединениях I, II значение 1, 10 e, что недостаточно обосновано. При этом, есте-

ственно, нельзя получить никаких данных по eQq_{zz} и η для нитрогрупп, спектры которых в соединениях I, II не удалось обнаружить [2, 4] вследствие их незначительной интенсивности в прямом методе ЯКР.

При расчете ρ методом МО ЛКАО в соединениях I, II и III учитывалось соответственно 20, 12 и 16 π-электронов.

В таблице представлено сравнение имеющихся экспериментальных данных при 77 К [1–5] с расчетными, полученными в данной работе. Из таблицы видно, что метод МО ЛКАО дает хорошее согласие с экспериментом, так как из соотношения (1) значение η для соединения I получается 0,7, что близко к экспериментальной величине (0,525), поэтому можно промоделировать спектр NO_2-групп на основе квантово-механического расчета, тем более, что для соединения III теоретическое значение $\eta \sim 0{,}3$.

Для β-октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразоцина (соединение I) значение параметра двоесвязности для NO_2-групп получено 0,02, а для соединения II – 0,03, что близко к аналогичному результату для соединения III. Поэтому расщепление линий ν_+ и ν_- во всех трех указанных соединениях должно носить сходный характер, хотя само положение спектров несколько сдвигается в сторону низких частот, что еще более затрудняет их обнаружение. Вместе с тем для метода двойного ЯМР – ЯКР-резонанса обнаружение спектров нитрогрупп при 77 К для всех трех соединений не представляет никакого труда, а для соединения III и при комнатной температуре вследствие достаточно длинного времени спин-решеточной релаксации протонов T_{1D}.

Для сравнения нами выполнен расчет параметра асимметрии тензора ГЭП в пентаэритриттетранитрате ($C_5H_8N_4O_{12}$) с учетом 22π-электронов методом МО ЛКАО. Для NO_2-групп в этом соединении получено значение $\rho=0{,}16$, что несколько выше, чем в соединении III (см. таблицу). Двойной ЯМР – ЯКР-резонанс в этом соединении при 77 К не представляет больших трудностей для обнаружения сигналов, тогда как в прямых методах спектры ЯКР нитрогрупп в большинстве случаев требуют слишком длительного накопления и специальной обработки на ЭВМ [1, 3], что обычно уже не представляет практического интереса вследствие длительного времени эксперимента. В методе адиабатического размагничивания это время можно сократить [8].

Таким образом, метод МО ЛКАО в его простом варианте позволяет моделировать спектры ЯКР нитросоединений, в том числе и для различных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hirschfeld T., Klainer S. M.* // J. Mol. Struct. 1980. V. 58. P. 63.
2. *Landers A. G., Brill T. B., Marino R. A.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2618.
3. *Hirschfeld T., Klainer S. M., Marino R. A.* // Fourier, Hadamard and Hilbert Transforms in Chemistry. 1982. 147 p.
4. *Karpowicz R. J., Brill T. B.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2109.
5. *Marino R. A., Connors C. F.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 111. P. 323.
6. *Гречишкин В. С.* Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. С. 175.
7. *Гречишкин В. С., Михальков В. М.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 4. С. 908.
8. *Гречишкин В. С.* // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 3435.

Калининский государственный университет

Поступила в редакцию 18.III.1988

УДК 532.783

РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ БИМЕЗОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Базаров И. П., Геворкян Э. В., Поляков В. М.

Предложена простая статистическая решеточная модель бимезогенных соединений. В рамках такой модели получены характерные зависимости нечетно-четного эффекта от номера гомологического ряда соединения.

Известно, что низкомолекулярные жидкие кристаллы состоят из молекул, имеющих один жесткий остов и присоединенные к нему гибкие цепи. В последнее время были синтезированы бимезогенные соединения [1], способные образовывать жидкокристаллические мезофазы и состоящие из молекул, имеющих два жестких фрагмента, соединенных гибкой развязкой. Было обнаружено, что в таких жидких кристаллах наблюдается нечетно-четный эффект – характерная зависимость температуры и теплоты фазового перехода нематик-изотропная жидкость, а также параметра порядка от номера гомологического ряда, т. е. длины гибкой развязки.

В данной работе предложена решеточная модель бимезогенных соединений, учитывающая дискретный набор конформаций гибкой развязки и ориентаций жестких фрагментов молекул. Молекулы представляем в виде набора заполненных ячеек простой кубической решетки. Обозначим через N_i число прямых молекул, ориентированных вдоль оси i (i=1, 2, 3), а через N_{ij} число изогнутых молекул, жесткие фрагменты которых ориентированы вдоль осей i и j.

Далее, пренебрегая эффектами ближнего порядка, запишем конфигурационную часть статистической суммы Q_N системы в виде

$$Q_N=\Omega(N_1,\ N_2,\ N_3,\ N_{12},\ N_{13},\ N_{23};\ M,\ n)\ g\exp(-E/kT), \qquad (1)$$

где Ω – число способов разместить N молекул в объеме решетки с числом ячеек M; g – число конформаций гибких развязок всех молекул, а n – номер гомологического ряда, определяющий длину гибкой развязки молекулы;

$$E=\begin{cases} u\,(N_{12}+N_{13}+N_{23}), & \text{для четных гомологов,}\\ u\,(N_1+N_2+N_3), & \text{для нечетных гомологов,}\end{cases}$$

а u – конформационная энергия одной молекулы. Для четных гомологов величина g равна

$$g=\nu_{\text{пр}}^{(1-c)N}\nu_{\text{из}}^{cN}=\nu_{\text{из}}^{cN},$$

где $\nu_{\text{из}}$ – число конформаций изогнутой молекулы. Величина $\nu_{\text{из}}$ зависит от номера гомологического ряда и, в общем случае равна $\nu_{\text{из}}=3^{m-2}$ [2], где m – число звеньев, составляющих гибкую развязку. Стерическое взаимодействие между молекулами, а также между различными фрагментами отдельной молекулы существенно уменьшает число возможных конформаций $\nu_{\text{из}}$. Поэтому предположим, что

$$\nu_{\text{из}}=(n/2)^{cN},\quad n=(x-2r)/d,$$

где x – длина молекулы, r – длина жесткого остова, d – длина одного звена развязки (в отн. ед.).

Аналогично, для нечетных гомологов предположим, что

$$g=\nu_{\text{пр}}^{(1-c)N}=(n/2)^{(1-c)N}.$$

Для вычисления Ω используем метод Ди-Марцио [3]. Зная свободную энергию Гельмгольца $F_c=-kT\ln Q_N$ легко определить и другие величины, характеризующие систему – давление P, химический потенциал μ_c и др.

$$\Phi=\frac{Pv_0}{kT}=-\left[\frac{\partial}{\partial M}\left(\frac{F_c}{kT}\right)\right]_{N,T},\quad \frac{\mu_c}{kT}=\left[\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{F_c}{kT}\right)\right]_{M,T},$$

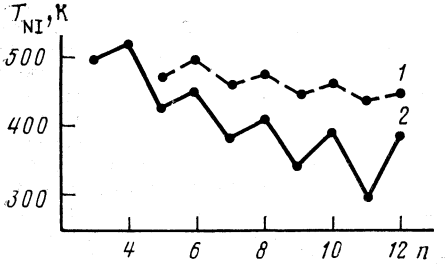
где v_0 – объем элементарной ячейки решетки.

При фиксированных значениях давления и температуры равновесные характеристики системы ($\rho=N/M$ – плотность, c – концентрация изогнутых молекул, s и t – величины, определяющие параметр порядка) находим из системы уравнений

$$\Phi(\rho, c, s, t)=Pv_0/kT,$$

$$\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{F_c}{NkT}\right)=0, \quad \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{F_c}{NkT}\right)=0, \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{F_c}{NkT}\right)=0,$$

где $s=N_2/[(1-c)N]$, $t=N_{12}/cN$.
Запишем также систему уравнений, определяющую параметры фазового перехода



Зависимости температуры T_{NI} фазового перехода нематик – изотропная жидкость от номера гомолога n: *1* – экспериментальные данные для α, ω-*бис*(4,4′ - цианобифенилокси)алканов [1], *2* – теоретическая кривая, рассчитанная при $Pv_0/k=30$ К, $u/k=250$ К, $r=8$, $d=0{,}5$

нематик – изотропная жидкость при фиксированном давлении P

$$\Phi(\rho^N, c^N, s^N, t^N)=Pv_0/kT_{NI},$$

$$\Phi(\rho^I, c^I, s^I=1/3, t^I=1/3)=Pv_0/kT_{NI},$$

$$\mu_c{}^N=\mu_c{}^I \qquad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial c}(F_c/NkT)\,|_N=0, \quad \frac{\partial}{\partial c}(F_c/NkT)\,|_I=0,$$

$$\frac{\partial}{\partial s}(F_c/NkT)\,|_N=0, \quad \frac{\partial}{\partial t}(F_c/NkT)\,|_N=0.$$

Система уравнений (2) определяет параметры фазового перехода нематик – изотропная жидкость: ρ^N, ρ^I, c^N, c^I, s^N, t^N, T_{NI}. Величины с индексом N относятся к нематической фазе, а величины с индексом I – к изотропной фазе. Параметр порядка в точке фазового перехода равен

$$Q=3/2[(1-c^N)(1-2s^N)+c^Nt^N]-1/2. \qquad (3)$$

Из формулы (3) для изотропной фазы ($s^I=t^I=1/3$) получим $Q=0$, а в полностью упорядоченной нематической фазе ($s=c=0$) величина $Q=1$.

Численное решение с помощью ЭВМ системы уравнений (2) для последовательных номеров гомологического ряда дает искомую зависимость параметров фазового перехода от n. На рисунке представлены теоретическая и экспериментальная зависимости температуры фазового перехода T_{NI} от номера гомолога n. Теоретическая зависимость воспроизводит скачкообразный характер изменения величины T_{NI}, присущий нечетно-четному эффекту.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Emsley J. W., Luckhurst G. R., Shilstone G. N.* // Mol. Phys. 1984. V. 53. N 4. P. 1023.
2. *Pink D. A.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. N 6. P. 2533.
3. *DiMarzio E. A.* // Ibid. 1961. V. 35. P. 658.

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

Поступила в редакцию
30.III.1988

УДК 541.1:534.29

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО СВЕЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

Маргулис М. А., Дмитриева А. Ф.

Проведен теоретический анализ тепловых и электрических явлений, сопровождающих кавитацию в расплавах полимеров. Показано, что тепловая теория Непайраса — Нолтинга и другие тепловые теории не позволяют рассматривать возникновение сонолюминесценции в расплавах полимеров и в других вязких жидкостях как результат схлопывания пузырьков. Объяснение явления сонолюминесценции может быть дано на основе новой электрической теории, связывающей свечение с образованием электрического заряда на обновляющихся поверхностях кавитационных пузырьков и разрядами при потере устойчивости пузырьков и их расщеплении.

В работе [1] обнаружено возникновение свечения полимеров под действием мощных ультразвуковых волн. Изучение основных особенностей люминесценции показало, что световой поток образуется при создании кавитации в полимерах в результате плавления тонкого слоя полимера, непосредственно прилегающего к ультразвуковому излучателю (волноводу). Эмиссия света при создании кавитации (сонолюминесценция) в весьма вязких жидкостях, которыми являются расплавы полимеров, позволяет подойти к ответу на ряд важных вопросов относительно природы кавитационных явлений и механизма возникновения многих энергоемких химических и физических эффектов.

В данной работе проводится теоретический анализ тепловых и электрических явлений, сопровождающий кавитацию в полимерах.

Выдвинутая Нолтингом и Непайрасом тепловая теория [2] объясняет эмиссию света из газонаполненного пузырька возникновением в нем при сжатии с большой скоростью весьма высоких температур (10^3–10^4 К). Основное уравнение для движения парогазового пузырька в акустическом поле описывает пульсацию и схлопывание кавитационного пузырька. Введя слагаемое $4\mu\dot{r}/r$, учитывающее вязкость жидкости [3], получаем следующее уравнение [4]:

$$r\ddot{r}+{}^3/_2\dot{r}^2+(1/\rho)\,[P_г-P_м\sin\omega t+4\mu\dot{r}/r+2\sigma/r-P_н-$$
$$-(P_0+2\sigma/r_0)\,(r_0/r)^{3\gamma}]=0, \qquad (1)$$

где ρ — плотность жидкости, r — радиус пузырька, $P_г$ — гидростатическое давление в жидкости, $P_м\sin\omega t$ — компонента звукового давления, обусловленная действием ультразвукового поля с частотой $f=\omega/2\pi$, $P_н$ — упругость насыщенного пара, P_0 — давление газа в пузырьке, σ — поверхностное натяжение, μ — коэффициент динамической вязкости.

Оценим величины слагаемых уравнения (1) для процесса создания ультразвуковой кавитации в расплавах полимеров. Полимеры обладают многими свойствами, которые отличают их от других органических и неорганических соединений. Для них характерны высокая молекулярная масса (обычно 10^4–10^6), высокая эластичность, гибкость полимерных цепей, обусловленная возможностью внутреннего вращения их звеньев, наличие межмолекулярных сил с энергией до десятков кДж/моль, связывающих макромолекулярные цепи, и т. д.

Макромолекулы вследствие вращения отдельных звеньев могут принимать различные конформации: свертываться, образуя глобулы и клубки, или выпрямляться и укладываться в ориентированные структуры (пачки). Обычное понятие агрегатного состояния не применимо к полимерам, и для их описания целесообразно использовать понятие о фазовом состоянии вещества. Учитывая выводы работы [5], при условиях экспериментов, как в работе [1], можно с достаточной точностью рассматривать расплав полиэтилена как ньютоновскую жидкость с эффективной вязкостью $\mu\sim500$ Па·с.

При $r_0\sim10^{-6}$ м и средней скорости изменения радиуса $\dot{r}_0\sim10^2$ м/с величины $2\sigma/r\sim10^5$ Па, $P_м\sim10^5$ Па, $P_г\sim10^5$ Па, $P_0\sim P_н\sim0$, $4\mu\dot{r}/r\sim10^{10}$ Па. Поэтому слагаемыми в скобках уравнения (1), кроме члена $4\mu\dot{r}/r$, можно пренебречь. Упрощенное уравнение (1) для расплавов полимеров и других высоковязких жидкостей можно пред-

ставить в виде [6]

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{4\mu}{\rho}\frac{\dot{r}}{r} = 0 \qquad (2)$$

начальными условиями

$$r|_{t=t_0} = r_0,\ \dot{r}|_{t=t_0} = \dot{r}_0. \qquad (2a)$$

Уравнение (2) имеет аналитическое решение

$$\dot{r} = [-(8\mu/\rho)\, r^{1/2} + c_1]\, r^{-3/2}. \qquad (3)$$

С учетом начальных условий (2а) получаем

$$\dot{r} = \left\{\frac{8\mu}{\rho}\left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^{1/2}\right] + \dot{r}_0 r\right\}\left(\frac{r_0}{r}\right)^{1/2}\frac{1}{r}. \qquad (4)$$

Если принять $y \equiv r^{1/2}$ и обозначить $a \equiv c_1\rho/8\mu$, уравнение (3) можно преобразовать к виду

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \frac{4\mu}{\rho}\cdot\frac{c_1\rho/8\mu - y}{y^4}, \qquad (5)$$

тогда имеем

$$\int_{t_0}^{t} dt = \frac{\rho}{4\mu}\int_{y_0}^{y}\frac{y^4}{a-y}\,dy.$$

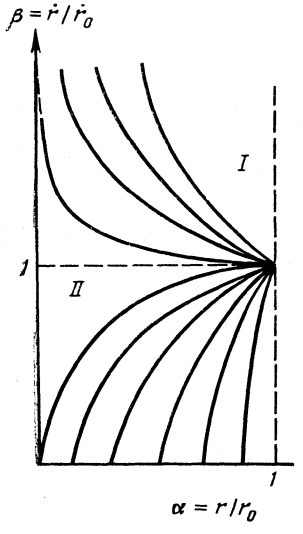
После интегрирования получим аналитическое решение уравнения (4) в виде

$$t = t_0 + \frac{\rho}{8\mu}\left[\frac{1}{4}(r_0^2 - r^2) + \frac{a}{3}(r_0^{3/2} - r^{3/2}) + \frac{a^2}{2}(r_0 - r) + \right.$$

$$\left. + a^3(r_0^{1/2} - r^{1/2}) + a^4 \ln\frac{|a - r_0^{1/2}|}{|a - r^{1/2}|}\right]. \qquad (6)$$

Представив радиус пузырька и скорость движения его границы в виде безразмерных величин $\alpha \equiv r/r_0$, $\beta \equiv \dot{r}/\dot{r}_0$ и обозначив $\varkappa \equiv (8\mu/\rho)(1/\dot{r}_0 r_0)$, получаем

$$\beta = (1+\varkappa)/\alpha^{3/2} - \varkappa/\alpha. \qquad (7)$$



Проведем анализ полученного решения с целью ответить на вопрос, при каких условиях происходит схлопывание пузырьков в соответствии с теорией Непайраса – Нолтинга в весьма вязких жидкостях, например в расплавах полимеров. Для осуществления схлопывания пузырька должны выполняться по крайней мере два условия: уменьшение радиуса r и возрастание величины $|\dot{r}|$ со временем.

На рисунке представлено два семейства решений, которые сопровождаются уменьшением радиуса r, причем нижние ветви, соответствующие уменьшению относительной скорости, т. е. замедлению сжатия пузырька ($\beta < 1$), не могут соответствовать эффекту схлопывания. Попытаемся найти область значений r, $\dot{r}$, t, где могло бы осуществляться схлопывание пузырьков, соответствующее значительному возрастанию отношения $\beta \equiv \dot{r}/\dot{r}_0 \gg 1$. В работе [1], в которой было обнаружено возникновение сонолюминесценции в расплавах различных полимеров, экспериментально установлено, что радиусы кавитационных пузырьков не превышали (для полиэтилена) $r_0 \sim 2\cdot 10^{-4}$ м.

После подстановки в решение (5), (6) значений μ и ρ для расплава полимера получается, что эффект сжатия пузырька с возрастающей скоростью оказывается возможным лишь при начальных радиусах пузырьков $r_0 > 10$ см (1), что не подтверждается экспериментом и не имеет физического смысла.

Таким образом, тепловая теория Непайраса – Нолтинга, которой соответствует уравнение (1), а для весьма вязких жидкостей – уравнение (2), не позволяет объяснить возникновение сонолюминесценции в расплавах полимеров и других высоковязких жидкостях, как результат схлопывания пузырьков.

Объяснение явления сонолюминесценции расплавов полимеров может быть получено на основе новой электрической теории, предложенной автором [7], где это явление связывается с образованием электрического заряда на обновляющихся поверхностях кавитационных пузырьков и разрядом, возникающим при потере устойчивости пузырьков в процессе их пульсации и расщепления. Средний радиус осколочных пузырьков, возникающих при этом, может быть оценен по формуле, полученной авторами [8], при исследовании потери устойчивости сферических пузырьков. Считается, что в случае ускоренного движения границы раздела двух сред, на последней стадии сжатия, когда движение жидкости к центру замедляется, а также на начальной стадии расширения, форма граничной поверхности оказывается неустойчивой. Используя выражение [8] для условия устойчивости

$$R \sim \left[\frac{24\sigma}{5\rho\omega^2} \cdot \frac{1}{\delta_R}\right]^{1/3}$$

где δ_R – амплитуда радиального колебания пузырька, получаем величину среднего радиуса осколочного пузырька в расплаве полимера (полиэтилена) $R \sim 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ м, что близко к размеру пузырьков, наблюдаемых в работе [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маргулис М. А., Грундель Л. М., Капштык А. В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 6. С. 1399.
2. *Noltingk R. B., Neppiras B. A.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63. B. P. 674.
3. *Флин Г.* Физическая акустика/Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1967.
4. *Маргулис М. А.* Основы звукохимии. М.: Высш. шк. 1984.
5. *Беркхардт Э.* Переработка термопластичных полимеров. М.: Мир, 1981. С. 662.
6. *Смородов Е. А.* Экспериментальное исследование кавитации в вязких жидкостях: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1986.
7. *Маргулис М. А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1497.
8. *Plesset M. S., Mitshell T. P.* // Quart. Appl. Math. 1956. V. 13. P. 419.

Всесоюзный научно-исследовательский институт органического синтеза
Москва

Поступила в редакцию
10.V.1988

УДК 621.319.74

ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОЛЯ И ПРОВОДИМОСТИ В ОБЪЕМЕ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ

Розно А. Г., Громов В. В.

Представлен метод неразрушающего контроля пространственного распределения проводимости материалов на основе прямого измерения напряженности электрического поля в объеме образцов. Показано, что метод предназначен, в частности, для контроля гетерогенных систем и процессов и применим для широкого круга материалов.

Измерение пространственного распределения напряженности электрического поля в диэлектриках является основой для исследования практически важных систем и фундаментальных явлений [1, 2]. В физико-химических исследованиях такие измерения применимы для контроля пространственного распределения электрических свойств материалов (например, проводимости). Особенно перспективны неразрушаю-

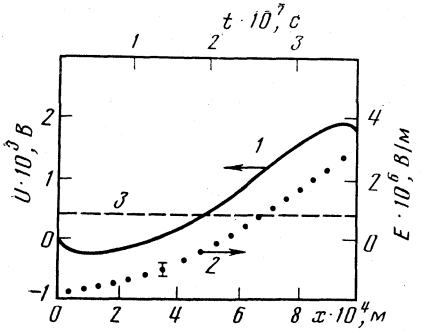


Рис. 1

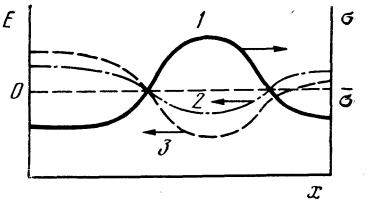


Рис. 2

Рис. 1. Измерение напряженности поля в образце полиметилметакрилата, содержащего объемный заряд: *1* – осциллограмма зарегистрированного сигнала напряжения; *2*, *3* – графики пространственного распределения напряженности поля: (*2* – созданного объемным зарядом, *3* – внешнего)

Рис. 2. Образование объемного заряда и связанного с ним поля в неоднородном образце: *1* – распределения проводимости; *2*, *3* – распределения напряженности поля, создаваемого зарядом, индуцированным внешним полем при времени выдерживания во внешнем поле $t \ll \tau_м$ (*2*) и $t \gg \tau_м$ (*3*)

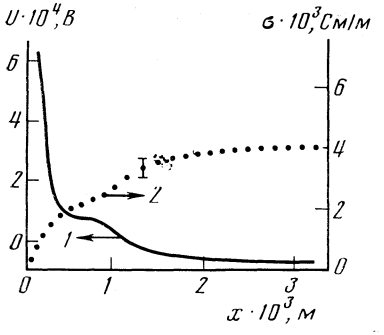


Рис. 3. Измерение распределения проводимости в образце композитного материала: *1* – осциллограмма зарегистрированного сигнала; *2* – график распределения проводимости. Время выдерживания в поляризующем поле ($1{,}5 \cdot 10^6$ В/м) – 10^{-2} с

щие методы измерения поля. К ним, в частности, относятся те, в которых пространственное распределение статического поля преобразуется в импульс напряжения с подобной временной формой. Преобразование может производиться с помощью внешнего механического («акустическое зондирование» [3–5]) или электрического («метод электрострикции» [6]) импульса.

Данная работа посвящена описанию метода электрострикции и особенностям его применения. Объектом измерения является напряженность электрического поля $E_\rho(x)$, созданного в объеме образца распределенным зарядом $\rho(x)$. Связь напряженности поля и плотности заряда дается известным соотношением Пуассона

$$\rho = \varepsilon\varepsilon_0 \partial E_\rho / \partial x, \qquad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость.

Процесс измерения заключается в мгновенном (в первом приближении) наложении на образец внешнего электрического поля E_0. При этом в образце возникнут механические напряжения

$$T(x) = (\varepsilon + (\partial\varepsilon/\partial\gamma)\gamma)\,\varepsilon_0/2[E_0^2 + 2E_\rho E_0], \qquad (2)$$

где γ – плотность вещества. Данная величина представляет разницу между напряжениями, вызванными «собственным» полем E_ρ и суммарным $E_\rho + E_0$.

«Скачок» механического напряжения порождает бегущую механическую волну, для которой величина $T(x)$ – является начальным условием. Напряжение на границе

образца (например $x=0$) имеет вид

$$T(0,t)=KT(x)_{x=v_at}, \tag{3}$$

где v_a – продольная скорость звука в материале, K – зависит от свойств контактирующей с образцом среды. Помещая на границе образца пьезодатчик, получим электрический сигнал

$$U(t)=K_1[E_0^2+2E_0E_\rho(x)]_{x=v_at}, \tag{4}$$

где K_1 – определяется механическими свойствами образца и пьезодатчика, чувствительностью пьезодатчика, фундаментальными характеристиками исследуемого материала. Теоретическая оценка коэффициента K_1 с достаточной точностью невозможна, однако его можно определить из зависимости $U(t)$ от E_0, величина которой известна.

На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены данные измерения напряженности поля в образце органического стекла, содержащего равномерно распределенный по объему заряд.

Измерения объемного электрического поля могут применяться для контроля проводимости в том случае, когда объемный заряд создается в результате приложения внешнего поля E_0 вследствие неоднородности материала. Процесс накопления заряда описывается уравнением

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(\sigma E)=0, \tag{5}$$

где $\sigma(x)$ – проводимость образца, $E=E_\rho+E_0$.

С практической точки зрения особенно интересен случай, когда «заряжение» образца и измерение производятся в одном цикле подачи внешнего поля. Очевидно, что в момент включения внешнего поля $\rho(x)=0$, поэтому процесс измерения $E_\rho(x)$ осуществляется через некоторое время t после наложения поля E_0 путем его мгновенного отключения. Для определения величины $\sigma(x)$ удобно выбрать $t\ll\tau_м$ или $t\gg\tau_м$, где $\tau_м=\varepsilon\varepsilon_0/\overline{\sigma}$ – время максвелловской релаксации, $\overline{\sigma}$ – средняя проводимость. В этом случае

$$E_\rho=(1-\sigma/\overline{\sigma})E_0t/\tau_м, \quad t\ll\tau_м,$$
$$E_\rho=(\overline{\sigma}/\sigma-1)E_0, \quad t\gg\tau_м. \tag{6}$$

На рис. 2 показано изменение распределения поля, созданного объемным зарядом в образце с неоднородной проводимостью.

Для практических применений существенными являются параметры измерительной системы. Основными характеристиками являются: время нарастания (или отключения) электрического поля Δt, которое определяет пространственное разрешение метода ($\Delta x=v_a\Delta t$); минимально измеримое поле ΔE, которое можно назвать чувствительностью. Для применяемой в данной работе системы эти величины составляли соответственно $2\cdot10^{-8}$ с и 10^5 В/м.

Важной является также оценка максимальной проводимости материалов, при которой возможно измерение данным методом. Она производится из соотношения

$$\tau_м\gg h/v_a, \tag{7}$$

т. е. измеряемое распределение не должно существенно изменяться за время измерения, равное времени прохождения акустической волны через образец. Для большинства случаев эта величина составляет $\leqslant10^{-3}$ См/м. Наконец, минимальная величина измеряемой неоднородности проводимости определяется чувствительностью системы и составляет $\sim1\%$.

На рис. 3 показана экспериментальная осциллограмма и соответствующее распределение проводимости по толщине образца композитного материала, содержащего примесь, диффундировавшую извне через поверхность $x=0$. Средняя проводимость образца $3\cdot10^{-4}$ См/м ($\tau_м\simeq5\cdot10^{-7}$ с), время выдерживания образца в поле $1{,}5\cdot10^6$ В/м около 10^{-2} с, время отключения поля $\sim2\cdot10^{-8}$ с. Из приведенного распределения следуют как влияние диффузанта на проводимость, так и резкая неоднородность проводимости в приповерхностной области.

Авторы считают, что данный метод исследования может дать значительную информацию об однородности широкого круга материалов и протекающих в них гетерогенных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Громов В. В.* Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоиздат, 1982.
2. Electrets/Ed. G. M. Sessler. B.– Heldelberg: Springer-Verlag, 1980.

3. *Розно А. Г., Громов В. В.* // Письма в ЖТФ, 1979. Т. 5. № 11. С. 648.
4. *Rozno A. G., Gromov V. V.* // Rad. Phys. Chem. 1984. V. 23. № 3. P. 295.
5. *Розно А. Г., Громов В. В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1986. Т. 50. № 3. С. 446.
6. *Розно А. Г., Громов В. В.* Способ неразрушающего контроля объемного электрического заряда в диэлектрических материалах: А. с. № 976507 СССР. Б. И. 1982. № 43.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
10.V.1988

УДК 538.69+541.182.46

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА АКТИВАЦИЮ КОРРОЗИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Кошечкин С. Л., Анкилов А. Н., Садчиков В. А., Гоголев А. З., Вижин В. В.

Показано, что частицы дисперсной фазы диаметром более 0,1 мкм концентрацией $\sim 5 \cdot 10^7$ см$^{-3}$ образуются при воздействии магнитного поля либо вблизи поверхности стальной пластины, либо на самой поверхности. На основании экспериментальных данных предложен механизм влияния магнитного поля на образование частиц дисперсной фазы в пересыщенном по $CaCO_3$ водном растворе.

В работах [1, 2] сообщается о влиянии магнитного поля (МП) на образование дисперсной фазы в водных растворах солей жесткости в присутствии стальных пластин. Было высказано предположение, что пластины могут быть источником примесей, которые определяют наличие эффекта магнитной обработки в водном растворе. Данная работа посвящена исследованию влияния МП на образование дисперсной фазы вблизи поверхности ферромагнитной пластины в движущемся пересыщенном растворе карбоната кальция.

Пересыщенный по $CaCO_3$ раствор готовили сливанием растворов сульфата кальция и гидрокарбоната натрия в дистиллированной воде. Содержание кальция в рабочем растворе составляло ~ 3 мг-экв/л, pH раствора $\sim 8{,}0$. Относительное по карбонату кальция пересыщение менялось от 4 до 6.

Методика проведения экспериментов состояла в следующем. Кварцевая проточная кювета объемом 4 см^3 помещалась между полюсами электромагнита, питаемого постоянным или переменным током. Внутрь кюветы вставлялась пластина из трансформаторной стали Э 310 шириной 10 мм, толщиной 0,2 мм. Все грани пластины, кроме верхней, покрывались водостойким лаком для защиты металла от коррозии. Пластину в кювете закрепляли так, чтобы при быстром включении МП (0,1 с) она не смещалась на расстояние более 100 мкм. Раствор протекал через кювету в направлении снизу вверх для того, чтобы избавиться от мешающих измерениям пузырьков воздуха. Измерения концентрации частиц дисперсной фазы в растворе диаметром более 0,1 мкм проводились телевизионным анализатором [3]. Лазерный луч проходил над верхней гранью пластины на расстоянии 0,5 мм от нее. Имелась возможность возвратно-поступательного перемещения кюветы перпендикулярно лучу. Сбор и обработка информации производились на мини-ЭВМ «Мера-60».

Существенное отличие данной работы от предыдущих состояло в том, что жидкость протекала через МП и измерения концентрации частиц проводились вблизи поверхности пластины. Раньше исследования проводились в неподвижном водном растворе [1, 2], и измерения начинались после того, как частицы распределялись по всему объему [2]. В данной постановке опытов ускорялся процесс получения экспериментальных данных. Имелась возможность непрерывно регистрировать изменения концентрации частиц вблизи поверхности в МП при постоянном обновлении счетного объема.

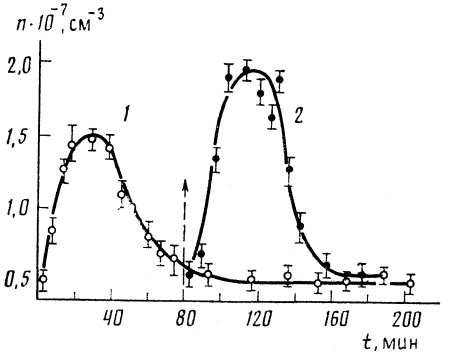


Рис. 1

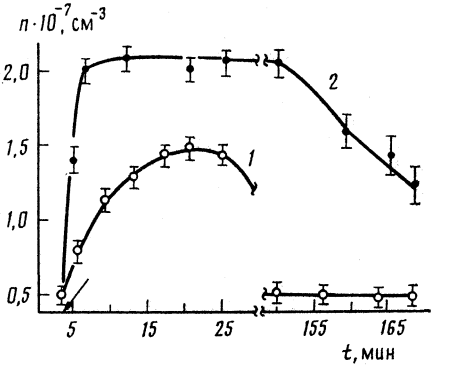


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика изменения концентрации частиц дисперсной фазы над поверхностью пластины: *1* – фоновый опыт (H=20 Гс), *2* – воздействие постоянного МП (H=2500 Гс), стрелкой отмечено включение МП

Рис. 2. Зависимости концентрации частиц вблизи поверхности пластины от времени. Включение переменного МП в начале опыта (отмечено стрелкой): *1* – H=0, *2* – H=3000 Гс; f=50 Гц

Скорость протекания раствора изменялась в диапазоне 0,3–0,5 мм·с$^{-1}$ и поддерживалась постоянной на протяжении эксперимента. Измерение концентрации частиц начинались через 2–3 мин после поступления раствора в кювету. Снималась кинетика образования дисперсной фазы у поверхности пластины без МП, в постоянном и переменном МП. На рис. 1 и 2 показана зависимость концентрации частиц дисперсной фазы над стальной поверхностью от времени. Каждая экспериментальная точка на рисунках получена усреднением свыше ста независимых измерений. Для получения одного среднего значения концентрации частиц требуется около двух минут.

Кинетические кривые, представленные на рис. 1, получены следующим образом. За 10–15 мин до начала измерений верхняя грань пластины зачищалась. Сначала проводились измерения без поля (кривая *1*). Видно, что через 20 мин после начала протекания раствора концентрация частиц над поверхностью пластины достигала максимума, увеличиваясь в среднем в 3 раза по сравнению с начальной. Примерно через час после начала эксперимента концентрация частиц над пластиной уменьшалась и приближалась к начальной. Затем в течение нескольких часов число частиц у поверхности оставалось постоянным (~5·10^6 см$^{-3}$). При этом концентрация частиц в объеме на 50–70% была ниже концентрации вблизи поверхности пластины. Примерно через сутки эти концентрации становились одинаковыми.

Через 20–30 мин после того, как концентрация частиц в опыте без поля практически уменьшалась до начальной, включалось постоянное МП напряженностью 2500 Гс. Магнитное поле включалось следующим образом. В первые 30 с поле быстро (0,1 с) включалось и выключалось с частотой 1 Гц, а затем оставалось постоянным в течение часа. Такое включение обеспечивало многократное изменение напряженности поля со скоростью dH/dt=2,5·10^4 Гс/с. Из рис. 1 (кривая *2*) следует, что после включения МП концентрация частиц над пластиной увеличивалась в среднем в 4 раза за 20 мин. Затем, примерно через час после включения МП, концентрация частиц над пластиной снижалась до начального уровня. Проведено 30 таких опытов. Только в четырех случаях не было зарегистрировано увеличения числа частиц после включения постоянного МП.

На рис. 2 изображены кинетические кривые изменения концентрации частиц над пластиной в переменном МП (кривая *2*) и без воздействия поля (кривая *1*). Переменное МП напряженностью 3000 Гс частотой 50 Гц включалось на 30 с сразу после первого измерения концентрации частиц (примерно на четвертой минуте). Из рис. 2 следует, что концентрация частиц над пластиной после кратковременного воздействия поля резко возрастала в среднем в 4 раза. Затем переменное МП было включено постоянно и выключалось только на время проведения измерений. Очевидно, что повышенная конентрация частиц в переменном поле оставалась постоянной в течение ~2,5 ч, затем несколько уменьшалась, но за 3,5–4 ч не возвращалась к начальной. Таким образом, в переменном МП в течение нескольких часов не происходило полной

пассивации поверхности, тогда как в опытах без поля пассивация наступала через час.

В следующей серии экспериментов переменное МП включалось после полной пассивации поверхности. Для пассивации стальная пластина омывалась раствором в течение суток. После этого снималась концентрация частиц дисперсной фазы над пластиной без поля в течение 50 мин. Затем включалось переменное МП, которое действовало ~3 ч и выключалось на время проведения измерений. После включения поля концентрация частиц вблизи поверхности пластины в среднем за 10 мин вырастала в 4 раза. Далее кинетика изменения концентрации частиц над пластиной была аналогична описанной выше (рис. 2). Кинетические кривые при воздействии переменного МП получены по результатам 10 экспериментов в каждой серии. Отметим, что повышенная концентрация частиц над поверхностью металла наблюдалась не по всей ширине пластины, а имела островковый характер. Иными словами, процесс коррозии протекал лишь на активных участках поверхности.

Из опытных данных следует важный вывод: частицы дисперсной фазы образуются в МП либо вблизи поверхности стальной пластины (на расстоянии менее 0,1 мм от нее), либо на самой поверхности. Из экспериментов следует, что пассивация в переменном МП по крайней мере за 4 ч не наступает – всегда имеется повышенная концентрация частиц над поверхностью в сравнении с концентрацией в объеме, в то время как в постоянном МП через час поверхность пластины пассивируется.

Таким образом, решающую роль в процессе активации стальной поверхности, по-видимому, играет скорость изменения МП, а не его напряженность. Наиболее убедительным доказательством этому служит эксперимент, когда переменным МП воздействовали на поверхность стальной пластины в растворе после пассивации поверхности.

Механизм влияния МП на процесс образования частиц дисперсной фазы над поверхностью стальной пластины в пересыщенном водном растворе, по нашему мнению, может заключаться в следующем. Уменьшение концентрации частиц дисперсной фазы над поверхностью металла в фоновых опытах происходит в результате замедления коррозионного процесса, которое может быть вызвано образованием на металлической поверхности окисной пленки. Таким образом, через 60–80 мин образуется неактивный поверхностный слой, состоящий, вероятно, из окислов и гидроокислов железа. При быстром включении МП с $dH/dt=3\cdot10^4$ Гс/с в результате намагничивания пластины происходит увеличение ее длины в направлении, параллельном вектору магнитной индукции.

Оценим изменение размеров пластины за счет магнитострикционного эффекта. Электротехническая сталь Э 310 наряду с железом содержит 3–4% кремния. Для такого сплава в МП напряженностью $H=10^3$ Гс измерено относительное удлинение $\lambda=\Delta l/l$ пластины в направлении, параллельном полю: $\lambda=4{,}6\cdot10^{-6}$ [4]. Поскольку в нашем случае $l=10$ мм, $H=3\cdot10^3$ Гс, то $\Delta l\sim0{,}1$ мкм. В результате такой деформации может происходить разрушение неактивного поверхностного коррозионного слоя. Постоянное изменение длины пластины в переменном МП не дает возможности образоваться сплошному защитному окисному слою на поверхности металла. В постоянном МП поверхность пассивируется (рис. 1).

Таким образом, магнитострикционные эффекты играют, вероятно, решающую роль в разрушении поверхностного слоя и в образовании над пластиной повышенной концентрации частиц дисперсной фазы. Вывод об активации коррозии в переменном МП подтвердили исследования химического состава частиц, наблюдаемых вблизи поверхности пластины. Отбор проб производился непосредственно над верхней гранью пластины как при воздействии переменного МП, так и после пассивации поверхности. В пробах измерялось общее содержание железа, растворенного кальция, pH раствора. Существенного различия по содержанию кальция и pH в пробах, взятых при пассивированной и активированной поверхности, не было обнаружено. Пробы отличались содержанием железа. При воздействии МП общая концентрация железа составляла в среднем 7 мг/л, при пассивированной поверхности – 2 мг/л.

В заключение авторы благодарят Р. А. Мавлиева, М. А. Камху, К. П. Куценого за ценные советы при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Анкилов А. Н., Кошечкин С. Л., Мавлиев Р. А.* // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 4. С. 741.
2. *Кошечкин С. Л., Анкилов А. Н., Мавлиев Р. А., Вижин В. В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 144.

3. *Мавлиев Р. А., Анкилов А. Н., Куценогий К. П.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 6. С. 1089.
4. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. С. 784.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт химической кинетики и горения
Новосибирск

Поступила в редакцию
24.V.1988

УДК 620.182,533.924

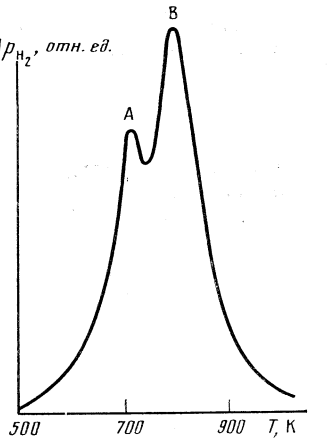
КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕНТРОВ ХЕМОСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ

Яновский А. С., Герчиков М. Ю., Панеш А. М., Симонов А. П.

Впервые предложена классификация центров хемосорбции на поверхности полупроводников, в основе которой лежит представление об этих центрах, как о парах поверхностных атомов. Показано, что центры разделяются на моногидридные и дигидридные по характеру хемосорбции на них атомарного водорода; в свою очередь, дигидридные центры делятся на «идеальные», десорбция водорода с которых приводит к образованию моногидридной фазы хемосорбции, и «дефектные», с которых происходит отрыв одновременно всех атомов водорода.

Исследование поверхностных структур Si и Ge показали, что для всех поверхностей – как упорядоченных, так и разупорядоченных – характерно наличие димерных пар поверхностных атомов [1, 2]. Атомарный водород хемосорбируется на Si и Ge в двух формах – моногидридной (каждый поверхностный атом связан не более чем с одним атомом H) и дигидридной (на каждый поверхностный атом приходится два хемосорбированных атома H). Очевидно, что дигидридная форма хемосорбции может существовать лишь в случае разрыва димерных связей.

Наличие двух форм хемосорбции определяет характер десорбции водорода с этих поверхностей. В спектрах термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) могут присутствовать два пика – низкотемпературный пик A, появление которого связано с десорбцией водорода из дигидридной фазы, и высокотемпературный пик B, связанный с десорбцией водорода из моногидридной фазы (рисунок). Отметим, что водород всегда десорбируется в молекулярной форме, причем при его десорбции из дигидридной фазы происходит димеризация пар поверхностных атомов, что подтверждается экспериментами по дифракции медленных электронов.



