ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
65
ВЫПУСК
9



«НАУКА»
1991

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 65 Сентябрь 1991 Вып. 9

Москва **«Наука»**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11 : 546.23 : 536.758

© 1991 г.

Глазов В. М., Павлова Л. М., Баранов С. Г.

РАСЧЕТ ЛИНИИ СОЛИДУСА В ОБЛАСТИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ GaAs — Ge И GaAs — Sn

Предложен способ оценки кривых солидуса на основе анализа квазихимических реакций, происходящих при растворении легирующей примеси в соединении. Для установления предела растворимости примеси при каждой данной температуре разработан алгоритм расчета, основанный на строгом решении системы уравнений, образованной выражениями закона действующих масс для квазихимических реакций, протекающих в твердом растворе на основе соединения, а также уравнениями электронейтральности и материального баланса легирующего компонента. На основе данного алгоритма составлена программа на алгоритмическом языке ФОРТРАН, реализованная на микро-ЭВМ типа ДВК. Метод апробирован на квазибинарных системах GaAs – Ge и GaAs – Sn, показано хорошее согласие расчета с экспериментом.

В связи с тем, что для оптимизации процессов легирования полупроводниковых материалов необходима информация о предельной растворимости легирующей примеси, нами показана возможность расчета линий

© Отделение общей и технической химии АН СССР
Институт физической химии АН СССР, 1991 г.

солидуса в квазибинарных системах на основе решения обратной задачи при учете протекающих в твердом растворе квазихимических реакций.

Добавление примеси, растворяющейся в полупроводнике, формирует в нем равновесный ансамбль точечных дефектов, предельное содержание которых определяет границу растворимости. В большинстве работ для нахождения равновесной концентрации точечных дефектов применяется аппроксимация Броуэра [1], использование которой, с нашей точки зрения, приводит к определенной потере точности. Поэтому нами разработан специальный алгоритм, основанный на строгом решении системы уравнений, образованной выражениями закона действующих масс для квазихимических реакций образования дефектов, при растворении примеси в полупроводнике уравнениями электронейтральности и материального баланса для легирующего компонента.

Совокупность квазихимических реакций, определяющих равновесное состояние дефектов в полупроводнике, может быть в общем виде записана как

$$\sum_{i=1}^{I} \nu_{ij} A_j = 0 \qquad (i=1 \div I), \tag{1}$$

где A_j — символы дефектов, ν_{ij} — стехиометрические коэффициенты при A_j в квазихимической реакции (1).

Для реакций (1) может быть записано I уравнений закона действия масс вида

$$K_i = \prod_{i=1}^{I} [A_j]^{\nu_{ij}}, \qquad i=1 \div I, \qquad j=1 \div J. \tag{2}$$

Ограничения в виде уравнений электронейтральности и материального баланса могут быть представлены в виде следующей системы уравнений:

$$\sum_{i=1}^{I} [A_j] \beta_j - b_j = 0, \qquad j=1 \div J, \tag{3}$$

где β_j — коэффициенты в уравнениях материального баланса и электронейтральности, b_j — число грамм-атомов j-го элемента.

Совокупность выражений (2) и (3) образует систему уравнений, решение которой при фиксированных значениях p, T и b_j определяет равновесную концентрацию дефектов в полупроводниковом материале. Для решения системы, образованной уравнениями (2) и (3) нами использовалась следующая схема.

1. Данная система путем логарифмирования уравнений (2) и введения обозначения $x_j = \ln[A]$, заменяется эквивалентной системой

$$\begin{aligned} &\sum_{i=1}^{I} \nu_{ij} x_j - \ln K_i = 0, \qquad i=1 \div I, \\ &\sum_{j=1}^{J} \beta_j \exp(x_j) - b_j = 0, \qquad j=1 \div J. \end{aligned} \tag{4}$$

2. Коэффициенты ν_{ij} и β_j в системе (4) приводятся к целочисленному значению путем умножения соответствующего уравнения на необходимый множитель.

3. При решении задач, связанных с расчетом равновесий, достаточно использовать некоторое минимальное число уравнений вида (1), так называемый линейно независимый базис. Все I реакций независимы, если ранг матрицы, составленной из их коэффициентов, равен I, что можно записать как

$$\sum_{i=1}^{I} \lambda_j \nu_{ij} = 0, \qquad (5)$$

причем все $\lambda_j = 0$.

Для определения линейно независимого базиса нами использовались преобразования, основанные на модифицированном методе исключения Гаусса, являющегося одним из наиболее быстрых прямых методов. Вначале исходная матрица преобразуется к верхней треугольной или трапециевидной. Ранг матрицы в этом случае равен числу ненулевых элементов на главной диагонали (или числу переменных, если все диагональные элементы отличны от нуля) [2]. Затем матрица приводится к диагональному виду.