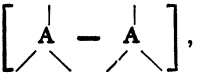
Спектр ТДМС водорода для поверхности Si (100) после экспозиции в водороде 20L (L=10^{-6} Торр·мин)

Эксперименты по ТДМС хемосорбированного водорода показали, что на Ge дигидридная фаза появляется только на разупорядоченной (дефектной) поверхности, создаваемой в результате ионного (Ar^+) облучения или больших экспозиций в атомарном водороде, тогда как на Si наличие обеих фаз хемосорбции водорода характерно для любых поверхностей [3, 4]. Различия между Si и Ge проявляются также в неидентичных зависимостях заполнения двух хемосорбционных фаз при возрастании степени разупорядоченности поверхности в результате ионного облучения. Доказано [5], что эти различия, проявляющиеся в немонотонном характере изменения количества дигидридной фазы и слабом возрастании количества моногидридной фазы для Si и в монотонном росте

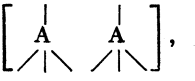
и уменьшении концентраций соответственно дигидридной и моногидридной фаз для Ge, связаны с большей эффективностью процесса димеризации пар соседних поверхностных атомов (разорванных в результате ионного облучения поверхностных димеров) на Si, чем на Ge.

Анализ общих закономерностей и особенностей процессов адсорбции и десорбции водорода на упорядоченных и разупорядоченных поверхностях Si и Ge с учетом специфики поверхностных сверхструктур позволил предложить классификацию поверхностных центров хемосорбции на поверхностях Si и Ge. В основе этой классификации лежит представление о хемосорбционных центрах как о парах ближайших поверхностных атомов, во-первых, обладающих определенным числом разорванных связей (2 – для моногидридной пары и 4 – для дигидридной), во-вторых, характеризующихся различной структурой атомного окружения.

1. Моногидридные центры – пары поверхностных атомов, каждый – с одной разорванной связью. Такими парами являются либо поверхностные димеры на упорядоченных поверхностях (100) и (111), либо пары поверхностных атомов с одной разорванной связью, соответствующие «идеальным» участкам поверхности (111). В первом случае моногидридные центры схематически можно представить в виде



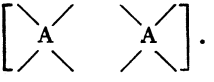
во втором случае



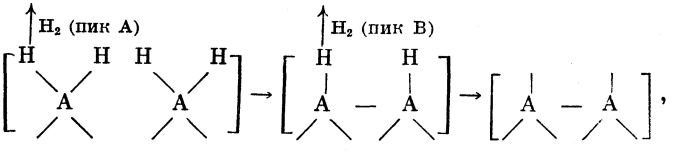
где A – поверхностный атом Si или Ge.

2. Дигидридные центры – пары поверхностных атомов, каждый – с двумя разорванными связями, возникающие и существующие как нарушения упорядоченной поверхности. Такие центры в зависимости от механизма их образования, структурных особенностей и характера процесса десорбции водорода в свою очередь можно разделить на две группы:

а) дигидридные центры, возникающие под действием атомарного водорода на упорядоченной поверхности Si (100) в результате разрыва димерных связей поверхностных димеров (такие центры характерны в основном для Si, так как эффективность образования их на поверхности Ge очень мала). Атомы Si(Ge) в таких центрах занимают места, соответствующие их «идеальному» объемному расположению (поверхности 1×1) с упорядоченным атомным окружением. Схематическое изображение таких центров имеет вид



Образование дигидридной фазы на таких центрах имеет активированный характер (активационный барьер связан с процессом разрыва димерных связей). Десорбция водорода с этих центров происходит в две стадии согласно схеме

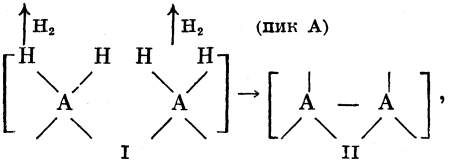


(1)

где I – дигидридный центр, II – моногидридный центр, III – поверхностный димер, что проявляется в наличии двух пиков (A и B) в спектрах ТДМС. Таким образом, десорбция водорода из насыщенных «идеальных» дигидридных центров всегда происходит через стадию образования моногидридной фазы.

б) дигидридные центры, располагающиеся в областях структурных нарушений, характерных для сверхрешетки Si (111) – 7×7, а также возникающие после ионного облучения в разупорядоченных областях поверхностей Si и Ge. Такие центры можно назвать «дефектными», в отличие от «идеальных», относящихся к первой группе. Отличительной особенностью таких центров является возможность их изолированного («точечного») существования в упорядоченной поверхностной структуре. Эти центры являются квазиравновесными, их энергетическое состояние не соответствует мини-

муму свободной энергии поверхности. Температура максимума пика А (и, следовательно, величина энергии активации десорбции) одинакова для идеальных и дефектных дегидридных центров, поскольку появление пика А в обоих случаях связано с одним и тем же процессом образования димерных связей; для дефектных центров, однако, при этой температуре происходит десорбция всех адсорбированных атомов по схеме



(2)

где I – дефектный дигидридный центр, II – поверхностный димер.

Присутствие на упорядоченной поверхности дефектных дигидридных центров повышает ее свободную энергию. В случае, если избыточной энергии недостаточно для отрыва всех атомов водорода, его десорбция будет идти через стадию образования моногидридной фазы (моногидридных центров), и такие дигидридные центры будут неотличимы от идеальных (см. схему (1)).

Экспериментально обнаруженная бо́льшая устойчивость дефектных дигидридных центров на поверхности Ge по сравнению с Si обусловлена меньшей вероятностью процесса димеризации одной из двух разорванных связей соседних атомов Ge, образующих дигидридный центр [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Takajanaqi K., Tanishiro Y.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 2. P. 1034.
2. *Jona F., Shin H. D., Jepsen D. W., Marcus P. M.* // J. Phys. C. Solid State Physics. 1979. V. 12. № 12. P. L455.
3. *Яновский А. С., Герчиков М. Ю., Панеш А. М., Симонов А. П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 838.
4. *Яновский А. С., Герчиков М. Ю., Панеш А. М., Симонов А. П.* // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 5. С. 298.
5. *Яновский А. С., Герчиков М. Ю., Панеш А. М., Симонов А. П.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 153.

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

Поступила в редакцию
25.V.1988

УДК 541.183

АБСОРБЦИЯ ГАЗА ПЕРЕСТРАИВАЮЩИМСЯ СПЛАВОМ

Товбин Ю. К., Пиндюрин В. А.

Рассмотрено равновесие абсорбции газ – перестраивающийся сплав. Учтено парное взаимодействие конечного числа соседей в квазихимическом приближении. Показано, что абсорбция газа может менять ближний и дальний порядок сплава. Описана абсорбция водорода сплавом Pd–Ag.

При длительном контакте твердого тела с молекулами газовой фазы, которые растворяются в нем, твердое тело изменяет свое состояние. В общем случае такое изменение может быть достаточно сильным и приводить к изменению фазового состояния сплава: расслаивание или упорядочение [1, 2]. В более «мягких» условиях абсорбция молекул вызывает изменение ближнего порядка перестраивающегося сплава. Если ограничиться учетом парного взаимодействия конечного числа соседей и использовать квазихимическое приближение (учет только прямых корреляций), то задача описания абсорбции молекул газовой фазы перестраивающимся сплавом решается на основе теории [3].

Будем считать, что абсорбция молекул происходит в междоузлиях сплава. Характер распределения частиц по междоузлиям может быть произвольным, т. е. допустим, что частицы занимают разные междоузлия и, кроме того, возможно упорядоченное распределение по междоузлиям каждого типа. Это означает, что абсорбированные частицы распределяются по узлам некоторого набора подрешеток, узлы которых представляют междоузлия сплава. Рассмотрим также сплав с произвольной структурой. Распределение атомов сплава в упорядоченном состоянии происходит по другому набору подрешеток, узлы которых представляют атомы решетки замещения [4, 5]. Если пренебречь возможностью переходов абсорбированных частиц в вакансии решетки замещения и атомов сплава в междоузлия, то система сплав – абсорбированные частицы представляет набор подрешеток, каждая из которых содержит свой набор частиц: атомы сплава и вакансии в подрешетках сплава замещения и абсорбированные частицы и вакансии в подрешетках междоузлий.

Обозначим через u общее число подрешеток системы, s_σ – число сортов частиц в подрешетке σ, $1\leqslant\sigma\leqslant u$, $z_{\sigma\lambda}(r)$ – число узлов подрешетки λ, находящихся на расстоянии r от узла подрешетки σ, $1\leqslant\lambda\leqslant u$, $1\leqslant r\leqslant R$, R – радиус взаимодействия; набор значений $z_{\sigma\lambda}(r)$ однозначно задает структуру системы. Распределение компонентов системы описывается функциями $\theta_\sigma{}^i$ и $\theta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)$, где $\theta_\sigma{}^i$ – вероятность нахождения компонента i в узлах подрешетки σ, $1\leqslant i\leqslant s_\sigma$ (мольная доля); $\theta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)$ – вероятность нахождения частиц i и j на расстоянии r в узлах подрешеток σ и λ соответственно.

Распределение компонентов системы в состоянии равновесия, согласно [3], подчиняется следующей системе уравнений:

$$\theta_\sigma{}^{s_\sigma}=\theta_\sigma{}^i\exp\beta(\nu_\sigma{}^i-\nu_\sigma{}^{s_\sigma})\prod_{r=1}^{R}\prod_{\lambda=1}^{u}[S_{\sigma\lambda}{}^i(r|s_\sigma)]^{z_{\sigma\lambda}(r)}, \tag{1}$$

$$S_{\sigma\lambda}{}^i(r|s_\sigma)=\sum_{j=1}^{s_\lambda}\theta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)\exp\beta(\varepsilon_{\sigma\lambda}^{s_\sigma j}(r)-\varepsilon_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r))/\theta_\sigma{}^i,\quad \beta=(kT)^{-1}, \tag{2}$$

$$\theta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)\,\theta_{\sigma\lambda}{}^{kl}(r)=\theta_{\sigma\lambda}{}^{il}(r)\,\theta_{\sigma\lambda}{}^{kj}(r)\exp\beta[\varepsilon_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)+\varepsilon_{\sigma\lambda}{}^{kl}(r)-\varepsilon_{\sigma\lambda}{}^{il}(r)-\varepsilon_{\sigma\lambda}{}^{kj}(r)], \tag{3}$$

$$\sum_{i=1}^{s_\sigma}\theta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)=\theta_\lambda{}^j,\quad \sum_{j=1}^{s_\lambda}\theta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)=\theta_\sigma{}^i,\quad \sum_{i=1}^{s_\sigma}\theta_\sigma{}^i=1, \tag{4}$$

где $\nu_\sigma{}^i=-\beta^{-1}\ln J_\sigma{}^i-\mu_i$, μ_i – химический потенциал частицы i, $J_\sigma{}^i$ – статистическая сумма внутренних степеней свободы частицы i, находящейся в узле подрешетки σ, $\varepsilon_{\sigma\lambda}^{ij}(r)$ – параметр взаимодействия частиц i и j, находящихся на расстоянии r, в узлах подрешеток σ и λ соответственно. Если учесть явное выражение химического потенциала молекул в идеальной газовой фазе, то для абсорбированных частиц $\exp\beta(\nu_\sigma{}^i-\nu_\sigma^{s_\sigma})=(\hat{a}_\sigma{}^i p_i)^{-1/m_i}$, где p_i – парциальное давление, m_i – степень диссоциации молекулы, $\hat{a}_\sigma{}^i$ – предэкспонента коэффициента абсорбции. Подчеркнем, что энергии связи между абсорбированной частицей с окружающими атомами сплава и другими частицами абсорбата входят в функции (2). В качестве иллюстрации использования системы уравнений (1)–(4) рассмотрим модельный пример абсорбции молекул X_2 упорядочивающимся сплавом $A_{0,5}B_{0,5}$ и опишем экспериментальные данные по абсорбции водорода сплавом Pd – Ag [6].

Пусть бинарный сплав $A_{0,5}B_{0,5}$ перестраивается при абсорбции молекул X_2, абсорбция происходит в окта- (α) и тетраэдрические (γ) междоузлия. Для упорядочивающегося сплава необходимо рассмотреть четыре подрешетки ($u=4$): два типа междоузлий и две подрешетки для атомов сплава. Каждая подрешетка занята двумя сортами частиц A, B или X, v (v – вакансия), энергии взаимодействия с вакансиями будем считать равными нулю. Уравнения (3), (4) в частном случае нахождения двух сортов частиц на разных подрешетках упрощаются и имеют вид

$$\theta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)=2\theta_\sigma{}^i\theta_\lambda{}^j/(\delta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)+\{[\delta_{\sigma_\lambda}{}^{ij}(r)]^2+4\theta_\sigma{}^i\theta_\lambda{}^j x_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)\}^{1/2}),\quad i,j=\begin{cases}\text{X},\ \sigma,\lambda=\alpha,\gamma\\ \text{A},\ \sigma,\lambda=3,4\end{cases}$$

$$\delta_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)=1+x_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)\,(1-\theta_\sigma{}^i-\theta_\lambda{}^j),\ x_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r)=\exp(-\beta\varepsilon_{\sigma\lambda}{}^{ij}(r))-1.$$

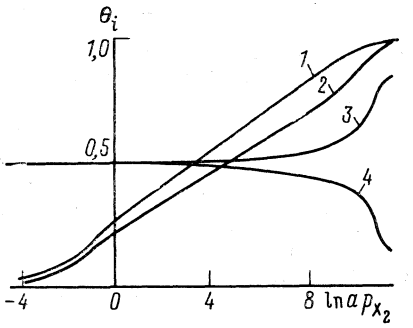


Рис. 1. Модельный расчет абсорбции молекул X_2 при $\beta\varepsilon_{AX}=1{,}0$, $\beta\varepsilon_{BX}=1{,}9$, $\beta\omega_{AB}=0{,}5$, $a_0=e^{9{,}3}$ $Па^{-1/2}$, $\beta\varepsilon_{XX}(1)=-1{,}0$ $\beta\varepsilon_{XX}(2)=0{,}2$; *1* – $\theta_{X,\,окт}$, *2* – $\theta_{X,\,тет}$, *3* – $\theta_{A\alpha}$, *4* – $\theta_{A\gamma}$

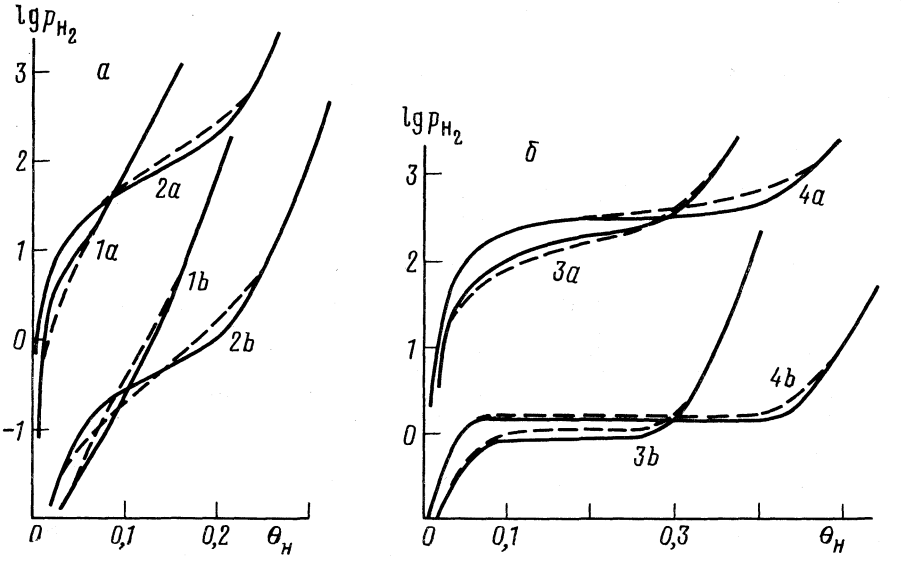


Рис. 2. Абсорбция водорода (при 148 (кривые *а*) и 30° С (кривые *в*)) сплавом Pd_xAg_{1-x} при $\varepsilon_{PdH}=3{,}75$, $\varepsilon_{AgH}=7{,}5$, $\omega_{PdAg}=0{,}4$ кДж/моль, $a_0=e^{11}$ $Па^{-1/2}$, $\varepsilon_{HH}(1)=-3{,}6$, $\varepsilon_{HH}(2)=1{,}0$; $x=0{,}6$ (*1*), 0,7 (*2*), 0,8 (*3*), 0,9 (*4*)

Остальные парные функции определяются из соотношений (4). Общая доля абсорбированных частиц равна $\theta_X=(\theta_\alpha^X+2\theta_\gamma^X)/3$.

Изменение внешнего давления приводит к изменению заполнений обоих типов междоузлий и упорядочению сплава (рис. 1). Последний эффект связан с тем, что абсорбированные частицы отталкиваются, но в то же время сильно притягиваются к атомам сплава, с которыми «образуют» квазичастицы MeX_n, $n\leqslant 3$, так как в ГЦК-решетке на каждый атом сплава приходится три междоузлия. Вероятность образования такой квазичастицы различна для атомов А и В. Отталкивание квазичастиц из-за отталкивания частиц X приводит к резкому изменению распределения атомов А и В, которые в отсутствие частиц X имеют склонность к расслаиванию.

Если связь между атомами сплава с частицами X относительно слабая, то увеличение давления меняет только ближний порядок компонентов сплава, а упорядочение частиц X зависит от разности энергий связи в различных междоузлиях и от энергии отталкивания между частицами.

Уравнения системы (1)–(4) позволяют с помощью единого набора параметров взаимодействия между атомами сплава, атомами сплава и атомами водорода и между атомами водорода описать экспериментальные данные по изотермам абсорбции системы H_2/Pd_xAg_{1-x}, $0{,}6\leqslant x\leqslant 0{,}9$ в интервале температур от 30 до 148° С [6] (рис. 2). Решетка ОЦК, $u=2$: подрешетка атомов сплава и подрешетка междоузлий. Следует обратить внимание на сильную зависимость поведения изотерм от состава сплава:

от резкого роста (конденсация) до очень слабого роста заполнения от внешнего давления.

Таким образом, система уравнений (1)–(4) дает возможность описания широкого круга вопросов, связанных с учетом перестройки сплавов в процессе абсорбции молекул из газовой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Смирнов А. А.* Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 366 с.
2. *Андриевский Р. А., Уманский Я. С.* Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
3. *Товбин Ю. К.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 4. С. 917.
4. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
5. *Гуфан Ю. М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1983. 304 с.
6. *Brodowsky H., Poeschel E.* // Z. phys. Chem. 1965. V. 44. S. 143.

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

Поступила в редакцию
26.V.1988

УДК 541.183.02

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

Товбин Ю. К., Пак В. М.

Рассмотрены типы изотерм соадсорбции бинарной смеси взаимодействующих молекул на однородной поверхности при постоянном отношении парциальных давлений компонентов газовой фазы. Взаимодействие между ближайшими соседями учитывается в квазихимическом приближении. Получено, что расслаивание адсорбционной системы приводит к существованию трех типов изотерм соадсорбции.

Адсорбция смесей газов экспериментально изучена значительно меньше по сравнению с адсорбцией индивидуальных молекул. Вместе с тем имеющийся материал указывает на существенно взаимное влияние адсорбированных молекул и на сложный характер их распределения на поверхности [1–3]. Например, из экспериментальных данных по дифракции медленных электронов на монокристаллах платиновых металлов получены сведения о наличии в системе CO – кислород как расслаивающихся упорядоченных фаз, так и об их смешанных упорядоченных фазах, сосуществующих с упорядоченной расслаивающейся фазой [4]. Теоретический анализ изотерм соадсорбции в основном ограничивается моделями с отсутствием взаимодействия между адсорбированными частицами [5, 6], либо учетом взаимодействия в приближениях молекулярного поля [7] и квазихимическом [8] между ближайшими соседями. Наиболее полно изотермы соадсорбции исследованы в [8], однако один из главных вопросов: как влияют двумерные фазовые переходы первого рода на вид изотерм соадсорбции – остался не исследованным. Он рассматривается в данной работе. Как и в [8], используем квазихимическое приближение. Для решения этого вопроса требуется предварительный анализ диаграмм состояний адсорбционных систем.

Уравнения для парциальных изотерм адсорбции из газовой фазы молекул сорта i, согласно [9], запишутся следующим образом:

$$(a_i p_i)^{1/m_i} = \frac{\theta_i}{\theta_s}\left[1 + \sum_{j=1}^{s-1} t_{ij}\{\exp(-\beta\varepsilon_{ij}) - 1\}\right]^z, \qquad (1)$$

$$\theta_{ii}\theta_{jj} = \theta_{ij}^2 \exp\beta(\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj} - 2\varepsilon_{ij}), \quad \prod_{j=1}^{s} \theta_{ij} = \theta_i,$$

$$t_{ij} = \theta_{ij}/\theta_i, \ \beta = (kT)^{-1}, \qquad (2)$$

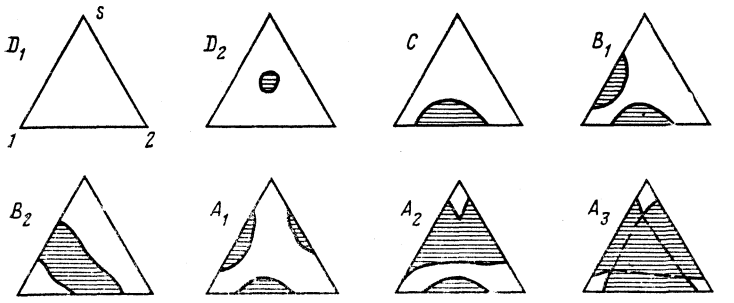


Рис. 1. Типы изотермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентной системы; заштрихованы двухфазные области

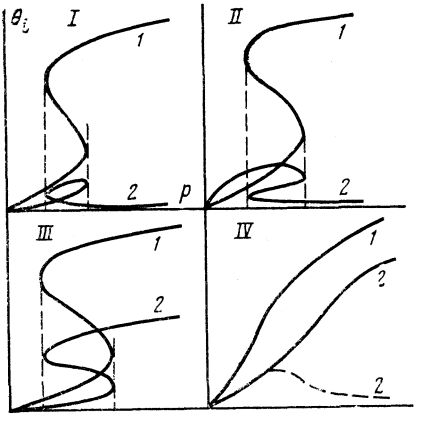


Рис. 2. Типовые зависимости изотерм соадсорбции молекул двух сортов (принято $a_1p_1>a_2p_2$): $I-A_1$, A_2, A_3, D_2; II – B_1, B_2; III – C, IV – D_1

где a_i, m_i, p_i – коэффициент адсорбции, степень диссоциации и парциальное давление молекул i, s – число компонентов системы, последний компонент s будем относить к свободным узлам поверхности; θ_i – вероятность нахождения на поверхности молекул i (мольная доля), $\sum_{i=1}^{s}\theta_i=1$, θ_s – доля свободных узлов, $\theta_s=1-\sum_{i=1}^{s-1}\theta_i$, θ_{ij} – вероятность нахождения на соседних узлах поверхности молекул сорта i и j, $\theta_{ij}=\theta_{ji}$, ε_{ij} – параметр взаимодействия соседних молекул i и j, z – число ближайших соседей любого узла поверхностной структуры.

В отсутствие взаимодействия формула (1) переходит в известное выражение [5]. Несложно показать (см., например, [10]), что константа равновесия адсорбционного вытеснения молекул i и j имеет вид

$$k_{ij}=\frac{\theta_i p_j}{\theta_j p_i}=\frac{a_i}{a_j}\left[1+\sum_{l=1}^{s-1}t_{jl}\{\exp\beta(\varepsilon_{il}-\varepsilon_{jl})-1\}\right]^z.$$

Число разных фаз, которые возникают в трехкомпонентной адсорбционной системе (молекулы 1, 2 и свободные узлы), по аналогии с трехкомпонентной системой в теории сплавов [11] велико, поэтому ограничимся случаями неупорядоченных фаз. Концентрации сосуществующих фаз определяются из уравнений материального баланса и условий равенства химических потенциалов компонентов в разных фазах [12]

$$V^-\theta_i^-+V^+\theta_i^+=\theta_i,\quad \sum_{i=1}^{s}\theta_i^{\pm}=1,\quad \mu_i^+=\mu_i^-,$$

$$\beta\mu_i=(1-z)\ln\theta_i+\frac{z}{2}\beta\varepsilon_{ii}+\frac{z}{2}\ln\theta_{ii},$$

где μ_i – химический потенциал молекулы i, знаки «+» и «–» обозначают разные фазы, $V^{\pm}$ и $\theta_i^{\pm}$ – объемная доля и мольная доля молекул i для разных фаз.

Типы изотермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентной адсорбционной системы показаны на рис. 1. По топологическим признакам можно выделить восемь типов диаграмм. Они разбиты на четыре группы в зависимости от того, расслаиваются или нет бинарные растворы (12), (1s), (2s), входящие в трехкомпонентную систему. В квазихимическом приближении бинарные растворы расслаиваются, если температура ниже критической температуры, равной $\beta\varepsilon=2\ln[z/(z-2)]$ [13, 14]. Если ни один из бинарных растворов не расслаивается, то трехкомпонентная система является однофазной (D_1) либо расслаивается при притяжении компонентов 1 и 2 (D_2). В случае хемосорбции ε_{11}, $\varepsilon_{22}<0$, но в зависимости от значения параметра ε_{12} возможны диаграммы D_1 или C – расслаивание возможно, если отталкивание между частицами разного сорта превосходит отталкивание частиц одного сорта. Диаграммы B_1 и B_2 реализуются, когда частицы первого сорта, например, притягиваются, а частицы второго сорта отталкиваются или слабо притягиваются между собой, но раствор (12) расслаивается. Наконец, в случае сильного притяжения каждого из компонентов между собой (физическая адсорбция) и расслаивания раствора (12) реализуются три типа диаграмм A_1, A_2, A_3, в области соизмеримых концентраций всех компонентов образуется трехфазная система.

Ограничимся анализом основных типов изотерм соадсорбции двух сортов молекул при общем росте давления $p=p_1+p_2$, когда $p_1/p_2=\text{const}$ (рис. 2). Заполнению поверхности при $p_1/p_2=\text{const}$ отвечает движение по некоторой кривой из угла диаграммы, отвечающего свободной поверхности, до противоположной линии, отвечающей раствору (12). Отношение θ_1/θ_2 при $\theta_s\to0$ ($p\to\infty$) определяется из уравнений (1). Вид кривой зависит от отношения a_1/a_2 и от значений всех параметров взаимодействий. В двухфазной области кривые $\theta_i(p)$ имеют три корня. Для одной из компонент, пусть 1, зависимость $\theta_1(p)$ есть аналог ван-дер-ваальсовой петли, а поведение функции $\theta_2(p)$ зависит от всех параметров модели: I – замкнутая петля, II – перевернутая петля, III – подобная петля.

Случаи I и II отвечают расслаиванию раствора (12), а случаи III и IV – отсутствию расслаивания. На рис. 2 случаю IV отвечают разные варианты изотермы компонента 2 в зависимости от отношения коэффициентов адсорбции и параметров взаимодействия. Положение скачка плотностей на парциальных изотермах определяется из условия равенства химических потенциалов или с помощью правила Максвелла [15]. Для компонента 1 имеет место соотношение $\theta_1^+>\theta_1^-$, а для компонента 2, в зависимости от положения секущей, имеем $\theta_2^-<\theta_2^+$ (I, III) или $\theta_2^->\theta_2^+$ (I, II).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kiskinova M., Pirug G., Bonzel H. P.* // Surface Sci. 1983. V. 133. P. 321.
2. *Dziembaj R., Wedler G.* // Ibid. 1983. V. 134. P. 283.
3. *Stuve E. M., Madix R. J.* // Ibid. 1984. V. 146. P. 155.
4. *Engel T., Ertl G.* // Adv. Catal. 1979. V. 28. P. 1.
5. *Темкин М. И.* // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 296.
6. *Снаговский Ю. С., Островский Г. М.* Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976. 248 с.
7. *Рогинский С. З., Тодес О. М.* // Проблемы кинетики катализа. 1949. Т. 7. С. 339.
8. *Barrer R. M., Klinowski T.* // JCS Far. Trans. 2. 1978. V. 74. P. 904.
9. *Товбин Ю. К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 57. С. 273.
10. *Товбин Ю. К.* // Там же. 1981. Т. 57. С. 283.
11. *Гуфан Ю. М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1983. 304 с.
12. *Окунев Б. Н., Каминский В. А., Товбин Ю. К.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 47. С. 1110.
13. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
14. *Bethe H. A.* // Proc. Roy. Soc. A. 1935. V. 150. P. 552.
15. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.

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

Поступила в редакцию
26.V.1988

УДК 541.543.547.541.521

МОЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ АЛЛИЛБЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ, ИЗМЕРЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Черноплёкова В. А., Король А. Н., Полканов М. А.

Определены мольные теплоты растворения аллилбензолов, его полярных и неполярных производных в неполярном и полярном растворителях. Обсуждены основные закономерности влияния аллильного радикала на межмолекулярные силы в растворах.

Аллилбензол и его производные являются веществами с высокой реакционной способностью, что обеспечивает им применение в качестве продуктов и полупродуктов химической промышленности. Изучение их физико-химических свойств, в частности коэффициентов распределения и других термодинамических функций, полезно как для создания новых технологических процессов, так и для разработки аналитических методов типа газожидкостной хроматографии. Новые экспериментальные данные, сопоставляемые с характеристиками насыщенных аналогов, позволяют дать ключ к пониманию формирования термодинамических функций, характеризующих фазовое равновесие. Цель данной работы – экспериментальное определение мольных теплот растворения аллилбензола и его некоторых производных и обсуждение закономерностей формирования этих величин.

Экспериментальная часть. Опыты проводили на хроматографе модели «Цвет-106» с плазменно-ионизационным детектором. Колонка с OV-101 содержала 5% неподвижной фазы на хромосорбе G зернением 80–100 меш. Длина колонки 2 м, диаметр 3 мм. Масса сорбента в колонке – 4,89 г, неподвижной фазы – 0,244 г. Колонка изготовлена из нержавеющей стали. Температурный интервал измерения относительного удерживания (стандарт – бензол) от 92 до 134° С. Относительное удерживание вычисляли по уравнению

$$r = V_{N_x}/V_{N_{st}}, \qquad (1)$$

где индексы x и st относятся соответственно к исследуемому соединению и к бензолу.

Измерения были выполнены при пяти температурах; при каждой температуре выполнено не менее трех измерений. Относительные величины среднего квадратичного отклонения измерения относительного удерживания составляет 0,2%, та же характеристика для относительной мольной теплоты растворения – 5%. Последняя величина рассчитывалась по уравнению

$$\Delta H_s^\circ = R\Delta(\ln r)/\Delta\frac{1}{T}, \qquad (2)$$

где T – температура, К; R – газовая постоянная.

Были также проведены измерения удерживания на колонке с полиэтиленгликолем молекулярной массы 40 000 (карбовакс 40М), 5% этой неподвижной фазы было нанесено на хромосорб G зернением 80–100 меш. Масса сорбента в колонке – 4,9 г, в том числе масса неподвижной фазы – 0,245 г. Интервал температур опыта 92–134° С. Пробы вводились микрошприцем с полным объемом 1 мкл. Температура дозатора 110–150° С.

Обсуждение результатов. В таблице представлены экспериментально определенные величины мольных теплот растворения исследованных веществ, ΔH_{se}° – экспериментальные, ΔH_{sc}° – рассчитанные на основе индекса дисперсионного взаимодействия относительные мольные теплоты растворения. Расчеты проводились по уравнению [1]

$$\Delta H_{sc}^\circ = i\sum_n K_n D_n, \qquad (3)$$

где i – нормировочный множитель, K_n – коэффициент экранирования атомной группы n, D_m – показатель дисперсионного взаимодействия атомной группы n. Разность между экспериментальной и расчетной величиной характеризует работу образования дырки и прочие специфические виды взаимодействия [1]. В таблице приведен ряд данных, определенных на капиллярной колонке [2].

Величина i вычисляется на основе экспериментальных данных для n-парафинов

$$i=\delta\Delta H_s/\delta\Sigma K_m D_n, \qquad (4)$$

где δ – инкремент характеристики на одну метиленовую группу по гомологическому ряду n-парафинов. С этой целью были определены относительные мольные теплоты растворения n-парафинов C_6–C_9.

Экспериментально определяемая мольная теплота растворения вычислялась по уравнению

$$\Delta H_{se}=\Delta H_{sc}+\Delta H_n+RT, \qquad (5)$$

где ΔH_n – мольная теплота образования дырки. Соответственно для относительных мольных теплот растворения справедливо следующее уравнение:

$$\Delta H_{se}^\circ=\Delta H_{sc}^\circ+\Delta H_h^\circ. \qquad (6)$$

Следовательно, разность величин ΔH_{se}° и ΔH_{sc}° представляет собой относительную мольную теплоту образования дырки, а также (если в растворе действуют другие, специфические силы помимо дисперсионных) энергию дополнительного взаимодействия в жидкости. Величины этих разностей ($\Delta=\Delta H_{sc}^\circ-\Delta H_{se}^\circ$) приведены в таблице

Относительные мольные теплоты растворения (ккал/моль) некоторых сорбатов (I – OV-101, II – полиэтиленгликоль)

Сорбат	$-\Delta H_{se}^\circ$(I)	$-\sum_n K_n D_n$	$-\Delta H_{sc}^\circ$	Δ	$-\Delta H_{se}^\circ$(II)
Аллилбензол	3,05	8,3	3,9	+0,85	0
***п*-Фтораллилбензол**	3,35	8,5	4,0	+0,65	0,3
***м*-Фтораллилбензол**	3,40	8,5	4,0	+0,60	0,3
***п*-Аллилтолуол**	4,0	11,3	5,2	+1,2	0,4
***м*-Аллилтолуол**	3,9	11,3	5,2	+1,3	0,4
***о*-Аллилтолуол**	4,1	11,3	5,2	+1,1	0,5
***п*-Аллилкумол**	3,05	16,4	7,7	+4,65	
***п*-Аллиланизол**	3,1	14,5	6,8	+3,7	0,8
***м*-Аллиланизол**	3,3	14,5	6,8	+3,5	0,8
***о*-Аллиланизол**	3,25	14,5	6,8	+3,45	1,1
Анизол	3,1	6,2	2,9	–0,2	
***п*-Этилпропилбензол**	4,2	14,0	7,0	+2,8	
***н*-Пропилбензол**	2,75	8,3	3,9	+1,15	
***н*-Гексан**	–0,2	–	–	–	
***н*-Гептан**	0,9	–	–	–	
***н*-Октан**	2,0	–	–	–	
***н*-Нонан**	3,1	–	–	–	
Толуол	0,95	3,0	1,4	+0,45	
Этилбензол	1,9	5,7	2,7	+0,8	
***н*-Бутилбензол**	3,65	10,7	5,0	+1,35	
***н*-Пентилбензол**	4,5	13,1	6,15	+1,65	
***н*-Гексилбензол**	5,4	15,5	7,3	+1,9	
Изопропилбензол	0,65	8,1	3,8	+3,25	
***п*-*н*-Пропилтолуол**	3,7	11,3	5,2	+1,5	
***п*-Фторбензол**	0,3	0,2	0,95	+0,65	
***м*-Фторбензол**	0,35	0,2	0,95	+0,60	

наряду со значениями рассчитанных и экспериментальных величин относительных мольных теплот растворения. Таким образом, анализ и сравнение величин Δ для насыщенных и ненасыщенных аналогов позволяет выявить ту специфику, которую вносит в межмолекулярное взаимодействие наличие двойной связи.

Отмечалось [3], что наличие двойной связи, сопряженной с ароматическим кольцом обычно приводит к возрастанию межмолекулярных сил вследствие экзальтации рефракции такой сопряженной системы. Например, на малополярных неподвижных фазах разность мольных теплот растворения стирола и этилбензола составляет приблизительно –0,5 ккал/моль. Для пары аллилбензол – *н*-пропилбензол эта разность уже уменьшается до –0,2 ккал/моль, так как степень сопряжения алкенильного радикала с бензольным кольцом снижается. На OV-101 эта разность

несколько выше −0,3 ккал/моль. Введение полярного атома фтора в ароматическое кольцо приводит к практически одинаковому эффекту как для фторбензола, так и для фтораллилбензола (Δ=−0,65 ккал/моль для сравниваемых соединений). В то же время величина Δ для аллилтолуолов несколько ниже, чем для их насыщенного аналога – *п-н*-пропилтолуола. Это скорее всего указывает на рост межмолекулярных сил вследствие образования сопряженной системы (по аналогии паре пропилбензол – аллибензол).

Интересно отметить, что отрицательная величина для анизола превращается в достаточно высокую величину для аллиланизола. Это свидетельствует о том, что ввод в молекулу алкенильного радикала понижает общую величину межмолекулярного взаимодействия.

Сравнение мольных теплот растворения изомерных соединений показывает, что, как и следовало ожидать, для фторсодержащих соединений мольные теплоты растворения *м-* и *п*-изомеров весьма близки независимо от природы использованной неподвижной фазы. Несколько большей разностью мольных теплот растворения характеризуются изомеры аллилтолуолов: опять-таки эта разность практически одинакова на полярной и неполярной неподвижных фазах. Однако уже для изомерных аллиланизолов наблюдаются определенные различия при их хроматографировании на полярной и неполярной неподвижных фазах: при использовании полярной неподвижной фазы появляется возможность выделить *о*-изомер, в то время как при применении неполярной неподвижной фазы из всех изомеров выделяется *п*-аллиланизол.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Король А. Н.* Газохроматографічний якісний аналіз. Киев: Наук. думка, 1971. 204 с.
2. *Козлова В. С., Мельникова С. Л., Король А. Н.* Теорет. и эксперим. химия. 1972. Т. 8. С. 558.
3. *Мельникова С. Л.* Дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1970.

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

Поступила в редакцию
3.VI.1988

УДК 546.212

ЛИОТРОПНЫЕ МЕЗОФАЗЫ В СИСТЕМЕ ДИСУЛЬФОИНДАНТРОН — ВОДА

Быков В. А., Василевская А. С., Генералова З. В., Игнатов Л. Я., Китаева Е. Л., Сонин А. С., Хан Ир Гвон, Шишкина Е. Ю.

Изучены лиотропные мезофазы в системе дисульфоиндантрон – вода. Построена фазовая диаграмма в интервале концентраций красителя 10–300 г/л и температур 10–90° С. Найдены две мезофазы: нематическая и гексагональная. Исследованы текстуры смесей и их изменения в процессе фазовых переходов. Изучена температурная зависимость электропроводности при разных концентрациях соли. Найдено, что изменение величины pH от 0,85 до 10, а также добавление электролита (10^{-1}–10^{-3} г/л) не изменяет вида фазовой диаграммы. В системе цезиевая соль дисульфоиндантрона – вода найдена более широкая область нематической мезофазы.

Хотя жидкокристаллические свойства красителей известны уже пятьдесят лет [1, 2], их интенсивное изучение началось только в последние годы [3, 4]. Это обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, красители образуют особый тип лиотропной мезофазы, так называемый хромонический. Его особенность – упаковка молекул красителя в колонки, которые и являются структурными элементами мезофазы. Во-вторых, высокая упорядоченность молекул красителей в колонках дает возможность использовать эти мезофазы для получения ориентированных сильно дихроичных пленок [5, 6]. К сожалению, число красителей, у которых изучены лиотропные мезофазы, еще невелико. Поэтому каждый новый жидкокристаллический краситель в настоящее время является предметом пристального внимания.

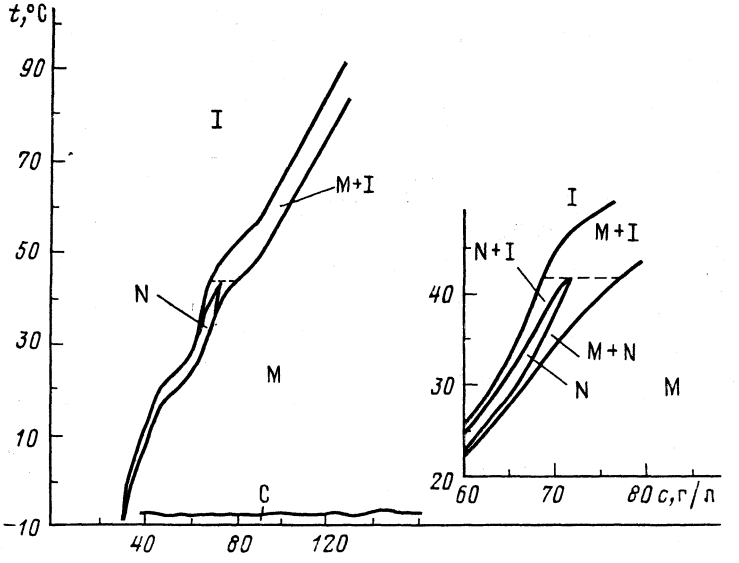


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы дисульфоиндантрон – вода

Нами найдены лиотропные мезофазы в системе дисульфоиндантрон – вода. Индантрон является хорошо известным кубовым красителем, он практически нерастворим в воде. Перевод его в водорастворимую форму осуществляется сульфированием. К 75 мл хлорсульфоновой кислоты при 20–25° С в течение 60 мин добавляли 50 г индантрона и затем по каплям в течение 80–90 минут – 70 мл 20% олеума. После этого реакционная масса нагревалась до 85–90° С и перемешивалась в течение 11–12 ч. По окончании реакции смесь охлаждали и разбавляли 110 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали соляной кислотой до отсутствия в пробе сульфат-анионов и высушивали при 80–85° С. При этих условиях получалось 65,5 г (86%) дисульфокислоты индантрона.

Полученный продукт подвергали очистке. Для этого 5 г дисульфокислоты индантрона растворяли в 995 мл воды. Раствор последовательно пропускали через колонки, наполненные катионитом КРС-40Т и анионитом АВ-10ГС, после чего упаривали на роторном испарителе. Для получения цезиевой соли дисульфокислоты индантрона к очищенному раствору дисульфоиндантрона с pH=1,6÷1,8 добавляли раствор щелочи CsOH до получения pH=6,5÷7,0. Последующее упаривание смеси проводили на роторном испарителе.

Изучена фазовая диаграмма двойной системы дисульфокислота индантрона – вода. Для этого исследовали температурные зависимости электропроводности и текстуры смесей с различным содержанием красителя. Электропроводность измеряли на кондуктометре Импульс-2, текстуры наблюдали с помощью поляризационного микроскопа с нагревательным столиком. Тип мезофазы идентифицировали по виду текстуры, а температуры переходов между фазами устанавливали по изменению наклона температурной зависимости электропроводности.

Двойную систему готовили следующим образом. Навеску красителя смешивали с соответствующим количеством дистиллированной воды. Для лучшего растворения красителя смесь вначале нагревали до 50–60° С, выдерживали при этой температуре несколько часов, а затем подвергали вибрации при комнатной температуре в течение 10–15 ч. После этого смесь выдерживали 7 суток при комнатной температуре. Образцы для наблюдения текстур изготавливали методом затягивания смеси в плоский капилляр толщиной 6 мкм, который герметизировали.

На рис. 1 показана фазовая диаграмма исследований системы. Как следует из рисунка, в этой системе, начиная с концентрации красителя 30 г/л и, по крайней мере, вплоть до 300 г/л, образуется устойчивая лиотропная гексагональная мезофаза (М), существующая в широком интервале температур. При концентрациях красителя 30–70 г/л в узком температурном диапазоне наблюдается нематическая фаза (N). Переход из мезофазы М в оптически изотропную фазу (I) при концентрациях красителя выше 70 г/л совершается через двухфазную область (М+I). При более

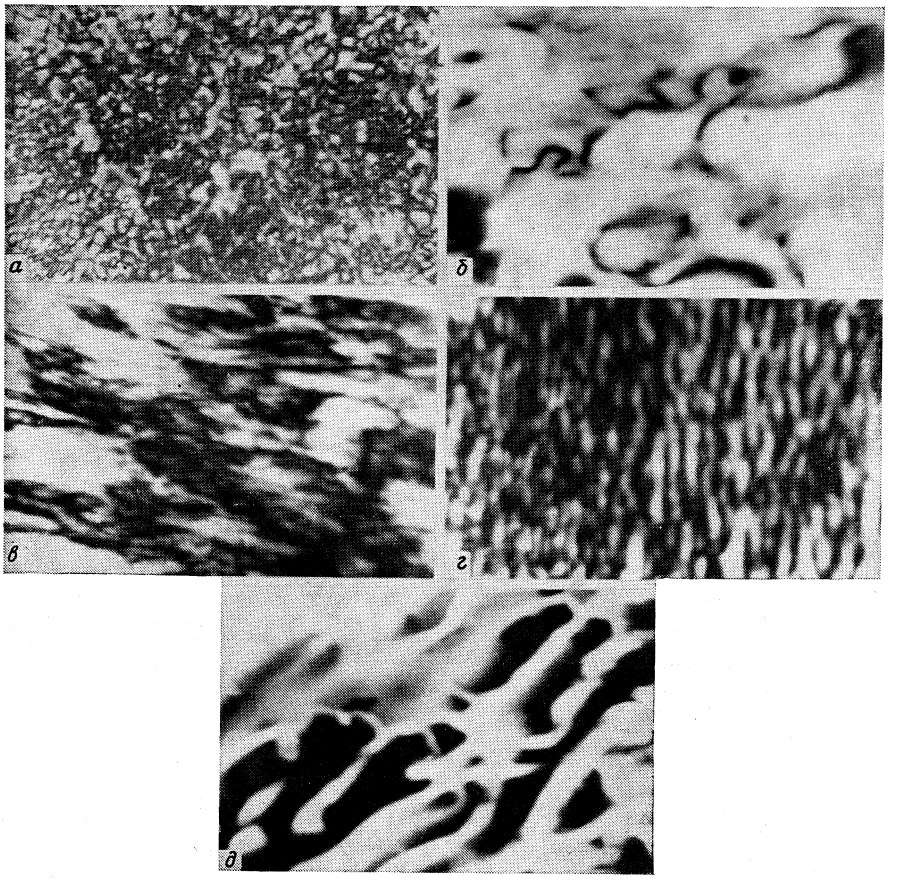


Рис. 2. Вид текстур в различных фазах: *а* – неориентированная фаза М, *б* – планарно ориентированная фаза М, *в*, *г* – фаза М при охлаждении, *д* – двухфазная область (N+I)

низких концентрациях красителя переход между фазами происходит также через двухфазные области, показанные на вынесенном участке фазовой диаграммы на рис. 1. Кристаллизация образца (С – твердые кристаллы) происходит скачкообразно в интервале температур от –8 до 12° С.

На рис. 2 показаны виды текстур различных мезофаз системы. При высокой (150 г/л и выше) концентрации красителя, как правило, образуется неориентированная гексагональная фаза, имеющая текстуру типичного вида (рис. 2, *а*). Аналогичные текстуры найдены у некоторых других красителей [3]. Мы не нашли другой типичной текстуры хромонической фазы (М), так называемой «шевронной» текстуры, наблюдаемой у хромогликата натрия при добавлении хлористого натрия [7]. При низких концентрациях красителя образуется почти планарная текстура (рис. 2, *б*), которая формируется в результате течения низковязкого образца. При резком охлаждении мезофазы (М) вид текстуры меняется (рис. 2, *в*). Такая структура существует до 8–10° С. При дальнейшем охлаждении, через 2–3° С, наблюдается еще одна перестройка текстуры (рис. 2, *г*). Такие изменения, по-видимому, обусловлены не возникновением новых мезофаз, а тепловой деформацией уже существующей гексагональной структуры. На рис. 2, *д* приведена текстура двухфазной области (N+I). Хорошо видны участки шлирен-текстуры нематика (серая область).

Исследовано влияние величины pH на существование мезофазы в этой системе. Величина pH изменялась добавлением щелочи NH_4OH в бинарную систему краситель – вода и измерялась с помощью иономера универсального ЭВ-74. Найдено, что при комнатных температурах в интервале pH от 0,85 до 10 и при концентрациях

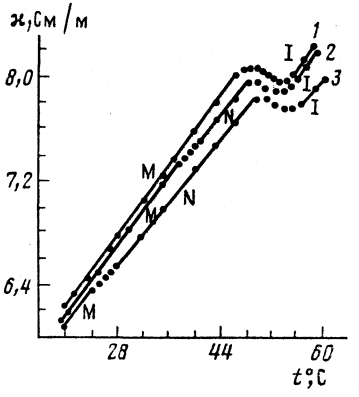


Рис. 3

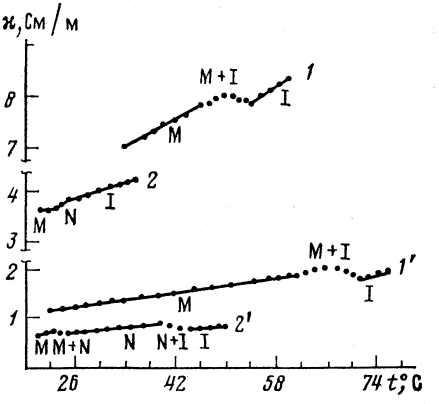


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности системы дисульфоиндантрон – вода при концентрациях электролита 0 (*1*), 10^{-3} (*2*), 10^{-2} М (*3*)

Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности систем дисульфоиндантрон – вода (*1*, *2*) и цезиевая соль дисульфоиндантрона – вода (*1'*, *2'*) при концентрации красителя 90 (*1*, *1'*) и 60 г/л (*2*, *2'*)

красителя 50–180 г/л характер фазовой диаграммы сохраняется. Однородность текстур повышается при величинах pH⩾8. Составы с концентрациями красителя выше 180 г/л не исследовались, так как при добавлении щелочи они настолько загустевали, что не поддавались перемешиванию и затягиванию в капилляр.

Исследовано влияние электролита NH_4HCO_3 на вид фазовой диаграммы. Концентрация электролита изменялась от 10^{-3} до 10^{-1} М. При этих концентрациях электролита мезофаза при комнатной температуре в интервале концентраций красителя 50–300 г/л сохранялась. Однако вид фазовой диаграммы изменялся, в частности, расширялась область существования нематической фазы. На рис. 3 в качестве примера показаны температурные зависимости электропроводности при различных содержаниях электролита в системе с концентрацией красителя 90 г/л. Видно, что добавление электролита снижает электропроводность системы и индуцирует нематическую мезофазу. Такая ситуация возможна только в том случае, если ионы электролита связываются поверхностью колонок, они одноименно заряжаются, что и приводит к разрушению гексагональной фазы. В растворе остаются отдельные колонки – индуцируется нематическая мезофаза.

Колонки адсорбируют, по-видимому, положительные ионы NH_4^+. Это подтверждается тем фактом, что цезиевая соль дисульфоиндантрона ведет себя аналогичным образом – ее электропроводность понижается (рис. 4), и при таких же концентрациях область существования нематической мезофазы расширяется (см. кривые *2* на рис. 4). В то же время температура перехода в гексагональную фазу повышается как с ростом концентрации электролита, так и при переходе к цезиевой соли. По-видимому, тут превалируют другие процессы, связанные уже с разрушением колонок, и здесь добавочные положительные ионы играют стабилизирующую роль.

В заключение следует указать, что изученная система дисульфоиндантрон – вода является хорошим модельным объектом для изучения хромонического мезоморфизма.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jelley E. E.* // Nature. 1937. V. 139. P. 631.
2. *Sheppard S. E.* // Science. 1941. V. 93. P. 42.
3. *Attwood T. K., Lydon J. E., Jones F.* // Liquid Cryst. 1986. V. 1. P. 499.
4. *Sadler D. E., Shannon M. D., Tollin P. et al.* // Liq. Cryst. 1986. V. 1. P. 509.
5. *Dreyer J. F.* // J. Phys. Colloid Chem. 1948. V. 52. P. 808.
6. *Быков В. А., Берзина Т. С., Иванова Т. А. и др.* // Пятая конференция социалистических стран по жидким кристаллам. Тезисы докладов. Одесса, 1983. Т. 2. Ч. 1. С. 219.
7. *Attwood T. K., Lydon J. E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 108. P. 349.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
Москва

Поступила в редакцию
20.V.1988

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БРОМИДА НИКЕЛЯ

Евдокимова В. П., Ефимов М. Е.

В калориметре растворения с изотермической оболочкой установки ЛКБ-8700 проведены измерения энтальпий реакций Br_2 (ж), Ni (к) и $NiBr_2$ (к) с раствором ($KBr \cdot 0{,}40Br_2 \cdot 0{,}12HBr \cdot 50{,}87H_2O$). По полученным данным вычислено значение $\Delta_f H°$ ($NiBr_2$, к, 298,15 К) = −211,93± ±0,35 кДж·моль$^{-1}$.

Данная работа является частью прецизионных экспериментальных определений энтальпий образования кристаллических галогенидов никеля, а также иона никеля в стандартном водном растворе. Немногочисленные литературные данные по энтальпии образования $NiBr_2$(к) [1] ненадежны и плохо согласуются друг с другом. В настоящей работе энтальпия образования кристаллического бромида никеля определена при 298,15 К по результатам калориметрических измерений энтальпии прямой реакции металлического никеля с бромом в растворе ($KBr \cdot 0{,}40\ Br_2 \cdot 0{,}12\ HBr \cdot 50{,}87\ H_2O$).

В опытах использовали Br_2 – препарат марки «х.ч.», дополнительно очищенный перегонкой в вакууме, а затем в ректификационной колонке; Ni – мелкая стружка, полученная из образца особо чистого металла. Масс-спектральным анализом установлено, что образец содержал 99,9941 масс.% основного вещества, а главные примеси составили (10^4 масс.%): F – 16; Fe и Mo по 8; Cl – 3; Ba – 1,4; V, Co, Tl по 1; O – 7; H>1; N и C по 0,3. Перед опытами стружку обрабатывали горячей концентрированной соляной кислотой, промывали и высушивали в вакууме. Препарат $NiBr_2$ был получен дегидратацией кристаллогидрата $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ марки «х.ч.». Процесс дегидратации осуществляли сначала в токе газообразного бромоводорода, а затем в вакууме при 473 К. Образец $NiBr_2$ анализировали на содержание в нем брома потенциометрическим титрованием 0,1 н. раствором $AgNO_3$ и никеля комплексонометрическим титрованием 0,1 н. раствором натриевой соли ЭДТА с использованием мурексида в качестве индикатора. Результаты анализа (масс.%): Ni – 26,87±0,04 и Br – 72,97±0,19 (теоретически 26,87 и 73,13 соответственно). Состав рабочего раствора (р-р 1: $KBr \cdot 0{,}40\ Br_2 \cdot 0{,}12\ HBr \cdot 50{,}87\ H_2O$) подбирали таким образом, чтобы продолжительность реакции растворения никеля не превышала 10–15 мин.

Измерения проводили при 298,15 К в стеклянном реакционном сосуде (100 мл) калориметра растворения с изотермической оболочкой прецизионной калориметрической установки ЛКБ-8700. Описание установки и проведения измерений со стандартными веществами приведено в работе [2]. Вещества помещали в стеклянные

$m \cdot 10^8$	$Q \cdot 10^3$	$-\Delta_r H°$	$m \cdot 10^8$	$Q \cdot 10^3$	$-\Delta_r H°$
Реакция (1). Br_2(ж) + (р-р 1) = (р-р 2)					
60 211	4921,8	8,174	60 336	4948,2	8,201
47 631	3881,9	8,150	38 367	3214,0	8,377
92 820	7545,3	8,129	93 164	7635,1	8,195
98 610	8144,3	8,259	97 921	8249,1	8,424
Реакция (2). Ni(к) + (р-р 2) = (р-р 3)					
35519,1	102 823	289,487	34864,9	10110,2	289,982
35110,2	101 580	289,318	34970,5	10130,2	289,678
33960,3	98 333	289,553	36411,6	10540,0	289,468
34982,5	101 207	289,308	32956,9	9516,0	288,741
Реакция (3). $NiBr_2$(к) + (р-р 1) = (р-р 3)					
65 150	55,548	85,262	60 642	51,650	85,172
59 589	50,987	85,565	58 903	50,235	85,285
56 065	47,720	85,116	50 253	42,872	85,312

ампулы, которые запаивали на специальной микрогорелке. Поскольку $NiBr_2$ отличается высокой гигроскопичностью, все операции с ним проводили в «сухой» камере. Взвешивание выполняли на весах «Mettler» M5SA и «ВЛАО-100» с погрешностью менее 0,02%. В реакционном сосуде в 100 мл раствора (р-р 1) последовательно разбивали ампулы с Br_2(ж) и Ni(к) в первой серии опытов и с $NiBr_2$(к) – во второй серии. Количества веществ в ампулах были подобраны таким образом, чтобы конечные растворы в обеих сериях были примерно одинаковыми. Это позволило получить замкнутый термохимический цикл.

Результаты измерений представлены в таблице, в которой приведены навески (m, моль), тепловые эффекты опытов (Q, Дж) и энтальпии реакций ($\Delta_r H°$, кДж·моль$^{-1}$). Вещества, указанные в уравнениях реакций первыми, содержались в ампулах. Погрешность средних величин рассчитана для 95%-ного доверительного интервала. В результаты измерений энтальпии реакции (1) должна быть внесена поправка δ=0,462±0,001 кДж·моль$^{-1}$, учитывающая, что часть брома в ампуле находилась в газообразном состоянии.

Энтальпия образования $NiBr_2$(к) равна (для $\Delta_r H°$ приняты средние значения (таблица)) энтальпии суммарной реакции: Br_2(ж)+Ni(к)=$NiBr_2$(к)

$$\Delta_f H°(NiBr_2, к, 298{,}15\ К) = \Delta_r H°(1) + \delta + \Delta_r H°(2) - \Delta_r H°(3) =$$
$$= (-8{,}239 \pm 0{,}090) + (0{,}462 \pm 0{,}001) + (-289{,}44 \pm 0{,}30) - (-85{,}29 \pm 0{,}16) =$$
$$= -211{,}93 \pm 0{,}35\ кДж \cdot моль^{-1}.$$

Полученная величина практически совпадает со значением −211,9±1,4 кДж·моль$^{-1}$, найденным в работе [3], но имеет значительно меньшую погрешность. Наиболее важным результатом данной работы является то, что удалось провести измерения энтальпии прямой реакции никеля с бромом. Как следствие этого, полученная величина энтальпии образования $NiBr_2$(к) не зависит от энтальпий образования каких-либо соединений и имеет небольшую погрешность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термические константы веществ: Справочник/Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1972. Вып. VI. Ч. 1. С. 282.
2. *Медведев В. А., Ефимов М. Е.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1324.
3. *Stuve J. M., Ferrante M. J., Ko H. C.* // Report Invest. Bur. Mines U. S. Depart. Inter. 1978. № 8271. P. 8–9.

Академия наук СССР
Институт высоких температур
Москва
Архангельский государственный педагогический институт
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.V.1988

УДК 541.183.02

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ПОМОЩЬЮ КВАРЦЕВЫХ ПЬЕЗОВЕСОВ И ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Губайдуллин В. И., Дрозд В. Е.

Изучены адсорбционные слои, полученные при адсорбции металлоорганических соединений цинка, кадмия и селенистого водорода. Исследованы зависимости и характер образования адсорбированных слоев методами кварцевых пьезовесов и эллипсометрии. Определены плотности монослойных покрытий адсорбционных слоев.

Целью настоящей работы было исследование с помощью пьезорезонансных кварцевых весов и эллипсометрии адсорбционных процессов, протекающих на поверхности монокристаллического кремния и кварцевого стекла [1], в результате которых происходило образование равномерного и сплошного монослойного покрытия. Реагентами являлись металлоорганические соединения (МОС) цинка и кадмия и селе-

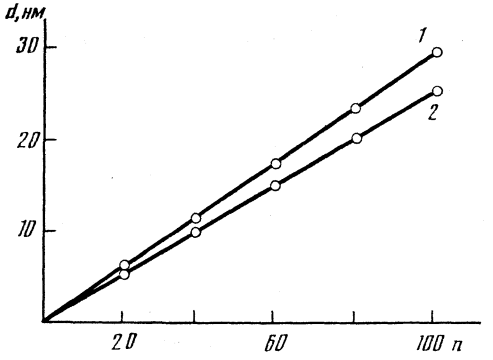


Рис. 1

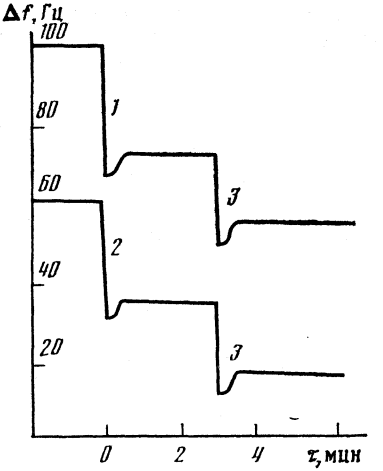


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости толщины адсорбированных слоев от числа циклов химической сборки, полученных при адсорбции МОС цинка и H_2Se (*1*), МОС кадмия и H_2Se (*2*)

Рис. 2. Зависимости изменения частоты колебаний резонатора от времени за один цикл химической сборки; *1* – $ZnEt_2$, *2* – $CdMe_2$, *3* – H_2Se

нистый водород. Исследование адсорбционных процессов проводилось при комнатной температуре (290 К) на вакуумной установке, аналогичной описанной в работе [2].

В рабочий объем реактора, где находились подложки и кварцевый резонатор, поочередно напускали МОС и селенистый водород с промежуточной откачкой избытка исходного соединения и побочных газообразных продуктов реакции, что составляло один цикл химической сборки. Требуемая толщина адсорбционного слоя задавалась необходимым количеством повторяющихся циклов реакций с минимальной дискретностью в один хемосорбционный монослой и определялась с помощью эллипсометра двумя методами: 1) методом линейного приближения Друде – Арчера на поверхности монокристаллического кремния; 2) толщину адсорбционного покрытия и показатель преломления на поверхности кварцевого стекла определяли в иммерсионных средах по программе «Поиск-2». Два этих метода показали хорошее совпадение и воспроизведение толщин адсорбционных слоев как на поверхности кремния, так и на поверхности кварца.

С помощью кварцевых пьезовесов рассчитывалась поверхностная плотность адсорбционного вещества, полученного на поверхности кварцевого резонатора при химической сборке. В качестве резонаторов применяли кварцевые пластины с собственной частотой колебаний 8 МГц. Элементный состав покрытий определяли методом оже-электронной спектроскопии в сочетании с ионным травлением, позволяющим проводить исследование состава по толщине адсорбционного покрытия.

Была определена зависимость толщины хемосорбированных слоев от числа циклов химической сборки при комнатной температуре. Полученная зависимость имеет вид прямой на рис. 1. Видно, что тангенс угла наклона прямых определяет толщину слоя, приходящуюся на один цикл химической сборки. При чередовании напуска в реактор паров МОС цинка и селенистого водорода с промежуточной откачкой за один цикл образуется адсорбционный монослой селенида цинка толщиной 0,29 нм, что соответствует данным [3, 4]. Аналогичная зависимость для чередующихся реакций МОС кадмия и селенистого водорода дает величину адсорбционного слоя 0,25 нм за цикл химической сборки. Экспериментальные данные подтверждают хорошую воспроизводимость и равномерный характер образования хемосорбированных слоев, контролируемый как эллипсометрией, так и весовым методом.

Определение массы адсорбированных покрытий с помощью кварцевых резонансных весов основано на измерении отклонений резонансной частоты кварцевого кристаллического, работающего в определенном колебательном режиме, генератора, обусловленных изменением массы кварцевой пластины. Так как метод кварцевых весов в действительности измеряет поверхностную плотность, а не массу, автор работы [5] предложил четыре условия, которые должны выполняться для определения

массы адсорбционного слоя: 1) масса адсорбционного слоя должна быть однородно распределена на поверхности кварцевой пластины; 2) активная поверхность резонатора должна быть полностью покрыта; 3) напыленный материал должен быть прочно связан с кварцевой пластиной, 4) площадь кварцевой пластины должна быть точно известна.

Таким образом, для определения массы покрытия необходимо предельно точно знать поверхностную площадь кварцевого резонатора, что также очевидно из формулы, приведенной в работе [6]:

$$\Delta m = -\Delta f A / C_f, \qquad (1)$$

где Δm – изменение массы, Δf – изменение частоты кварцевого резонатора вследствие

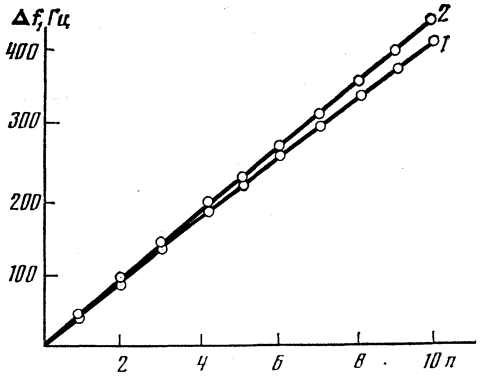


Рис. 3. Зависимости изменения частоты от числа циклов химической сборки при воздействии на резонатор МОС цинка и H_2Se (*1*), МОС кадмия и H_2Se (*2*)

нанесения на его поверхность площадью A покрытия, C_f – константа, которая характеризует данный кристалл и называется «массовой чувствительностью» (по определению она охватывает все параметры, определяющие колебательные свойства конкретного кристалла). Знак минус в правой части (1) свидетельствует о том, что увеличение массы сопровождается уменьшением резонансной частоты.

Нами измерены изменения частоты, соответствующие массе адсорбированных слоев на поверхности кварцевых пьезовесов, имеющих высокую чувствительность и позволяющих надежно фиксировать изменение частоты с точностью до 1 Гц. Измерения проводились непосредственно в реакторе в процессе поочередной адсорбции и позволяли наблюдать кинетическую зависимость адсорбционных процессов. На рис. 2 приведена зависимость изменения частоты колебаний резонатора во времени, которая однозначно связана с изменением массы адсорбционного слоя, образующегося за один цикл реакций химической сборки. Как видно из рис. 2, при поочередном взаимодействии каждого газообразного соединения с функциональными группами подложки и после удаления газообразных продуктов реакции с избытком исходного реагента прирост массы подложки происходит чрезвычайно быстро за время менее одной секунды, ограниченное быстродействием приборов, входящих в измерительную схему. Это подтверждает предположение о быстром и полном завершении реакций на каждой стадии хемосорбции.

Изменение частоты в начальный момент вакуумной откачки можно объяснить десорбцией летучих продуктов реакции и избытка исходного соединения с поверхности подложки. Из рис. 2 видно, что этот процесс длится несколько секунд. Кроме того, некоторый вклад может внести изменение акустических параметров среды, что является аппаратурным эффектом и может проявиться в незначительном изменении частоты измерительного генератора. Характерно, что указанные «хвостики» составляют незначительную часть по сравнению с изменением поверхностной плотности нанесенного покрытия. Кроме того, очевидным является постоянство массы подложки после нанесения очередного монослоя хемосорбционного вещества, что свидетельствует о необратимости увеличения массы в процессе адсорбции на поверхности кварцевого резонатора при химической сборке.

На рис. 3 приведена зависимость изменения частоты кварцевого резонатора от числа циклов химической сборки. Видна хорошая воспроизводимость адсорбции с точностью до ±2 Гц.

Данные, полученные с помощью эллипсометрии и кварцевых весов, позволяют определить плотности полученных слоев, если уравнение (1) привести к виду:

$$\rho = \Delta f / 2 d C_f, \qquad (2)$$

где ρ – плотность адсорбционного покрытия, Δf – изменение частоты кварцевого резонатора вследствие нанесения на его поверхность адсорбционного покрытия толщиной d, определяемой эллипсометрически. Двойка в знаменателе показывает, что адсорбция происходит с двух сторон кварцевой пластины, т. е. на двух электродах резонатора.

Плотность адсорбционного покрытия, образовавшегося за один цикл химической сборки, где поверхность подложки подвергалась обработке кадмийорганическим соединением и селенистым водородом, равна 6,24 г/см^3, в случае обработки цинкорганическим соединением и селенистым водородом плотность равна 5,18 г/см^3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алесковский В. Б.* Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 142 с.
2. *Кольцов С. И., Дрозд В. Е., Алесковский В. Б.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1145.
3. *Горюнова Н. А., Федорова Н. Н.* // Физика твердого тела. 1959. Т. 1. Вып. 2. С. 344.
4. Физика и химия соединений A^2B^6/Под ред. С. А. Медведева. М.: Наука, 1971. 624 с.
5. *Lu C.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 4385.
6. *Штеккельмахер В.* // Пленочная микроэлектроника. М.: Наука, 1968. С. 258–329.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 12.V.1988

УДК 535.338.41

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА НИЗКОЛЕЖАЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ UO

Каледин Л. А., Куликов А. Н., Гурвич Л. В.

Получены спектры лазерной флуоресценции изотопозамещенных молекул $U^{16}O$ и $U^{18}O$. Определены энергии, симметрия (Ω), вращательные постоянные и колебательные кванты для группы низколежащих электронных состояний. Выявлены возмущения в колебательной структуре основного и первого возбужденного электронных состояний.

Исследование спектров испускания, поглощения и лазерной флуоресценции молекулы $U^{16}O$ в газовой фазе [1–4] позволило определить симметрию (Ω), энергии и вращательные постоянные восьми электронно-колебательных состояний с энергией меньше 0,2 эВ. Колебательное отнесение этих состояний, данное в [3], основывалось главным образом на качественных соображениях и модельных представлениях об электронном строении молекулы и не могло рассматриваться как однозначное.

В настоящей работе продолжено изучение колебательной структуры низколежащих электронных состояний UO методом лазерной флуоресценции. Соответствующая информация необходима для уточнения расчета термодинамических функций UO(г), выполненного ранее (см. [5]).

Экспериментальные условия получения спектров, методика анализа и обработка результатов исследований аналогичны описанным в работе [3]. В спектрах возбуждения с селективной регистрацией флуоресценции были выделены линии (R- и Q-ветви с $J<28$) полосы с Q-кантом при 596 нм. При настройке длины волны лазера на выделенные линии были получены спектры флуоресценции в диапазоне 400–730 нм. Уровень шума не превышал 1/100 от интенсивности полосы возбуждения. В области 400–560 нм флуоресценция не наблюдалась, а в области 560–730 нм были выделены линии восьми полос, связанных с верхним электронно-колебательным состоянием полосы 596 нм. Для нижних состояний этих полос были определены симметрия (Ω), относительные энергии и вращательные постоянные. Сравнение с данными, полученными ранее [3], показало, что возбуждение происходит с уровня $v=1$ основного состояния, шесть полос связаны с переходами на уровни $v=0$, 1 и 2 основного и первого возбужденного состояний, а две – на уровни $v=1$ двух других

Молекулярные постоянные $U^{16}O$ и $U^{18}O$ (в $см^{-1}$)

Ω	v	T_v	$\Delta G_{v+1/2}$	B_v	$\alpha_v \cdot 10^3$	T_v	$\Delta G_{v+1/2}$	B_v	$\alpha_v \cdot 10^3$	$\rho^2_{эксп}$
		$U^{16}O$				$U^{18}O$				
4	0	0,00	882,28(1)	0,3330(1)	3,2(2)	0,00	838,89(5)	0,2984(2)	2,8(5)	0,896
	1	882,28(1)	851,03(4)	0,3298(1)	1,5(4)	838,89(5)		0,2956(3)		0,896
	2	1733,31(4)		0,3283(3)						
4	0	294,07(5)	890,35(9)	0,3459(2)	−0,1(5)	289,91(5)	841,4(2)	0,3103(2)	−0,7(6)	0,897
	1	1184,42(9)	911,6(1)	0,3460(3)	0,9(5)	1131,3(1)		0,3110(4)		0,899
	2	2096,04(6)		0,3451(2)						
3	0	651,12(2)		0,3276(1)						
5	0	1043,00(3)	841,60(8)	0,3297(2)	0,7(4)	1042,6(3)		0,2959(10)		0,897
	1	1884,60(6)		0,3290(2)						
4	0	1573,89(9)	841,1(2)	0,3286(5)	0,6(8)	1571,14(8)		0,2951(3)		0,898
	1	2415,03(7)		0,3280(3)						
5	0	16845,06(5)	808,5(2)	0,330(1)		16839,53(3)		0,2974(2)		
	1	17653,6(1)								

Примечание. $\rho_{теор} = 0{,}9465$, $\rho^2_{теор} = 0{,}8959$.

электронных состояний. Данные об электронно-колебательных состояниях $U^{16}O$, полученные в настоящей работе и в [3], суммированы в таблице.

Для получения спектра $U^{18}O$ в нагреватель печи загружались продукты сгорания металлического урана в атмосфере $^{18}O_2$. В спектрах флуоресценции была проанализирована группа полос, возникавших при поглощении излучения лазера в области 594 нм. Нижним состоянием этой полосы по данным [4] является основное состояние молекулы $U^{18}O$, а переходы из верхнего состояния, зарегистрированные в спектре флуоресценции, по спектральным областям и относительным интенсивностям аналогичны переходам из верхнего состояния полосы 593 нм молекулы $U^{16}O$, исследованным в [3]. Это позволило принять, что полоса 593 нм в спектре $U^{16}O$ и полоса 594 нм в спектре $U^{18}O$ являются полосами 0–0 одного и того же электронного перехода $(\Omega=5)-X(\Omega=4)$. Результаты анализа спектров флуоресценции молекулы $U^{18}O$ представлены в таблице.

Как можно видеть из таблицы, колебательная нумерация уровней подтверждается величинами изотопных сдвигов: для уровней $v=0$ они не превышают 5 $см^{-1}$, а для уровней $v=1$ составляют 43,4 ($X\Omega=4$) и 53,1 $см^{-1}$ ($A\Omega=4$). Отношение величин колебательных квантов $\Delta G_{1/2}$ в молекулах $U^{18}O$ и $U^{16}O$ для двух электронных состояний близко к теоретическому значению $\rho=0{,}9465$. Хорошо выполняется изотопное соотношение для вращательных постоянных (см. $\rho^2_{эксп}$ в таблице). В то же время следует отметить, что найденные значения B_0 и B_1 как в $U^{18}O$, так и в $U^{16}O$ приводят к постоянным колебательно-вращательного взаимодействия α, существенно отличным от рассчитанных по формуле Пекериса (см. [6, с. 108]). В основном состоянии значение α вдвое больше расчетного, а в состоянии $A\Omega=4$ имеет обратный знак. То же самое относится к величинам $\Delta G_{3/2}$ в этих состояниях; резкое уменьшение по сравнению с $\Delta G_{1/2}$ в состоянии $X\Omega=4$ и увеличение в состоянии $A\Omega=4$ указывают на наличие взаимных возмущений колебательных уровней двух нижних электронных состояний молекулы.

Авторы выражают благодарность Е. А. Шенявской за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каледин Л. А., Шенявская Е. А., Гурвич Л. В.* // Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. по спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, 1985.
2. *Каледин Л. А., Шенявская Е. А., Гурвич Л. В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1049.
3. *Каледин Л. А., Куликов А. Н., Кобылянский А. И. и др.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 1374.
4. *Heaven M. C., Nicolai J.-P., Riley S. J., Parks E. K.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 119. P. 229.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание/ Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. Изд. 3-е. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 1.
6. *Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. 2nd ed. N. Y.: O. Van Nostrand Comp. Inc., 1950.

Академия наук СССР
Институт высоких температур
Москва

Поступила в редакцию
20.V.1986

УДК 539.192:547.672

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭНЕРГИИ Т — Т-ПЕРЕХОДОВ ФЕНГЕТЕРОБОРИНОВ

Рыжиков М. Б., Родионов А. Н.

Методами УФ-спектроскопии и лазерного фотолиза исследовано влияние природы растворителя на энергию $T-T$-поглощения феназа- и феноксаборинов. Установлено гипсохромное смещение спектров $T-T$-поглощения при увеличении полярности растворителя.

Экспериментальные и теоретические исследования гетероароматических соединений различных классов показало, что такие спектрально-люминесцентные характеристики, как значения энергий $S_0 \rightarrow S_1$-переходов, интенсивности УФ-поглощения, времена жизни возбужденных состояний существенно зависят от природы переходов. Хорошо известны и широко используются эмпирические признаки, позволяющие отнести природу синглетных состояний к тому или иному типу (π, π^*; n, π^*; $\pi l, \pi^*$; $\pi, \pi^* v$) [1, 2].

Представляет интерес выяснение возможности распространения результатов, полученных для синглет-синглетного поглощения, на триплет-триплетное. Несмотря на то, что триплетные состояния во многих случаях определяют направление и эффективность фотофизических и фотохимических процессов, генерационную способность красителей и т. д., природа $T-T$-переходов, ее зависимость от электронной структуры молекулы и входящих в нее гетероатомов практически не изучены.

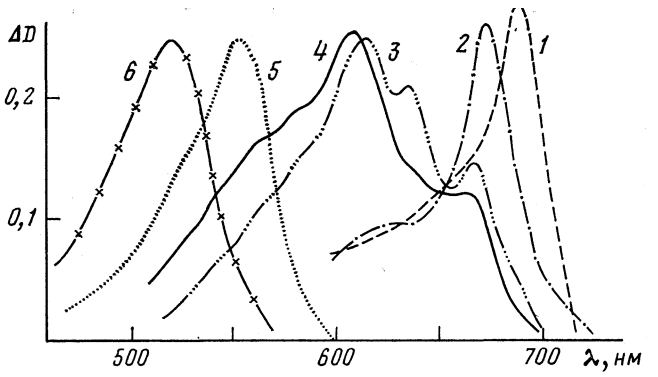
По аналогии с $S_0 \rightarrow S_1$-поглощением можно предположить, что природа $T-T$-переходов должна экспериментально проявляться в значениях энергии E_{TT}, интенсивности поглощения ε_{TT}, временах жизни $\tau_{фос}$. Следует ожидать, что изменение природы растворителя должно по-разному влиять и на энергии T_i- и T_k-состояний, характеризующихся различной орбитальной природой, и, как следствие, на энергии $T-T$-поглощения.

Данная работа посвящена изучению влияния природы растворителя на орбитальную природу и энергии $T-T$-переходов на примере гетеропроизводных 9,10-дигидроантрацена. Объектами исследования выбраны феназаборин (I), феноксаборин (II), в электронной структуре которых имеются вакантные (v) атомные орбитали (АО) и содержащие неподеленную пару электронов (l-АО), а также акридан (III) и ксантен (IV), содержащие лишь l-АО. В качестве растворителя использовались метилциклогексан, изопентан, петролейный эфир, этанол, изопропанол, пропанол и пленка полиэтилена. Спектры $T-T$-поглощения изучены в твердых растворах при 77 К на модифицированной установке КСВУ-6 по однолучевой схеме [3]. В качестве источника возбуждающего света использовался азотный лазер ЛГИ-505.

Спектры УФ-поглощения и люминесценции исследованных соединений даны в работе [4]. Спектры наведенного поглощения соединений I–IV в различных растворителях представлены на рисунке, а некоторые спектрально-люминесцентные характеристики – в таблице. На основании эмпирических критериев [5] ($\tau_{фос} = \tau_{нав}$, $E_{T_1} + E_{TT} < I_1$; $E_{TT} + E_{воз} < I_1$, где I_1 – потенциал ионизации соединения, $\tau_{фос}$ и $\tau_{нав}$ – времена жизни фосфоресценции и наведенного поглощения, $E_{воз}$ – энергия кванта возбуждающего света ($E_{воз} = 29\,665$ см$^{-1}$)), спектры отнесены к $T-T$-поглощению.

Из экспериментальных данных следует, что спектры $T-T$-поглощения молекул I и II (рисунок) расположены в более длинноволновой области по сравнению с антраценом и монозамещенными гетеропроизводными III ($\lambda_{TT}^{макс} = 530$ нм) и IV ($\lambda_{TT}^{макс} = 484$ нм) [3]. При переходе от неполярного растворителя к растворителю, содержащему неподеленную пару электронов, в спектрах $T-T$-поглощения молекул I, II наблюдается гипсохромное смещение $\Delta\lambda_{TT}^{макс}$, в то время как в разных растворителях близкой полярности значение $\lambda_{TT}^{макс}$ практически одинаково. Для соединений III, IV положение $\lambda_{TT}^{макс}$ малочувствительно к полярности растворителя.

В работе [4] было показано, что взаимодействие вакантной орбитали атома бора соединений I, II и неподеленной пары электронов молекул растворителя (спирты) приводит к ослаблению внутримолекулярного π-электронного взаимодействия, проявляющемуся в гипсохромном смещении спектров синглет-синглетного поглощения и люминесценции. При образовании молекулами I и II донорно-акцепторных комплексов с сильными донорами электронов (NaOH, Me_3N) наблюдается полное выклю-



Спектры $T-T$-поглощения соединений: *1*, *2* – феназаборина; *3*, *4* – феноксаборина, комплекса феназаборин+NaOH; *5*, *6* – акридана. Растворители: *1*, *3* – изопентан, *2*, *4–6* – этанол; 77 К

чение v_p-АО атома бора из внутримолекулярного π-электронного взаимодействия, а спектрально-люминесцентные свойства комплексов (значения E_{S_1}, E_{T_1}, $\varphi_{фос}$, $\tau_{фос}$) практически совпадают со свойствами соответствующих монозамещенных производных III и IV. Природа переходов молекул I и II при этом меняется от πl, $\pi^* v$- до πl, π^*-типа. Изменение природы переходов наблюдается и в спектрах $T-T$-поглощения.

Уменьшение степени внутримолекулярного взаимодействия в растворителях, содержащих неподеленную электронную пару, приводит к изменению орбитальной природы $T-T$-переходов и, как следствие, к уменьшению разности ΔE_{TT} между борсодержащими (I и II) и монозамещеными гетеропроизводными III и IV. При зна-

Значения энергии T_1-состояния и T — T-поглощения антрацена, дифениламина, феназаборина и феноксаборина в метилциклогексане и этаноле при 77 К

Молекула	Переход	E_{T_1}, см$^{-1}$		$\tau_{фос}$, с	E_{TT}, см$^{-1}$		$\varepsilon_{TT}\cdot 10^{-4}$, $\frac{л}{моль\cdot см}$	$\tau_{нав}$, с
		МЦГ	этанол		МЦГ	этанол		
Антрацен	π, π^*	14 850	14 930	0,01	23 630	23 584	12	0,01
Дифениламин	$\pi l, \pi^*$	25 140	2480	2,0	18 350	18 200	1,6	2
Феназаборин	$\pi l, \pi^* v$	22 200	22 300	2,8	14 600	14 850	4	3
Феноксаборин	$\pi l, \pi^* v$	26 450	26 700	2,3	16 250	16 470	6	2

чительном донорно-акцепторном взаимодействии, по аналогии с $S_0 \rightarrow S_1$-поглощением, природа T_1- и T_k-состояний должна меняться от πl, $\pi^* v$- до πl, π^*-типа, а значения $\lambda_{TT}^{макс}$ в спектрах $T-T$-поглощения комплекса [молекула I+донор] и молекулы III сближаться. Действительно, в щелочном этанольном растворе, содержащем 1% NaOH, спектр $T-T$-поглощения молекулы I гипсохромно смещается от 673 до 560 нм и практически совпадает со спектром $T-T$-поглощения дифениламина ($\lambda_{TT}^{макс}$=560 нм [5]) и акридана. Столь значительное изменение положения уровня ΔE_{TT} при выключении v_p-АО атома бора позволяет сделать вывод об изменении πl, $\pi^* v_p$-орбитальной природы T_1- и T_k-состояний в соединении I [3] до πl, π^* – в комплексе [I+NaOH].

Таким образом, в полярном растворителе установлен гипсохромный сдвиг спектров $T-T$-поглощения соединений I, II, характеризующихся πl, $\pi^* v$-природой T_1- и T_k-состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Нурмухаметов Р. Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
2. *Гурро Н.* Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967.
3. *Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Годик В. А.* // Журн. физ. химии. В печати.

4. *Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Нестерова С. В. и др.* // Там же. 1988. Т. 62. № 4. С. 1097.
5. *Henry B. R., Kasha M.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N 9. P. 3319.

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

Поступила в редакцию
22.VI.1988

УДК 54.44:542.97

ОЦЕНКА РАЗМЕРА ПОР СИЛИКАГЕЛЕЙ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ

Салуквадзе Р. Е., Цецхладзе Т. В., Черкезишвили Л. И., Чихладзе Л. А.