4. Система уравнений (4), записанная в общем виде как

$$F(y_j) = 0, \qquad (6)$$

решается методом Ньютона

$$y_j^{m+1} = y_j^m + \Delta y_j^m, \qquad (7)$$
$$\Delta y_j^m = \Omega [F_т'(y_j^m) + F'(y_j^m + \xi)] F(y_j^m),$$

где m — номер итерации, F' — матрица Якоби для системы (6), $F_т'$ — транспонированная матрица, Ω и ξ — эмпирические параметры, обеспечивающие наилучшую сходимость.

На основе данного алгоритма была составлена программа на алгоритмическом языке ФОРТРАН, реализованная на микро-ЭВМ типа ДВК, с помощью которой нами были выполнены расчеты кривых солидуса в квазибинарных системах GaAs — Ge и GaAs — Sn. При проведении расчетов в дополнение к реакциям дефектообразования в нелегированном арсениде галлия [3] учитывались также реакции, описывающие поведение примесей элементов IV группы. Квазихимические реакции внедрения олова и германия в кристаллическую решетку арсенида галлия из расплава, выражения закона действующих масс и термодинамические параметры этих реакций приведены ниже:

$$Sn_{(l)} + V_{Ga} \rightleftarrows Sn^+ + e^-, \quad K_{Sn\,g} = n[Sn_{Ga}^+]/a_{Sn}^l[V_{Ga}], \qquad (I)$$

$$Sn_{(l)} + V_{As} \rightleftarrows Sn_{As}^- + h^+, \quad K_{Sn\,a} = p[Sn_{As}^-]/a_{Sn}^l[V_{As}], \qquad (II)$$

$$Sn_{Ga}^+ + V_{Ga}^- \rightleftarrows (Sn_{Ga}V_{Ga})^- + h^+, \quad K_{SnV} = p[(Sn_{Ga}V_{Ga}]/[Sn^+][V_{Ga}^-], \qquad (III)$$

$$Ge_{(l)} + V_{Ga} \rightleftarrows Ge_{Ga}^+ + e^-, \quad K_{Ge\,g} = n[Ge_{Ga}^+]/a_{Ge}^l[V_{Ga}], \qquad (IV)$$

$$Ge_{(l)} + V_{As} \rightleftarrows Ge_{As}^- + h^+, \quad K_{Ge\,a} = p[Ge_{As}^-]/a_{Ge}^l[V_{As}], \qquad (V)$$

$$Ge_{Ga}^+ + V_{Ga}^- \rightleftarrows (Ge_{Ga}V_{Ga})^- + h^+,$$
$$K_{GeV} = p[(Ge_{Ga}V_{Ga})]/[Ge_{Ga}^+][V_{Ga}^-], \qquad (VI)$$

Реакция	I	II	III	IV	V	VI
S/K	0,62	−3,44	−13,12	−7,66	−10,84	−18,22
$-H$, эВ	0,92	0,11	0,67	1,73	0,76	0,88

В качестве исходной информации (помимо значений констант равновесия квазихимических реакций) использовались величины активности легирующей примеси в расплаве вдоль кривой ликвидуса (A_{IV}^{l}) и парциального давления димеров мышьяка (p_{As_2}), которые находили путем решения обратной задачи на основе фазовой диаграммы.

Экспериментальные данные по исследованию трехфазного равновесия в квазибинарной системе GaAs – Ge отсутствуют, а в системе GaAs – Sn это равновесие было изучено только в области низких температур от 973 до 1173 К [4].

При равновесии твердого раствора $(GaAs)_{1-x}A_x^{IV}$ с расплавом в системах GaAs – A^{IV} имеем

$$\mu_{GaAs}^{s}=\mu_{GaAs}^{l}, \qquad (8)$$

где μ_i – химический потенциал, верхние индексы s и l относятся к твердой и жидкой фазам соответственно.

Раскрыв выражения для μ_j, получим

$$\mu_{GaAs}^{0(s)}+RT\ln a_{GaAs}^{s}=\mu_{GaAs}^{0(l)}+RT\ln a_{GaAs}^{l}. \qquad (9)$$

Отсюда предельная активность арсенида галлия в твердом растворе $(GaAs)_{1-x}A_x^{IV}$ с учетом приближенного равенства

$$\mu_{GaAs}^{0(s)}-\mu_{GaAs}^{0(l)}\approx\Delta S_{m,GaAs}^{0}(T-T_{m,GaAs}) \qquad (10)$$

определится из выражения

$$a_{GaAs}^{s}=a_{GaAs}^{l}/\exp[\Delta S_{m,GaAs}^{0}(T-T_{m,GaAs})/RT]. \qquad (11)$$

Зная активность a_{GaAs}^{s}, по формуле

$$p_{As_2}=p_{As_2}^{0}(a_{GaAs}^{s})^2, \qquad (12)$$

где $p_{As_2}^{0}$ – парциальное давление As_2 над твердым стехиометрическим соединением GaAs, можно рассчитать давление p_{As_2} вдоль линии солидуса в квазибинарных системах GaAs – A^{IV}. Перепишем уравнение (11) с учетом выражения (12) в виде

$$p_{As_2}=p_{As_2}^{0}a_{GaAs}^{2l}/\exp[2(\Delta S_{m,GaAs}^{0}(T-T_{m,GaAs}^{0}))/RT]. \qquad (13)$$

Таким образом, согласно (13), задача расчета величины p_{As_2} вдоль границы растворимости в системах GaAs – A^{IV} в области первичной кристаллизации GaAs сводится к оценке парциального давления $p_{As_2}^{0}$ над твердым GaAs стехиометрического состава и активностей a_{GaAs}^{l} в расплавах GaAs – A^{IV}.

Величину $p_{As_2}^{0}$ оценивали на основе результатов выполненного нами расчета области гомогенности нелегированного арсенида галлия [3] и данных [5] по давлению p_{As_2} вдоль линии трехфазного равновесия $V\rightleftarrows L\rightleftarrows S_{GaAs}$ в бинарной системе Ga – As. При этом допускали линейный ход зависимости p_{As_2} внутри области гомогенности, учитывая инконгруэнтный характер испарения твердого GaAs.

Расчет величин a_{GaAs}^{l} и $a_{A^{IV}}^{l}$ вдоль кривых ликвидуса в системах GaAs – Ge и GaAs – Sn на основе данных о фазовых равновесиях проводили по ранее разработанной методике [6, 7]. Данные по фазовым равновесиям [8–10] и результаты выполненных расчетов активностей GaAs и A^{IV}(Ge,

Таблица 1

Зависимости активностей компонентов и парциального давления p_{As_2} в системе GaAs – Ge, рассчитанные в приближении регулярной модели ($W = -1{,}8$ кДж/моль)

x^l_{Ge}	T, К	a^l_{GaAs}	a^l_{Ge}	p_{As_2}, атм	$-\lg p_{As_2}$
0,05	1500	0,950	0,041	0,457	0,340
0,1	1488	0,808	0,089	0,291	0,536
0,2	1463	0,632	0,182	0,136	0,866
0,3	1435	0,477	0,279	5,08D–2	1,293
0,4	1404	0,343	0,378	1,94D–2	1,710
0,5	1368	0,231	0,480	6,45D–3	2,190
0,6	1326	0,142	0,588	1,53D–3	2,814
0,7	1276	0,076	0,690	2,02D–4	3,695
0,75	1247	0,052	0,742	5,44D–5	4,264
0,82	1197	0,025	0,845	5,12D–6	5,290
0,857	1161	0,015	0,872	9,06D–7	6,043

Таблица 2

Зависимости активностей компонентов и парциального давления p_{As_2} в системе GaAs – Sn, рассчитанная в приближении шестипараметрической модели ($W_{11} = -3{,}1$, $W_{21} = -3{,}4$, $W_{31} = -3{,}6$, $W_{12} = -0{,}05$, $W_{22} = -0{,}58$, $W_{32} = 1{,}6$ кДж/моль)

x_{Sn}	T, К	a^l_{GaAs}	a^l_{Sn}	p_{As_2}, атм	$-\lg p_{As_2}$
0,10	1488	0,899	0,084	0,352	0,453
0,20	1464	0,797	0,170	0,211	0,676
0,30	1437	0,696	0,256	0,126	0,899
0,40	1406	0,593	0,343	0,06	1,222
0,50	1370	0,487	0,434	0,024	1,619
0,60	1326	0,377	0,532	7,8D–3	2,108
0,65	1300	0,321	0,584	3,D–3	2,408
0,70	1269	0,264	0,639	1,6D–3	2,795
0,75	1234	0,207	0,697	5,9D–4	3,229
0,80	1191	0,153	0,757	1,6D–4	3,795
0,90	1073	0,085	0,883	2,5D–6	5,602

Sn) в жидкой фазе и давления p_{As_2} вдоль границ растворимости со стороны GaAs в системах GaAs – A^{IV} представлены в табл. 1 и 2.

Результаты этих расчетов были использованы далее для оценки равновесной концентрации точечных дефектов, связанных с легирующими примесями, которая собственно и определяет границу растворимости примесей германия и олова в арсениде галлия при различных температурах. Полученные данные приведены в табл. 3 и 4. В этих же таблицах представлены соответствующие концентрации носителей заряда. Характер полученных кривых солидуса в исследованных системах показан на рис. 1 и 2 в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными [11, 12].