Диаметры пор ряда силикагелей оценены путем измерения времен жизни позитронов в этих адсорбентах.

Силикагель – пористое вещество с большой удельной поверхностью – широко применяется в различных областях науки и техники: в качестве селективного адсорбента в хроматографии, как катализатор или носитель катализаторов для различных реакций и в целом ряде других качеств (осушитель, наполнитель и т. п.) [1].

Авторы данной работы использовали силикагель при исследовании взаимодействия горячих атомов трития в гетерогенной системе газообразный углеводород – этан, адсорбированный на силикагеле. Было установлено, что присутствие SiO_2 приводит к резкому увеличению вероятности горячей реакции трития с этаном с образованием меченой молекулы C_2H_5T. Эта молекула в момент образования сильно возбуждена и может легко распасться, но твердый адсорбент, на поверхности которого она находится, позволяет возбужденной молекуле рассеять избыточную энергию и стабилизироваться, в результате чего выход меченного тритием этана по сравнению с газовой фазой возрастает почти на порядок [2, 3].

Кроме того, было замечено, что на выход указанного продукта существенное влияние оказывает изменение величины пор адсорбента [4]. Для исследования этого обстоятельства возникла необходимость получить ряд силикагелей одинакового химического состава, но с разными порами и определить их размеры.

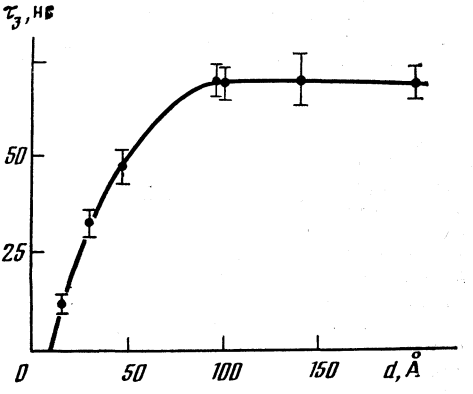
Цель данной работы – приготовление необходимых силикагелей с разной текстурой и оценка диаметра пор с помощью метода позитронной аннигиляции.

Текстура пористого вещества характеризуется величиной удельной поверхности, объемом пор и их диаметром. Она формируется под влиянием условий приготовления, а именно зависит от pH среды осаждения, от скорости и длительности конденсации кремневой кислоты, времени старения геля, температуры его подсушки и т. д. [1]. Варьируя этими факторами, можно получить силикагели с различными удельными поверхностями и порами разного диаметра.

Силикагель готовился по методу Фельса и Форбса [5]. К определенному объему HCl (ρ=1,165; 10,4 н.) при помешивании добавлялся определенный объем раствора Na_2SiO_3 (ρ=1,15). Для получения разной текстуры менялся лишь один фактор – значение pH указанной смеси, в частности, готовились растворы с pH=–0,64; 2,1; 6,4; 7,6; 9,4. Все другие условия были одинаковыми. Раствор тщательно перемешивался при комнатной температуре. Через 10–15 минут наступала коагуляция золя в гель, а через несколько часов начинался синерезис. Гель созревал и формировался в течение трех дней. Затем он тщательно промывался до отрицательной реакции на хлор-ион и высушивался сперва на водяной бане в течение 12 часов, а далее 4 часа в термостате при 100° С. Просушенный гель осторожно измельчался, отбиралась фракция 0,5–0,25 мм и вновь отжигался 4 часа при 120° С. Активация SiO_2 проводилась при 300° С в муфельной печи до достижения постоянной массы адсорбента.

Силикагель	pH	$\tau_з$, нс	$d_{поз}$, Å	$d_{АДС}$, Å
I	−6,4	42,938±0,753	38±2	30±0,9
II	2,1	47,770±0,852	48±2	43,2±1,3
III	6,4	51,326±1,023	50±4	42,4±1,3
IV	7,6	64,637±2,214	78±8	70±2,1
V	9,4	69,714±3,414	108±10	118±3,5

Для оценки размера пор силикагелей использовался метод позитронной аннигиляции. Для этого 1 г SiO_2 отжигали в специальном устройстве в атмосфере гелия при 350° С в течение 7 часов. После остывания образца до комнатной температуры он помещался вблизи источника позитронов – капли раствора $^{22}NaCl$ активностью $2 \cdot 10^5$ Бк, находящегося между прокладками слюды, «толщиной» ~1 мг см$^{-2}$. Расчетное значение выхода аннигиляции в слюде не превышало 1–2%. На установке, описанной в работе [6], в течение 5 часов измерялись времена жизни позитронов в приготовленных нами силикагелях и с помощью полученных данных были оценены диаметры пор этих адсорбентов (таблица).



Зависимость времени жизни позитронов от диаметра пор твердых тел

Оценка диаметра пор проводилась с помощью эмпирической кривой зависимости времен жизни позитронов от размера пор твердых тел, в которых исследовалось поведение позитронов (рисунок), построенный по данным [6–8] ($d_{АДС}$ – значения диаметра пор аналогичных силикагелей, приготовленных ранее в нашей лаборатории по описанной технологии, измеренные методом адсорбции паров бензола). Сравнение данных показывает, что размеры пор SiO_2, оцененные с помощью времен жизни позитронов, довольно хорошо согласуются с полученными традиционным адсорбционным методом. Следовательно, метод позитронной аннигиляции можно с достаточной достоверностью применять для оценки размера полостей пористых твердых тел.

Авторы благодарят В. П. Шантаровича за помощь в проведении экспериментов по позитронной аннигиляции и Д. Н. Барнабишвили за измерения диаметра пор SiO_2 адсорбционным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/Под ред. Б. Г. Линсена. М.: Мир, 1973. С. 231–255.
2. *Цецхладзе Т. В., Черкезишвили Л. И.* // Ядерно-химические явления в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1968. С. 11, 62, 74.
3. *Цецхладзе Т. В., Черкезишвили Л. И.* // Там же. 1972. С. 66, 75, 81.
4. *Цецхладзе Т. В., Барнов В. А., Черкезишвили Л. И.* // Радиохимия. 1966. Т. 8. № 5. С. 591.
5. *Алексеевский Е. В., Белоцерковский Г. М., Плаченов Т. Г.* Практические работы по химии защиты. М.: Госиздат. оборон. пром-сти, 1940. С. 19.
6. *Мокрушин А. Д., Левин Б. М., Гольданский В. И. и др.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 3. С. 643.
7. *Paulin R., Ambrosino G.* // J. Phys. 1968. V. 29. № 4. P. 263.
8. *Braundt W., Paulin R.* // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. № 4. P. 193.

Академия наук ГССР
Институт физики
Тбилиси

Поступила в редакцию
27.VII.1988

УДК 539.104

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И МАССОПЕРЕНОС ВОДОРОДА В ЛИТИЕВОВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Ходяков А. А., Богданов В. Л., Громов В. В., Саунин Е. И., Федорушкова Е. Б.

Методом электронного парамагнитного резонанса определены радиационные парамагнитные центры, возникающие в результате облучения литиевовольфрамофосфатных стекол. Радиометрически при термоэкстракции измерены параметры массопереноса изотопа водорода – трития. Установлено, что радиационные парамагнитные центры не лимитируют массоперенос водорода. Сделан вывод, что, вероятно, диффузия водорода протекает по механизму гетеродиффузии.

Наличие воды в стеклах предполагает возможность ее участия в процессах ионного переноса. Один из возможных способов изучения этого явления заключается в определении параметров диффузии изотопа водорода – трития (^{3}H). В качестве объектов изучения были выбраны электрохромные литиевовольфрамофосфатные стекла, для которых необходимо выяснить степень участия различных носителей заряда в ионном переносе. Образование ^{3}H в стеклах происходит в результате ядерных реакций на ^{6}Li и ^{7}Li при реакторном облучении (плотность интегрального потока нейтронов не выше 10^{16} см$^{-2}$).

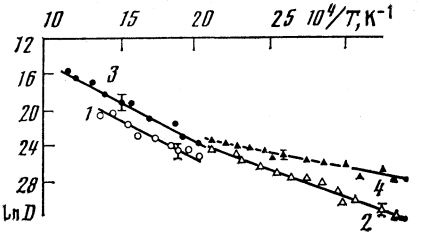
Стекла синтезированы из особо чистых реактивов в электропечах при 900–1100° С в атмосфере кислорода. Изучены образцы с метафосфатным (Li_2O/P_2O_5=1) (МФС) и пирофосфатным (Li_2O/P_2O_5=2) (ПФС) соотношением, которые содержат 33,3 и 40% мол. WO_3 соответственно. Сечение захвата нейтронов в реакции ^{6}Li(n, α)^{3}H составляет 945 барн, в реакции ^{7}Li(n, n', α)^{3}H – 0,037 барн. Изменяя соотношения ^{6}Li/^{7}Li, можно получить стекла с различным содержанием не только ^{3}H, но и дефектов. Поэтому были синтезированы образцы с 7%- и 88%-ным содержанием ^{6}Li в смеси изотопов лития. Методом ИК-спектроскопии установлено, что образцы стекол после синтеза содержат OH^--группы, причем содержание ^{3}H составляет в среднем 10^{-4}% от концентрации OH^--групп.

Методика измерения параметров массопереноса водорода заключается в снятии кинетических кривых выделения ^{3}H при изохронно-изотермическом отжиге образцов, определении доли выделившегося газа и расчете значения эффективного коэффициента объемной диффузии ^{3}H (D_H) [1]. Ранее [2] методом дифференциально-термического анализа установлено, что при ~460° С наблюдается размягчение МФС. В интервале 640–670° С происходит кристаллизация ПФС, МФС не кристаллизуется. Экспериментально установлено, что геометрические размеры образцов ПФС заметно не изменяются вплоть до 700° С, а МФС – до температуры размягчения (460° С). Образование кристаллических фаз может влиять на массоперенос водорода, поэтому значения D_H были рассчитаны в ПФС для температур ниже 600° С, а для МФС – до температуры размягчения. Из экспериментальных данных определены температурные зависимости D_H, которые представлены в аррениусовых координатах на рисунке (прямые *1* и *3* соответственно для МФС и ПФС). Определено, что значения D_H одинаковы во всех стеклах независимо от содержания ^{6}Li в смеси изотопов лития. Диффузия ^{3}H протекает во всех стеклах с энергией E_H=80 кДж/моль. Водород выделяется из всех материалов в виде ^3H_2O.

При реакторном облучении происходит также γ-облучение стекол, что вызывает образование радиационных дефектов. Определение радиационных дефектов осуществляли методом ЭПР, который регистрирует радиационные парамагнитные центры (РПЦ). Так как в процессе реакторного облучения происходит разогрев образцов до 160° С, то в ряде экспериментов нейтронно-облученные образцы подвергали дополнительному воздействию γ-квантов. Для выявления степени нарушений, связанных с радиационными эффектами и их связи с массопереносом ^{3}H, необходимо было сравнить радиационные парамагнитные центры, возникающие как при реакторном, так и чистом γ-облучении. Условия всех экспериментов были следующими: γ-облучение при 77 К, съемка спектров ЭПР на приборе ERS-230 при 77 К. Ампулы с образцами перед исследованием вакуумировали до 1,3 Па.

В результате реакторного облучения ПФС наблюдается сигнал, индицированный как РПЦ W^{5+} со слабо выраженной аксиальной симметрией g=1,718±0,005,

отжигающийся при 773 К. Для образцов, подвергнутых чистому γ-облучению, величина g=1,701±0,005, а соответствующий РПЦ отжигается при 423 К. Существенное различие в температурах отжига и значениях g-фактора W^{5+} характеризует различие локального окружения, обусловленного различным характером облучения. В МФС наблюдается парамагнитный центр W^{5+}, образующийся уже при синтезе стекла. Облучение стекла нейтронами или γ-квантами приводит к увеличению концентрации W^{5+}. Значения g-фактора аксиально-симметричного сигнала как после нейтронного, так и γ-облучения составляет $g_{\perp}$=1,731±0,005 и $g_{\parallel}$=1,6105±±0,005. После γ-облучения в образцах стекол наблюдали сигнал H^0 с константой сверхтонкого расщепления $A\simeq$500 Гс. Концентрация H^0 в МФС составляет $1{,}78\cdot10^{14}$/г, в ПФС – $4{,}9\cdot10^{14}$/г.



Температурные зависимости коэффициентов диффузии трития и лития в мета- (*1*, *2*) и пирофосфатных (*3*, *4*) стеклах

Атомарный водород рекомбинирует во всех стеклах при 123 К. Одинаковая температура рекомбинации H^0 в МФС и ПФС характеризует подобность мест локализации атомарного водорода. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в стеклах содержатся OH^--группы, радиолиз которых и происходит в результате облучения [3]. Кроме описанных ранее РПЦ, наблюдается также сигнал, индицированный как $[PO_4]^{2-}$. Параметры $[PO_4]^{2-}$ в стеклах составляют g=2,009±0,001 и $A\simeq$30 Гс. Радиационный парамагнитный центр $[PO_4]^{2-}$ полностью отжигается при 293 К. Таким образом, в ПФС и МФС, облученных нейтронами, все РПЦ, за исключением W^{5+} в ПФС, отжигаются при температуре ниже температуры начала выделения водорода. В МФС наличие W^{5+} никак не влияет не только на кинетику выделения ^3H, но и на механизм диффузии (энергия активации диффузии ^3H в МФС и ПФС составляет 80 кДж/моль). Отсутствие корреляции между температурой начала выделения ^3H и отжигом РПЦ, а также отсутствие какого-либо влияния W^{5+} на кинетику и механизм диффузии ^3H приводят к выводу, что РПЦ и W^{5+} не лимитируют массоперенос водорода.

Для определения того, какую роль может выполнять водород в процессах, проходящих в электрохромном стекле, была определена ионная электропроводность (σ) стекол и значения коэффициентов диффузии лития $D_л$. Измерение проводимости проводили с использованием постоянного напряжения в интервале 23–250° С. Разброс значений σ составляет ±30%. В результате ядерной реакции на литии в единице объема стекла, содержащего 7% ^6Li, образуется по расчету 10^{15} вакансий лития. В стеклах, содержащих 88% ^6Li, образуется 10^{17} вакансий. Установлено, что значения σ после реакторного облучения увеличиваются на порядок только в образцах, содержащих 88% ^6Li.

Таким образом, электропроводность существенно изменяется при достижении числа вакансий лития, равного 10^{17}. Отсюда следует, что сравнение значений D_H с $D_л$, которые были определены из соотношения Нернста – Эйнштейна, можно проводить в нейтронно-облученных образцах только с 7%-ным содержанием ^6Li.

Температурные зависимости $D_л$ для всех стекол представлены в аррениусовых координатах на рисунке (прямые *2* и *4* соответственно для МФС и ПФС). Значения D_H в образцах стекол как с 7%-, так и 88%-ным содержанием ^6Li в смеси изотопов одинаковы, т. е. увеличение числа вакансий лития и возникающих дефектов не влияет на механизм водорода.

Сравнение значений D_H, полученных экстраполяцией, и $D_л$ при 23° С показывает, что отношение $D_л$ в МФС к $D_л$ в ПФС коррелирует с соотношением скорости окрашивания в этих материалах. Скорость электроокрашивания при инжекции электронов с напыленных золотых электродов составляет в МФС (10÷60) 10^{-3} $Кл^{-1}\cdot см^2$, в ПФС – (9÷15) $Кл^{-1}\cdot см^2$. Значение D_H в МФС – $8{,}5\cdot10^{17}$ $см^2/с$, в ПФС – $6{,}3\cdot10^{-16}$ $см^2/с$, значение $D_л$ в МФС составляет $2{,}8\cdot10^{-14}$ $см^2/с$, в ПФС – $5{,}1\cdot10^{-12}$ $см^2/с$. Таким образом, корреляция между соотношением коэффициентов диффузии лития и скоростей окрашивания в стеклах может подтверждать, что роль локального компенсатора заряда при инжекции электронов выполняют, прежде всего, ионы лития. Энергия активации ($E_л$) диффузии лития в МФС и ПФС не превышает 54 кДж/моль. Если предположить, что литий диффундирует по вакансионному механизму (а это подтверждается изменением σ при изменении числа вакансий лития), т. е. диффузия лития протекает по механизму самодиффузии, то диффузия ^3H в резуль-

тате того, что $E_H > E_л$ должна представлять собой гетеродиффузию. Таким образом, полученные данные, а именно наличие OH^--групп, окисленная форма (^3H_2O) выделяющегося из стекол водорода, низкая температура отжига атомарного водорода (123 К), а также и то, что $E_H > E_л$ позволяют считать, что в этих стеклах происходит гетеродиффузия ^3H в составе оксидных групп (O^3H^-, $^3H_3O^+$, ^3H_2O). При малом содержании ^3H (10^{-4}% от концентрации OH^--групп) влияние (типа полищелочного эффекта) групп OH^-, имеющихся в стекле, должно отсутствовать.

Окончательно из полученных результатов следует, что диффузия водорода идет по механизму гетеродиффузии. Показано, что роль локального компенсатора заряда при инжекции электронов должны выполнять в первую очередь ионы лития. Установлено, что радиационные эффекты влияют на массоперенос лития и не лимитируют массопереноса водорода. Одинаковые значения энергии активации диффузии водорода в МФС и ПФС свидетельствуют о близких механизмах диффузии в них водорода. Однако более высокие значения D_H в ПФС, по сравнению с МФС, обусловливаются особенностями структуры стекол.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ходяков А. А., Богданов В. Л., Громов В. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2579.
2. *Богданов В. Л., Федорушкова Е. Б., Кондаков Л. В., Халилев В. Д.* // Электрохромный эффект. Межвузовск. сб. научн. тр. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1980. С. 36.
3. *Денкер Б. И., Корниенко Л. С., Максимова Г. В. и др.* // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 6. С. 720.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
28.III.1988

УДК 541.124–13

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МАССОПЕРЕНОС ВОДОРОДА В СОЕДИНЕНИЯХ СИСТЕМЫ $Li_2O — P_2O_5 — WO_3$

Ходяков А. А., Богданов В. Л., Громов В. В., Саунин Е. И., Федорушкова Е. Б.

Изучено образование кристаллических фаз в литийвольфрамофосфатном и литийфосфатном стеклах. Показано, что образующиеся кристаллические фазы не лимитируют массопереноса водорода; при этом значение эффективного коэффициента объемной диффузии изотопа водорода (трития) при температуре ниже на 150° С температур кристаллизации стекол составляет в литийвольфрамофосфатном $4{,}3 \cdot 10^{-8}$ см^2/с, в литий фосфатном стекле – $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ см^2/с. Установлено, что величина эффективного коэффициента объемной диффузии трития связана со степенью устойчивости кислородных радикалов и общим содержанием водорода.

Роль процессов массопереноса с участием ионов водорода в твердых неорганических материалах очень значительна. Однако сведения о таких процессах весьма ограничены, что связано с серьезными методическими затруднениями и с многообразием факторов, влияющих на перенос водорода либо водородсодержащих частиц. Особенно важны оценки параметров переноса водорода для электрохромных материалов, в частности для системы $Li_2O — P_2O_5 — WO_3$, для ряда составов которой

обнаружен электрохромный эффект. Однако некоторые составы этой системы обладают микрогетерогенной структурой, обусловленной, например, ликвационными процессами. Существует ли связь гетерогенности, а именно наличия кристаллических включений в стекле, с процессами массопереноса, до сих пор окончательно не выяснено. С целью поиска связи массопереноса водорода с кристаллическими включениями были исследованы легко кристаллизующиеся литийвольфрамофосфатное стекло (ЛВФС) состава (мол.%) $40Li_2O{\cdot}20P_2O_5{\cdot}40WO_3$ (пирофосфатный разрез) и литийфосфатное стекло (ЛФС) состава (мол.%) $50Li_2O{\cdot}50P_2O_5$. Температуры кристаллизации исследуемых материалов определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Кристаллизация ЛВФС с образованием WO_3 наблюдается при 640° С; при 675° С кроме WO_3 образуется также $Li_4P_2O_7$. Фосфат лития кристаллизуется с образованием $LiPO_3$ и $Li_4P_2O_7$ при 430° С.

С целью определения влияния кристаллической фазы на массоперенос водорода исследуемые образцы предварительно подвергали реакторному облучению (интегральный поток нейтронов 10^{16} см$^{-2}$). В результате ядерных реакций $^7Li(n, n', \alpha)^3H$ и $^6Li(n, \alpha)^3H$ образуется гомогенно распределенный по образцу изотоп водорода – тритий (^3H). Массоперенос водорода характеризовался долей (F) выделившегося из образца трития и кинетическими особенностями процесса выделения при различного типа термических отжигах. Значения F определяли как частное от деления количества выделившегося трития к общему его содержанию в образце.

Определение влияния роста кристаллической фазы на значение F осуществляли при выдержке образцов стекол в атмосфере воздуха или гелия при температурах ниже температуры кристаллизации на 150–200° С. Наличие кристаллической фазы регистрировали методом рентгенофазового анализа (РФА). В ЛВФС кристаллическая фаза обнаружена после 26 часов, в ЛФС – после 10 часов отжига, причем в ЛВФС обнаружена только одна кристаллическая фаза – WO_3, в ЛФС – $LiPO_3$ и $Li_4P_2O_7$. Очевидно, WO_3, образующийся в ЛВФС, ингибирует образование $Li_4P_2O_7$. Существенным в этих экспериментах является то, что после удаления поверхностного слоя образцы становятся снова рентгеноаморфными. Толщина образующегося на поверхности слоя кристаллической фазы составляет в среднем 15% от толщины пластинки стекла. Этого достаточно, чтобы считать процесс кристаллизации не только поверхностным, но и объемным. Отсюда можно сделать вывод о кристаллизации как о процессе, идущем от поверхности к объему. Такое направление можно объяснить связью кристаллизации с процессами, обусловленными отличием свойств поверхности от объема стекол.

Для определения влияния роста кристаллической фазы на массоперенос водорода отжигали в закрытом реакторе нейтронно-облученные образцы (изотермический отжиг). После каждых 40 минут отжига реактор продували воздухом, который далее с неизменной скоростью барботировали через воду. Далее воду анализировали на содержание в ней трития методом жидкостной сцинтилляции. Изотермический отжиг показал, что стационарная концентрация трития в барботере достигается после 6–8 часов отжига как для ЛВФС, так и для ЛФС. Увеличение времени отжига более 8 часов не приводит к изменению концентрации трития. Концентрация возрастает только при повышении температуры.

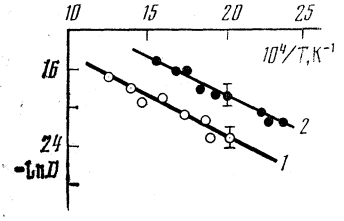
Таким образом, рост кристаллической фазы не влияет на значение F как для ЛВФС, так и для ЛФС. Для определения кинетических особенностей выделения трития и влияния на них кристаллической фазы были проведены изохронно-изотермические отжиги. При использовании этой методики концентрация выделяющегося из образца трития регистрировалась в проходящем через реактор гелии, непосредственно в проточном газоразрядном счетчике [1]. Процесс считался при каждой данной температуре законченным тогда, когда концентрация трития, выраженная в имп/с, не намного превышала фон газоразрядного детектора. Далее следовало повышение температуры с шагом 25–50° С. Установлено, что тритий во всех экспериментах выделяется в окисленной форме (T_2O, НТО). Изохронно-изотермический отжиг ЛВФС проводили в интервале 150–800° С и ЛФС – 30–600° С. В данных интервалах температур стекла претерпевают размягчение, кристаллизацию и расплавление. Анализ кинетики выделения проводили в первую очередь исходя из того, что лимитирующей стадией процесса массопереноса является диффузия. При этом использовали соотношение:

$$F=2(s/V)\cdot(D_T t)^{1/2}\,(F<0{,}3), \qquad (1)$$

где F – доля выделившегося из образца трития, s – поверхность образца, V – объем образца, D_T – коэффициент объемной диффузии трития; t – время отжига.

Как видно из соотношения (1), для диффузионно-контролируемого процесса зависимость F^2 от t должна быть линейной, а угол наклона с некоторым коэффициентом равен значению D_T. Зависимость F^2 от t во всех проведенных экспериментах линейна. Можно также построить зависимость F от t в логарифмических координатах, и тогда диффузионно-контролируемый процесс должен дать угол наклона, равный 0,5. Однако в наших экспериментах это значение колебалось в интервале 0,5÷0,8, что может быть обусловлено сопряженной с диффузией химической стадией массопереноса, либо значения выше 0,5 определяются условиями регистрации, например увеличением фона, которое является в процессе выделения величиной, трудно определяемой.

Значения F, как показали эксперименты, с увеличением температуры возрастают монотонно. Линейность зависимости F^2 от t, близость угла наклона (логарифмические координаты) зависимости F от t к 0,5, а также монотонность возрастания F с температурой указывают на то, что процесс массопереноса трития можно считать диффузионно-контролируемым, и тогда можно оценить значение D_T в ЛВФС и ЛФС, а также из температурной зависимости D_T определить энергию активации (E_T) диффузии трития. Так как в процессе отжига в результате образования кристаллического WO_3, $LiPO_3$ и $Li_4P_2O_7$ изменяются геометрические размеры образцов, т. е. s и V, то при расчете D_T использовали F только для температур, не превышающих температуру кристаллизации.



Температурные зависимости коэффициентов диффузии трития в литийвольфрамофосфатном (*1*) и литийфосфатном (*2*) стеклах

Температурная зависимость D_T в аррениусовых координатах для ЛВФС и ЛФС представлена на рисунке (*1* и *2* соответственно). Энергия активации диффузии трития одинакова для ЛВФС и ЛФС и составляет 80 кДж/моль. Сравнение значения E_T со значениями энергии активации диффузии лития ($E_л$), определенными из температурных зависимостей значений коэффициентов диффузии лития $D_л$, вычисленных по уравнению Нернста – Эйнштейна, связывающего электропроводность σ стекол с $D_л$, показало, что $E_т > E_л$ ($E_л \leqslant 40$ кДж/моль). (Измерения σ проводили на постоянном токе в интервале 23–250° С.) Общепринято, что самодиффузия лития идет по вакансионному механизму. Тогда из неравенства $E_т > E_л$ следует, что диффузия трития идет не по вакансионному механизму, а по междоузульному. Из этого факта, а также и из того, что тритий выделяется в окисленной форме, следует, что наиболее вероятной частицей, участвующей в переносе, является $OT^-(OH^-)$, т. е. водород переносится кислородсодержащей частицей радикального типа.

Для выяснения возможности участия кислорода в массопереносе трития были охарактеризованы кислородсодержащие дырочные радиационные парамагнитные центры (РПЦ), возникающие в процессе нейтронного и γ-облучения. В результате анализа спектров ЭПР установлено, что по сравнению с ЛВФС в ЛФС фосфатные группы претерпевают более глубокий радиолиз. В ЛФС наблюдается сложный спектр, состоящий по крайней мере из 3–4 сигналов дырочной природы. Если в ЛВФС РПЦ отжигается при 25° С, то в ЛФС последний из РПЦ дырочной природы отжигается при 300° С. Такое резкое отличие в количестве РПЦ дырочного типа и температурах их отжига коррелирует со значительным различием в значениях $D_т$ для ЛВФС и ЛФС (рисунок, прямые *1* и *2*). Однако такая же корреляция наблюдается и для концентрации атомарного водорода, зарегистрированного методом ЭПР в стеклах после γ-облучения. Концентрация атомарного водорода в ЛВФС составляет $4{,}9 \cdot 10^{14}$ г$^{-1}$, в ЛФС – $1{,}87 \cdot 10^{16}$ г$^{-1}$. Таким образом, дырочные центры в ЛФС намного устойчивее РПЦ в ЛВФС. Дырочные центры в ЛФС существуют даже в течение диффузионного отжига. Отсюда следует: чем устойчивее радикалы, тем выше величина $D_т$. При этом равенство $E_т$ в ЛВФС и ЛФС указывает на одинаковые механизмы диффузии трития.

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение микрогетерогенности (концентрации кристаллитов) не влияет на массоперенос водорода, а градиент скорости кристаллизации направлен от поверхности в объем, что противоположно направлению массопереноса водорода. Показано, что величина эффективного коэффициента объемной диффузии трития обусловлена степенью устойчивости кислородсодержащих радикалов и общим содержанием водорода. Тритий выделяется из образцов в окисленной форме, что, вероятно, обусловлено его массопереносом в форме OT^-.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Крутяков А. Н., Шадрин А. А., Саунин Е. И. и др.* // Радиохимия. 1984. № 3. С. 421.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
28.VII.1988

УДК 542.8

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И СТРУКТУРНАЯ РЕОРГАНИЗАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ. КВАЗИСФЕРИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА В АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Николаев В. Ф., Стробыкин С. И., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н.

Методом линейного магнитного двулучепреломления изучена структурная реорганизация нитробензола, бензонитрила, пиридина и бензола под действием квазисферической добавки CCl_4. Предложен параметр, характеризующий степень этой реорганизации, близкой по смыслу к эффективному числу молекул растворителя, возмущенных введением квазисферической добавки. Рассмотрено несколько механизмов, объясняющих эксперимент. Сделан вывод о том, что предпочтительным является механизм, рассматривающий молекулу CCl_4 как дефект в квазикристаллической структуре растворителя. Обсуждены методические вопросы определения мольных констант Коттона – Мутона растворенного вещества в растворителях со значительным магнитным двулучепреломлением.

Изучение эффектов межмолекулярной ориентации в растворах, которые сопровождают сольватацию молекул растворяемого вещества, методом линейного магнитного двулучепреломления (эффект Коттона – Мутона) было начато нами в [1]. Показано, что сольватационные отклонения мольных констант ${}_{\infty}mC$ растворенного вещества определяются электростатическими взаимодействиями с молекулами растворителя.

Цель данной работы – исследование изменений структуры растворителей (нитробензол, бензонитрил, пиридин, бензол) вблизи неполярной изотропной и квазисферической молекулы CCl_4. Подобное по идее исследование проводилось в работе [2] на примере возмущения жидкокристаллической фазы пентилцианофенола (5CB) квазисферическими добавками CCl_4 и $(CH_3)_4Sn$. Относительная простота интерпретации обсуждаемого далее эксперимента обусловлена тем, что собственная мольная константа Коттона – Мутона ${}_{\infty}mC_{liq}(CCl_4)$ практически равна нулю, так что получающиеся при обычной обработке результатов ненулевые константы в различных растворителях можно с уверенностью относить к структурной реорганизации самого растворителя при незначительном, если не вообще отсутствующем, анизотропном вкладе взаимодействия CCl_4 – нитробензол. Таким образом, степень структурной реорганизации растворителя можно характеризовать константой, формально вычисляемой как ${}_{\infty}mC(CCl_4/Solv)$. Заметим, что даже если и имеет место некоторое искажение изотропной тетраэдрической структуры CCl_4 под действием высокополярного растворителя, то вклад этого эффекта в константу ${}_{\infty}mC(CCl_4/Solv)$, по-видимому, не может конкурировать с вкладом процессов, происходящих в самом растворителе. Для приведения полученных констант к виду, удобному для сопоставления, необходимо ввести безразмерный параметр, который не зависел бы от величины мольной константы Коттона – Мутона растворителя; таким параметром может служить

$$L = {}_{\infty}mC(CCl_4/Solv)/({}_{\infty}mC(Solv/CCl_4) - mC_{liq}(Solv)), \quad (1)$$

где ${}_{\infty}mC(CCl_4/Solv)$ – мольная константа Коттона – Мутона CCl_4 в изучаемом раство-

Растворитель	${}_{\infty}mC$ (CCl_4/Solv)·10^{25}	${}_{\infty}mC$ (Solv/CCl_4)·10^{25}	mC_{liq} (Solv)·10^{25}	L
Бензол	1,3±0,15	2,65	2,27	–
Пиридин	1,1±0,15	2,5	2,4	–
Нитробензол	–39,5±5	5,4	10,1	8±1
Бензонитрил	0,0±0,15	3,7	4,6	—

Примечание. Здесь и далее по тексту мольные константы Коттона — Мутона выражены в $м^5 \cdot А^{-2}$/моль.

рителе, ${}_{\infty}mC$(Solv/CCl_4) и mC_{liq}(Solv) – аналогичные константы растворителя в разбавленном растворе CCl_4 и в чистой жидкости. Параметр L косвенно указывает на некоторое эффективное число молекул растворителя, возмущенных введением в него молекулы CCl_4. Знаменатель отношения (1) характеризует максимальный интервал изменений мольных констант Коттона – Мутона растворителя в граничных условиях эксперимента от практического отсутствия взаимоориентаций в растворе (бесконечное разбавление в CCl_4) и в чистой жидкости.

Необходимость проведения измерений магнитного двулучепреломления в растворителях с высоким собственным двулучепреломлением требует рассмотрения возникающих в связи с этим некоторых методических вопросов. Основой способа обработки экспериментальных данных является известное соотношение, связывающее удельную константу Коттона – Мутона раствора (sC_{12}) с удельными константами образующих бинарный раствор компонентов (sC_1, sC_2) и массовой долей растворенного вещества w_2 [3]:

$$sC_{12}=sC_1(1-w_2)+sC_2w_2, \qquad (2)$$

где $sC_1=6\lambda n_1C_1/(n_1^2+2)^2d_1$, $sC_{12}=6\lambda n_{12}C_{12}/(n_{12}^2+2)^2d_{12}$, а λ, n, C и d – соответственно длина волны измерения, показатель преломления, магнитное двулучепреломление и плотность. Из (2) следует линейность зависимости sC_{12} от w_2. Опуская постоянные множители, имеем линейную зависимость $n_{12}C_{12}/(n_{12}^2+2)^2d_{12}$ от w_2. Таким образом, определяя параметры A и B линейной зависимости

$$n_{12}C_{12}/(n_{12}^2+2)^2d_{12}=A+Bw_2 \qquad (3)$$

при $w_2 \to 0$, можно определить мольную константу Коттона – Мутона растворенного вещества во «вращающем» растворителе по соотношению (4)

$${}_{\infty}mC=6\lambda M_2(A+B). \qquad (4)$$

Данный способ применим к методам, в которых трудно подобрать индивидуальный растворитель с нулевым соответствующим свойством (например, в случае эффекта Фарадея), а также в случае, если интерес представляет результат взаимодействия растворенного вещества с «вращающим» растворителем.

Экспериментальная часть. Измерение магнитооптической анизотропии (констант Коттона – Мутона) растворов проводили при 25° С и λ=632,8 нм на установке, описанной в [4]. Постоянство магнитного поля контролировали с помощью мультиметра (измерителя индукции) Щ 4311. Плотности растворов определяли пикнометрически, показатели преломления – на рефрактометре ИРФ-23 при λ=632,8 нм и 25° С. Растворители очищали по методикам [5].

Обсуждение результатов. В таблице приведены результаты измерений ${}_{\infty}mC$(CCl_4/Solv) в серии растворителей и необходимые для расчета параметра L характеристики растворителей. Видно, что наиболее значительные изменения констант происходят в нитробензоле. Возможно несколько механизмов, объясняющих наблюдаемые изменения ${}_{\infty}mC$(CCl_4/Solv).

Первый состоит в образовании изотропной сольватной оболочки вокруг CCl_4 за счет дисперсионного и диполь-индукционного взаимодействий между молекулами нитробензола сольватной оболочки и растворенной молекулой CCl_4, исключающих тем самым некоторое количество молекул растворителя из той его части, которая практически сохранила все свойства индивидуального растворителя. При близких средних размерах молекул нитробензола и CCl_4, их электронные характеристики, определяющие универсальные межмолекулярные взаимодействия коренным образом отличаются. Это позволяет предположить второй механизм, заключающийся в том, что молекула CCl_4, не координируя вокруг себя молекулы нитробензола, вносит изменения во взаимодействия между молекулами растворителя, действуя на растворитель подобно дефекту (или «инертному» включению) в его квазикристаллической структуре ближнего порядка. В рамках этого механизма можно предположить, что

разрыв универсальных взаимодействий типа 1–1 сопровождается снижением анизотропности структур растворителя вблизи молекулы CCl_4 по сравнению с невозмущенным растворителем.

Третий механизм может заключаться в специфическом взаимодействии CCl_4 с нитробензолом (в литературе такая возможность обсуждается [6]), однако этот вариант представляется маловероятным, так как комплекс 1 : 1 не может оправдать мольную константу ${}_{\infty}mC(CCl_4/Solv) = -39{,}5 \cdot 10^{-25}$ ни при какой координации, поскольку мольная константа такого комплекса вследствие изотропности CCl_4 обязана совпадать с таковой для свободной молекулы нитробензола. Таким образом, за счет комплексообразования может быть получена эффективная константа CCl_4 по абсолютной величине, не превышающая ${}_{\infty}mC(CCl_4/Solv) = (5{,}4–10{,}1) \cdot 10^{-25} = -4{,}7 \cdot 10^{-25}$. Тем более трудно «заподозрить» CCl_4 в специфической координации с $n=4$, а лишь такая величина оправдала бы наблюдаемый эксперимент. Из обсужденных трех механизмов сольватации наиболее вероятным нам представляется второй, хотя вполне возможно, что в той или иной мере могут реализоваться и первый, и третий.

Предложенный выше параметр структурной реорганизации L имеет смысл лишь для второго механизма, т. е. когда молекулу растворенного вещества можно рассматривать как «инертную» добавку. В случае специфической сольватации, а именно, когда молекула растворенного вещества образует с растворителем изотропный комплекс (эта ситуация схожа по результату с первым механизмом, обсуждающим образование изотропных структур на основе универсальных взаимодействий), для оценки числа молекул растворителя, образующих сольватную оболочку, можно, по-видимому, использовать просто отношение мольных констант ${}_{\infty}mC(CCl_4/Solv)$ и $mC_{11q}(Solv)$, взятое с обратным знаком. Отсутствие в таблице величин L для других растворителей связано с тем, что ${}_{\infty}mC(Solv/CCl_4)$ и $mC_{11q}(Solv)$ различаются на величину, сопоставимую с ошибкой эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Николаев В. Ф., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н.* // Журн. общ. химии. Т. 57. № 7. С. 1489.
2. *Rosenblatt Ch.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 6. P. 2790.
3. *Le Fevre R. J. W., Williams P. H., Eckert J. M.* // Austral. J. Chem. 1965. V. 18. № 8. P. 1133.
4. *Вульфсон С. Г., Николаев В. Ф., Верещагин А. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2296.
5. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит. 1958. 518 с.
6. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 400 с.

Академия наук СССР
Казанский филиал

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию
9.VII.1987

УДК 536.631+546.271

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ БОРИДОВ НИОБИЯ

Болгар А. С., Блиндер А. В.

Впервые в интервале 60–300 К исследована теплоемкость боридов Nb_3B_2, NbB, Nb_3B_4. Рассчитаны их характеристические температуры, а также основные термодинамические функции при стандартных (298,15 К) условиях.

Бориды ниобия, обладающие ценными техническими качествами (твердостью, износоустойчивостью, широким сечением захвата нейтронов и пр.) являются перспективными материалами для нужд различных отраслей техники [1]. Низкотемпературную теплоемкость боридов ниобия измеряли в [2–4]. Авторы работ [2, 3]

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкости (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) боридов ниобия

T, К	$C_p°$	T, К	$C_p°$	T, К	$C_p°$	T, К	$C_p°$
			Nb_3B_2				
57,71	20,57	116,87	54,77	179,63	76,59	243,25	93,41
60,62	22,53	120,01	56,11	183,01	77,52	246,80	94,31
63,39	24,03	123,09	57,67	186,58	78,60	255,06	95,81
66,73	25,83	126,19	59,02	190,29	79,47	258,82	96,77
70,53	27,88	129,23	60,07	194,15	80,49	262,10	97,61
74,09	29,73	132,20	61,36	198,01	81,39	265,38	98,45
77,44	31,54	135,12	62,47	201,76	82,44	269,00	99,11
80,45	33,34	138,03	63,87	205,49	83,43	272,58	99,86
83,72	35,44	141,38	65,02	209,05	84,40	276,14	100,46
87,67	37,68	145,13	66,38	212,56	85,36	279,66	101,15
91,28	40,04	148,84	67,58	216,07	86,44	283,16	101,82
94,67	41,84	152,49	68,63	219,56	87,10	287,82	102,27
97,95	43,85	156,08	69,78	223,02	88,15	291,14	102,78
100,11	45,68	159,61	70,83	226,44	88,84	295,58	103,47
104,19	47,39	163,13	71,63	229,84	89,65	300,46	104,03
107,19	49,20	166,75	72,80	233,22	90,55		
110,31	51,06	170,38	74,03	236,57	91,45		
113,61	53,01	175,06	75,39	239,91	92,53		
			NbB				
65,13	4,54	116,55	14,50	179,66	25,15	249,55	33,93
68,57	5,14	119,68	15,16	183,34	25,76	254,15	34,48
71,21	5,63	125,99	16,38	188,71	26,55	261,25	35,29
73,68	6,16	131,66	17,43	195,43	27,42	266,53	35,76
76,18	6,60	137,10	18,50	201,58	28,13	270,08	36,11
79,52	7,31	140,59	19,01	206,61	28,84	273,62	36,40
83,83	8,22	144,01	19,65	209,94	29,19	277,57	36,70
87,13	8,91	147,38	20,16	213,12	29,62	281,51	36,88
90,31	9,44	152,33	20,81	216,36	29,96	285,36	37,18
93,40	10,05	158,79	22,03	221,95	30,59	290,74	37,52
96,34	10,72	163,49	22,74	227,90	31,30	295,21	37,81
100,02	11,48	166,56	23,08	231,79	31,74	300,85	38,12
103,14	12,07	169,58	23,70	235,58	32,19		
109,57	13,29	172,56	23,99	239,36	32,62		
113,30	13,90	175,92	24,70	244,94	33,37		
			Nb_3B_4				
63,57	13,10	115,32	43,98	178,33	78,88	243,65	106,90
66,81	14,55	119,50	47,00	183,15	80,75	246,90	107,99
69,82	15,93	123,77	49,87	186,31	82,00	253,50	110,81
72,61	17,35	126,50	51,60	190,96	84,37	257,19	111,50
76,42	19,46	129,55	53,50	195,55	86,54	261,36	112,94
79,98	21,73	132,91	55,49	200,23	88,57	265,49	114,55
82,96	23,58	137,82	58,44	207,50	92,05	269,61	115,87
86,15	25,50	142,87	61,27	212,94	94,43	263,70	117,23
90,65	28,22	145,24	62,61	218,29	96,73	279,76	118,63
94,94	30,85	154,25	66,77	223,52	99,65	285,78	119,34
100,24	34,24	159,64	69,67	226,95	101,09	289,66	120,07
102,78	36,03	163,17	71,70	230,35	102,40	294,50	120,99
105,70	38,05	166,24	73,47	233,72	103,90	300,50	121,51
109,00	39,89	170,02	75,15	237,03	105,06		
112,21	41,95	173,40	76,29	240,35	106,25		

Таблица 2

Сглаженные значения теплоемкости ($C_p°$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) боридов ниобия

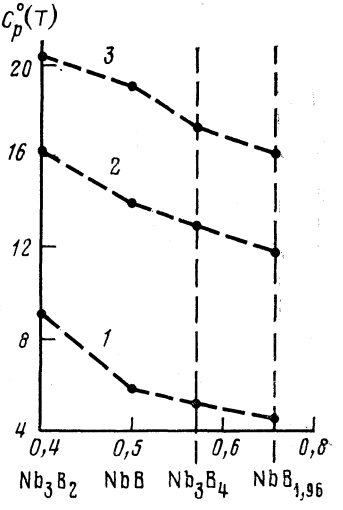
T, К	Nb_3B_2	NbB	Nb_3B_4	T, К	Nb_3B_2	NbB	Nb_3B_4
60	23,24	3,21	10,05	200	81,27	27,92	88,77
70	28,53	5,40	15,96	210	83,79	29,20	93,37
80	34,09	7,40	21,66	220	86,23	30,44	97,84
90	40,07	9,41	27,79	230	88,66	31,63	102,08
100	45,98	11,40	34,17	240	91,00	32,81	105,93
110	51,69	13,31	40,69	250	93,29	33,96	109,49
120	56,70	15,22	47,20	260	95,45	35,03	112,82
130	61,03	17,09	53,42	270	97,49	36,01	115,74
140	64,78	18,86	59,21	273,15	98,12	36,31	116,62
150	68,00	20,53	64,64	280	99,29	36,86	118,46
160	70,88	22,14	69,80	290	100,82	37,47	120,23
170	73,61	23,69	74,76	298,15	101,85	37,97	121,30
180	76,23	25,18	79,46	300	102,06	38,07	121,46
190	78,78	26,59	84,11				

исследование NbB и NbB_2 провели в интервале 1,5–15 К и рассчитали их коэффициенты электронной теплоемкости и характеристические температуры. В [4] исследовали $NbB_{1,96}$ в интервале 5–350 К. Результаты, полученные в [3] и [4] по дибориду ниобия в интервале 5–15 К согласуются в пределах погрешности измерений.