Согласно расчетам, число атомов германия, замещающих узлы галлия, превышает число атомов германия, замещающих узлы мышьяка, в пределах одного порядка в интервале температур от 1161 до 1370 К, а при температурах, близких к $T_{m,\,GaAs}$, отношение Ga_{Ga}^{+}/Ge_{As}^{-} достигает значения 100. Все кристаллы, выращенные из расплавов, находящихся на квазибинарном разрезе GaAs – Ge, должны иметь n-тип проводимости

Таблица 3

Концентрация (N_i, см$^{-3}$) свободных носителей заряда и точечных дефектов, связанных с присутствием атомов растворенного GaAs – Ge элемента в квазибинарной системе

T, К	Ge^{+}_{Ga}	Ge^{-}_{As}	$Ge_{Ga}V^{-}_{Ga}$	n	p
1488	8,49D+18	9,03D+16	8,91D+11	2,59D+19	2,29D+17
1463	7,47D+19	6,71D+17	3,23D+12	8,67D+19	1,51D+17
1435	8,15D+19	2,09D+18	5,22D+12	8,91D+19	1,01D+17
1404	8,78D+19	5,42D+18	7,35D+12	8,94D+19	6,89D+19
1368	9,31D+19	1,15D+19	8,02D+12	8,70D+19	4,95D+16
1276	1,03D+20	3,67D+19	2,03D+12	7,21D+19	3,35D+16
1197	1,09D+20	5,87D+19	2,58D+11	5,91D+19	3,43D+16
1161	1,13D+20	6,70D+19	8,08D+10	5,70D+19	3,59D+17

Таблица 4

Концентрация (N_i, см$^{-3}$) свободных носителей заряда и точечных дефектов, связанных с присутствием атомов растворенного элемента GaAs – V_{Ga} в системе GaAs – V_{Ga}

T, К	Sn^{+}_{Ga}	Sn^{-}_{As}	$Sn_{Ga}V^{-}_{Ga}$	n	p
1488	5,13D+19	1,55D+11	2,95D+16	5,75D+19	1,85D+15
1464	9,69D+19	9,40D+11	5,39D+17	9,91D+19	7,81D+14
1437	1,32D+20	2,28D+12	1,75D+18	1,33D+20	3,97D+14
1406	1,52D+20	3,44D+12	2,97D+18	1,50D+20	2,25D+14
1370	1,59D+20	5,20D+12	5,25D+18	1,54D+20	1,30D+14
1300	1,45D+20	4,91D+12	5,63D+18	1,39D+20	4,67D+13
1191	9,99D+19	7,80D+11	3,95D+17	9,99D+19	2,15D+13
1073	7,84D+19	5,44D+09	3,36D+16	7,89D+19	6,20D+12

(рис. 1, *б*). Этот результат подтверждается экспериментальными данными [13]. По результатам проведенных расчетов максимальная протяженность области гомогенности растворов германия в арсениде галлия приходится на температуру эвтектики и равна $1{,}18 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, а равновесный коэффициент распределения германия в арсениде галлия в точке его плавления не превышает величину 0,02, что хорошо согласуется с экспериментом [14].

Поведение олова при кристаллизации расплавов, состав которых лежит на разрезе GaAs — Sn, имеет в целом аналогичный характер. Атомы олова замещают, в основном, атомы галлия. Акцепторные дефекты представлены преимущественно отрицательно заряженными комплексами $(Sn_{Ga}V_{Ga})^{-}$, так как концентрация атомов олова в узлах подрешетки мышьяка пренебрежимо мала. Такое поведение германия и олова в арсениде галлия коррелирует с соотношением тетраэдрических радиусов галлия, мышьяка и легирующих элементов [15]. Геометрический фактор благоприятствует тому, чтобы олово замещало узлы в подрешетке галлия, тогда как германий может располагаться в соответствии с соотношением тетраэдрических радиусов и в узлах подрешетки мышьяка.

Рассчитанная нами кривая солидуса в системе GaAs — Sn представлена на рис. 2, из которого следует, что солидус является ретроградным. Максимум растворимости олова в арсениде галлия вблизи 1370 К соответству-

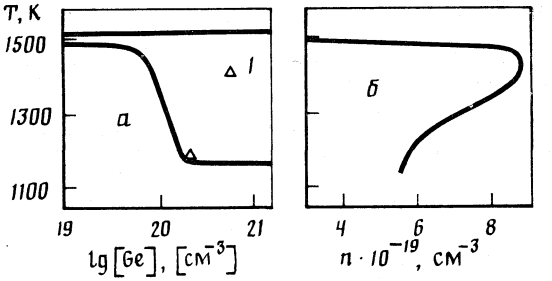


Рис. 1. Линия солидуса в системе GaAs—Ge (*а*) и изменение концентрации носителей заряда вдоль нее (*б*), *1* – экспериментальные данные работы [11]

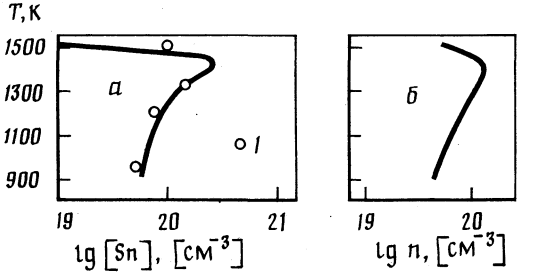


Рис. 2. Линия солидуса в системе GaAs—Sn (*а*) и изменение концентрации носителей заряда вдоль нее (*б*), *1* – экспериментальные данные работы [12]

ет величине $1{,}6 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Экспериментальные данные [12] по растворимости олова в арсениде галлия показывают несколько более крутой ход политермы при понижении температуры. Некоторое различие результатов расчета с экспериментальными данными может быть связано с трудностями достижения равновесия в последнем случае. Коэффициент распределения олова в арсениде галлия в точке плавления GaAs, согласно нашим результатам, не превышает величину 0,01, что достаточно хорошо коррелирует с экспериментальными данными [14].