Цель данной работы – экспериментальное исследование теплоемкости Nb_3B_2, NbB, Nb_3B_4 в интервале 60–300 К, расчет характеристических температур и основных термодинамических функций этих соединений.

Использованные в работе препараты получали синтезом из элементов с последующим отжигом в вакууме. Согласно результатам рентгенофазового анализа, NbB и Nb_3B_4 были однофазны, а Nb_3B_2 содержал 10% моноборида ниобия. По данным этих анализов бориды имели следующие периоды решетки (нм): Nb_3B_2: a=0,6221, c=0,3164; NbB: a=0,3304, b=0,8702, c=0,3176; Nb_3B_4: a=0,3301, b=1,4091, c=0,3151. Измерения проводили на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (максимальная погрешность 0,38% [5]).

В табл. 1 приведены экспериментальные, а в табл. 2 – сглаженные значения теплоемкости боридов ниобия. В сглаженные величины C_p^0 для Nb_3B_2 введена поправка на имеющуюся в образце примесь моноборида. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженных кривых составило соответственно для Nb_3B_2 – 0,13, NbB – 0,14, Nb_3B_4 – 0,18%. Теплоемкость боридов ниобия при температурах ниже 300 К можно представить в виде [6]:



Зависимости теплоемкости (Дж·г-ат$^{-1}$·К$^{-1}$) от удельного содержания бора в боридах ниобия при 100 (*1*), 200 (*2*) и 300 К (*3*)

$$C_p°(T)=\gamma T+D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)+\sum_{i=1}^{n-1}E_i\left(\frac{\Theta_{E_i}}{T}\right), \qquad (1)$$

где γ – коэффициент электронной теплоемкости, D – теплоемкость по Дебаю, $\sum_{i=1}^{n-1}E_i$ –

Таблица 3

Характеристические температуры (К), энтальпии (Дж·моль$^{-1}$), энтропия и приведенная энергия Гиббса (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) боридов ниобия

Борид	Θ_{D_1}	Θ_{E_i}	$H^\circ(T) - H^\circ(298{,}15\ К)$	$S^\circ(298{,}15\ К)$	$\Phi^\circ(298{,}15\ К)$
Nb_3B_2	453	147, 337, 537, 979	17575±170	108,9±1,0	50,0±1,2
NbB	463	754	5680±35	31,7±0,3	12,7±0,4
Nb_3B_4	592	240, 467, 471, 717, 1000, 1001	17980±170	98,5±1,0	38,2±1,1
$NbB_{1,96}$	440	669, 1186	6780±35	37,5±0,3	14,8±0,4

теплоемкость по Эйнштейну, Θ_D, Θ_{E_i} – характеристические температуры, n – количество атомов в молекуле вещества. Членом, связанным с тепловым расширением решетки, при данных температурах можно пренебречь, поскольку для этих веществ он не превышает 0,8% от значения изобарной теплоемкости. Из уравнения (1) по методике [5] были рассчитаны характеристические температуры Nb_3B_2, NbB, Nb_3B_4, $NbB_{1,96}$ [4], а также их энтальпия, энтропия и приведенная энергия Гиббса при стандартных (298,15 К) условиях (табл. 3). Необходимые для расчетов значения γ заимствованы из [1, 2, 7]. Полученные нами величины дебаевских температур NbB и $NbB_{1,96}$ [4] на ~100 К ниже, чем следует из [1, 2].

На рисунке представлены изотермы теплоемкости боридов ниобия, рассчитанной на усредненный г-атом. Их монотонно убывающий характер по мере увеличения удельного содержания бора в боридах, очевидно, обусловлен образованием в решетках исследуемых соединений борных каркасов с жесткими ковалентными связями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 374 с.
2. *Tyan Y. S., Toth L. E., Chang Y. S.* // J. Phys. Solids. 1969. V. 30. P. 785.
3. *Hanson B. D., Mahnig M., Toth L. E.* // Z. Naturforschung. 1971. B. A26. N 4. S. 739.
4. *Westrum E. F., Glay G. A.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2385.
5. Теплоемкость диборида циркония и моноборида молибдена при низких температурах/Сост. В. П. Туров, А. С. Болгар, А. В. Блиндер и др. Киев: Ин-т проблем материаловедения АН УССР, 1986. (М.: 1986. 14 с.– Деп. в ВИНИТИ 20.05.86, № 3657–В86).
6. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 488 с.
7. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник/Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.

Академия наук УССР
Институт проблем материаловедения
Киев

Поступила в редакцию
28.VII.1987

УДК 537.52.541.43.123

ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО РАЗРЯДА В АЗОТЕ И АЗОТ-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЯХ

Книпович О. М., Рубцова Е. А., Некрасов Л. И.

Сравнительное изучение послесвечения конденсированного разряда в чистом азоте и азот-водородных смесях показало значительное влияние добавок водорода на эмиссию в области 582 нм. Установлено, что добавление 11–12% водорода вызывает уменьшение эмиссии в 2–6 раз в зависимости от давления и скорости протока газа, а при содержании водорода свыше 20–25% эмиссия полностью исчезает. Причиной этого является взаимодействие аммиака и других продуктов реакции азота с водородом с предшественниками азотного послесвечения – возбужденными молекулами азота, что приводит к их дезактивации и тушению эмиссии.

Изучение объемной рекомбинации атомов азота (концентрация $4\cdot10^{15}$–$3\cdot10^{16}$ см$^{-3}$) в послесвечении конденсированного разряда обнаружило заметную роль метастабильных электронно- и колебательно-возбужденных молекул азота в разрядном послесвечении [1]. В настоящей работе приводятся данные по сравнительному изучению интенсивности и характера распада рекомбинационного свечения в азоте и азот-водородных смесях, активированных в конденсированном разряде, в интервале давлений 0,7–3,6 гПа и различных скоростях протока газа. Одновременно в этих условиях определяли концентрацию атомарного азота.

Для работы использовался азот марки «нуль» и технический водород, который предварительно очищали от примесей кислорода, пропуская газ над поверхностью нагретой до 300° С платины на алюмосиликате, затем сушили, конденсируя пары воды при температуре жидкого азота. Использовали струевую методику. Активацию азота и азот-водородных смесей проводили в *U*-образной кварцевой трубке между алюминиевыми электродами, расположенными на расстоянии 470 мм. Питание разряда осуществлялось от блока БП-5000 с батареей конденсаторов общей емкостью 4,17 мкФ, частотой 20 Гц, напряжение на электродах в зависимости от давления менялось от 1200 до 2300 В. Из разрядной части газ поступал в горизонтальную кварцевую трубку, по длине которой проводили фотометрирование эмиссии с фильтром, имеющим максимум пропускания при 578 нм, при этом эмиссия с длиной волны 582 нм регистрировалась на 40%. Абсолютную концентрацию атомов азота определяли на расстоянии 10 см от разряда. Температура была близкой к комнатной.

Возможность использования методики газофазного титрования окисью азота для определения содержания атомов азота в присутствии атомов водорода в азот-водородных смесях подтверждена в [2] сравнением с результатами масс-спектрометрического анализа. Сравнение скоростей реакций окиси азота с атомами азота

$$N+NO\longrightarrow N_2+O \qquad (1)$$

и водорода

$$H+NO+M\longrightarrow HNO+M \qquad (2)$$

показывает, что вторую реакцию, как очень медленную, можно не учитывать, так как $k_1=2\cdot10^{-11}$ см^3/с [3], $k_2[M]=5\cdot10^{-16}$ см^3/с [4].

В азот-водородных смесях в разряде и в послесвечении возможно образование соединений азота с водородом, радикалов NH, NH_2, N_2H_2 и в качестве устойчивых продуктов аммиака и гидразина. Для оценки количества образовавшихся продуктов они вымораживались при температуре жидкого азота в специальной ловушке на выходе из реакционной трубки. Концентрацию оценивали по изменению pH раствора, образованного при промывании ловушки дистиллированной водой. Концентрация атомов водорода в эксперименте не определялась.

Экспериментальное изучение показало, что добавление водорода в азот приводит к значительному уменьшению интенсивности разрядного послесвечения в области 582 нм. Изменение эмиссии во времени при давлениях 2,0 и 3,6 гПа для чистого азота и азот-водородных смесей, содержащих 11–12 и 18–19% водорода, приведены на рис. 1 и 2. С повышением давления возрастает влияние добавок водорода, увеличивается степень тушения эмиссии. Так, при давлении 3,6 гПа (рис. 2) добавка 11,0% водорода вызывает уменьшение эмиссии почти в 6 раз при скорости азота

Рис. 1. Кинетика распада послесвечения в азоте (*1*) и азот-водородных смесях (*2*, *3*) при давлении 2,0 гПа, скорость потока азота 2,0 л/ч, содержание водорода: *2* – 11,9, *3* – 19,4%

Рис. 2. Кинетика распада послесвечения в азоте (*1*) и азот-водородных смесях (*2*, *3*) при давлении 3,6 гПа, скорость потока азота 2,1 л/ч, содержание водорода: *2* – 11,0, *3* – 18,0%

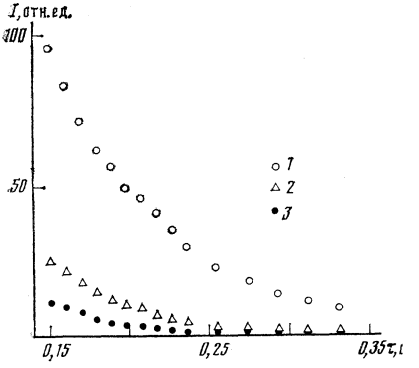


Рис. 1

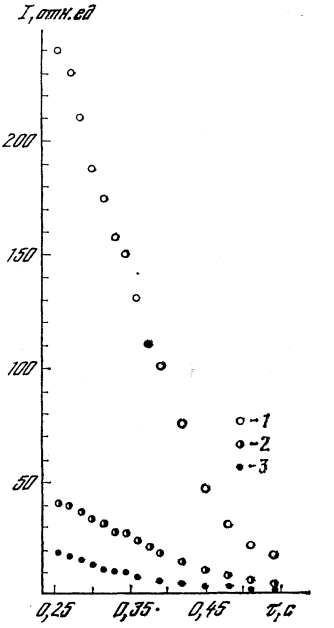


Рис. 2

w=2,1 л/ч. Несколько меньший, но также существенный эффект наблюдается при давлениях 2,0 (рис. 1) и 0,7 гПа – в 4 и 2,5 раза соответственно. С увеличением содержания водорода в смеси до 16–20% эмиссия уменьшается еще в несколько раз и дальнейшее добавление водорода приводит к полному исчезновению разрядного послесвечения. Из рисунков также следует, что степень тушения зависит от концентрации водорода, она выше при меньшем содержании водорода. С ростом скорости потока эмиссия исчезает при несколько меньшем содержании водорода в смеси.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что добавки водорода существенно тушат азотное послесвечение, степень тушения зависит от давления и скорости протока газа, а также от содержания водорода в смеси. Наиболее эффективны небольшие добавки водорода. Аналогичные результаты по влиянию на эмиссию добавок водорода отмечены также в тлеющем разряде в азот-водородных смесях [5, 6]. Уже небольшие добавки водорода (1%) вызывали уменьшение эмиссии, эффект увеличивался с ростом концентрации водорода и зависел от разрядных условий.

Уменьшение интенсивности разрядного послесвечения может быть связано как с уменьшением концентрации атомов азота в азот-водородных смесях, так и с изменением механизма эмиссии в активированной смеси азота с водородом. Первое предположение было проверено газофазным титрованием атомов азота и определением их концентрации при всех экспериментальных условиях (таблица). Из данных, приведенных в таблице, следует, что наблюдаемое снижение концентрации атомов азота в 1,3–1,5 раза не объясняет уменьшения интенсивности свечения в несколько раз. По-видимому, тушение эмиссии только частично связано с уменьшением концентрации атомов азота за счет изменения парциального содержания азота в смеси, но в основном объясняется влиянием добавок водорода на механизм азотного послесвечения.

Известно, что эмиссия в области 582 нм соответствует переходу

$$N_2(B^3\Pi_g)_{v=11} \longrightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v=7} + h\nu. \qquad (3)$$

Состояние $N_2(B^3\Pi_g)$ заселяется при объемной рекомбинации атомов азота в основном состоянии и интенсивность свечения в этой области пропорциональна квадрату концентрации атомов азота. Не рассматривая подробно современное состояние исследований по механизму азотного послесвечения, нужно отметить, что предлагаются различные пути заселения состояния $N_2(B)$. В качестве предшественников азот-

w, л/ч		[H], %	[N], %	$[N] \cdot 10^{-15}$, $см^{-3}$
азот	водород			
		0,7 гПа		
0,7	0	0	31,4	6,5
0,7	0,10	12,5	25,0	5,0
0,7	0,16	18,6	21,7	4,3
1,4	0	0	21,1	4,2
1,4	0,18	11,4	20,5	4,0
1,4	0,27	16,2	17,6	**3,4**
		2,0 гПа		
1,0	0	0	22,3	13,2
1,0	0,13	11,5	20,6	12,2
1,0	0,16	23,7	14,8	8,6
2,0	0	0	16,1	9,3
2,0	0,19	8,7	15,7	9,0
2,0	0,27	11,9	10,9	6,1
		3,6 гПа		
2,1	0	0	15,4	15,6
2,1	0,26	11,0	17,0	17,3
2,1	0,46	18,0	12,5	12,4
3,5	0	0	14,1	14,2
3,5	0,34	8,9	15,8	16,0
3,5	0,67	14,2	10,6	10,4

ного послесвечения предполагаются электронно-возбужденные молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ или $N_2(A^5\Sigma_g^+)$, возможно также участие и колебательно-возбужденных молекул азота.

Поскольку известно, что водород не эффективен при дезактивации метастабильных электронно- и колебательно-возбужденных молекул азота [7], основное влияние на послесвечение должны оказывать продукты взаимодействия азота с водородом. В наших экспериментах концентрация аммиака в газе составляла от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2{,}8 \cdot 10^{-2}$ об.%. Известно [8, 9], что аммиак тушит азотное послесвечение, не влияя на концентрацию атомов азота, что объясняется его реакцией с метастабильными молекулами $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, которым по теории Кэмпбелла и Траша [10] отводится роль предшественников азотного послесвечения. В тлеющем разряде [5, 6] уменьшение концентрации метастабильных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, которое наблюдали при добавлении водорода в азот, также объясняли эффективным их тушением образованными в разряде молекулами аммиака, радикалами NH, NH_2, N_2H_2 и другими. Количество аммиака, образованного в наших условиях, оказалось достаточно эффективным для взаимодействия с предшественниками азотного послесвечения, что приводило к существенному тушению эмиссии в видимой области. Только небольшая часть тушения эмиссии была связана с уменьшением концентрации атомарного азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Книпович О. М., Рубцова Е. А., Некрасов Л. И.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 1694.
2. *Safrany D. R., Jaster W.* // Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 518.
3. *Phillips L. F., Schiff H. J.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 36. P. 1509.
4. *Clyne M. A. A., Thrush B. A.* // Disc. Faraday. Soc. 1962. V. 33. P. 139.
5. *Урбас А. Д.* Исследование кинетики и механизмов физико-химических процессов в тлеющем разряде в N_2, H_2, NH_3 и их смесях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР, 1978.
6. *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1982. С. 147.
7. *Taples R. L., Bitterman S.* // Revs. Mod. Phys. 1969. V. 41. P. 26.

8. *Bayes K. D., Kivelson D., Wong S. C.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1217.
9. *Kistiakowsky G. B., Volpi G. G.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 665.
10. *Campbell J. M., Thrush B. A.* // Chem. Commun. 1967. V. A. 296. P. 201.

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

Поступила в редакцию
26.II.1988

УДК 532.783

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕЗОФАЗЕ: КВАЗИБИНАРНЫЕ НЕМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Лисецкий Л. Н., Диденко К. И., Паникарская В. Д.

Впервые отмечен новый тип аномальной температурной зависимости шага холестерической спирали, связанный с эффектами специфического межмолекулярного взаимодействия в квазибинарной системе цианобифенил – азометин с эфирами холестерина в качестве растворителя. Предложена физико-химическая модель для количественного описания термодинамики межмолекулярной ассоциации в многокомпонентных жидкокристаллических системах.

Известно, что в нематических системах, включающих компоненты различных химических классов, существенную роль могут играть специфические межмолекулярные взаимодействия, вследствие чего зависимости ряда физических свойств (температуры изотропного перехода, констант упругости, диэлектрической анизотропии и т. д.) от концентрации становятся нелинейными и даже немонотонными [1, 2]. Яркими проявлениями специфических взаимодействий являются образование индуцированных смектических фаз в смесях нематиков [3, 4], а также аномалии спирального закручивания в смесях нематиков с эфирами холестерина [5–7]. До настоящего времени имелись лишь единичные работы по термодинамике межмолекулярного взаимодействия в мезофазе (в частности, оценки энтальпии и энтропии образования димеров в цианобифенилах [8] и гипотетических ассоциатов в нематико-холестерических смесях [9]).

В данной работе исследованы многокомпонентные системы, включающие мезогенные вещества различных химических классов – цианобифенилы, азометины и эфиры холестерина. В таких системах можно было ожидать проявления различных типов специфических взаимодействий – димеризацию цианобифенилов, образование комплексов с переносом заряда между молекулами цианобифенила и азометина [10], специфического стерического отталкивания, характерного для нематико-холестерических смесей [6].

Рассмотрим термодинамику процессов межмолекулярной ассоциации в системе цианобифенил – азометин. Пусть С – молекула цианобифенила, М – молекула азометина, C_2 – димер цианобифенила, СМ – смешанный ассоциат (комплекс с переносом заряда), образованный молекулами цианобифенила и азометина. Тогда в системе возможны следующие реакции: ассоциации $C+M \rightleftarrows CM$, характеризующиеся величинами энтальпии и энтропии ΔH_a и ΔS_a и димеризации $2C \rightleftarrows C_2$ (соответственно ΔH_d и ΔS_d). Обозначая исходные мольные концентрации компонентов x_C и x_M, а фактические концентрации отдельных видов частиц в системе – c_i, можем записать следующую систему уравнений:

$$K_a = c_{CM}/c_C c_M, \tag{1}$$

$$K_d = c_{C_2}/c_C^2, \tag{2}$$

$$c_{CM} + c_M = x_M, \tag{3}$$

$$2c_{C_2} + c_{CM} + c_C = x_C, \tag{4}$$

где K_a и K_d – соответственно константы ассоциации и димеризации. Используя со-

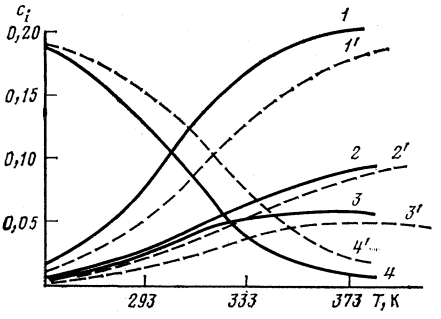


Рис. 1

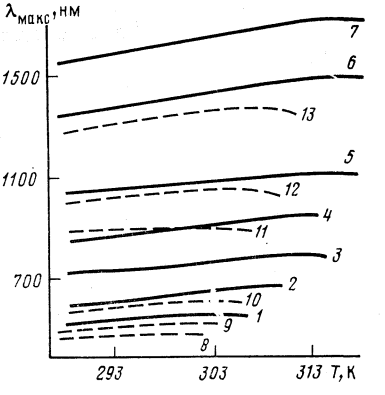


Рис. 2

Рис. 1. Модельные зависимости концентрации частиц c_i в системе цианобифенил – азометин от температуры: *1* – $c_м$, *2* – $c_с$, *3* – $c_{с_2}(T)$, *4* – $c_{см}(T)$, ΔH_d=–16,7 кДж/моль, ΔS_d=–28,4 Дж/моль·К, ΔH_a=–60 кДж/моль, ΔS_a=–170 Дж/моль·К (сплошные линии), ΔH_a=–50 кДж/моль, ΔS_a=–130 Дж/моль·К (штриховые линии)

Рис. 2. Температурные зависимости шага спирали исследованных нематико-холестерических смесей для различных концентраций МББА (штриховые линии) и 5ЦБ (сплошные линии): *1* – исходная композиция, *2* – 20, *3* – 40, *4* – 50, *5* – 60, *6* – 70, *7* – 75, *8* – 20, *9* – 40, *10* – 60, *11* – 70, *12* – 75, *13* – 80 масс.%. Длина волны максимума селективного пропускания $\lambda_{макс}=np$, где n – показатель преломления

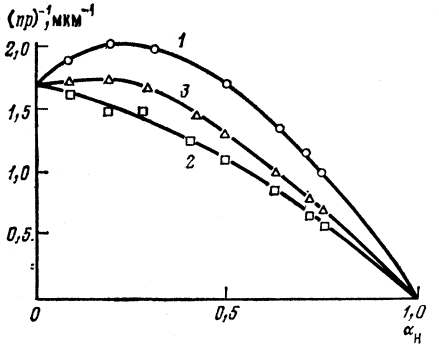


Рис. 3

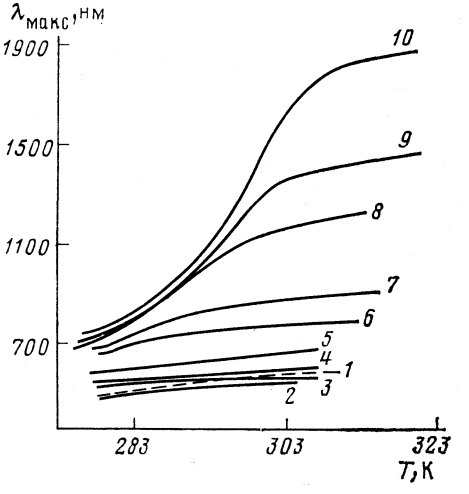


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости обратного шага p^{-1} от концентрации нематика в исследованной системе (32° С): *1* – МББА, *2* – 5ЦБ, *3* – смесь МББА – 5ЦБ (1 : 1)

Рис. 4. Температурные зависимости шага спирали для различных концентраций нематика – смеси МББА – 5ЦБ (1 : 1): *1* – исходная композиция, *2* – 10, *3* – 20, *4* – 30, *5* – 40, *6* – 50, *7* – 60, *8* – 70, *9* – 75, *10* – 80 масс.%

отношения

$$\ln K_a=-\Delta H_a/RT+\Delta S_a/R, \quad (5)$$

$$\ln K_d=-\Delta H_d/RT+\Delta S_d/R, \quad (6)$$

можем, решая систему уравнений (1)–(4), получить модельные зависимости величин c_i от температуры. Значения ΔH_d и ΔS_d были получены в [8] из эксперименталь-

ных данных для цианобифенилов по уравнению Кирквуда – Фрелиха; величины $\Delta H_a/\Delta S_a$ можно приближенно оценить по термостабильности индуцированной смектики [10]. Полученные зависимости приведены на рис. 1. Очевидно, что при достаточно реальных значениях параметров в некотором интервале температур в области существования мезофазы повышение температуры может приводить не к снижению, а к увеличению степени димеризации. Естественным было попытаться найти макроскопический эффект, в котором могла бы проявиться эта особенность.

Нами были исследованы температурно-концентрационные зависимости шага спирали для нематико-холестерических смесей, включавших 4-метоксибензилиден-4′-бутиланилин (МББА) и 4-амил-4′-цианобифенил (5ЦБ). В качестве холестерического компонента использовали смесь холестерилолеата и холестерилхлорида аналогично [11]; спектры селективного пропускания планарной текстуры в видимой и ближней ИК-области были измерены на спектрофотометре «Hitachi-330». Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как следует из рис. 3, характерное для нематико-холестерических смесей избыточное закручивание, т. е. нелинейность концентрационной зависимости обратного шага p^{-1} (рис. 3, кривые *1*, *2*) в системе с МББА в несколько раз больше, чем с 5ЦБ. Это, очевидно, связано с тем, что димеризация препятствует проявлению сил специфического стерического отталкивания [6]. Отсюда следует, что шаг спирали должен быть величиной, чувствительной к изменению степени димеризации цианобифенилов в системе. Возникает идея исследования квазибинарной нематической системы 5ЦБ – МББА, растворенной в холестерической матрице.

На рис. 4 приведены температурно-концентрационные зависимости шага спирали в системе, включавшей смесь МББА – 5ЦБ (1 : 1) и ранее использованную холестерическую матрицу. В области более высоких температур каких-либо аномалий не возникает – значения p^{-1} близки к аддитивным (рис. 3, кривая *3*). При более низких температурах обращает на себя внимание аномальный ход зависимости $p(T)$ с резким возрастанием в узком температурном интервале, что, очевидно, связано с распадом смешанных ассоциатов и увеличением концентрации димеров. Такой характер температурной зависимости шага спирали, насколько известно авторам, для изученных холестерических систем ранее не наблюдался и не может быть описан на основе известных теоретических моделей холестерической мезофазы без привлечения представлений о межмолекулярной ассоциации.

Экспериментально наблюдаемое аномальное изменение шага спирали в интервале ~10–30° С соответствует аномальному возрастанию в том же температурном интервале концентрации димеров цианобифенилов по результатам модельных расчетов (рис. 1). При этом значение энтальпии образования смешанных ассоциатов ($\Delta H_a \approx 65$ кДж/моль), найденное в результате оптимизации параметров модели, согласуется с имеющимися представлениями об аналогичных межмолекулярных комплексах; рассматриваемые ассоциаты представляют собой существенно более прочные образования, чем димеры цианобифенилов ($\Delta H_d \approx 16$ кДж/моль [8]).

Таким образом, после установления возможности температурной инверсии знака спирали в однокомпонентной системе за счет изменения конформации хиральной молекулы [12, 13] рассмотренный в данной работе эффект аномального хода зависимости $p(T)$, связанного с особенностями специфических межмолекулярных взаимодействий, является еще одним принципиально новым аспектом спирального закручивания, установленным после опубликования обзора [7].

Кроме того, результаты работы позволяют говорить о возможности использования спектроскопии селективного отражения (пропускания) квазибинарных нематических систем в холестерическом растворителе в качестве метода исследования специфических взаимодействий молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schad Hp., Osman M. A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 73. No. 11. P. 5710.
2. *Belyaev V. V., Antonyan T. P., Lisetski L. N. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 129. No. 1/3. P. 221.
3. *Araya K., Matsunaga Y.* // Ibid. 1981. V. 67. No. 1/4. P. 809.
4. *Engelen B., Heppke G., Hoph R., Schneider F.* // Ann. Phys. 1978. V. 3. No. 2/4. P. 403.
5. *Кудряшова Т. П., Лисецкий Л. Н., Чистяков И. Г.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 9. С. 2194.
6. *Чилая Г. С., Лисецкий Л. Н.* // Успехи физ. наук. 1981. Т. 134, № 2. С. 279.
7. *Chilaya G. S., Lisetski L. N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 140. No. 4. P. 243.
8. *Лисецкий Л. Н., Антонян Т. П.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1813.
9. *Кудряшова Т. П., Лисецкий Л. Н., Чистяков И. Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 8. С. 1731.

10. *Park J. W., Bak C. S., Labes M. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. No. 15. P. 4398.
11. *Паникарская В. Д., Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 5. С. 1147.
12. *Heppke G., Gunaratne M., Loetzsch D. et al.* // 11-th International Liquid Crystal Conference. Berkeley, CA(USA), 1986. P. θ–056–CH.
13. *Лисецкий Л. Н., Герасимов А. А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2832.

Поступила в редакцию
29.II.1988

УДК 543.8

СТРУКТУРА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ВИСМУТ — ОЛОВО — СВИНЕЦ

Стремоусов В. И., Текучев В. В., Пивоваров В. М.

Используя полученные ранее данные по упругим свойствам системы висмут – олово – свинец, привлекая модель жестких сфер, приведены расчеты структурного фактора, коэффициента упаковки атомов, координационного числа и среднего межчастичного расстояния в расплавах. Исследованы температурная и концентрационная зависимость названных параметров. Сделаны выводы о структуре рассматриваемой трехкомпонентной системы.

Многокомпонентные жидкометаллические системы изучены весьма слабо. Лишь отдельные работы посвящены исследованию некоторых свойств сложных сплавов. В данной работе приведены результаты исследования ряда параметров трехкомпонентной системы Bi – Sn – Pb в сплавах более тридцати составов в интервале температур от ликвидуса до 1000–1100 К.

Одним из наиболее интересных параметров, характеризующих строение жидкостей, является структурный фактор $S(k)$, связывающий интенсивность рассеянного средой излучения с атомной концентрацией $\rho_{ат}$

$$S(k)=1+\int_0^\infty 4\pi r^2[\rho_{ат}(r)-\overline{\rho}_{ат}](\sin kr/kr)\,dr, \qquad (1)$$

где $k=4\pi\sin\theta/\lambda$, θ – половина угла рассеяния, $\rho_{ат}(r)$ – плотность атомов на расстоянии r, $\overline{\rho}_{ат}$ – средняя плотность атомов.

Акустические измерения позволяют определить значение структурного фактора в длинноволновом приближенаи ($k\to 0$)

$$S(0)=\rho_{ат}k_{Б}T\beta_{T}, \qquad (2)$$

где β_T – изотермическая сжимаемость, $k_Б$ – постоянная Больцмана, $\rho_{ат}=N_A\rho/M$ (M – молярная масса, ρ – плотность). Величина $S(0)$ – важный фактор определения вида прямой корреляционной функции Орнштейна – Цернике и потенциала парного взаимодействия. Для расчета фактора $S(0)$ использованы данные по сжимаемости из [1], плотности из [2]. Зависимость структурного фактора от состава сплава для некоторых разрезов изображена графиками на рис. 1.

Интересно также проследить изменение величины $S(0)$ в ряду составов с простым соотношением атомов. Например, для эквиатомного состава (1 : 1 : 1) при 573 К

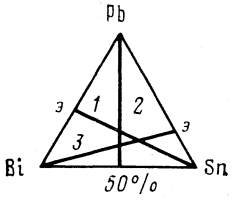


Рис. 1. Зависимости $S(0)$ от состава по разрезам при 573 К: *1* – Sn–(Bi–Pb)$_э$, *2* – Pb–(Bi 50%–Sn 50%), *3* – Bi–(Pb–Sn)$_э$

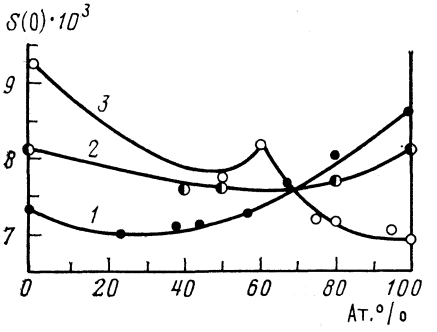


Рис. 1

Рис. 2. Зависимости плотности упаковки от температуры для сплавов системы Bi–Sn–Pb: *1* – Bi, *2* – Sn, *3* – (Pb–Sn)$_э$, *4* – Bi–50, Sn – 25, Pb – 25 ат.%, *5* – Bi – 13,4, Sn – 10,1, Pb – 76,5 ат.%

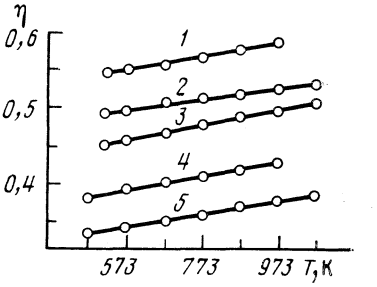


Рис. 2

значение $S(0)=7{,}68\cdot10^{-3}$. Увеличение содержания висмута, компонента с наибольшим значением атомных размеров (для висмута $r_a=1{,}82$), ведет к увеличению структурного фактора (для состава 2 : 1 : 1 величина $S(0)=7{,}98$). Наоборот, добавление олова – компонента с наименьшим радиусом атома ($r_a=1{,}58$) приводит к уменьшению. Так, для состава 1 : 2 : 1 величина $S(0)=7{,}31$; 1 : 3 : 1 – 7,19. Увеличение содержания свинца, имеющего промежуточное значение r_a, также ведет к уменьшению величины $S(0)$ по сравнению с эквиатомным составом, но в меньшей степени, чем олова (для состава 1 : 1 : 2 величина $S(0)=7{,}55$, для 1 : 1 : 3 величина $S(0)=7{,}52$).

Таким образом, поскольку структурный фактор является мерой флуктуации плотности атомов, можно сделать вывод, что внедрение в эквимолекулярный состав крупных атомов висмута ведет к увеличению флуктуаций, т. е. к образованию более рыхлой упаковки; добавление меньших по размеру атомов олова – к уплотнению структуры.

Анализ температурной зависимости структурного фактора позволяет отметить его рост с температурой, что свидетельствует о разрыхлении структуры. Эта зависимость с погрешностью до 10% может быть выражена формулой

$$S_t(0)=S_0(0)\exp[a(T-473)], \qquad (3)$$

Значения структурного фактора $S_0(0)$ при 473 К для разных составов системы Bi – Sn – Pb лежат в пределах 5,8–11,0. Показатель a в формуле (3) для всех составов близок к величине $1{,}8\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$.

С помощью акустических данных, приведенных в [1], проделаны расчеты плотности упаковки, имеющей смысл отношения суммарных объемов атомов в моле вещества к объему моля

$$\eta=N_A v_{ат}/V. \qquad (4)$$

Этот параметр вычислен на основе соотношения [3]

$$\eta=C_p/\alpha c^2, \qquad (5)$$

где C_p – мольная теплоемкость, $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, c – скорость звука. Температурная зависимость плотности упаковки для ряда сплавов изображена графиками на рис. 2. Для остальных составов характер зависимости такой же (графики лежат внутри приведенных на рис. 2, наклон примерно тот же).

В зависимости от концентрации растворов Bi – Sn – Pb плотность упаковки меняется следующим образом: больше в чистых металлах и уменьшается с добавле-

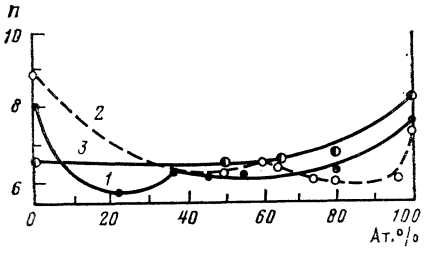


Рис. 3

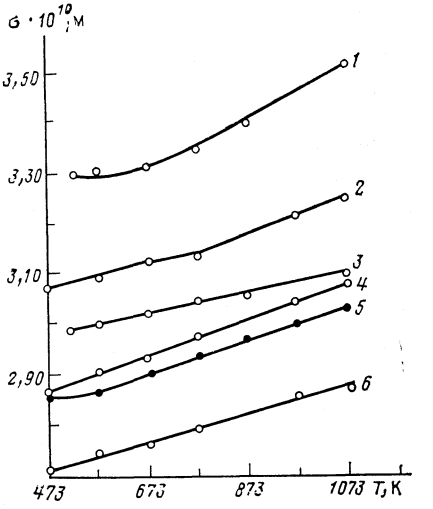


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости координационного числа от состава для разрезов: *1* – Sn–(Bi–Pb)$_э$ при 573 К, *2* – Bi–(Pb–Sn)$_э$ при 573 К, *3* – Pb–(Sn 50%–Bi 50%) при 673 К

Рис. 4. Температурные зависимости диаметра жестких сфер для различных составов: *1* – Bi, *2* – (Bi–Pb), *3* – Sn, *4* – 1 : 1 : 1, *5* – Bi–(Pb–Sn)$_э$, *6* – (Bi–Pb)$_э$–Sn

нием других компонентов, причем эти уменьшения относительно больше при небольших содержаниях добавок.

Наряду с примененным методом расчета структурного фактора по (3) возможен другой – из данных по плотности упаковки при использовании приближением Перкуса – Йевика в модели жестких сфер [4]

$$S_0 = (1-\eta)^4/(1+2\eta)^2. \qquad (6)$$

Однако расчет величин $S(0)$ по (6) дает результаты в ряде случаев сильно отличающиеся от приведенных выше. Значения $S(0)$ меняются даже при небольших отклонениях плотности упаковки. По-видимому, указанное приближение не совсем подходит к рассматриваемой системе.

Из данных по плотности упаковки получены значения координационного числа n для различных составов. Для этого использовано соотношение

$$n = (36\sqrt{2}/\pi)\eta. \qquad (7)$$

Концентрационные зависимости для трех разрезов приведены на рис. 3. Сопоставление значений n для сплавов с простыми соотношениями компонентов приводит к выводам, аналогичным тем, что были получены на основе анализа значений $S(0)$: добавление к эквиатомному составу висмута приводит к увеличению координационного числа, добавление олова – к его уменьшению. Это следует из приведенных ниже данных:

Bi : Sn : Pb	1 : 1 : 1	2 : 1 : 1	1 : 2 : 1	1 : 3 : 1
n	6,16	6,32	6,00	5,98

Сравнивая результаты расчетов с данными, полученными на основе изучения рентгеновского рассеяния [5], следует отметить существенное различие в значениях плотности упаковки для Pb (0,42 – данные авторов, 0,65 – [5]). Отсюда и несоответствие в значениях координационных чисел. Близкие к нашим результаты получаются из расчетов, основанных на данных по сжимаемости, опубликованных другими авторами.

Исходя из представлений модели жестких сфер, можно определить их диаметры

$$\sigma_*^3 = 6\bar{M}\eta/\pi N_A \rho, \qquad (8)$$

где $\bar{M}$ – средняя молекулярная масса раствора. Расчет по (8) показывает, что значения σ_* близки имеющимся в литературе [5, 6]. Приведенные ниже значения σ_* (при 573 К) меньше средней суммы двух радиусов атомов, образующих расплав:

Состав	Sn	Bi	$(Pb–Sn)_э$	1 : 1 : 1	$(Bi–Sn)_э$	1 : 1 : 3
$\sigma_* \cdot 10^{10}$, м	2,99	3,30	3,03	2,90	3,10	2,88

Видимо, более правильно сопоставлять полученные данные с радиусами ионов. В этом случае значения диаметра жестких сфер получаются больше суммы двух радиусов и скорее характеризуют средние межионные расстояния.

На рис. 4 приведены графики температурной зависимости диаметров жестких сфер. Для большинства составов эта зависимость близка к линейной. На некоторых графиках (например, для висмута) наблюдается излом. По-видимому, это связано с процессом перестройки структуры Bi от ажурной, характерной для твердого состояния и расплава вблизи температуры плавления, к более плотной, где на характере структуры все более сказывается металлизация связей при повышении температуры.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют, что при образовании трехкомпонентной системы Bi – Sn – Pb не происходит коренной перестройки структуры. Система по своим свойствам близка к идеальному раствору.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стремоусов В. И., Соломин Б. А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 1972.
2. *Чиркин В. С.* Теплофизические свойства материалов. М.: Физматгиз, 1959.
3. *Филиппов С. И., Яцык С. И.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1973. № 1. С. 1.
4. *Ascarelli P., Harrison R. J.* // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 385.
5. *Скрышевский А. Р.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980.
6. Жидкие металлы. Материалы третьей конференции по жидким металлам/Под ред. Р. Эванса, Д. Гринвуда. М.: Металлургия, 1980.

Волгоградский государственный педагогический институт им. А. С. Серафимовича

Поступила в редакцию 11.III.1988

УДК 541.8:536:537.636

СТАНДАРТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КАТИОНОВ ЛИТИЯ В 4-БУТИРОЛАКТОНЕ

Мишустин А. И.

Методом спин-решеточной релаксации ядер лития-7 определен стандартный химический потенциал катионов лития в 4-бутиролактоне относительно диметилсульфоксида. Определена также величина эффективного заряда на электроно-донорном атоме О молекулы 4-бутиролактона. Показано, что по способности сольватировать катионы 4-бутиролактон близок к ацетону.

Ангидрид γ-оксимасляной кислоты – 4-бутиролактон (ГБЛ) все более широко применяется в качестве растворителя как для органических веществ, так и для неорганических электролитов. 4-Бутиролактон обладает большим температурным диапазоном жидкого состояния – от −42 до 204° С, хорошо растворяет электролиты за счет сравнительно высокой диэлектрической проницаемости (39), а также большого электрического дипольного момента 3,82 D [1]. Донорное число, определенное Олофссоном в этиленхлоридном растворе [2], равно 17,49. Другая мера льюисовской основности – β-параметр Камлета и Тафта, равный 0,49 [3], близок к значению для ацетона (0,48) [3].

Несмотря на достаточно широкое распространение, остается мало изученной термодинамика сольватации электролитов и ионов в ГБЛ; известны лишь оценочные значения стандартных энергий Гиббса переноса катионов щелочных металлов

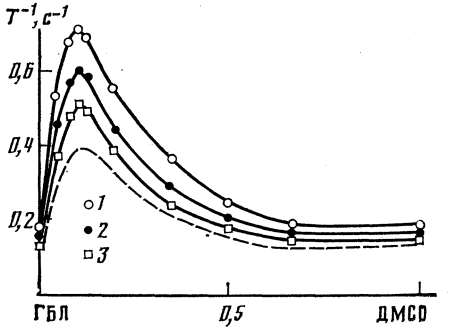


Рис. 1

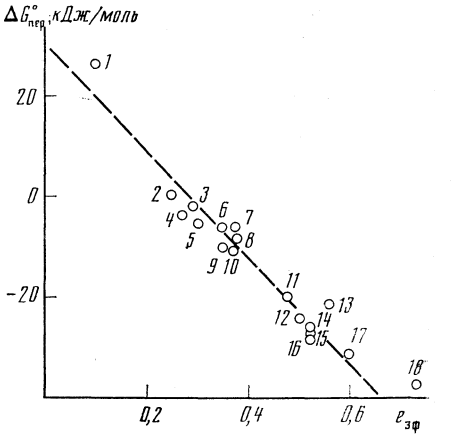


Рис. 2

Рис. 1. График зависимости $1/T_1$ ядер лития-7 от состава (мол. доли) смешанного растворителя ГБЛ+ДМСО. Концентрация $LiClO_4$, выраженная числом молей, приходящихся на 55,5 молей смешанного растворителя, обозначена: *1* – 3, *2* – 2, *3* – 1; пунктир – экстраполяция к бесконечному разбавлению соли

Рис. 2. Корреляция между стандартной энергией Гиббса переноса катионов лития из ацетонитрила в растворитель и эффективным зарядом на электроно-донорном атоме молекулы растворителя: *1* – нитрометан, *2* – ацетонитрил, *3* – ацетон, *4* – бутанон-2, *5* – ГБЛ, *6* – этилацетат, *7* – тетрагидрофуран, *8* – 1,3-диоксолан, *9* – метилацетат, *10* – метанол, *11* – формамид, *12* – N-метилформамид, *13* – N-метилпропионамид, *14* – N-метил-2-пирролидон, *15* – диметилформамид, *16* – диметилсульфоксид, *17* – диметилацетамид, *18* – гексаметилфосфортриамид

и таллия из ацетонитрила в ГБЛ, полученные полярографическим методом по потенциалу полуволны с использованием эталонной редокс-системы *бис*-бифенилхром(I)/*бис*-бифенилхром(0) [4].

Цель данной работы – определение стандартного химического потенциала (СХП) катионов лития в ГБЛ относительно других, изученных ранее диполярных апротонных растворителей; это значение может быть использовано в качестве ключевого для анализа энергий Гиббса переноса электролитов между растворителями и определения ионных вкладов без привлечения произвольных допущений. Для этой цели применен метод спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер ионов, разработанный ранее автором [5] и примененный для определения СХП катионов лития в 35 растворителях [5, 6].

Для выбора растворителя сравнения были проведены предварительные исследования спин-решеточной релаксации ядер лития-7 в разбавленных растворах солей лития в смесях ГБЛ с диметилсульфоксидом (ДМСО), ацетонитрилом, метилацетатом и тетрагидрофураном. Было найдено, что наиболее информативный график зависимости скорости релаксации ($1/T_1$) от состава смешанного растворителя, обладающий четко выраженным максимумом, наблюдается в смеси ГБЛ с ДМСО, поэтому последний и был выбран эталонным растворителем.

Ангидрид ГБЛ предварительно осушали над цеолитами с диаметром пор 4 Å и затем перегоняли при пониженном давлении. Показатель преломления и плотность соответствовали справочным данным. Очистка ДМСО и перхлората лития описаны ранее [6]. Измерения T_1 проводили на нестандартном спин-релаксометре методом адиабатического быстрого прохождения через резонанс, на частоте 6,35 МГц. Методика измерений аналогична применявшейся ранее для определения СХП катионов лития в различных растворителях [5, 6]. Все измерения проводили при 298 К. Образцы растворов готовили в сухом боксе по весу.

На рис. 1 представлены результаты измерений T_1 ядер лития-7 в системе $LiClO_4$ – ГБЛ – ДМСО, в зависимости от x (мольной доли ДМСО в смешанном растворителе ГБЛ+ДМСО). Как следует из рисунка, форма графика не зависит от концентрации соли и имеет максимум, лежащий при x=0,9. Согласно теории [5], это свидетельствует о предпочтительной сольватации катионов лития молекулами ДМСО.

Энергия Гиббса переноса катионов лития из ДМСО в ГБЛ равна 21,8±2 кДж/моль. Используя полученный ранее самосогласованный набор СХП катионов лития в диполярных апротонных растворителях [6], получаем, что СХП катионов лития в ГБЛ относительно ацетонитрила равен −5,8±2 кДж/моль. Эти значения получены в концентрационной шкале мольных долей. Полученная величина СХП показывает, что сольватирующая способность ГБЛ промежуточная между ацетоном и тетрагидрофураном. Эта величина несколько расходится с оценочным значением, полученным в [4].

Ранее был развит метод определения эффективных зарядов на электроно-донорных атомах молекул растворителей, по высоте максимума $1/T_1$ на графике зависимости от x [7]. Этим методом был получен самосогласованный набор эффективных зарядов на атомах O или N ряда растворителей, который был сопоставлен с имеющимися данными строгих квантово-механических расчетов; с помощью регрессионного уравнения полученные экспериментально эффективные заряды были нормированы и выражены в единицах заряда электронов [8].

Применяя этот метод к полученным в настоящей работе результатам, определяем величину эффективного заряда на электроно-донорном атоме O молекулы ГБЛ, равной 0,3 заряда электрона. Эта величина несколько превышает соответствующее значение для ацетона, но ниже, чем для тетрагидрофурана. Такое, сравнительно небольшое значение для атома O карбонильной группы можно объяснить увеличением s-характера связи C=O за счет регибридизации карбонильного атома C, сопровождаемой уменьшением угла между связями в пятичленном кольце ГБЛ на 10° относительно теоретического значения, равного 120° [2].

Вновь найденное значение СХП подтверждает обнаруженную ранее закономерность, заключающуюся в линейной корреляции между величиной СХП катионов лития в растворителе и эффективным зарядом на электроно-донорном атоме этого растворителя [7] (рис. 2). Коэффициент корреляции равен 0,968, что с большой достоверностью указывает на существование корреляционной зависимости. Этот факт подтверждает высказанное ранее предположение о том, что стандартные энергии Гиббса переноса катионов лития между растворителями определяются главным образом энергиями ближнего взаимодействия катион – молекула. Не обнаружено стерических затруднений при сольватации катионов лития молекулами ГБЛ.

Таким образом, в настоящей работе определено значение СХП катионов лития в ГБЛ, а также величина эффективного заряда на электроно-донорном атоме молекулы ГБЛ. Полученные значения указывают на среднюю сольватирующую способность ГБЛ по отношению к катионам металлов. Следовательно, ГБЛ является типичным диполярным апротонным растворителем со средней способностью сольватировать катионы и средней электроно-донорной способностью, близкой к ацетону.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Осипов О. А., Минкин В. И.* // Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1965. С. 81.
2. *Olofsson G.* // Acta chem. Scand. 1967. V. 21. № 8. P. 2143.
3. *Kamlet M. J., Taft R. W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 2. P. 377.
4. *Gritzner G.* // Inorg. chim. Acta. 1977. V. 24. № 1. P. 5.
5. *Мишустин А. И.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 191.
6. *Мишустин А. И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 1. С. 61.
7. *Мишустин А. И.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 641.
8. *Мишустин А. И.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 336.

Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
22.III.1988

УДК 541.123.6

О КАСАНИИ ОБЪЕМОВ РАВНОВЕСИЯ ТРЕХ ФАЗ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НОДАМИ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

Сазонов В. П.

Показано, что при касании объемов равновесия трех фаз четырехкомпонентной системы нодами равновесия жидкость – жидкость поля равновесия трех фаз, имеющие общую ноду, располагаются в одной плоскости.

Равновесие трех жидких фаз четырехкомпонентной системы в тетраэдре составов представляется некоторым объемом. Данный объем является совокупностью множества треугольников равновесия трех фаз, ограничен линейчатыми поверхностями и криволинейными ребрами, являющимися границами трех-, двух- и однофазного состояний (рисунок). На рисунке и в тексте символом $L^{(r)}$ обозначена r-я жидкая фаза. Ранее [1] отмечалось, что при наличии в тетраэдре составов четверной системы двух и более объемов трехфазного равновесия при соответствующем изменении температуры возможен контакт этих объемов. Рассмотрим случай контакта двух объемов трехфазного равновесия нодами жидкость – жидкость.

Состояние равновесия трех фаз $L^{(1)} - L^{(2)} - L^{(3)}$ в переменных состава 1-й фазы при p, T=const описывается двумя уравнениями [2]

$$\begin{cases} \varphi_1^{(12)}\, dx_1^{(1)} + \varphi_2^{(12)}\, dx_2^{(1)} + \varphi_3^{(12)}\, dx_3^{(1)} = 0, \\ \varphi_1^{(13)}\, dx_1^{(1)} + \varphi_2^{(13)}\, dx_2^{(1)} + \varphi_3^{(13)}\, dx_3^{(1)} = 0, \end{cases} \tag{1}$$

где

$$\varphi_i^{(rs)} \equiv G_{1i}^{(r)} (x_1^{(s)} - x_1^{(r)}) + G_{2i}^{(r)} (x_2^{(s)} - x_2^{(r)}) + G_{3i}^{(r)} (x_3^{(s)} - x_3^{(r)}), \tag{2}$$

$$G_{il}^{(r)} \equiv \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i\, \partial x_l} \right)^{(r)}, \tag{3}$$

G – молярный термодинамический потенциал Гиббса, T – температура, p – давление, $x_i^{(r)}$ – молярная доля i-го компонента в r-й фазе. Верхние индексы относятся к фазам, нижние – к компонентам.

Равновесие трех фаз $L^{(4)} - L^{(5)} - L^{(6)}$ другой гетерогенной области при p, T= =const описывается аналогичными по форме уравнениями

$$\begin{cases} \varphi_1^{(45)}\, dx_1^{(4)} + \varphi_2^{(45)}\, dx_2^{(4)} + \varphi_3^{(45)}\, dx_3^{(4)} = 0, \\ \varphi_1^{(46)}\, dx_1^{(4)} + \varphi_2^{(46)}\, dx_2^{(4)} + \varphi_3^{(46)}\, dx_3^{(4)} = 0. \end{cases} \tag{4}$$

При контакте двух объемов трехфазного равновесия нодами $L^{(1)} - L^{(2)}$ и $L^{(4)} - L^{(5)}$ имеем

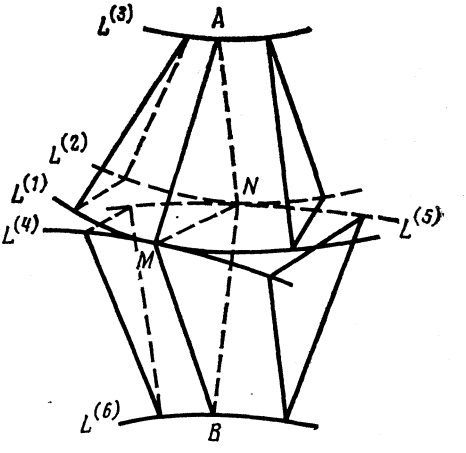
$$\begin{cases} \mathbf{x}^{(1)} = \mathbf{x}^{(4)}, \\ \mathbf{x}^{(2)} = \mathbf{x}^{(5)}, \end{cases} \tag{5}$$

$$\begin{cases} G_{il}^{(1)} = G_{il}^{(4)}, \\ G_{il}^{(2)} = G_{il}^{(5)} \end{cases} \tag{6}$$

Если кроме того имеет место также касание кривых, отвечающих фазам $L^{(1)}$ и $L^{(4)}$, то получим

$$d\mathbf{x}^{(1)} = \lambda d\mathbf{x}^{(4)}. \tag{7}$$

Все это позволяет представить системы (1) и (4) в виде



Касание областей трехфазного равновесия четырехкомпонентной системы

$$\begin{cases} \varphi_1^{(12)}\,dx_1^{(1)} + \varphi_2^{(12)}\,dx_2^{(1)} + \varphi_3^{(12)}\,dx_3^{(1)} = 0, \\ \varphi_1^{(13)}\,dx_1^{(1)} + \varphi_2^{(13)}\,dx_2^{(1)} + \varphi_3^{(13)}\,dx_3^{(1)} = 0, \\ \varphi_1^{(16)}\,dx_1^{(1)} + \varphi_2^{(16)}\,dx_2^{(1)} + \varphi_3^{(16)}\,dx_3^{(1)} = 0, \end{cases} \tag{8}$$

поскольку первые уравнения систем (1) и (4) при условиях (5)–(7) тождественны.

Однородная система линейных уравнений (8) имеет нетривиальное решение, следовательно ее определитель удовлетворяет условию [3]

$$\begin{vmatrix} \varphi_1^{(12)} & \varphi_2^{(12)} & \varphi_3^{(12)} \\ \varphi_1^{(13)} & \varphi_2^{(13)} & \varphi_3^{(13)} \\ \varphi_1^{(16)} & \varphi_2^{(16)} & \varphi_3^{(16)} \end{vmatrix} = \Delta_3^{(1)}\,\delta_y^{(1236)} = 0, \tag{9}$$

$$\Delta_3^{(1)} = \begin{vmatrix} G_{11}^{(1)} & G_{12}^{(1)} & G_{13}^{(1)} \\ G_{21}^{(1)} & G_{22}^{(1)} & G_{23}^{(1)} \\ G_{21}^{(1)} & G_{32}^{(1)} & G_{33}^{(1)} \end{vmatrix}, \tag{10}$$

$$\delta_x^{(1236)} = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & x_1^{(3)} & x_1^{(6)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & x_2^{(3)} & x_2^{(6)} \\ x_3^{(1)} & x_3^{(2)} & x_3^{(3)} & x_3^{(6)} \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}. \tag{11}$$

Согласно критериям устойчивости относительно непрерывных изменений состояния [2]: $\Delta_3^{(1)}>0$, следовательно, $\delta_x^{(1236)}=0$, т. е. фигуративные точки составов фаз $L^{(1)}$, $L^{(2)}$, $L^{(3)}$ и $L^{(6)}$ лежат в одной плоскости.

В силу дополнительных условий равновесия при p, $T=\text{const}$ имеем $G^{(1)}d\mathbf{x}^{(1)}=G^{(2)}d\mathbf{x}^{(2)}$, $G^{(4)}d\mathbf{x}^{(4)}=G^{(5)}d\mathbf{x}^{(5)}$, поэтому для точки N

$$d\mathbf{x}^{(2)}=(G^{(1)}/G^{(2)})\,d\mathbf{x}^{(1)}=\lambda\,(G^{(1)}/G^{(2)})\,d\mathbf{x}^{(4)}=\lambda\,(G^{(4)}/G^{(5)})\,d\mathbf{x}^{(4)}=$$
$$=\lambda\,(G^{(4)}/G^{(5)})\,(G^{(5)}/G^{(4)})\,d\mathbf{x}^{(5)}=\lambda d\mathbf{x}^{(5)},$$

где учтены соотношения (6) и (7). Следовательно условия

$$d\mathbf{x}^{(1)}=\lambda d\mathbf{x}^{(4)} \text{ и } d\mathbf{x}^{(2)}=\lambda d\mathbf{x}^{(5)}$$

осуществляются одновременно.

Автор выражает благодарность В. А. Соколову (ЛГУ) за полезное обсуждение рассмотренных вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сазонов В. П., Жиляева И. Н., Гудкина Л. В.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 6. С. 1594.
2. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1, 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. С. 447.
3. *Боревич В. И.* Определители и матрицы. М.: Наука, 1970. С. 200.

Куйбышевский политехнический институт
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
20.IV.1988

УДК 541.11

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И КОНФИГУРАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВОДЫ ИЗ ДАННЫХ ПО НЕУПРУГОМУ РАССЕЯНИЮ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

Лисичкин Ю. В., Новиков А. Г., Фомичев Н. К.

Для разложения теплоемкости воды C_V на линии насыщения в температурном интервале 300–600 К на колебательную и конфигурационную составляющие использована информация о микродинамике воды, полученная в экспериментах по неупругому рассеянию медленных нейтронов и другими методами.

Теплоемкость жидкой воды принято представлять состоящей из двух составляющих: колебательной и конфигурационной [1]. Колебательная составляющая определяется через спектр элементарных возбуждений по известным формулам

$$C_V^{\text{кол}} = (\partial U/\partial T)_V, \tag{1}$$

где U – внутренняя энергия. Будучи отнесена к одному молю,

$$U = mR \int_0^\infty \varepsilon g_0(\varepsilon)\, d\varepsilon [\exp(\varepsilon/kT) - 1]^{-1}, \tag{2}$$

где R – газовая постоянная. Число степеней для воды $m=9$; оно поровну делится между тремя типами движения, в которых участвует молекула: заторможенными трансляциями, заторможенными вращениями в силовом поле соседей и внутримолекулярными колебаниями.

Величина $g_0(\varepsilon)$ в выражении (2) – «фононный» спектр (кавычками мы хотим подчеркнуть условность понятия фононного спектра для жидкости). Если предположить наличие температурной зависимости фононного спектра ($g_0(\varepsilon) = g_0(\varepsilon, T)$), то формула (1) примет вид

$$C_V^{\text{кол}}(T) = 9R \int_0^\infty \left\{ g_0(\varepsilon, T)\, (\varepsilon/kT)^2 \frac{\exp(\varepsilon/kT)}{[\exp(\varepsilon/kT) - 1]^2} + \right.$$

$$\left. + (\varepsilon/k)\, [\exp(\varepsilon/kT) - 1]^{-1} \frac{\partial g_0(\varepsilon, T)}{\partial T} \right\} d\varepsilon. \tag{3}$$

В настоящей работе мы ставим перед собой задачи: а) на основе накопленной к настоящему времени информации о микродинамике молекул воды сконструировать фононный спектр $g_0(\varepsilon, T)$; б) используя этот спектр, рассчитать по уравнению (3) колебательную составляющую теплоемкости воды.

Фононный спектр конструировался следующим образом. Три внутримолекулярные моды моделировались двумя δ-функциями с энергиями $\varepsilon_1 = 200$ и $\varepsilon_2 = 450$ мэВ, причем последняя бралась с удвоенным весом, так как она соответствует двум типам валентных колебаний: симметричному и антисимметричному. Предполагалось также, что характеристики внутримолекулярных мод от температуры не зависят.

Для нахождения фононного спектра в области межмолекулярных взаимодействий мы использовали обобщенный спектр частот (ОСЧ) протона молекулы воды, полученный нами ранее из экспериментов по неупругому рассеянию медленных нейтронов [2]. Вода находилась в состоянии на линии насыщения, и исследуемый температурный интервал охватывал область 300–600 К. Анализ экспериментального ОСЧ, проведенный в [3], позволил разложить его на трансляционную и вращательную составляющие, соответствующие заторможенным трансляциям (колебаниям) и заторможенным вращениям (либрациям) молекулы. Для перехода от ОСЧ к фононному спектру каждая из этих составляющих умножалась на поляризационный фактор, определяющий амплитуду колебаний протона в данном типе движения. Значения

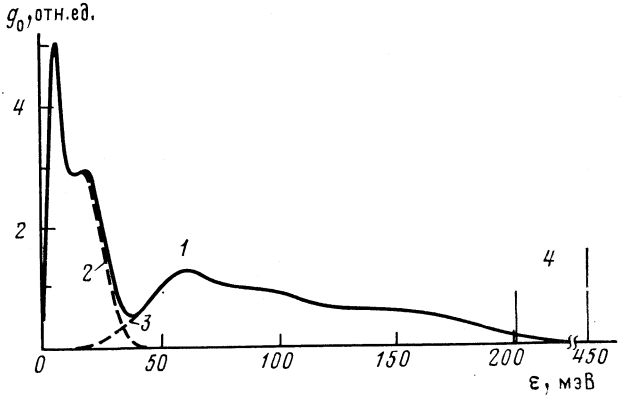


Рис. 1. Фононный спектр воды при 300 К: *1* – трансляционная часть, *2* – вращательная часть, *3* – внутримолекулярные колебания

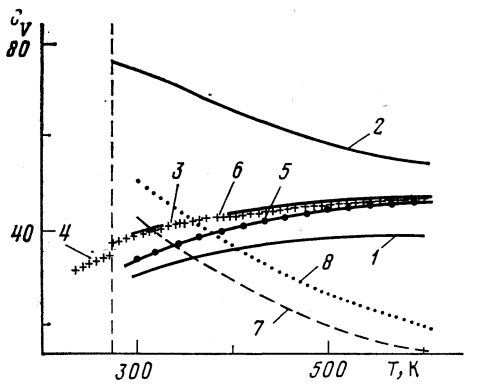


Рис. 2

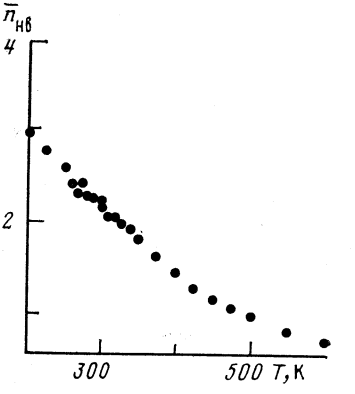


Рис. 3

Рис. 2. Теплоемкость воды $C_V(T)$, Дж/моль·К, на линии насыщения и ее колебательная и конфигурационная составляющие: *1* – $C_V^{кол}(T)$ (расчет по (3) с реальным фононным спектром); *2* – $C_V(T)$ – полная теплоемкость воды на линии насыщения; *3* и *4* – $C_V^{кол}(T)$ (вода и лед [1]); *5* – $C_V^{кол}(T)$ (расчет по (3) без учета эффектов *1* и *2*, см. текст); *6* – $C_V^{кол}(T)$ (расчет по (3) без учета эффектов *1* и *2*, фононный спектр – набор δ-функций), *7* – $C_V^{конф}(T)$ (кривая *2* – кривая *1*, (5)); *8* – $C_V^{конф}(T)$ (расчет по (6))

Рис. 3. Среднее число водородных связей на молекулу $\bar{n}_{нв}(T)$ (молекулярно-динамический расчет [6])

поляризационных факторов, а также их энергетические и температурные зависимости находились по результатам работ [3, 4].

Поскольку каждой из найденных таким образом трех частей фононного спектра $g_0(\varepsilon, T)$ соответствует одинаковое число степеней свободы, то площадь каждой из них нормировалась на 1/3 общей площади фононного спектра, принимаемой за единицу (рис. 1). Подставив полученный таким образом фононный спектр в (3), находим колебательную составляющую теплоемкости $C_V^{кол}(T)$, представленную на рис. 2 (кривая *1*). Там же показана полная теплоемкость на линии насыщения C_VT (кривая *2*), найденная из табличных значений $C_p(T)$ по соотношению

$$C_V = C_p - \gamma^2 v T/\beta_T, \qquad (4)$$

где $\gamma=(1/v)(\partial v/\partial T)_p$ – объемный коэффициент теплового расширения; $\beta_T=(1/v)\cdot(\partial v/\partial p)_T$ – изотермический коэффициент объемной сжимаемости; v – удельный объем; значения γ, β_T и v брались из таблиц [5].

Полученная нами колебательная теплоемкость была сопоставлена со значением, приведенным в литературе ([1], кривая *3* на рис. 2) в температурном интервале 0–100° С (литературных данных по $C^{\text{кол}}$ при более высоких температурах нам не известно); она оказалась на ~20% ниже этой величины. Существуют три причины, которые приводят к этому расхождению. Во-первых, мы учли температурную зависимость $g_0(\varepsilon, T)$ (в наших условиях в (3) производная $\partial g_0/\partial T<0$); во-вторых, мы учли, что часть степеней свободы, относящихся к трансляционному движению, приходится на диффузионные моды, и их доля с ростом температуры увеличивается [3]; в-третьих, кривая *3* рис. 2 рассчитана из данных оптической спектроскопии на основе модели осцилляторов, заменяющей реальный фононный спектр в межмолекулярной области набором δ-функций. Если пренебречь первым и вторым эффектами, то от кривой *1* мы перейдем к кривой *5*, а если фононный спектр заменить набором δ-функций, то формула (3) дает нам кривую *6*, которая в температурном интервале 0–100° С практически совпадает с кривой *3*.

Определив колебательную составляющую теплоемкости, мы получаем возможность найти и ее конфигурационную часть

$$C_V^{\text{конф}}(T)=C_V(T)-C_V^{\text{кол}}(T) \qquad (5)$$

(кривая *7* рис. 2).

Поскольку существование конфигурационной составляющей теплоемкости связано со структурными перестройками, происходящими в воде в процессе ее нагревания, анализ температурной зависимости $C_V^{\text{конф}}(T)$ представляет значительный интерес. Как следует из рис. 2, с ростом температуры величина $C_V^{\text{конф}}(T)$ уменьшается и, следовательно, процессы структурной перестройки идут менее интенсивно. Проведем численную оценку конфигурационной теплоемкости. Как это уже делалось ранее [1], будем полагать, что структурные перестройки в воде с ростом температуры связаны с разрывом водородных связей и уменьшением их числа, приходящегося в среднем на 1 молекулу ($\bar{n}_{\text{нв}}$). В рамках такого предположения

$$C_V^{\text{конф}}(T)=[\partial n_{\text{нв}}(T)/\partial T]E_{\text{нв}}, \qquad (6)$$

где $E_{\text{нв}}$ – энергия водородной связи. Воспользуемся результатами работы [6], где величина $\bar{n}_{\text{нв}}(T)$ получена в интересующем нас температурном интервале методом молекулярной динамики (рис. 3).

Конфигурационная составляющая теплоемкости $C_V^{\text{конф}}(T)$, рассчитанная по (6) с $E_{\text{нв}}$=3,5 ккал/моль, принимаемой в [6] не зависящей от температуры, представлена на рис. 2 кривой *8*. Для того, чтобы совместить ее с полученной нами экспериментальной величиной $C_V^{\text{конф}}$(кривая *7*), энергию водородных связей необходимо уменьшить на ~20% (с 3,5 до 3 ккал/моль), а также допустить ее небольшую температурную зависимость (в интервале 300–600 К уменьшение на ~10%).

Таким образом, данные нейтронного эксперимента в сочетании с информацией, полученной другими методами, дали возможность разделить теплоемкость воды на колебательную и конфигурационную составляющие в температурном интервале, охватывающем практически всю область существования ее жидкой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометиздат, 1975.
2. *Новиков А. Г., Лисичкин Ю. В., Фомичев Н. К.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2233.
3. *Новиков А. Г., Лисичкин Ю. В., Фомичев Н. К.* Препринт ФЭИ-1739. Обнинск, 1985.
4. *Prask H., Trevino S., Genet J., Logan K.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 7. P. 3217.
5. *Вукалович М. П., Ривкин С. Л.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969.
6. *Kataoka Y., Hamada H., Nose S., Yamamoto T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 11. P. 5699.

Поступила в редакцию
4.V.1988

УДК 536.63:541.11

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАМЕТИЛСТАННАНА

Шейман М. С., Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Камелова Г. П., Каратаев Е. Н., Фещенко И. А.

В адиабатическом вакуумном калориметре измерена теплоемкость тетраметилстаннана в области 5–305 К. Определены температура, энтальпия и энтропия плавления его. Рассчитаны термодинамические функции $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ в изученной области температур, стандартные энтропия и энергия Гиббса образования изученного вещества в жидком и газообразном состоянии при 298,15 К, а также средняя энтропия и энергия Гиббса диссоциации связи $Sn-CH_3$.

Термодинамические свойства алкильных соединений элементов IV группы Периодической системы Д. И. Менделеева изучены сравнительно подробно [1, 2]. В то же время в литературе отсутствуют надежные данные о низкотемпературной теплоемкости и термодинамических функциях тетраметилстаннана (ТМС). Имеется лишь работа [3], в которой с целью определения параметров плавления измерена теплоемкость образца ТМС, содержащего 0,26 мол.% примесей, в интервале 100–230 К, причем погрешность изменений величин C_p составила более 1%.

В данной работе изучена температурная зависимость теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции тетраметилстаннана в области 4,8–305,4 К. Изученный образец ТМС был очищен от примесей вакуумной ректификацией. По данным хроматографического анализа содержание примесей в образце было менее 0,1 мол.%. Определение теплоемкости проводили в вакуумном адиабатическом калориметре с автоматическим поддержанием адиабатических условий. Используемое оборудование, методика измерений, расчетов и калибровки, описанные в [2], позволяли определять изобарную теплоемкость веществ с погрешностью ~1,5% ниже 10 К; 0,5% между

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкости тетраметилстаннана, Дж/моль·К

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
Серия 1		140,94	120,9	245,64	185,1	Серия 4		25,25	30,95	Серия 6	
		143,99	122,1	248,36	184,6			26,98	33,58		
79,62	95,23	147,03	123,2	251,53	186,5	222,27	180,5	29,35	37,89	242,06	184,5
82,02	96,71	150,03	124,5	255,52	187,3	226,81	181,3	33,85	44,42	245,11	185,0
84,39	98,37	153,00	125,5	259,86	188,6	231,31	182,4	36,18	49,58		
86,72	99,40	155,95	126,9	264,19	189,6	235,78	183,4	38,23	52,07	Серия 7	
89,40	101,4	159,55	128,0	268,49	190,7			40,15	55,33		
92,35	101,5	163,26	129,5	272,76	191,4	Серия 5		42,71	59,01	208,33	152,3
95,28	103,6	166,94	131,0	276,29	191,9			46,25	64,13	211,76	158,6
98,16	104,9	170,57	132,7	280,55	193,5	4,80	0,54	50,44	69,89	215,16	201,6
101,01	106,1	174,18	134,2	264,19	189,6	5,73	1,022	54,89	75,10	217,23	911,9
		177,74	135,1	268,49	190,7	6,35	1,605	59,03	79,58	217,82	7439
Серия 2		181,27	137,2	272,76	191,4	6,90	2,092	60.18	80,95		
		184,77	138,5	276,29	191,9	7,95	3,207	62,88	82,95	Серия 8	
106,45	108,4	188,23	139,9	280,55	193,5	9,74	5,324	63,40	83,99		
109,44	109,6	191,65	141,6	284,78	194,6	11,63	8,038	66,53	87,30	200,58	146,1
112,40	110,7	195,05	143,2	288,95	195,7	13,81	11,33	67,21	87,38	205,07	149,1
115,33	111,7	198,53	145,0	293,09	196,8	16,43	15,81	70,11	89,40	209,96	637,9
118,44	112,9	201,98	146,6	297,21	197,7	17,68	18,09	71,02	89,80	214,37	181,8
121,72	113,8			301,30	198,9	18,58	19,63	74,69	92,06	217,06	635,8
124,96	115,7	Серия 3		305,37	199,7	19,87	23,75	78,22	94,35	219,98	637,9
128,17	116,5					21,76	23,33			224,75	180,8
131,35	117,6	242,90	184,5			22,36	25,99			229,07	181,75
136,17	119,3					23,75	27,91			232,32	182,35

10 и 30 К и 0,2% выше 30 К. Образец ТМС (0,04821 моля) помещали в платиновую калориметрическую ампулу переливанием в вакууме.

Экспериментальные значения теплоемкости (116 точек) приведены в табл. 1 по сериям измерений. Теплоемкость кристаллического ТМС монотонно возрастает в области 5–210 К. Выше этой температуры наблюдается аномальное возрастание теплоемкости, обусловленное эффектом предплавления вещества. По графику зависимости температуры равновесия фаз при плавлении от обратной величины доли расплава определены температуры плавления изученного образца ТМС и абсолютно чистого вещества ($T_{m,0}$). Получено значение $T_{m,0}=218{,}05\pm0{,}01$ К.

Энтальпию плавления $Sn(CH_3)_4$ определили методом непрерывного ввода энергии в калориметр. Среднее по результатам трех опытов значение $\Delta_m H=9234\pm\pm17$ Дж/моль. Энтропия плавления равна 42,35±0,08 Дж/моль·К. Первая, вторая и третья криоскопические постоянные ТМС равны соответственно $A=(2{,}336\pm0{,}004)\cdot\cdot10^{-2}$ К$^{-1}$, $B=(3{,}23\pm0{,}02)\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$, $C=(1{,}28\pm0{,}02)\cdot10^{-5}$ К$^{-2}$. Депрессия температуры плавления $\Delta T_m=0{,}034\pm0{,}001$ К. Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в изученном образце ТМС составило (0,079±0,002) мол.%.

Следует отметить, что небольшие различия соответствующих величин теплоемкости ТМС в интервале 100–170 К, полученных в [3] и в данной работе, легко объясняются существенной разницей в чистоте соединения и в погрешности измерений.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии проводили численным интегрированием на ЭВМ графически усредненных кривых $C_p=f(T)$ и $C_p=f(\ln T)$ соответственно, а энергия Гиббса нагревания рассчитана по энтальпии и энтропии. Экстраполяцию кривой теплоемкости ТМС от 4,8 к 0 К проводили по T^3 – закону Дебая. Результаты расчета термодинамических функций приведены в табл. 2.

С использованием полученной величины $\Delta_f S°$ (ж, 198,15 К) = 310,8±0,7 Дж/моль·К рассчитана стандартная энтропия образования тетраметилстаннана $\Delta_f S°$ (ж, 298,15 К) = =−546,8±0,9 Дж/моль·К. Стандартные энтропии соответствующих простых веществ

Таблица 2

Теплоемкость и термодинамические функции тетраметилстаннана
M = 178,83024; C_p, $S°(T)$, Дж/моль·К, $H°(T)-H°(0)$, $G°(T)-H°(0)$, кДж/моль

T, К	C_p	$H°(T)-H°(0)$	$S°(T)$	$G°(T)-H°(0)$	T, К	C_p	$H°(T)-H°(0)$	$S°(T)$	$-[G°T-H°(0)]$
	Кристалл					Кристалл			
5	0,62	0,000888	0,248	0,000352	140	120,6	10,63	149,8	10,34
10	5,550	0,01501	2,018	0,005170	150	124,4	11,85	158,2	11,88
15	13,32	0,0616	5,699	0,02374	160	128,1	13,12	166,4	13,50
20	22,02	0,1502	10,74	0,06457	170	132,3	14,42	174,3	15,21
25	30,49	0,2815	16,57	0,1328	180	136,6	15,76	181,9	16,98
30	38,94	0,4550	22,88	0,2314	190	140,9	17,15	189,4	18,84
35	47,28	0,6707	29,52	0,3625	200	145,6	18,58	196,8	20,78
40	55,18	0,9270	36,36	0,5274	210	150,4	20,06	204,0	22,78
5	62,32	1,221	43,27	0,7262	218,05	154,3	21,30	209,7	24,42
50	69,10	1,549	50,19	0,9605					
55	75,25	1,910	57,07	1,229		Жидкость			
60	80,60	2,300	63,85	1,531					
65	85,39	2,715	70,49	1,867	218,05	179,4	30,53	252,0	42,42
70	89,29	3,152	76,97	2,236	220	179,8	30,87	253,7	24,94
75	92,52	3,607	83,24	2,636	230	181,7	32,68	261,7	27,51
80	95,46	4,077	89,30	3,067	240	184,0	34,51	269,5	30,17
85	98,42	4,562	95,18	3,528	250	186,2	36,36	277,1	32,92
90	101,1	5,060	100,9	4,021	260	188,4	38,23	284,4	35,71
95	103,5	5,572	106,4	4,536	270	190,9	40,13	291,6	38,60
100	105,7	6,095	111,8	5,085	280	193,3	42,05	298,5	41,53
110	109,9	7,173	122,1	6,258	290	195,8	43,99	305,4	44,58
120	113,6	8,286	131,7	7,518	298,15	197,9	45,60	310,8	47,06
130	117,2	9,440	140,9	8,877	300	198,4	46,00	312,1	47,63
					310	201,3	48,00	318,7	50,80

взяты из работы [4]. С использованием величины $\Delta_f H°$ (ж, 298,15 К) $=-52{,}7\pm 2{,}1$ кДж/моль [5] рассчитана стандартная энергия Гиббса образования тетраметилстаннана $G°$ (ж, 298,15 К) $=110{,}3\pm 2{,}1$ кДж/моль.

Для расчета значений $S°$ (г, 298,15 К) и $\Delta_f S°$ (г, 298,15 К) тетраметилстаннана использовали величины энтальпии его парообразования $\Delta_V H$ (298,15 К) $=33{,}9\pm 13$ кДж/моль [4] и давления пара при 298,15 К, равное 151 990 Па (средняя величина из двух приведенных в работе [6]). Рассчитаны также величины $\Delta_f G°$ (г, 298,15 К) $=115{,}0\pm 2{,}1$ кДж/моль и средние энтропия и энергия Гиббса диссоциации связи оловометильного радикала, равные одной четвертой от величин энтропии и энергии Гиббса процесса распада газообразного тетраметилстаннана на олово и метильные радикалы при 298,15 К. Необходимые для расчета данные о термодинамических свойствах газообразного олова и радикала CH_3 взяты из [7]. Получены величины $\overline{\Delta S}(Sn-CH_3)=133{,}8\pm 1{,}1$ Дж/моль·К и $\overline{\Delta G}(Sn-CH_3)=182{,}8\pm 0{,}6$ кДж/моль. Полученное нами значение $S°$ (г, 298,15 К) на 6,6 Дж/моль·К (1,6%) больше величины, рассчитанной в [8] методом статистической термодинамики по молекулярным данным. Это расхождение несколько превышает погрешность расчета калориметрического значения и связано, вероятно, с некоторой неточностью проведенного в [8] расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Нистратов В. П., Рабинович И. Б.* // Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. М.: Наука, 1986. С. 34.
2. *Рабинович И. Б., Шейман М. С., Нистратов В. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2414.
3. *Stavely L. A., Warren J. B.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 1992.
4. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. Вып. 1, 4. М.: ВИНИТИ, 1965. 1980.
5. *Тельной В. И., Рабинович И. Б.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 7. С. 1137.
6. *Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саломатин Б. А.* Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. С. 241.
7. *Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев А. И. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. 3-е изд. переработ. и расширен. Т. 2. Кн. 2. М.: Наука, 1976.
8. *Lippincatt E. R., Tobin M. C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. N 17. P. 4141.

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

Поступила в редакцию
30.V.1988

УДК 54-165

ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ В РАСПЛАВАХ Al — Sn

Попель П. С., Коржавина О. А.

На основании результатов вискозиметрического исследования определена область существования метастабильной микрогетерогенности в расплавах Al–Sn. Показано, что границы этой области определяют оптимальные температуры получения сплавов Al–Sn.

Известны многочисленные экспериментальные свидетельства микрорасслоения эвтектических расплавов на области размером ~10÷100 Å, обогащенные различными компонентами [1]. В работах [2, 3] сделан вывод о том, что такое микрогетерогенное

состояние является не термодинамически устойчивым, а либо метастабильным, либо неравновесным с большим временем релаксации. Его возникновение объясняется длительным сохранением в расплавах микронеоднородностей коллоидного масштаба, унаследованных от двухфазного эвтектического слитка или возникших при смешении компонентов вблизи ликвидуса. Для необратимого перевода системы в гомогенное состояние необходимы перегревы до определенных температур, которые в [4, 5] находили по положению аномалий на политермах плотности и ее термического коэффициента.

Представляет интерес исследовать переход эвтектических расплавов в гомогенное состояние методом измерения их вязкости ν, как одного из наиболее структурно-чувствительных свойств. В качестве объекта исследования в данной работе выбрана система Al – Sn, на диаграмме состояния которой (рис. 1) имеется протяженный пологий участок линии ликвидуса, свидетельствующий, согласно [6], о развитой микрогетерогенности расплавов в широкой области концентраций.

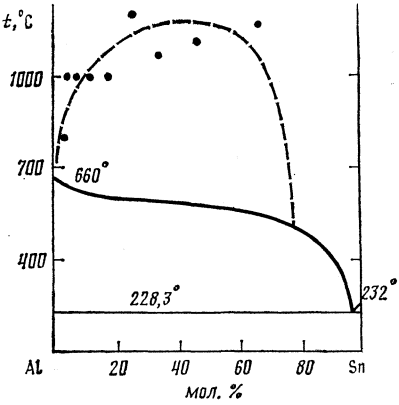


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al–Sn и область существования метастабильной микрогетерогенной структуры

Экспериментальная часть. Измерения проводили методом крутильных колебаний тигля с расплавом со случайной погрешностью 3%. Образцы выплавляли в вакууме 10^{-3} мм рт.ст. Для удаления оксидной пленки их выдерживали при 1000–1100° С в течение 120 мин. Затем проводили кристаллизацию, повторное расплавление и измерение зависимостей $\nu(T)$ в режимах нагрева и последующего охлаждения. Изотермические выдержки в точках отсчета составляли 30 мин, а продолжительность одного опыта – в среднем 15 ч. В связи с высокой летучестью олова вязкость образцов, содержащих более 20% Sn, измеряли в атмосфере гелия высокой чистоты при небольшом избыточном давлении (здесь и в дальнейшем составы сплавов приводятся в мол.%).