Таким образом, анализируя поведение ансамбля дефектов, возникающих при растворении легирующих элементов в химических соединениях типа $A^{III}B^{V}$, можно достаточно надежно установить положение кривых солидуса, в соответствующих квазибинарных системах $A^{III}B^{V}$ – легирующий элемент и оценить концентрацию носителей заряда, определяющих проводимость раствора.

Список литературы

1. *Brower G.* // Philips Res. Rep. 1954. V. 9. N 2. P. 250.
2. *Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г.* Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 43.
3. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Баранов С. Г.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 11. С. 2291.
4. *Хухрянский Ю. П., Кондауров В. П., Николаева Е. П.* // Там же. 1976. Т. 12. № 6. С. 1111.
5. *Tmar M., Gabriel A., Chatillion C., Ansara I.* // J. Crystal. Growth. 1984. V. 69. N 2. P. 421.

6. *Глазов В. М., Павлова Л. М., Плотников В. А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 296. № 4. С. 884.
7. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 559 с.
8. *Глазова В. М., Малютина Г. Л.* // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. № 8. С. 416.
9. *Panish M. B.* // J. Less Common. Metalls. 1966. V. 10. N. 3. P. 416.
10. *Takeda Y., Hirao M., Hirao T.* // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. N 3. P. 363.
11. *Rosztoczy F. E., Wolfstin K. B.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 1. P. 426.
12. *Кузнецов Г. М., Кузнецова С. К.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 6. С. 981.
13. *Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А.* Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. М.: Металлургия, 1974. 392 с.
14. *Stringfellow G. B.* // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 35. N 10. P. 775.
15. *Регель А. Р., Глазов В. М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 306 с.

Московский институт
электронной техники

Поступила в редакцию
28.VI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 541.11

© 1991 г.

Баскакова В. Б., Баскаков В. Я., Гольцман М. А.

ЗАКРИТИЧЕСКАЯ ОБЛАСТЬ ВОДЯНОГО ПАРА И МЕТАНА

Рассмотрено поведение термодинамической устойчивости метана и водяного пара в закритической области. Обнаружены две большие области: *С* – область аномального поведения детерминанта устойчивости в закритической области, для которой характерно развитие флуктуаций плотности и энергии (она сокращается при повышении давления и исчезает в сверхкритической точке *СК*); *В* – область, в которой формируются предпереходные процессы (она ограничена по температуре и давлению и исчезает в точке *В*). Приведены параметры точки *В* для метана и *СК*-точки для метана и водяного пара.

Обнаружены области развитых флуктуаций плотности, энергии и энтропии, каждая из которых занимает свое место на p–T-диаграмме. Рассмотрены p–T-диаграммы водяного пара и метана в закритической области.

Изучение закритической области веществ является важным, необходимым и интересным как с теоретической, так и практической точек зрения. Мы подробно рассмотрим основные черты термодинамики водяного пара и метана в закритической области на основе теории термодинамической устойчивости [1].

Полная термодинамическая устойчивость однокомпонентной изотропной фазы, подверженной воздействию температуры и давления, описывается детерминантом устойчивости

$$D = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = \begin{vmatrix} T/C_V & (\partial T/\partial V)_S \\ (-\partial p/\partial S)_V & (-\partial p/\partial V)_S \end{vmatrix}, \qquad (1)$$

где S и V – удельные энтропия и объем соответственно. Детерминант D симметричен относительно главной диагонали и

$$(\partial T/\partial V)_S = (-\partial p/\partial S)_V.$$

На основании свойств якобианов введем изодинамический детерминант

$$D_{из} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, -p)} = \begin{vmatrix} C_p/T & (-\partial S/\partial p)_T \\ (\partial V/\partial T)_p & (-\partial V/\partial p)_T \end{vmatrix}, \qquad (2)$$

который также симметричен относительно главной диагонали и обратен детерминанту устойчивости

$$D = 1/D_{из}. \qquad (3)$$

Члены, стоящие на главной диагонали D, называют адиабатическими коэффициентами устойчивости (АКУ), а члены, обратные производным, стоящим на главной диагонали $D_{из}$, называют изодинамическими коэффициентами устойчивости (ИКУ).

Отметим, что если D определяет полную устойчивость фазы, то T/C_p и T/C_V определяют термическую, а $(-\partial p/\partial V)_T$ и $(-\partial p/\partial V)_S$ – механическую устойчивость фазы.

Из статистического рассмотрения следует [2], что АКУ и ИКУ связаны с флуктуациями основных термодинамических величин. Как известно, квадратный корень из среднего квадратичного отклонения (дисперсии) является мерой отклонения от среднего и называется флуктуацией δ. Так

$$\text{АКУ}\begin{cases}\dfrac{T}{C_V}=\dfrac{kT^3}{\overline{(\Delta E)^2}}=\dfrac{kT^3}{\delta_E{}^2}, & (4)\\ \left(-\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\dfrac{\overline{(\Delta p)^2}}{kT}=\dfrac{\delta_p{}^2}{kT} & (5)\end{cases}$$

и

$$\text{ИКУ}\begin{cases}\dfrac{T}{C_p}=\dfrac{kT}{\overline{(\Delta S)^2}}=\dfrac{kT}{\delta_S{}^2} & (6)\\ -\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T=\dfrac{\rho^4 kT}{\overline{(\Delta\rho)^2}}=\dfrac{\rho^4 kT}{\delta_\rho{}^2} & (7)\end{cases}$$

где $\overline{(\Delta E)^2}$, $\overline{(\Delta p)^2}$, $\overline{(\Delta S)^2}$, $\overline{(\Delta\rho)^2}$ — дисперсии энергии, давления, энтропии и плотности.

Это дает возможность записать D через дисперсии основных термодинамических величин, а в конечном итоге — через их флуктуации:

$$D=\frac{T}{C_V}\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=\frac{\rho^4 k^2 T^4}{\overline{(\Delta E)^2}\,\overline{(\Delta\rho)^2}}=\frac{\rho^4 k^2 T^4}{\delta_E{}^2\delta_\rho{}^2},$$

$$D=\frac{T}{C_p}\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\frac{\overline{(\Delta p)^2}}{\overline{(\Delta S)^2}}=\frac{\delta_p{}^2}{\delta_S{}^2}.$$

Как видно, детерминант устойчивости D обратно пропорционален флуктуациям энергии, плотности, энтропии, и в этом отражается его статистическая природа. Если флуктуации E, ρ, S возрастают, то устойчивость фазы падает.

Начнем рассмотрение закритической области водяного пара и метана с анализа температурной зависимости D на закритических изобарах. На основе формул (2) и (3) и справочных данных [3] рассчитано 19 закритических изобар, пять из них приведены на рис. 1. Расчеты проведены на ЭВМ.

Расчет температурной зависимости D на закритических изобарах метана проводился по формуле [4]:

$$D=Tu_s{}^2/V^2C_p \qquad (8)$$

где u_s — скорость звука, V — удельный объем, C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении. Рассчитаны шесть закритических изобар (рис. 2), данные для расчета взяты из справочника [5].

Из рис. 1 и 2 видно, что левые ветви детерминанта устойчивости D, соответствующие состояниям закритической жидкости (*аб*), идут гораздо круче правых ветвей, соответствующих состояниям закритического пара (*вг*). Поведение детерминанта устойчивости D таково, что он проходит через аномальную область C — область минимумов и максимумов на изобарах. Под действием давления минимумы D закономерно смещаются вправо и становятся менее резкими и более плоскими. Максимумы D вы-

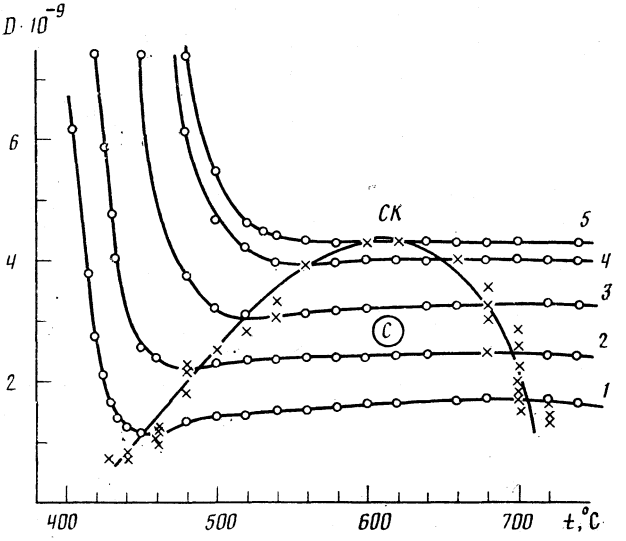


Рис. 1. Температурные зависимости полной устойчивости водяного пара на закритических изобарах; *1* – 40, *2* – 48, *3* – 56, *4* – 62, *5* – 64 МПа