Обсуждение результатов. Полученные результаты представлены на рис. 2. Обращает внимание ветвление температурных зависимостей вязкости, полученных при нагреве и последующем охлаждении образцов с содержанием олова от 2,5 до 67% (гистерезис). Поскольку политермы ν чистых Al и Sn и сплавов, богатых Sn, при нагреве и охлаждении совпадают, необратимые изменения вязкости, отмеченные в большинстве опытов, не связаны с окислением образцов, взаимодействием расплавов с тиглем, испарением олова и другими методическими погрешностями. По мнению авторов, они свидетельствуют о необратимых изменениях распределения компонентов в расплавах при перегреве над ликвидусом до определенной для каждого состава температуры, близкой к точке ветвления политерм ν.

Для конкретизации характера указанных изменений построили зависимости логарифма вязкости от обратной температуры и рассчитали свободную энергию активации вязкого течения $G_в^{\neq}$ [7]

$$\Delta G_в^{\neq} = RT \ln (M\nu/N_A h). \qquad (1)$$

Здесь T – температура в К, M – молярная масса сплава в кг/моль, R – универсальная газовая постоянная, h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро. Результаты расчета для одного из образцов приведены на рис. 3. Они свидетельствуют о том, что только после перегрева расплава до определенной температуры $T_к$ фиксируются линейные зависимости $\ln \nu(1/T)$ и $G_в^{\neq}(T)$, свойственные регулярным растворам. Используя значения плотности d, полученные авторами экспериментально, проверили выполнимость уравнения Бачинского для исследованных сплавов. Предсказываемая им линейная зависимость $\nu^{-1}(d)$ также наблюдается лишь после нагрева до указанных температур $T_к$ (рис. 4). Соответствующие кривые, полученные при нагреве образцов после плавления, имеют сложный нелинейный характер, что свидетельствует об отсутствии полного смешения компонентов на атомном уровне.

Анализ полученных результатов приводит к заключению, что необратимые изменения вязкости исследованных расплавов связаны с их переходом в состояние с

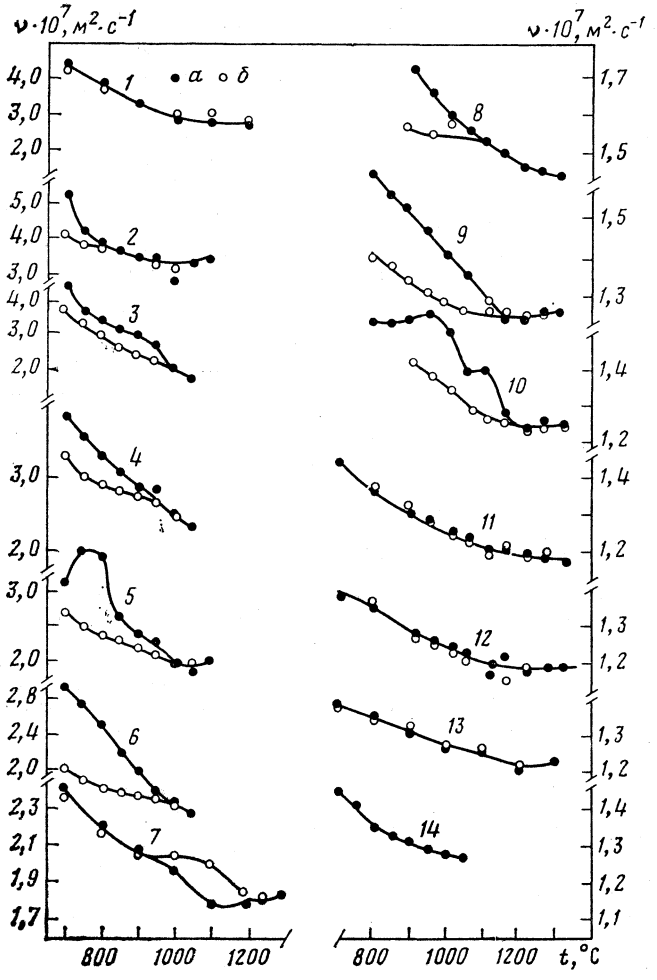


Рис. 2. Политермы кинематической вязкости для расплавов системы Al—Sn, полученные в режиме нагрева (*а*) и охлаждения (*б*) при различных содержаниях Sn: *1* – 0; *2* – 2,5; *3* – 5,4; *4* – 8,9; *5* – 13,2; *6* – 18,5, *7* – 25,4; *8* – 34,7; *9* – 47,6; *10* – 67,2; *11* – 80; *12* – 90; *13* – 99,7; *14* – 100%

распределением разносортных атомов, близким к статистическому. Исходное же микронеоднородное состояние, возникающее после плавления, очевидно, представляет собой метастабильную эмульсию микроскопических капель, обогащенных оловом, в дисперсионной среде, богатой алюминием. Существование микросегрегаций Sn подтверждается и результатами рентгеноструктурного исследования [8]. Нанеся на диаграмму состояния системы Al – Sn температуры, соответствующие точкам ветвления политерм вязкости, построили границу области метастабильной микрогетерогенности расплавов (рис. 1). Обращает внимание близость концентрационных границ этой области и пологого участка линии ликвидуса $T_L(x)$: при увеличении содержания олова более 70% величина $|dT_L(x)/dx|$ быстро возрастает и одновременно исчезает ветвление политерм вязкости, свидетельствующее о метастабильном микрорасслоении расплавов.

Таким образом, результаты вискозиметрического исследования жидких растворов Al – Sn подтверждают вывод работ [2, 3] о сохранении метастабильной микрогетерогенности после плавления эвтектики и позволяют определить температурно-концентрационные границы ее существования. Согласно [9], необратимый перевод

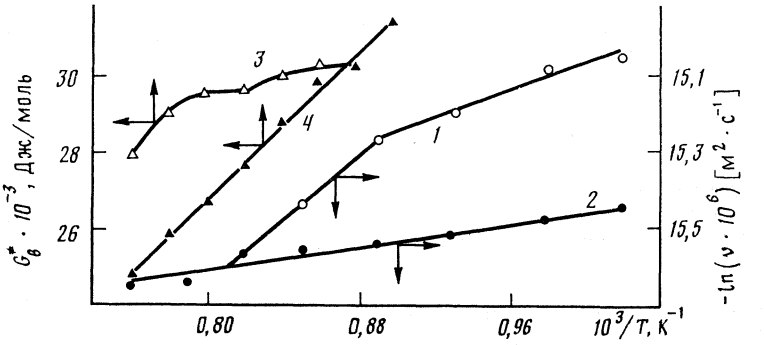


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $\ln \nu(1/T)$ от $1/T$ (*1*, *2*) и $G_в^{\neq}$ от t (*3*, *4*), соответствующие режиму нагрева (*1*, *3*) и охлаждения (*2*, *4*) для сплава Al – 18,5% Sn

Рис. 4. Проверка выполнимости уравнения Бачинского для сплава Al – 18,5% Sn: *1* – нагрев, *2* – охлаждение

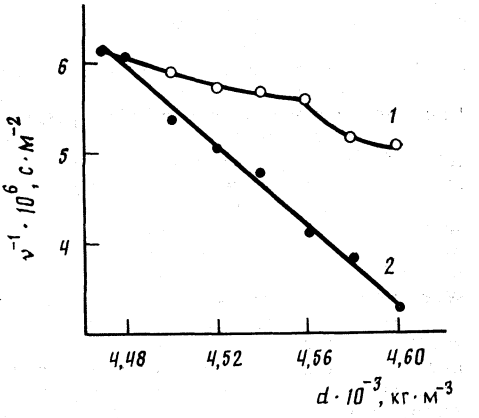


Рис. 4

расплавов в гомогенное состояние при выходе за границы области микрорасслоения может привести к существенному пересыщению твердых растворов с формированием модифицированных кристаллических структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Залкин В. М.* Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 151 с.
2. *Попель П. С., Преснякова Е. Л., Павлов В. А., Архангельский Е. Л.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 53.
3. *Попель П. С.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 5. С. 31.
4. *Попель П. С., Демина Е. Л., Архангельский Е. Л. и др.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 3. С. 52.
5. *Попель П. С., Демина Е. Л., Архангельский Е. Л., Баум Б. А.* // ТВТ. 1987. Т. 25. № 3. С. 487.
6. *Корчагин А. И., Александров К. С.* Смешиваемость насыщенных жидкометаллических растворов. 1. Феноменологический анализ линий ликвидус в простых бинарных системах. Препринт № 213Ф. Красноярск: Ин-т физики СО АН СССР, 1982. 39 с.
7. *Регель А. Р., Глазов В. М.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. С. 102.
8. *Баталин Г. И., Белобородова Е. А., Казимиров В. П.* Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. М.: Металлургия, 1983. С. 107.
9. *Попель П. С., Никитин В. И., Бродова И. Г. и др.* // Расплавы. 1987. Т. 1. № 3. С. 31.

Свердловский педагогический институт

Поступила в редакцию
29.VII.1988

УДК 541.127

О МНОГОЧАСТИЧНЫХ ЭФФЕКТАХ В КИНЕТИКЕ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

Бережковский А. М., Махновский Ю. А.

Для иллюстрации многочастичных эффектов в кинетике диффузионно-контролируемых реакций типа A+B→Пр рассмотрена простейшая ситуация, когда имеется одна молекула A и две молекулы B.

Традиционный подход к описанию бимолекулярных диффузионно-контролируемых реакций типа

$$A+B\rightarrow Пр$$

был предложен Смолуховским [1]. В его основе лежит приближение, сводящее рассматриваемую сложную многочастичную задачу к двухчастичной задаче о вероятности реакции (хотя бы одного контакта) пары молекул A и B за время t. При этом игнорируется тот факт, что вероятность реакции между наперед заданными молекулами A и B зависит от расположения всех остальных активных частиц в системе. Начиная с известных работ Вэйта [2], неоднократно предпринимались попытки учета многочастичных эффектов (см. монографии [3, 4] и цитируемую в них литературу). Простейшая ситуация, в которой проявляются многочастичные эффекты, возникает, когда имеются одна молекула A и две молекулы B.

В данной работе сопоставим вероятности выживания молекулы A за бесконечно большой промежуток времени ($t\rightarrow\infty$) в двух предельных случаях. Случай I: молекула A неподвижна, а молекулы B совершают броуновское движение с коэффициентом диффузии D. Случай II: молекулы B покоятся, а молекула A совершает броуновское движение с таким же коэффициентом диффузии D.

Наш выбор задачи, иллюстрирующей многочастичные эффекты, основан на следующих соображениях. Напомним, что поскольку для реакции (контакта) между парой молекул существенно лишь относительное движение молекул, то вероятность реакции за время t зависит от подвижностей реагентов только через сумму их коэффициентов диффузии $D=D_A+D_B$, а не от каждой из этих величин в отдельности. Вследствие этого, в теории Смолуховского константа скорости также зависит только от величины D

$$k_S=4\pi bD=4\pi b(D_A+D_B), \tag{1}$$

где b – реакционный радиус, т. е. расстояние между реагентами, при сближении на которое происходит реакция. Из формулы (1), в частности, следует, что, когда концентрация одного из реагентов значительно больше, чем другого, например $n_B\gg n_A$, кинетика гибели молекул A одинакова в предельных случаях I и II. Известно, однако, что это не так. Как показано в работах [5, 6], традиционный подход точен в первом случае и занижает концентрацию молекул A во втором, так как игнорирует имеющиеся здесь многочастичные эффекты. Тот факт, что учет этих эффектов замедляет гибель частиц, наглядно демонстрируют выполненные ниже расчеты вероятности выживания молекулы A в присутствии всего двух молекул B.

Перейдем к вычислениям. Выберем исходную конфигурацию реагентов следующей: молекула A расположена в начале координат, а молекулы B – в точках $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$. Найдем вероятность выживания молекулы A за бесконечно большой промежуток времени ($t\rightarrow\infty$). Рассмотрим вначале случай I, когда $D_A=0$, а $D_B=D$. Здесь вероятность выживания молекулы A есть произведение независимых вероятностей избежать реакции с каждой из молекул B

$$P_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)=[1-V-(R_1)][1-V(R_2)],$$

где $V(R)$ – вероятность реакции молекулы A, когда имеется лишь одна молекула B, первоначально удаленная от нее на расстояние R. Эта величина равна [3]

$$V(R)=b/R. \tag{2}$$

Таким образом, в данном случае

$$P_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)=1-b/R_1-b/R_2+b^2/R_1R_2. \tag{3}$$

Более сложная ситуация имеет место в случае II, когда движется молекула A, а молекулы B покоятся. Дело в том, что вероятности избежать реакции молекулы A с каждой из молекул B не являются здесь независимыми. Действительно, наличие второй молекулы B снижает число винеровских траекторий, приводящих молекулу A к реакции с первой, т. е. имеет место «конкуренция» молекул B за возможность прореагировать с молекулой A. Задача о выживании молекулы A в этом случае точного решения не имеет. Однако для подавляющего большинства конфигураций, а именно тех, в которых расстояние между молекулами B значительно превышает реакционный радиус b

$$L=|\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2|\gg b, \tag{4}$$

удается найти приближенное решение.

Для этого представим вероятность гибели молекулы A $V_2(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2)=1-P_2(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2)$ в виде суммы условных вероятностей

$$V_2(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2)=V(\mathbf{R}_1|\mathbf{R}_2)+V(\mathbf{R}_2|\mathbf{R}_1), \tag{5}$$

где $V(\mathbf{R}_i|\mathbf{R}_k)$ – вероятность реакции между молекулой A и расположенной в точке $\mathbf{R}_i$ молекулой B, при наличии второй молекулы B в точке $\mathbf{R}_k$ $(i,k=1,2)$. Условная вероятность $V(\mathbf{R}_i|\mathbf{R}_k)$ всегда меньше безусловной вероятности гибели на единственной молекуле B, расположенной в точке $\mathbf{R}_i$, $V(R_i)$ (2). Разность между ними есть вероятность гибели молекулы A на единственной молекуле B, находящейся в точке $\mathbf{R}_i$, при условии предварительного посещения ею b-окрестности точки $\mathbf{R}_k$. Эта величина приближенно равна произведению вероятностей $V(\mathbf{R}_k|\mathbf{R}_i)V(L)$. Действительно, первый сомножитель дает вероятность посещения молекулой A b-окрестности точки $\mathbf{R}_k$, а второй – вероятность следующей за этим реакции. Приближение здесь состоит в том, что мы помещаем точку старта молекулы A, приходящей в b-окрестность $\mathbf{R}_k$, в саму точку $\mathbf{R}_k$. Для рассматриваемых конфигураций молекул B, удовлетворяющих условию (4), возникающая при этом ошибка мала.

Для условных вероятностей $V(\mathbf{R}_i|\mathbf{R}_k)$ получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} V(R_1)-V(\mathbf{R}_1|\mathbf{R}_2)\simeq V(\mathbf{R}_2|\mathbf{R}_1)V(L) \\ V(R_2)-V(\mathbf{R}_2|\mathbf{R}_1)\simeq V(\mathbf{R}_1|\mathbf{R}_2)V(L). \end{cases} \tag{6}$$

Подставляя решение системы (6) в выражение (5) и воспользовавшись формулой (2), найдем вероятность выживания молекулы A

$$P_2(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2)\simeq 1-\frac{(b/R_1)+(b/R_2)}{1+(b/L)}. \tag{7}$$

Сопоставим вероятности выживания молекулы A в случаях I и II. Для этого, воспользовавшись формулами (3), (7), рассмотрим разность

$$\Delta P(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2)=P_1(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2)-P_2(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2)=\frac{b^2}{R_1R_2(1+b/L)}\left[\left(1+\frac{b}{L}\right)-\frac{R_1+R_2}{L}\right].$$

Знак величины ΔP определяется знаком множителя в квадратных скобках. В силу неравенства треугольника, $L=|\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2|\leqslant(R_1+R_2)$, для подавляющего большинства исходных конфигураций разность ΔP отрицательна. Вместе с тем существуют такие исходные расположения реагентов, при которых величина $\Delta P\geqslant 0$. Действительно, если все три молекулы реагентов находятся на одной прямой, причем молекула A находится между молекулами B, а также при конфигурациях близких к этой, множитель в квадратных скобках больше или равен нулю.

Мы видим, что в зависимости от исходного расположения реагентов возможны различные соотношения между вероятностями выживания, а значит и вероятностями реакции, молекулы A в случаях I и II. Для подавляющего большинства начальных конфигураций многочастичные эффекты, имеющие место в случае II, способствуют выживанию молекулы A. В общем случае эти эффекты являются причиной более медленной гибели подвижных молекул A, чем следует из теории Смолуховского, игнорирующей их [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *von Smoluchowski M.* // Phys Z. 1916. B. 17. S. 557, 585; *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение М.: ОНТИ, 1936. С. 332.
2. *Wait T. R.* // Phys. Rev. 1957. V. 107. № 2. P. 463.
3. *Овчинников А. А., Тимашёв С. Ф., Белый А. А.* Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. С. 287.
4. *Rice S. A.* Diffusion-Limited Reactions. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 404.
5. *Бурлацкий С. Ф., Овчинников А. А.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 5. С. 1618.
6. *Бережковский А. М., Маховский Ю. А., Сурис Р. А.* // Хим. физика. В печати.

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

Поступила в редакцию
18.XI.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 542.44+662.927

РЕГУЛЯТОР ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЫШЕННОЙ ТОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОННОГО БЛОКА РП2

Лобко В. Н., Рябов Р. А.

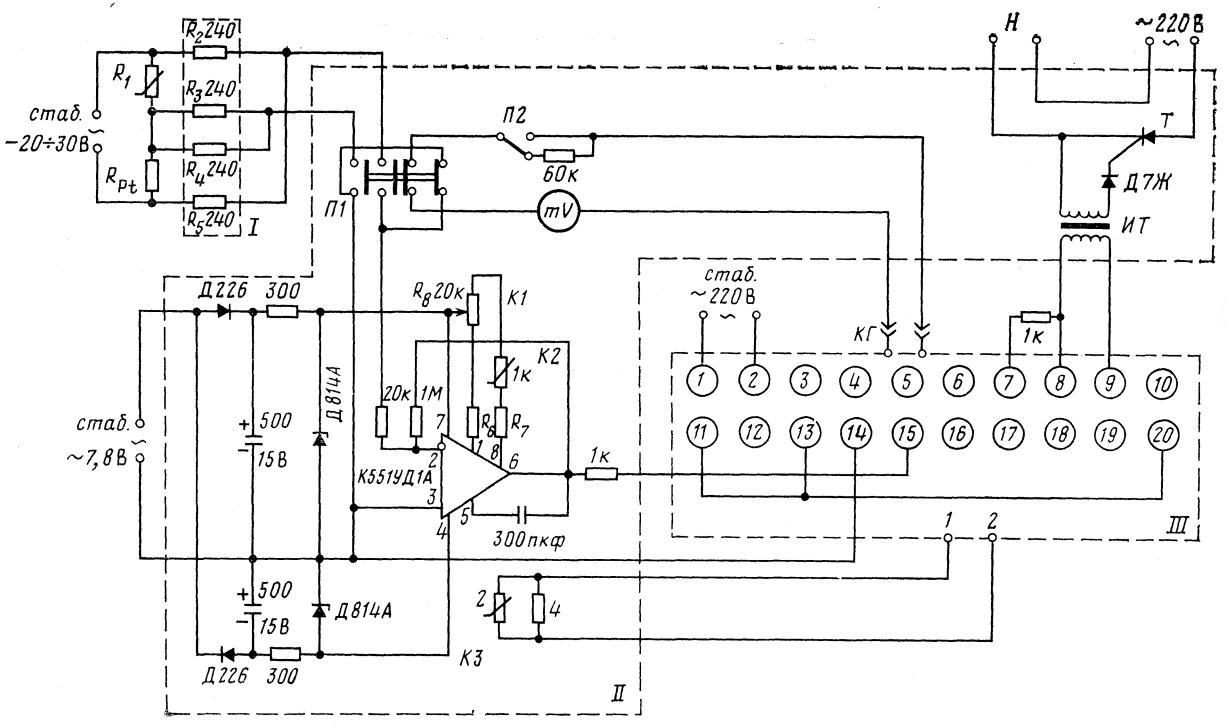
Описан регулятор температуры на основе электронного блока РП2 с платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры, измерительным блоком по схеме двойного моста и тиристорным управлением нагреванием. В диапазоне 20–650° С точность поддержания температуры составляет ±0,1 К.

В химической технологии и в практике физико-химических лабораторий широко используются электронные регуляторы температуры РП2-Т3 и РП2-С3, датчиками которых служат стандартные термопары и термосопротивления. Точность поддержания температуры в достаточно инерционных объектах регулирования составляет в лучшем случае ±5 К. Нередко такая точность удовлетворительна, но часто бывает необходимо существенно повысить ее. Промышленностью также выпускается регулятор ВРТ-3 с точностью поддержания температуры ±1 К. Иногда и этого бывает недостаточно. В настоящей работе рассмотрена возможность изготовления в лабораторных условиях более точного регулятора температуры на основе электронного блока РП2 с датчиком в виде платинового термометра сопротивления.

Малая точность регуляторов РП2-Т3 и РП2-С3 в основном обусловливается низкой чувствительностью и стабильностью измерительных блоков Т3 (для термопары) и С3 (для термометра сопротивления). В качестве предварительного усилителя в них используется малостабильный магнитный усилитель. Измерительные мосты этих блоков обладают малой термической устойчивостью. Для преодоления указанных недостатков предлагается применить в качестве измерительной схемы стабильный двойной мост, предварительный усилитель постоянного тока на основе микросхемы К551УД1А, электронный блок РП2 как регулятор и тиристорную схему управления нагреванием объекта регулирования (рисунок).

Двойной мост включает в себя четыре манганиновых проволочных сопротивления по 240 Ом, датчик температуры – платиновый термометр сопротивления (номинал 100 Ом при 0° С) и задатчик температуры – магазин сопротивлений Р 4831 (самая мелкая декада – 0,001 Ом). Сопротивления 240 Ом наматываются через изоляцию на алюминиевый стержень, подводящие медные провода (которые свариваются с манганиновыми) отходят в одну сторону стержня так, что образуется консольный конец. Стержень с сопротивлениями заливается эпоксидным клеем и помещается в дьюар с тающим льдом. Задатчик Р 4831 также желательно термостабилизировать. Для этого можно использовать схему, описанную в работе [1]. Поскольку мост симметричный, значения сопротивлений задатчика и датчика температуры при равновесии будут одинаковы, поэтому для задания конкретной температуры можно пользоваться стандартными таблицами для термосопротивлений платиновых номинала 100 Ом. Питание моста осуществляется от стабилизатора (рисунок).

Сигнал разбаланса с моста поступает на вход предварительного усилителя, который на выходе дает усиленный положительный или отрицательный сигнал (перегрев или недогрев). Этот усиленный сигнал поступает на вход блока РП2, который при температуре, меньшей заданной, выдает управляющий сигнал на тиристорную схему через импульсный трансформатор (он включен в схему для гальванической



Принципиальная схема регулятора температуры; I – двойной мост, II – блок предварительного усилителя, контроля и управления нагреванием, III – задняя панель электронного блока РП2; R_{Pt} – датчик температуры (платиновое термосопротивление номинала 100 Ом при 0° С); R_1 – магазин сопротивлений Р 4831; П1 – переключатель «контроль – регулирование» (изображен в положении «контроль»); П2 – переключатель «грубо – точно» милливольтметра; mV – милливольтметр с нулем посередине шкалы; К1 – корректор нуля усилителя «грубо»; К2 – корректор нуля усилителя «точно»; К3 – корректор нуля регулятора РП2 «точно»; КГ – контрольные гнезда регулятора РП2; Т – тиристор; ИТ – импульсный трансформатор; Н – нагревательный элемент; (параметры Т, ИТ и Н подбираются для конкретного объекта регулирования); *1*, *2* – контакты (подключаются последовательно к потенциометру «Корректор» блока РП2); R_2–R_5 – манганиновые сопротивления; R_6–R_8 – резисторы установки нуля усилителя (R_6 и R_7 подбираются для конкретной схемы; сумма R_6, R_7 и R_8 должна составлять 150 кОм). Распайка микросхемы К551УД1А приведена для варианта исполнения микросхемы в металлическом корпусе

развязки). С помощью РП2 можно осуществить пропорциональный, пропорционально-интегральный, пропорционально-дифференциальный и пропорционально-интегрально-дифференциальный (при работе с дополнительными блоками) законы регулирования. Наиболее часто используется пропорциональный закон (например, в цилиндрических печах сопротивления с массивным термоблоком).

Перед работой регулятора необходимо установить нуль РП2 и предварительного усилителя, для чего служит схема контроля нуля (рисунок). Переключатель «контроль – регулирование» служит для перевода регулятора из одного режима в другой. К контрольным гнездам РП2 (см. инструкцию прибора) подключается милливольтметр с нулем посередине шкалы. В схеме РП2 один из боковых проводов потенциометра «Корректор» отпаивается и на это место впаивается реохорд «Корректор точно». При нажатой кнопке блока РП2 (см. инструкцию прибора) этими двумя корректорами последовательно по милливольтметру устанавливается нуль регулятора РП2. Затем при отжатой кнопке производится установка на нуль предварительного усилителя. Контроль нуля осуществляется периодически в ходе работы прибора.

Предложенная схема двойного моста обладает очень хорошей термической стабильностью и почти не подвержена влиянию соединительных проводов. Минимальная чувствительность регулятора соответствует ~0,01 К. Значение точности поддерживаемой температуры зависит от конкретного объекта регулирования и выбранного закона регулирования. Нами эта схема использовалась в установке для исследования диффузии газов в металлах [2] для поддержания заданной температуры диффузионной ячейки в диапазоне 20–650° С. Объект регулирования был довольно инерционен. Закон регулирования выбран пропорциональным. В течение нескольких часов (до 5–6) удавалось поддерживать температуру на верхнем пределе (650° С) с точностью ±0,05 К. Измерение температуры велось образцовым платиновым термометром сопротивления ПТС-10 с точностью измерения ±0,01 К. Выход на стационарный режим после нагревания до заданной температуры составлял не более часа.

По всей вероятности, для достаточно инерционных объектов можно гарантировать точность поддержания температуры ±0,1 К.

Авторы выражают благодарность В. С. Мамаю за консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лавут Э. Г., Тимофеев Г. И., Человская Н. В., Юлдашева В. М.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1992.
2. *Лобко В. Н., Рябов Р. А.* // Там же. 1987. Т. 61. № 4. С. 1137.

Владимирский политехнический институт

Поступила в редакцию
20.VII.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

ДИСКУССИИ

УДК 541.095

К ВОПРОСУ О СВЕРХБЫСТРЫХ РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Синякова Г. С.

Предложен химический механизм процесса разложения гидратированных солей под давлением, имеющего взрывообразный характер.

В работе [1] экспериментально установлен необычный факт: кристаллогидраты ряда солей, содержащих в качестве катиона Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Cr^{3+}, а в качестве анионов сульфат и хлорид, под действием высокого давления взрываются с сильным звуком и выбросом продуктов реакции и исходных веществ. Данный эффект не наблюдался авторами только в том случае, когда выбранные для эксперимента соли «обводнялись».

Опыты проводились на наковальнях Бриджмена. В качестве примера рассматривалась реакция с пятиводным сульфатом меди, который под давлением 7,5 МПа взрывался с образованием в качестве одного из продуктов реакции металлической меди, покрывающей поверхность железной наковальни. Предполагалось, что разложение соли идет по схемам:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 + 5H_2O, \quad (1)$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O + 4H_2O. \quad (2)$$

Однако омеднение железной поверхности наковальни не исключало, по мнению авторов, протекания реакции:

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu. \quad (3)$$

Авторы [1] пришли к выводу, что в этом случае механическая энергия, подаваемая в систему, непосредственно превращается в тепловую; нагрев системы приводит к появлению активированных молекул, обеспечивающих ход эндотермической реакции.

Наблюдаемые большие скорости твердофазных реакций реализовывались в изотермических условиях, а поэтому не могли быть объяснены в рамках теории теплового самоускорения, а также на основании цепного механизма реакции ввиду того, что восстановительные эффекты относились к эндотермическим. Выявленный в эксперименте факт (взрыв происходит только при наличии в структуре кристаллизационной воды) указывает на то, что ни одна из приведенных выше реакций не могла быть ответственной за наблюдаемый эффект. Поэтому представляется целесообразным еще раз проанализировать ситуацию и попытаться найти химические реакции, способные объяснить наблюдаемое явление.

Взрыв, как известно, может сопровождаться горением, при котором явление распространяется не с помощью теплопроводности и конвекции, а путем быстрой передачи очень большого давления в головной части движущейся взрывной волны. Следовательно, исследуемый процесс может включать несколько стадий, среди которых есть стадия окисления промежуточных продуктов, протекающая как взрыв. Несомненно также, что одной из стадий процесса должна быть экзотермическая реакция, тепло которой, отдаваемое в окружающую среду, обеспечивает эндотермический процесс восстановления иона меди до металла. Совпадают ли эти две экзотермические стадии? Ответить на этот вопрос можно, только проведя общий анализ ситуации и записав его в виде уравнений реакции.

Рассматривая кристаллическую структуру пентагидрата сульфата меди (рис. 1) [2], можно предполагать, что при нагрузке на кристалл сверху вниз происходит

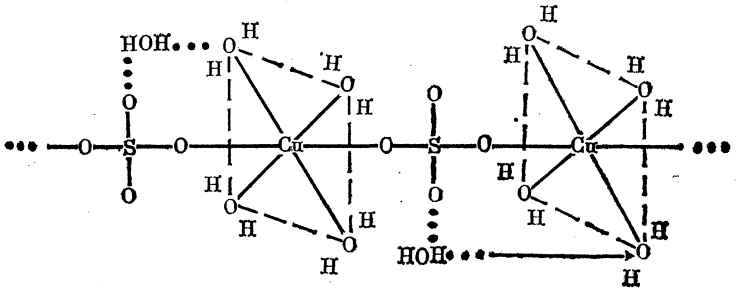


Рис. 1. Связи в медном купоросе – пентагидрате сульфата меди [2]

сжатие его структуры, вызывающее сопротивление, а следовательно, и нагрев. В то же время в перпендикулярном направлении («антисжатие») происходит растяжение структуры, что при определенных условиях может привести к деформации сдвига (в эксперименте он создается), которая вместе с первым процессом изменит симметрию кристалла, а в конечном итоге приведет к его разрушению, напоминающему образование полос сдвига. При этом, если в ненагруженном кристалле осуществляются взаимодействия только ближайших соседних атомов в молекуле, т. е. находящихся в равновесии при нулевых силах взаимодействия, то в условиях деформации меняется межатомное расстояние, что может привести к переходу поля деформации в неоднородное [3].

В случае рассматриваемой системы увеличение нагрузки на кристалл сверху вниз приведет к потере устойчивости или равновесия, что повлечет за собой по причине сокращения в этом направлении межатомных расстояний переход координационных связей в ковалентные, в результате каждый ион меди будет окружен четырьмя гидроксогруппами. При этом «избыточные» протоны перейдут к атомам кислорода, связанным атомами серы, что также обеспечит появление вокруг серы четырех гидроксогрупп. Тепло, выделяющееся при деформационном разрушении, а также силы растягивания, приведут к некоторому пространственному разделению катионной и анионной частей молекулы, а в каждой из них под действием факторов неравновесности (температура и давление) произойдут окислительно-восстановительные реакции, моделью для которых может послужить процесс внутримолекулярного окисления–восстановления твердофазной рениевой кислоты [4, 5]. Необходимыми условиями для протекания подобных реакций являются процессы гидратации–гидролиза исходной соли, образование системы с кооперативными свойствами, в которой образуются катионные или анионные части молекул, содержащие не менее четырех гидроксогрупп, что можно продемонстрировать на примере реакции восстановления димерной многоосновной рениевой кислоты:

$$\mathrm{Re_2O_5(OH)_4} \rightleftarrows \mathrm{Re_2O_5} + 2\mathrm{H_2O_2}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$2\mathrm{H_2O} + 2\mathrm{O},$$

т. е. постадийно:

$$4\mathrm{OH^-} \rightleftharpoons 2\mathrm{H_2O_2} + 4\mathrm{e^-},$$
$$\mathrm{Re_2O_5^{4+}} + 4\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Re_2O_5}. \qquad (4)$$

Известно, что в системе, в которой не выполняется на макро- или микроуровнях условие постоянства температуры, температура может оказаться эффективным генератором колебательных процессов, особенно если тепло в системе выделяется локально в процессе экзотермических реакций. Причина данного явления – сильная нелинейность задаваемой законом Аррениуса зависимости констант скорости реакции от температуры [6]. Наличие же в системе, обладающей кооперативными свойствами (каковой является кристалл), неравновесности и соответствующих нелинейных регуляторных связей на молекулярном уровне, приведет к эволюции системы по бифуркационному механизму, т. е. с образованием непредсказуемых продуктов реакции, существенно отличных от исходных.

Рассматривая уравнения в равновесии (4), можно сделать вывод, что экзотермическим процессом, обеспечивающим систему необходимой энергией, выступает окисление гидроксогрупп, в то время как потребителем этой энергии (эндотермический процесс) является катионная часть молекулы. С учетом изложенного можно

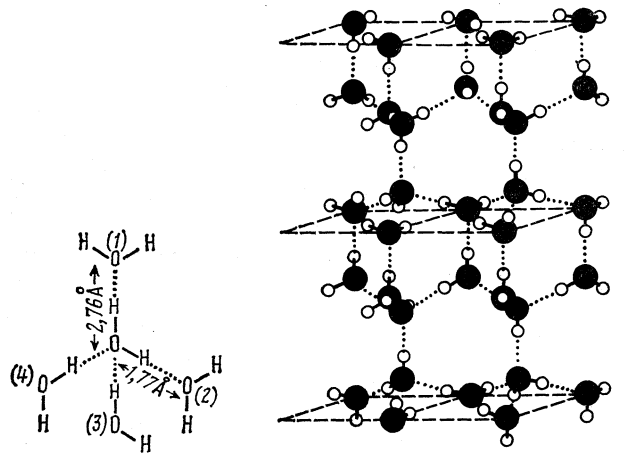


Рис. 2. Расположение связей между молекулами воды во льду (слева) и пространственная решетка льда [7]. Молекулы 1 и 2 и центральная молекула расположены в плоскости бумаги, молекула 3 находится впереди, а молекула 4 – позади этой плоскости

записать постадийно процесс реорганизации структуры исходной молекулы пентагидрата сульфата меди под давлением, а также процесс внутримолекулярного окисления–восстановления отдельно в катионной и анионной частях молекулы.

Стадия I – образование гидроксокомплексов в катионной и анионных частях молекулы и некоторое их пространственное разделение:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftharpoons [Cu(OH)_4] \ldots [S(OH)_4(H_2O)]. \qquad (5)$$

Стадия II – процессы внутримолекулярного окисления–восстановления в катионной и анионной частях молекулы по аналогии с равновесием (4):

$$[Cu(OH)_4] \ldots [S(OH)_4(H_2O)] \rightleftharpoons Cu + S + 5H_2O + 4O. \qquad (6)$$

Как следует из реакции (6), на определенном этапе процесса происходит полный распад молекулы, что сопровождается выделением тепла. Это тепло способствует дальнейшему взаимодействию компонентов (серы и кислорода) с образованием еще одного газообразного продукта, что в условиях сжатия приводит к саморазогреванию газов до температуры взрыва, т. е. в системе появляется взрывная волна на последней стадии процесса.

Стадия III – окисление серы и образование газообразной смеси, способной к взрыву:

$$S + O_2 \rightleftharpoons SO_2.$$

Как известно при взрыве газовой смеси потери тепла путем рассеивания не успевают произойти в той мере, как обычно происходит при горении.

Таким образом, предлагаемый механизм процесса твердофазного восстановления пентагидрата сульфата меди под давлением позволяет удовлетворительно объяснить наблюдаемый экспериментальный материал, включая равенство энергии активации нулю, характерное для экзотермических реакций. Из приведенного анализа процесса следует, что стадия, обеспечивающая взрывообразный характер процесса, и стадия, обеспечивающая систему энергией, необходимой для протекания эндотермической составляющей процесса, в данном случае не совпадают.

Из приведенных данных следует, что под давлением все кристаллогидраты в твердофазном состоянии, структура которых обеспечит набор компонентов, необходимых для процесса внутримолекулярного окисления–восстановления, будут вести себя аналогично сульфату меди. Следовательно, в качестве такой структуры можно также рассматривать воду в твердофазном состоянии, т. е. лед (рис. 2) [7]. Как следует из рис. 2, каждая молекула воды за счет тетраэдрического расположения водородных связей, окружена четырьмя молекулами воды. В случае укорочения связей О–Н это приведет к переходу водородных связей в ковалентные, т. е. к переходу про-

цесса гидратации в гидролиз, что обеспечит протекание реакции внутримолекулярного окисления–восстановления со взрывом в результате появления газообразных компонентов (водород и кислород):

$$\begin{array}{c} H_2O(H_2O)_4 \rightleftarrows H_4(OH)_4(H_2O) \rightleftarrows 4H + H_2O + 2H_2O_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \qquad\quad \downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad\qquad\quad 2H_2 \qquad\quad 2H_2O + 2O \end{array} \qquad (7)$$

В естественных условиях реакция (7) должна протекать в кометах. При этом энергия, необходимая для пространственного разделения зарядов катионной и анионной частей кристалла, поставляется в тех условиях не только за счет деформации кристаллической решетки льда, но и за счет солнечного излучения и прежде всего его УФ-составляющей. Возможность образования перекиси водорода при облучении воды УФ- или иным ионизирующим излучением была выявлена в лабораторных условиях [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ениколопов Н. С., Мхитарян А. А., Карагазян А. С.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 3. С. 657.
2. *Павлов Н. Н.* // Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1986. С. 111.
3. *Томпсон Дж. М. Т.* Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. М.: Мир, 1985. 254 с.
4. *Синякова Г. С.* Деп. в ВИНИТИ. № 5406-В. 1986.
5. *Синякова Г. С.* Деп. в ВИНИТИ. № 5407-В. 1986.
6. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
7. *Ленинджер А.* Биохимия. М.: Мир, 1976. 958 с.
8. *Кальвин М.* Химическая эволюция. М.: Мир, 1971. 340 с.

Академия наук ЛатвССР
Институт неорганической химии
Саласпилс

Поступила в редакцию
22.IX.1987

УДК 536.7

ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ М. И. ШАХПАРОНОВА, А. Л. ПАВЛЕНКО ПО ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МАКРОСИСТЕМАХ ВБЛИЗИ СОСТОЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Выродов И. П.

Первая часть работы [1] посвящена стационарным процессам по Пригожину, прекрасно изложенным им в работе [2], где показано, что в случае многостадийных r последовательных реакций типа M→N→...→F с течением времени устанавливается стационарное состояние с постоянной скоростью превращений

$$v_M = v_N = \ldots = v_F = v = B = \text{const}(t) \qquad (1)$$

при условии нестойкости промежуточных соединений. В условиях близости каждого превращения к равновесию ($A_\rho/RT \ll 1$) описание его удовлетворяет линейной феноменологической термодинамике необратимых процессов (ЛФТНП):

$$v_\rho = \vec{v}_\rho^{\,e} A_\rho/RT = L_\rho A_\rho/T = L_\rho X_\rho, \qquad (2)$$

где X_ρ – обобщенная термодинамическая сила, L_ρ – феноменологический коэффициент, $\vec{v}_\rho^{\,e}$ – скорость прямой реакции при равновесии. Это приближение следует из того, что скорость каждой реакции v_ρ связана со сродством A_ρ более общим соотношением

$$v_\rho = \vec{v}_\rho[1 - \exp(-A_\rho/RT)], \qquad (3)$$

в котором разложение экспоненты ограничивается величиной первого порядка малости A_ρ/RT. В этом случае

$$v=v_\rho=\sum_{\rho=1}^{r}\frac{\vec{v}_\rho^{\,e}}{rR}\cdot\frac{A_\rho}{T}=\frac{1}{rT}\sum_{\rho=1}^{r}L_\rho A_\rho=B. \tag{4}$$

Физический смысл этого выражения заключается в том, что произведения величин

$$L_\rho A_\rho=B_\rho=\text{const}(t), \tag{5}$$

поскольку $v=B$ при $\sum_{\rho=1}^{r}B_p=BrT$. В этом приближении

$$\Delta\xi=\int_{t_0}^{t}\dot{\xi}\,dt=\int_{t_0}^{t}v\,dt=B(t-t_0). \tag{6}$$

Таким образом, степень полноты превращения макросистемы возрастает пропорционально времени $t>t_0$ с единственным нулем при $t=t_0$, т. е. макроскопический процесс не испытывает колебаний. Здесь и в работах [1, 2] период достижения стационарного состояния не рассматривается.