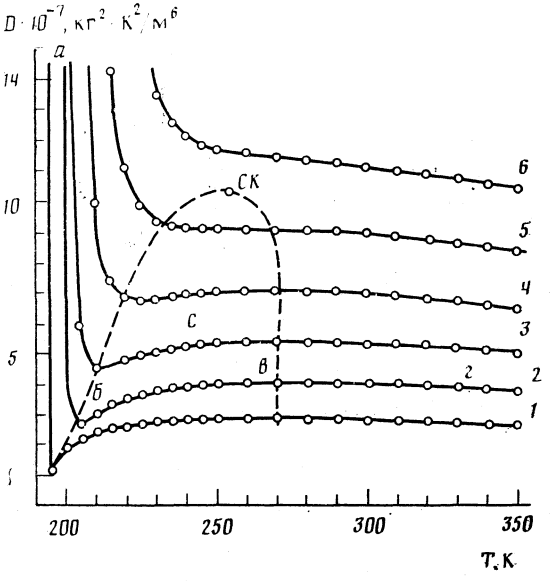


Рис. 2. Температурные зависимости полной устойчивости метана на закритических изобарах: *1* – 5, *2* – 6, 3 – 7, *4* – 8, *5* – 9, *6* – 10 МПа

ражены намного слабее, чем минимумы; повышение давления в среднем смещает их влево. Это приводит к тому, что в конечном счете область *С* исчезает в сверхкритической точке *СК*. Отметим, что область *С* есть область развитых флуктуаций плотности и энергии.

На диаграмме $D - v$ также четко определяется область *С*, поэтому оказалось возможным определить все четыре параметра *СК*-точки – $p_{ск}$, $V_{ск}$, $T_{ск}$, $D_{ск}$.

Вещество	$p_{ск}$, МПа	$V_{ск}\cdot10^3$, м³/кг	$T_{ск}$, К	$D_{ск}\cdot10^{-8}$, кг²·К²/м⁶	$\pi_{ск}$	$\varphi_{ск}$	$\tau_{ск}$
H_2O	64,5	4,4	883	43	2,917	1,398	1,36
CH_4	9,2	9,09	255	0,9	1,988	1,486	1,336

Параметры *СК*-точки для водяного пара и метана приведены в таблице ($\pi_{ск}=p_{ск}/p_{кр}$, $\varphi_{ск}=V_{ск}/V_{кр}$, $\tau_{ск}=T_{ск}/T_{кр}$).

Еще в 1869 г. Т. Эндрьюс пришел к заключению [6], что «...для газа выше критической температуры мы имеем: 1) газообразное состояние, 2) промежуточное состояние, соответствующее падению в жидкость, 3) условия, соответствующие объему жидкости». Действительно, в закритической области происходит переход между «квазифазами», и граница раздела лежит в области пониженной устойчивости D (область минимумов), обусловленной ростом флуктуаций.

Анализ и расчеты показывают, что в закритической области веществ экстремумы термодинамических свойств фазы не совпадают по температуре, давлению и объему. Это приводит к тому, что области пониженной механической и термической устойчивости не совпадают. И тем более они не совпадут с областью пониженной полной устойчивости фазы. Практически это означает, что область развитых флуктуаций плотности (формула (7)) обеспечивает наличие области пониженной механической устойчивости (область II), а рост флуктуаций энтропии (формула (6)) обеспечивает наличие области пониженной термической устойчивости (область I). Представим эти области и область *С* на диаграмме $p-T$ для водяного пара (рис. 3) и метана (рис. 4).

На рис. 3 и 4 видно, что область *С* расположена правее критической точки и величины всех областей зависят от индивидуальных свойств веществ. Так, для пара область *С* растянута по давлению на 42,4 МПа, а для метана — на 4,574 МПа. По температуре область *С* растянута для пара — на 336 К, а для метана — на 80 К.

Расчеты показали, что квазиспинодаль $К-СК$ (совокупность минимума D) есть продолжение кривой фазового равновесия за критическую точку. Для метана в непосредственной близости к критической точке уравнение квазиспинодали на $p-T$-диаграмме имеет вид:

$$T=T_{кр}+9{,}977\,(p-p_{кр}),$$

а для водяного пара

$$T=T_{кр}+4{,}21\,(p-p_{кр}),$$

где p взято в МПа, T в К.

Расчеты также показали, что область пониженной механической устойчивости (область развитых флуктуаций плотности), обозначенная как область II, целиком расположена в области *С*. Она ограничена по температуре и давлению и исчезает в точке A_2. Для метана $T_{A_2}=223{,}2$ К, $p_{A_2}=7{,}4$ МПа, для водяного пара $T_{A_2}=726$ К, $p_{A_2}=36$ МПа.

Область развитых флуктуаций энтропии (область I) расположена над критической точкой. Она также ограничена по температуре и давлению и исчезает в точке A_1. Для метана $p_{A_1}=16{,}376$ МПа, $T_{A_1}=204{,}88$ К; для водяного пара $p_{A_1}=88$ МПа, $T_{A_1}=736$ К.