Во второй части статьи [1] рассматриваются нестационарные процессы и делается попытка расшифровки фразы И. Пригожина [2] о возможности прохождения естественной (макроскопической) степени полноты реакции через нуль $(r-1)$ раз Но при этом не указывается для каких реакций авторы используют правило аддитивности нормальных реакций, тем более, что на примере синтеза HI ими в основном рассматривается стационарный процесс. Не указывается также, какие конкретные естественные реакции описываются колебательными процессами. Все это приводит к некорректным выводам и недоразумениям. Действительно, если учесть, что для компонента γ выполняется равенство

$$dn_\gamma=\sum_{\rho'=1}^{r}\nu_{\rho'\gamma}\,d\xi_{\rho'}=\nu_\gamma\,d\xi_\gamma, \tag{7}$$

то, полагая, что изменение компонентов γ происходит вследствие одновременно протекающей с ρ' реакцией $\rho=\gamma$, получим

$$d\xi_\rho=\sum_{\rho'=1}^{r}\left(\frac{\nu_{\rho'\rho}}{\nu_\rho}\right)d\xi_{\rho'}. \tag{8}$$

Отсюда

$$\Delta\xi_\rho=(\xi_\rho-\xi_\rho^{\,e})=\sum_{\rho'=1}^{r}\left(\frac{\nu_{\rho'\rho}}{\nu_\rho}\right)(\xi_{\rho'}-\xi_{\rho'}^{\,e}). \tag{9}$$

Если нормальные ρ'-реакции подчиняются ЛФТНП, то

$$\frac{d\xi_{\rho'}}{dt}=\frac{L_{\rho'}A_{\rho'}}{T}=\frac{L_{\rho'}}{T}\left(\frac{\partial A_{\rho'}}{\partial\xi_{\rho'}}\right)_e(\xi_{\rho'}-\xi_{\rho'}^{\,e}), \tag{10}$$

где $A_{\rho'}=A_{\rho'}(\xi_{\rho'})$ разложено в ряд Тэйлора по малым величинам $(\xi_{\rho'}-\xi_{\rho'}^{\,e})\ll 1$. Интегрируя выражение (10) и подставляя его в (9), получаем

$$\Delta\xi_\rho=(\xi_\rho-\xi_{\rho'}^{\,e})=\sum_{\rho'=1}^{r}\left(\frac{\nu_{\rho'\rho}}{\nu_\rho}\right)(\xi_{\rho'}-\xi_{\rho'}^{\,e})_0\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rho'}}\right)=\sum_{\rho'=1}^{r}B_{\rho'\rho}\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rho'}}\right), \tag{11}$$

где

$$\tau_{\rho'}>0, \quad \left(\frac{\partial A_{\rho'}}{\partial \xi_{\rho'}}\right)<0, \quad B_{\rho'\rho}=\frac{\nu_{\rho'\rho}}{\nu_{\rho}}(\xi_{\rho'}-\xi_{\rho'}{}^{e})_0 \tag{12}$$

и $\tau_{\rho'}$ – время релаксации ρ'-реакции

$$\tau_{\rho'}=-T/L_{\rho'}\left(\frac{\partial A_{\rho'}}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_e. \tag{13}$$

Дифференцированием (11) по времени находим

$$\frac{d\xi_\rho}{dt}=v_\rho=-\sum_{\rho'=1}^{r}\frac{B_{\rho'}}{\tau_{\rho'}}\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rho'}}\right). \tag{14}$$

Таким образом, как степени полноты реакций (11), так и их скорости (14) могут проходить $(r-1)$ раз через нули, если рассматриваемые нами две реакции протекают одновременно. Например, в реакциях

$$\sum_{\rho'=1}^{r}\nu_{\rho'\rho}N_{\rho'}\rightarrow\nu_\rho M_\rho, \quad \rho=\overline{(1,r)} \tag{15}$$

каждый компонент может участвовать в r реакциях и изменение его представимо выражением (11), но он может быть представим и менее чем в r реакциях, в том числе и один раз, тогда указанных нулей нет вообще. Если же в (15) $\rho=1$, то это еще не означает, что степень полноты суммарного макроскопического (естественного) процесса может быть представлена аддитивно через «нормальные» реакции. В самом деле, в этом случае для каждого компонента реакции степень полноты реакции едина:

$$dn_{\rho'}/-\nu_{\rho'}=d\xi_\rho, \quad \rho=1, \tag{16}$$

поэтому вопроса о нулях естественной реакции не возникает.

Таким образом, статья [1] вследствие ошибочной интерпретации утверждения о возможном прохождении естественной реакции $(r-1)$ раз через равновесное состояние, содержит представления, вуалирующие сущность затрагиваемой ими проблемы в аспекте ФТНП. Такая фраза, как «...то химические реакции, так же, как и другие термодинамические потоки могут быть выражены в терминах химических реакций», имеет намерение выразить в *единое* (химическое) *слово* все, в том числе и ФТНП. Эта фраза «звучит» в [1] неоднократно так же, как и фраза: «Итак, встречающиеся иногда утверждения о том, что химические реакции представляют собой пример, когда потоки выражаются через обобщенные силы нелинейно, не соответствуют действительности». Экспоненциальное представление v_ρ (3) как раз и есть выражение $v_\rho(A_\rho/T)$ самого общего вида, в том числе и нелинейного. В действительности, все бифуркационные процессы утверждениями авторов отрицаются, что явно нелепо.

Выражения (11) и (14) примечательны тем, что их можно использовать для вывода условий, которые должны удовлетворяться для того, чтобы макроскопические (естественные) реакции могли быть описаны в рамках ЛФТНП. Действительно, дифференцируя по времени (11) и записывая линейные феноменологические уравнения

$$J_\rho=v_\rho=-\sum_{\rho'=1}^{r}\frac{B_{\rho'\rho}}{\tau_{\rho'}}\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rho'}}\right)=\sum_{\rho'=1}^{r}L_{\rho'\rho}\frac{A_{\rho'}}{T}=\sum_{\rho'=1}^{r}L_{\rho'\rho}X_{\rho'}, \tag{17}$$

с учетом разложимости $A_{\rho'}$ в указанный ряд Тэйлора и экспоненциального представления $(\xi_{\rho'}-\xi_{\rho'}{}^{e})$ через время релаксации $\tau_{\rho'}$ получим соотношения

$$\nu_{\rho'\rho}/\nu_\rho=L_{\rho'\rho}/L_{\rho'}. \tag{18}$$

Априори выполнимость этого соотношения неочевидна.

Наконец, укажем, что предлагаемые авторами представления о переходном состоянии не всегда однозначны, так как зачастую невозможно установить все мно-

жество промежуточных стадий, приводящих к образованию активного комплекса, реализуемого несколькими комбинациями предпереходного состояния (комплексов). Конфигурация активного комплекса даже в простейших реакциях, как правило, остается неизвестной.

Таковы аспекты теории периодических процессов макросистем как в рамках ФТНП, так и в рамках ЛФТНП в особенности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шахпаронов М. И., Павленко А. Л.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8, С. 2279.
2. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 128 с.

Краснодарский политехнический институт

Поступила в редакцию
29.III.1988

УДК 536.7

ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ ПАВЛЕНКО А. Л., ШАХПАРОНОВА М. И. ПО ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МАКРОСИСТЕМАХ (РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА — ЖАБОТИНСКОГО)

Выродов И. П.

Работа [1] начинается с ошибочного утверждения: «...показано, что концентрационные колебания могут быть описаны методами линейной неравновесной термодинамики с учетом на явной форме молекулярных механизмов необратимых процессов, обусловливающих автоколебательные реакции» [1]. Из работы [2] следует, что авторами [1] не показано, что: а) естественные (макроскопические) реакции (концентрационные колебания) описываются ЛНТ, б) автоколебательные реакции являются следствием процессов, описываемых линейной феноменологической термодинамикой необратимых процессов (ЛФТНП).

В качестве «примера» бездоказательных утверждений авторы обращаются к моделированию реакции Белоусова – Жаботинского (БЖ). Они приводят пять известных [3, 4] реакций (4)–(8) и находят для них пять времен релаксаций, отличающихся на 11 порядков, которым в работе [1] не уделено должного внимания в связи с анализом влияния каждой из реакций на автокаталитичность и периодичность реакции БЖ. Согласно утверждениям авторов, «В модели фигурируют три переменные – концентрации четырехвалентного церия (x), ...». Он участвует в реакциях (5) и (6), значение $[Ce^{4+}]$ входит также в величину $C=[Ce^{3+}]+[Ce^{4+}]$. Тем не менее, в уравнении (13) авторы для dN_α берут лишь две степени полноты по реакциям (5) и (6). Не указано также, каково представление для нормальных и естественной реакций Ce^{3+}. Это очень важный момент, поскольку на рис. 1 представлена временная зависимость отношения $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ в неопределенных единицах измерения. Так как, согласно схеме (4)–(8), существует пять нормальных реакций для Ce^{3+}, то естественная реакция для Ce^{3+} может проходить через четыре нуля для $\Delta\xi_{Ce^{3+}}$. Тем не менее, для указанного отношения не обнаруживается ни одного нуля, которые так необходимы были в [1] для обоснования колебательного характера естественных реакций в рамках ЛФТНП. В результате авторы получили мнимый цикл, вырезая из рис. 1 произвольным образом выбранную «макушку» кривой, которая трансляционно повторяется с помощью надуманного оператора сдвига, не содержащего внутренней информации о начале и конце цикла.

Обсуждая влияние величины y (концентрации активных компонентов) на форму кривой рис. 1, авторы по данным рис. 3 пришли к выводу о возрастании периода цикла. Этот «вывод» следует из «примерного» равенства длительностей фаз нарастания и убывания величин $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$. Именно по этим данным и построен рис. 4. Но ведь фаза монотонно убывающего процесса стремится к нулю асимптотически. Обрезая «хвосты» кривых рис. 3 по времени периода возрастания, авторы вносят произвол в установление асимметричного периода цикла. Таким образом,

понятие цикла у авторов безлико как в качественном, так и в количественном отношении.

В заключении статьи авторы пытаются оговорить грубость используемой ими по [3, 4] модели, упоминая и высказывания автора [3] о возможных неучтенных в модели десятках промежуточных соединений и реакций. В частности, в работе [5] реакция БЖ описывается шестью реакциями, но указываются и работы, в которых построены модели, реализующие реакцию БЖ в одиннадцать стадий. Особый интерес представляет модель «орегонатора» [5], которая приводит авторов ее создания к системе трех нелинейных дифференциальных уравнений для основных промежуточных веществ: $[HBrO_2]=X$ – переключателя, $[Br^{-1}]=Y$ – регулятора, $[Ce^{4+}]=Z$ – регенератора. Решение этой нелинейной системы уравнений позволяет установить условия, при которых возникает колебательный режим, в том числе и предельный по концентрациям X и Y цикл, устойчивость стационарного состояния колебательной системы.

Анализ полученных результатов на примере реакций БЖ показывает, что природа колебательного характера их определяется свойствами *определенной* совокупности химических реакций. Методы физической кинетики, выделяя эту совокупность определяющих реакций, позволяют составить систему определяющих дифференциальных уравнений, описывающих характерные черты колебательного процесса. В колебательных процессах автокаталитические реакции не укладываются в рамках последовательных [6] реакций, а также в рамки линейного их звена как отклика естественной (теперь уже нелинейной) реакции на обратную связь с автокаталитическим звеном нормальной реакции. Реакция БЖ представляет типичный пример возникновения диссипативных структур, возникающих за пределами линейных моделей. Колебательный характер их накладывает дополнительные условия на нелинейность моделей (в том числе простейших – механических процессов).

Линейные феноменологические соотношения неравновесной термодинамики (конститутивные уравнения) приводят к линейным уравнениям переноса, которые не содержат периодических решений. Для определенной совокупности химических реакций, описываемых системой линейных дифференциальных уравнений первого порядка, можно составить симметричную матрицу коэффициентов и получить решение, включающее нормальные моды с действительными показателями [5, 7], которые определяют релаксацию системы к равновесию: «...около положения равновесия никогда не существуют колебательные реакции» [7, с. 68]. Для того чтобы в линейных уравнениях переноса содержались периодические решения, необходимо, чтобы они были в крайнем случае квазилинейными, но и этот случай выходит за пределы формализма ЛФТНП. Состояние равновесия – устойчивый фокус системы, сам же процесс релаксации не является устойчивым уединенным циклом и существенно зависит от начальных данных. Разумеется, при большом желании можно сконструировать матрицу линейных уравнений так, чтобы нули были расположены периодически, причем число реакций r можно считать сколь угодно большим, однако эти ухищрения не имеют отношения к колебательным реакциям в силу их искусственности и необоснованности.

Претенционность авторов [1] вуалирует существо проблемы, ее физико-химическую сущность. Работа [1] завершается математической декорацией этой сущности – введением оператора сдвига для трансляции неопределенного этапа (периода) физико-химических превращений в колебательных реакциях, в том числе и в реакции Белоусова – Жаботинского.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Павленко А. Л., Шахпаронов М. И.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2279.
2. *Выродов И. П.* // Там же (в печати).
3. *Жаботинский А. М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
4. *Жаботинский А. М., Заикин А. А., Корзухин М. Д., Крейцер Г. П.* // Колебательные процессы в биологических и химических системах. Т. 2. Пущино-на-Оке, 1971. С. 269.
5. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
6. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 128 с.
7. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.

Краснодарский политехнический институт

Поступила в редакцию
29.III.1988

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. LXIII 1989 № 3

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу «МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ» (Membranes and Membrane processes/Ed. by E. Drioli, M. Nakagaki. N. Y.– L.: Plenum Press, 1986. 663 p.)

Рецензируемое издание представляет собой труды I Японо-европейского конгресса по мембранам и мембранным процессам, состоявшегося 18–22 июня 1984 г. в Италии. Конгресс был организован Европейским обществом по технологии и исследованию мембран и Японским мембранным обществом.

Доклады, представленные на конгрессе, отличались разнообразной тематикой и охватывали большой круг теоретических вопросов современной мембранологии, а также ее приложения в медицине и технологии. Среди основных направлений работы конгресса можно выделить: 1) ионный транспорт через мембраны, 2) методы получения и свойства мембран, 3) практическое применение мембран, 4) влияние различных факторов на транспорт через мембраны, 5) математическое моделирование процессов фильтрации и сепарации, 6) поведение дисперсных систем при ультрафильтрации.

Среди работ, связанных с ионным транспортом, заслуживает внимания выполненное Кауттом и сотр. исследование фотохимического электронного транспорта через однопластинчатые слоистые липосомы с использованием в качестве носителей электронов коэнзима *Q* и витамина *K*. Методика исследования заключалась в капсулировании фотовосстанавливающей системы внутри липосом и последующего активирования световым источником после диспергации в субстрате.

Получение мембран методом обращения фаз и методом пленочного литья представлено в работах Штрасмана и Лейзена, в которых подробно описаны мембранные структуры, оценены их фильтрующие свойства и характеристики. Ряд докладов (Хан, Пессоа) был посвящен результатам апробирования новых композиционных мембранных материалов, в частности значительное внимание уделено приготовлению и свойствам мембран, содержащих фосфат церия и α-циркония. Обсуждены электрохимические свойства некоторых гетерогенных мембран, содержащих микрокристаллы типа α-$[Zr(PO_4)_2]H_2$, $[Zr_2PO_4(SiO_4)_2]Na_3$ и органические связующие типа поливинилидена фтора. По данным Лейзена, весьма перспективны тонкопористые мембраны на основе полисурьмяной кислоты.

Представляют интерес работы, связанные с практическим применением мембран, в частности, для промышленного разделения азеотропных смесей (Мохтари-Нейад), для разделения смеси аминокислот кислотного, щелочного и нейтрального типов (Кимура). Высокопористые гидрофобные политетрафторэтиленовые мембраны были успешно применены в процессе термоанализа водных смесей (Сарти). Математическая модель этого процесса подтверждена экспериментальными результатами. Заслуживает внимания работа (Ямаде) по разделению изомеров ксилена с помощью мембран, содержащих клатратные металлические комплексы.

Вопросам влияния различных факторов на процессы переноса через мембраны уделено в докладах значительное место. Так, сопоставление изменений ряда характеристик ацетилцеллюлозных мембран позволило оценить действие неионогенных, анион- и катионактивных ПАВ на поведение системы электролит – ПАВ (Ласлоп). Основные закономерности влияния пеногасителей на режим работы и физико-химические параметры фильтрации микробиологических суспензий подробно освещены в работе Кронера. Теоретическое рассмотрение модели ультрафильтрации флоккулирующих коллоидных систем (Мак Донох) позволило предсказать влияние дзета-потенциала на параметры фильтрации. Авторами получено хорошее соответствие модельных расчетов с результатами ультрафильтрации на примере коллоидного SiO_2. Рецензируемый сборник завершают статьи, связанные с химико-технологическими и экономическими аспектами использования мембранных процессов в промышленности.

В целом, материалы конгресса, включенные в сборник, безусловно, представляют научный интерес для специалистов, занимающихся физикохимией мембран.

М. А. Хачатурян

Рецензия на ежегодник «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ» / Под ред. М. М. Колотыркина. М.: Химия, 1987. 263 с.

Седьмая книга известного ежегодника, уже нашедшего свое прочное место на рабочих столах специалистов, открывается обзорной статьей А. М. Жаботинского «Колебания и волны в гомогенных химических системах». Исследования механизма и кинетики химических колебательных реакций привлекают к себе постоянное и все возрастающее внимание. Они привели к развитию новой науки о самоорганизации в сложных системах – синергетики, тесно связали физическую химию растворов с биологией и медициной. Автор обзора внес собственный выдающийся вклад в эту область, поэтому особенно интересно проследить его глазами за историей становления современных представлений о химических колебаниях и волнах. Акцент в обзоре сделан на гомогенных химических реакциях, как моделях биологической возбуждаемой среды. Дан сжатый, но вполне строгий анализ проблемы неустойчивостей и колебаний в реакторах идеального перемешивания и на его основе выделены главные тенденции в экспериментальных исследованиях, к числу которых принадлежат интенсивно развиваемые в последнее время подходы к созданию химических осцилляторов и триггеров. Завершает обзор раздел об автоволнах в реакционно-диффузионных системах. Статья содержит подробную библиографию (110 ссылок) и служит прекрасным введением в состояние рассмотренной интригующей проблемы.

В обзоре М. Я. Мельникова «Электронно-возбужденные радикалы» рассмотрены реакции различных углерод-, кислород-, азот- и серосодержащих радикалов в электронно-возбужденных состояниях. Эти реакции определяют механизмы и характер процессов фотостарения полимеров, поэтому понимание их природы, определение кинетических параметров, структурные корреляции являются необходимыми компонентами направленного создания полимерных материалов с желаемыми свойствами. Обзор содержит обширный и хорошо систематизированный фактический материал по квантовым выходам реакций фотодиссоциации радикалов, реакциям фоторадикального старения важнейших полимерных материалов.

Физическая химия полимеров нашла отражение также в обзорной статье А. Н. Праведникова, Б. В. Котова и Д. В. Пебалка «Донорно-акцепторная природа и электронные свойства ароматических полимеров». Обнаружение в ряду этих гетероциклических полимерных материалов фотопроводимости и установление электронной природы их проводимости привели к формированию представлений о полиамидах как высокоомных проводниках или фотополупроводниках с проводимостью собственного типа, обусловленной специфическими структурными особенностями полимерных цепей. Эта точка зрения детально обосновывается авторами. Показаны широкие перспективы модификации свойств полиамидов при варьировании их структуры. Наряду с важнейшей областью применения полиамидов – электрофотографией, обсуждены другие многообещающие практически возможности этих полимерных материалов.

Обзор А. А. Лопаткина «Новые тенденции в термодинамике адсорбции на твердых поверхностях» вводит читателя в проблемы термодинамической теории поверхностных явлений, методов описания адсорбционных экспериментальных данных, среди которых отдается предпочтение методу избыточных термодинамических величин Гиббса. Обзор написан в полемическом ключе, подчеркивающем авторскую точку зрения на обсуждаемые вопросы.

И. О. Шапиро в обзорной статье «Соотношение Бренстеда в реакциях переноса протона» систематизирует полученные в последние годы данные о величинах (в том числе, аномальных) и тенденциях варьирования коэффициента α в уравнении Бренстеда, прилагаемом к реакциям протонного переноса. Наиболее последовательная интерпретация этих данных достигается, как показывает автор, в рамках теоретических моделей Догонадзе–Кузнецова и Бендерского–Овчинникова.

Завершает книгу обзорная статья Л. А. Грибова «От спектра – к структуре. Состояние и перспективы оптической и молекулярной спектроскопии». Автором рассмотрены молекулярные модели различного уровня и связи модель–спектр (прямая спектральная задача) к спектр – модель (обратная спектральная задача). Ясно представлены принципы построения существующих информационно-поисковых и экспертных систем. Подробно изложены данные по системе РАСТР, разработанной под руководством автора статьи, приведены впечатляющие примеры ее работы при распознавании достаточно сложных структур. В целом обзор служит прекрасным введением в быстро развивающуюся область молекулярной спектроскопии, называемую автором «вычислительная спектроскопия».

Высокий научный уровень всех шести обзоров ежегодника, актуальность их тематики, ясность и доступность изложения материала способствуют поддержанию заслуженной репутации этого периодического издания, созданной его предыдущими выпусками.

В. И. Минкин

Важный вклад в радиационную химию. Рецензия на книги: Пикаев А. К. «СОВРЕМЕННАЯ РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДЫ». М.: Наука, 1985. 375 с.; Пикаев А. К. «СОВРЕМЕННАЯ РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. РАДИОЛИЗ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ». М.: Наука, 1986. 440 с.; Пикаев А. К. «СОВРЕМЕННАЯ РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТВЕРДОЕ ТЕЛО И ПОЛИМЕРЫ. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ». М.: Наука, 1987. 448 с.

Современный период характеризуется интенсивным развитием радиационной химии – области физической химии, изучающей химические и физико-химические превращения веществ под действием ионизирующих излучений (рентгеновских и γ-лучей, быстрых электронов, тяжелых заряженных частиц, нейтронов, ускоренных ионов, продуктов ядерных реакций, осколков деления). Связано это с возросшими потребностями практики, например, с проблемой создания радиационно-стойких и радиационно-чувствительных материалов, с необходимостью прогнозирования направления радиационно-химических процессов при переработке облученного ядерного топлива, при хранении высокорадиоактивных отходов радиохимической промышленности, в теплоносителях ядерных реакторов и т. п. Вместе с тем радиационная химия, являясь самостоятельной областью химии, оказывает влияние на развитие других областей науки. Ее достижения – открытие гидратированного электрона, сведения об элементарных актах различных процессов и реакционной способности электронов, ионов, свободных радикалов и возбужденных молекул, создание основ негомогенной кинетики – используются в фото-, электро-, радиохимии, химической кинетике, радиобиологии.

В середине 50-х годов на базе успехов теоретической радиационной химии произошло рождение радиационно-химической технологии – новой прогрессивной области технологии. В настоящее время эта область развивается быстрыми темпами. В мире сейчас насчитывается более 450 промышленных установок с электронными ускорителями и около 150 промышленных гамма-облучателей на основе ^{60}Co. Ионизирующие излучения применяются для полезного модифицирования свойств полимерных материалов (например, полиэтиленовой изоляции проводов и кабелей), отверждения покрытий на дереве, пластмассах, бумаге, металле, в производстве термоусаживающихся полимерных изделий, пенополиэтилена, древопластиков, новых биоматериалов, синтезе олово- и кремнийорганических соединений, стерилизации медицинских изделий и лекарственных препаратов, обработке картофеля и лука с целью удлинения срока их хранения и т. д.

Однако экспериментальный, теоретический и научно-технический материал по радиационной химии и радиационно-химической технологии был разбросан в десятках тысяч научных статей, обзоров и патентов, в многочисленных брошюрах и книгах, посвященных отдельным проблемам этой области науки и технологии. В мировой литературе отсутствовала книга, в которой были бы отражены все разделы современной радиационной химии и которая могла бы служить пособием для углубленного изучения этой науки.

Можно с полным правом утверждать, что указанный пробел устранен выпуском в 1985–1987 гг. монографического издания А. К. Пикаева «Современная радиационная химия», состоящего из трех книг. Первая книга посвящена обобщению основных положений радиационной химии, рассмотрению экспериментальной техники и методов в этой области науки, а также дозиметрии ионизирующих излучений. Во второй книге с единых позиций и на основе современных представлений обсуждены главные закономерности радиолитических превращений газообразных и жидких систем. Предметом третьей книги являются радиационная химия твердого тела и полимеров, радиационная полимеризация и прикладная радиационная химия. Как видно, это издание охватывает всю современную радиационную химию.

Первая книга состоит из введения и восьми глав. Во введении дано определение радиационной химии, обсуждено ее место среди других химических наук, приведен перечень разделов радиационной химии и рассмотрены радиационно-химические процессы в природе. Первую главу можно считать первым историческим исследованием в радиационной химии. В ней представлены этапы развития этой области и изложены наиболее важные успехи, достигнутые на каждом этапе. Большое внимание уделено достижениям русских и советских ученых.

Последующий материал книги разделен на три части. В первой из них приведены общие сведения и основные понятия радиационной химии. Обсуждены физические стадии взаимодействия ионизирующего излучения с веществом. На базе Международной системы единиц и соответствующих Государственных стандартов рассмотрены основные понятия и единицы измерения в радиационной химии (радиационно-химический выход, доза и мощность дозы, Грэй, Беккерель и т. п.), а также освещен порядок применения единиц Международной системы в нашей стране. Далее приведены сведения о промежуточных продуктах радиолиза (сольватированных электронах, ионах, свободных радикалах, возбужденных частицах). Весьма важна информация о сольватированных электронах. Эти частицы играют большую роль не только в радиационно-химических реакциях, но также в фото-, электрохимических и других процессах. Поэтому данная информация представляет интерес и для специалистов смежных областей химии.

Предмет следующей части – экспериментальная техника и методы в радиационной химии. Здесь рассмотрены источники ионизирующего излучения, находящие применение в радиационной химии и радиационной технологии. Рассмотрение включает изотопные гамма-установки, ускорители заряженных частиц (прямого ускорения и циклические ускорители), исследовательские ядерные реакторы и т. д. Приведены наиболее важные их параметры, отмечены преимущества и недостатки. Далее изложены экспериментальные методы в радиационной химии. В сжатой форме рассмотрены основы методов ЭПР (в том числе, оптически детектируемого), ЯМР и других магнитно-резонансных методов, радиолюминесцентных методов, импульсного радиолиза, масс-спектрометрии, неинструментальных методов. Импульсному радиолизу, позволяющему исследовать быстрые и сверхбыстрые радиационно-химические процессы и тем самым неразрывно связанному с радиационной химией, отведено заметно больше места, чем другим методам. Весьма полезно для специалистов по радиационной химии то, что значительное внимание уделено областям применения указанных методов в радиационной химии.

Последняя часть книги, посвященная дозиметрии ионизирующих излучений, наибольшая по объему. Это обусловлено тем, что дозиметрия ионизирующих излучений – количественная основа радиационно-химического эксперимента и радиационно-технологического процесса. В этой части дана краткая характеристика физических методов дозиметрии (ионизационного, калориметрического, методов измерения тока или заряда и счета радиоактивности, активационного и сцинтилляционного), подробно рассмотрена дозиметрия ионизирующих излучений химическими методами, представлена необходимая информация о радиационной безопасности и индивидуальной дозиметрии. Следует специально отметить детальные практические рекомендации для правильного выполнения дозиметрических измерений тем или иным методом, а также многочисленные полезные формулы и таблицы.

Вторая книга разбита на три части. В первой части разобраны первичные радиационно-химические процессы в газах, а также радиолитические превращения в конкретных газообразных системах (кислороде, окиси и двуокиси углерода, окислах азота, аммиаке, парах воды, различных органических веществах в газовой и паровой фазах и т. д.). В этой части приведены многочисленные полезные сведения о первичных и конечных продуктах радиолиза, константах скорости радиационно-химических реакций, радиационно-химических выходах продуктов и т. п.

Вторая часть книги посвящена в основном радиационной химии воды и водных растворов. Столь большой объем книги, отведенный этому разделу радиационной химии, обусловлен, в первую очередь, его важностью с практической точки зрения. При обсуждении механизма радиолиза воды основное внимание обращено на промежуточные продукты радиационно-химического разложения воды (их свойства, радиационно-химические выходы и др.), кроме того, кратко рассмотрены теоретические модели радиолиза воды. Подробно обсуждены особенности образования водорода, кислорода и перекиси водорода при различных условиях облучения. Эти вопросы имеют непосредственное отношение к практике, поскольку вода широко используется в ядерной энергетике. При обсуждении радиолиза водных растворов в сжатой форме сделан анализ основных закономерностей радиолитических превращений в разбавленных водных растворах неорганических и органических соединений, включая ионы актинидов и биологически важные вещества, рассмотрен радиолиз концентрирован-

ных водных растворов. Вторую часть завершает описание радиационной химии других неорганических жидкостей – жидкого аммиака, гидразина, расплавов щелочно-галогенных соединений и нитратов, некоторых сжиженных газов.

В третьей части книги рассмотрены радиолитические превращения алифатических и ароматических углеводородов, проанализированы особенности радиационно-химических процессов при облучении кислородсодержащих органических соединений (преимущественно спиртов и простых эфиров), описан радиолиз галоген- и азотсодержащих органических веществ, а также серо- и фосфорорганических соединений. Как и в двух других частях, значительное место при изложении материала отведено механизму радиолитических превращений, природе и свойствам промежуточных продуктов, радиационно-химическим выходам конечных (стабильных) продуктов.

В третьей книге три части. Первая часть содержит обсуждение радиолиза неорганических и низкомолекулярных органических твердых веществ, информацию об особенностях радиолиза твердых тел (металлов, сплавов, полупроводников, щелочно-галогенных соединений, окислов, стекол, нитратов, других неорганических ионных соединений, различных твердых органических веществ). Здесь же дан анализ современного состояния проблемы радиационных гетерогенных процессов, включая радиационно-стимулированную адсорбцию, радиолиз в адсорбированном состоянии, радиационный гетерогенный катализ, радиационно-электрохимические процессы и радиационно-химические процессы в водных коллоидных системах. Заслуживает одобрения включение материала по радиационной коррозии. Этот вопрос в настоящее время интенсивно изучается в связи с быстрым развитием ядерной энергетики. Отдельно рассмотрены вопросы низкотемпературного радиолиза, среди них – наиболее важные сведения о радиационно-химических процессах в кристаллическом льду, замороженных водных растворах и стеклообразных органических системах, а также данные о туннельных процессах при низкотемпературном радиолизе и низкотемпературных радиационно-химических реакциях органических веществ.

Вторая часть книги посвящена радиационной химии полимеров. В ней разобраны первичные процессы при радиолизе полимеров, рассмотрены химические, физико-химические и физические превращения полимеров при облучении, освещены вопросы радиационной стойкости полимеров, их радиационной защиты и сенсибилизации сшивания, приведена информация о радиолизе растворов полимеров, проанализированы различные вопросы радиационной полимеризации (радикальной и ионной полимеризации, блочной и прививочной сополимеризации, твердофазной полимеризации).

В третьей части книги обсуждены проблемы прикладной радиационной химии. Этой области радиационной химии отведен большой объем в связи с ее интенсивным развитием. Приведены общие сведения о радиационно-химической (и вообще радиационной) технологии, рассмотрены конкретные радиационно-химические процессы прикладного характера (радиационное модифицирование материалов, радиационно-полимеризационные процессы и радиационно-химические процессы других типов). Весьма важным является то, что при изложении материала значительное внимание уделено опытно-промышленным и особенно промышленным процессам. Представлена также информация о наиболее интересных прикладных разработках, находящихся на стадии лабораторных исследований. Таким образом, автором монографии отчетливо прослежена взаимосвязь различных стадий радиационно-химических исследований и технологических разработок: теоретических и экспериментальных исследований, лабораторных опытов, опытно-промышленной проверки и промышленного внедрения.

Завершает монографию заключение, относящееся ко всем трем книгам. В нем сформулированы некоторые нерешенные проблемы радиационной химии.

Все три книги написаны на основе экспериментального, теоретического и научно-технического материала, опубликованного, как правило, в последние 15–20 лет. При этом библиография ко всему изданию, хотя А. К. Пикаев и ограничил список ее обзорами и наиболее важными оригинальными публикациями, включает 2700 наименований. Книги написаны четко и понятно, превосходно оформлены. Они снабжены подробными предметными указателями, что облегчает пользование ими.

По широте охвата предмета и высокому научному уровню изложения материала рецензируемое монографическое издание не имеет аналогов в мировой научной литературе по радиационной химии. Оно представляет собой важный вклад в радиационную химию и будет в течение многих лет служить ценным научным и учебным пособием для углубленного изучения данной области науки. Это издание можно с полным правом назвать энциклопедией радиационной химии.

Ю. Н. Молин

СОДЕРЖАНИЕ

Колесов В. П., Козина М. П. О факторах, определяющих точность измерения энергий сгорания органических соединений в калориметрической бомбе . 577

Химическая термодинамика и термохимия

Попова Л. Л., Палуй Г. Д., Суслов А. Н., Брень В. А., Минкин В. И. Калориметрическое определение энтальпии O⟶N-ацильной перегруппировки в иминах 3-ацетоксибензо[*b*]тиофен-2-карбальдегида 587

Марушкин К. Н., Гринберг Я. Х., Алиханян А. С., Лазарев В. Б., Горгораки В. И., Мелех Б. Т. p–T–x-Диаграмма $BaO–WO_3$ 591

Абросимов В. К. Вычисление стандартных термодинамических характеристик растворения химически не реагирующих с растворителем газов из данных по растворимости 598

Олейникова А. В., Чалый А. В. Влияние градиентов температуры на параметры законов подобия при рассмотрении критических эффектов в гравитационном поле 605

Березовская Ю. М., Васильева И. А., Майорова А. Ф. Термодинамические свойства твердых растворов в системе Bi_2O_3—Y_2O_3 611

Химическая кинетика и катализ

Астанина А. Н., Фом Мань Тай, Волков В. И., Кирьянова Н. В., Трухан Э. М. Каталитическая активность медь(II)содержащего волокна КН-1 в процессе окисления сульфида натрия 615

Физическая химия растворов

Столыпин В. Ф., Мишустин А. И. Вклады мультипольных взаимодействий в термодинамические свойства бинарных смесей диполярных апротонных растворителей 621

Столыпин В. Ф., Мишустин А. И. Проявление межмолекулярных взаимодействий в объемных свойствах раствора тетрагидрофурана и пиридина . . . 626

Шейхет И. И., Левчук В. Н., Симкин Б. Я. Расчет энергии сольватации в неассоциированных растворителях на примере тетрахлорметана 632

Строение вещества и квантовая химия

Рыжиков М. Б., Родионов А. Н., Годик В. А., Шигорин Д. Н. Орибитальная природа триплетных состояний моно- и дигетеропроизводных 9,10-дигидроантрацена 638

Игнатьев И. С., Лазарев А. Н., Альперт М. Л. Колебательный спектр и строение метоксиацетилена 642

Беляков А. В., Никитин В. С., Полякова М. В., Богорадовский Е. Т., Завгородний В. С. Нормальные колебания, симметрия и силовые постоянные молекулы *бис*(триметилстаннил)ацетилена 652

Татевский В. М. Об одной теореме в квантовой механике связанных ядерно-электронных систем (молекул и молекулярных ионов) 657

Морозов Ю. В., Боковой В. А. Физические основы спектральных разложений 662

Засорин Е. З., Иванов А. А., Ермолаева Л. И., Спиридонов В. П. Строение молекул трифторидов скандия, ванадия, хрома, празеодима, гадолиния и гольмия по электронографическим данным 669

Физическая химия поверхностных явлений

Сухарев В. Я. Перколяционная модель адсорбционного изменения электрофизических характеристик барьерно-разупорядоченного поликристаллического адсорбента 674

Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В. Анализ изотерм адсорбции азота и аргона на непористых и широкопористых кремнеземах. III. Адсорбция азота и аргона на химически модифицированных кремнеземах 684

Филиппов Л. К., Филиппова И. В. О роли фона в теории фронтальной динамики адсорбции смесей для недеформируемой пористой среды 689

Вернов А. В., Горелов Д. С., Сапата Х. В. Расчет энергии взаимодействия молекулы бензола с поверхностью графита 696

Смирнова Г. Л., Астанина А. Н., Руденко А. П., Прутченко С. Г., Волков В. И., Кирьянова Н. В., Трухан Э. М. Распределение ионов меди(II) в перфтори-

рованных сульфокатионитовых пленках до и после каталитического окисления сульфида натрия 703
Шимулис В. И., Чистохвалов В. Н., Вернов А. В. Исследование фазовых переходов в адсорбционных слоях тензиметрическим методом. IV. Двумерные фазовые превращения ксенона на графитированной термической саже . . 708
Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А., Косаева А. Е., Галицкая Н. Б. Физико-химические закономерности сорбции бора анионитами с различной структурой функциональных групп 714
Аранович Г. Л. Критические индексы адсорбции 719
Голубев Н. А., Коливердов В. Ф. Поверхностное натяжение жидких разбавленных растворов систем свинец – цезий и висмут – цезий 725

Фотохимия и магнетохимия

Серебренников Ю. А., Мухин Р. Р., Минаев Б. Ф. Магнитные спиновые эффекты при фотолизе поляризованным светом. Триплетный механизм 730

Биофизическая химия

Мамлеева Н. А., Некрасов Л. И. Влияние растворителя на межмолекулярные взаимодействия хлорофилла и феофитина в адсорбированном состоянии . 735

Прочие вопросы физической химии

Гасаналиев А. М., Вердиев Н. Н., Трунин А. С. Дифференциация системы Na, K, Ca, Ba // F, MoO_4 742
Кузнецова Р. Т., Соколова И. В., Фофонова Р. М., Беспалова А. Г., Хочкина О. И. Спектроскопическое исследование протолитических форм кумарина 102 747
Гриценко Н. И., Мошель Н. В., Цыбуля В. В. Влияние протонного облучения на электропроводность холестерических жидких кристаллов 753
Цибанов В. В. Определение границ доверительной области при нелинейном оценивании параметров физико-химических моделей 758

Краткие сообщения

Давыдов А. А., Шепотько М. Л. Влияние кислорода на инфракрасные спектры адсорбированного на ZnO метанола 764
Охоцимский А. Д. О локализации центра атом-атомного взаимодействия H–H в углеводородах 768
Гречишкин В. С., Гречишкина Р. В., Старовойтова О. В. Параметр асимметрии тензора градиента электрического поля в нитросоединениях 770
Базаров И. П., Геворкян Э. В., Поляков В. М. Решеточная модель бимезогенных соединений 773
Маргулис М. А., Дмитриева А. Ф. О механизме возникновения ультразвукового свечения в полимерах 775
Розно А. Г., Громов В. В. Измерение напряженности поля и проводимости в объеме твердых материалов методом электрострикции 777
Кошечкин С. Л., Анкилов А. Н., Садчиков В. А., Гоголев А. З., Вижин В. В. Влияние магнитного поля на активацию коррозии в водном растворе карбоната кальция 780
Яновский А. С., Герчиков М. Ю., Панеш А. М., Симонов А. П. Классификация центров хемосорбции водорода на кремнии и германии 783
Товбин Ю. К., Пиндюрин В. А. Адсорбция газа перестраивающимся сплавом . 785
Товбин Ю. К., Пак В. М. Изотермы адсорбции бинарной смеси взаимодействующих молекул 788
Черноплекова В. А., Король А. Н., Полканов М. А. Мольные теплоты растворения аллилбензола и его производных, измеренные методом газожидкостной хроматографии 791
Быков В. А., Василевская А. С., Генералова З. В., Игнатов Л. Я., Китаева Е. Л., Сонин А. С., Хан Ир Гвон, Шишкина Е. Ю. Лиотропные мезофазы в системе дисульфоиндантрон – вода 793
Евдокимова В. П., Ефимов М. Е. Стандартная энтальпия образования кристаллического бромида никеля 797
Губайдуллин В. И., Дрозд В. Е. Исследование адсорбционных процессов на поверхности твердых тел с помощью кварцевых пьезовесов и эллипсометрии 798
Каледин Л. А., Куликов А. Н., Гурвич Л. В. Колебательная структура низколежащих электронных состояний молекулы UO 801

Рыжиков М. Б., Родионов А. Н. Влияние природы растворителя на энергии $T-T$-переходов фенгетероборинов 804
Салуквадзе Р. Е., Цецхладзе Т. В., Черкезишвили Л. И., Чихладзе Л. А. Оценка размера пор силикагелей методом позитронной аннигиляции 806
Ходяков А. А., Богданов В. Л., Громов В. В., Саунин Е. И., Федорушкова Е. Б. Радиационные эффекты и массоперенос водорода в литиевовольфрамофосфатных стеклах 808
Ходяков А. А., Богданов В. Л., Громов В. В., Саунин Е. И., Федорушкова Е. Б. Кристаллизация и массоперенос водорода в соединениях системы Li_2O—P_2O_5—WO_3 810
Николаев В. Ф., Стробыкин С. И., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н. Магнитооптическая анизотропия и структурная реорганизация растворителей. Квазисферические молекулы тетрахлорметана в ароматических растворителях 813
Болгар А. С., Блиндер А. В. Низкотемпературная теплоемкость боридов ниобия 815
Книпович О. М., Рубцова Е. А., Некрасов Л. И. Послесвечение конденсированного разряда в азоте и азот-водородных смесях 819
Лисецкий Л. Н., Диденко К. И., Паникарская В. Д. Специфические межмолекулярные взаимодействия в мезофазе: квазибинарные нематические системы в холестерическом растворителе 822
Стремоусов В. И., Текучев В. В., Пивоваров В. М. Структура жидкометаллической системы висмут – олово – свинец 825
Мишустин А. И. Стандартный химический потенциал катионов лития в 4-бутиролактоне 828
Сазонов В. П. О касании объемов равновесия трех фаз четырехкомпонентной системы нодами равновесия жидкость – жидкость 831
Лисичкин Ю. В., Новиков А. Г., Фомичев Н. К. Колебательная и конфигурационная составляющие теплоемкости воды из данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов 833
Шейман М. С., Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Камелова Г. П., Каратаев Е. Н., Фещенко И. А. Теплоемкость и термодинамические характеристики тетраметилстаннана 836
Попель П. С., Коржавина О. А. Область существования метастабильной микрогетерогенности в расплавах Al—Sn 838
Бережковский А. М., Махновский Ю. А. О многочастичных эффектах в кинетике диффузионно-контролируемых реакций 842

Методы и техника физико-химических исследований

Лобко В. Н., Рябов Р. А. Регулятор температуры повышенной точности на основе электронного блока РП2 845

Дискуссии

Синякова Г. С. К вопросу о сверхбыстрых реакциях разложения в твердых телах под давлением 848
Выродов И. П. Замечания к статье М. И. Шахпаронова, А. Л. Павленко по теории периодических процессов в микросистемах вблизи состояния термодинамического равновесия 851
Выродов И. П. Замечания к статье Павленко А. Л., Шахпаронова М. И. по теории периодических процессов в микросистемах (реакции Белоусова – Жаботинского) 854

Рецензии

Хачатурян М. А. Рецензия на книгу «Мембраны и мембранные процессы» . . 856
Минкин В. И. Рецензия на ежегодник «Физическая химия. Современные проблемы»/Под ред. Я. М. Колотыркина. 1987 г. 857
Молин Ю. Н. Важный вклад в радиационную химию. Рецензия на книги: Пикаева А. К. «Современная радиационная химия». Т. 1, 2, 3. 858

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:

103062, 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 23.12.88 Подписано к печати 13.02.89 Т-00327 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт. 44,4 тыс. Уч.-изд. л. 27,6 Бум. л. 9,0
Тираж 1883 экз. Зак. 2392 Цена 3 р. 30 к.

Адрес редакции: 103062, Москва, ул. Обухова, 10, НИФХИ им. М. Я. Карпова
Тел. 227-00-14, доб. 29-28
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6