В непосредственной близости к критической точке на стыке областей I и II находится область III — область аномального поведения АКУ T/C_V (область развитых флуктуаций энергии). Из всех областей эта область

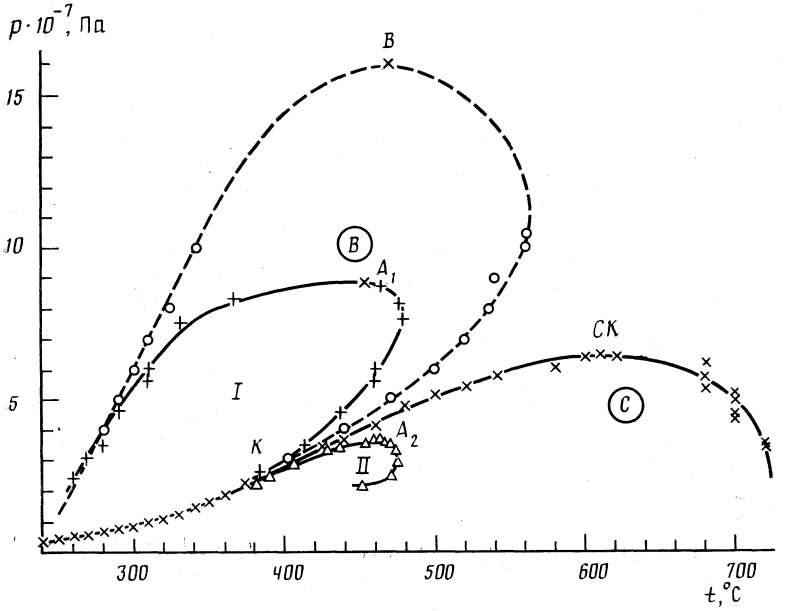


Рис. 3. p–T-Диаграмма воды в закритической области

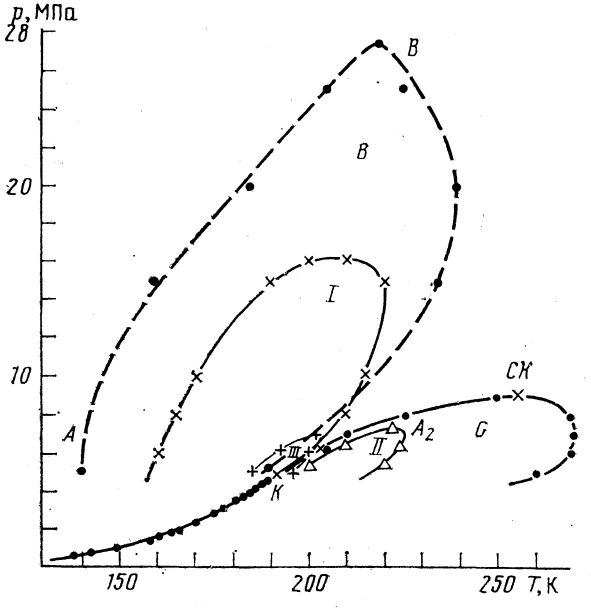


Рис. 4. p–T-Диаграмма метана в закритической области

наименьшая. Так, у метана она протянулась по давлению на 2,374 МПа, а по температуре — всего лишь на 9—10 К.

Из изложенного следует, что критическая точка окружена флуктуационными областями: справа — плотности, слева — энтропии и на стыке этих областей — энергии. Именно поэтому устойчивость в критической точке падает до нуля со стороны жидкости и со стороны пара, когда флук-

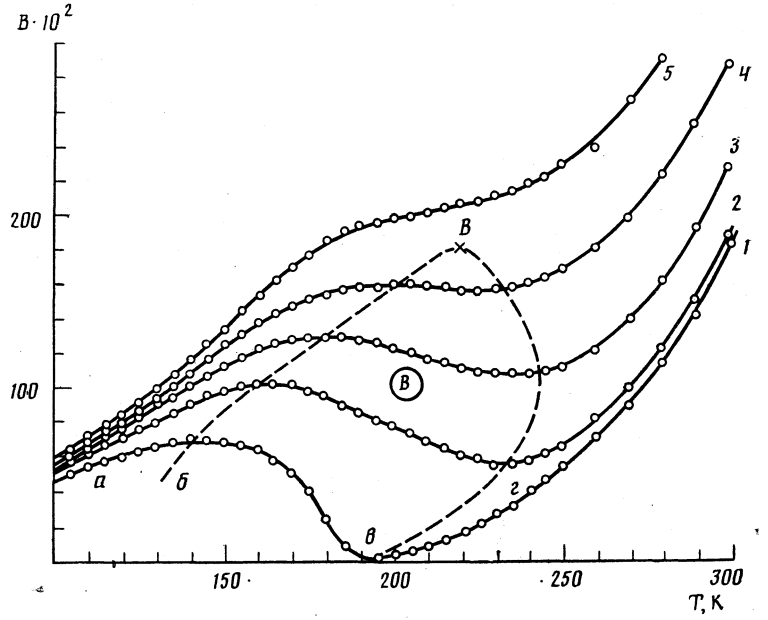


Рис. 5. Температурные зависимости величины B на закритических изобарах метана: *1* – 5, *2* – 15, *3* – 20, *4* – 25, *5* – 30 МПа

туации энергии, плотности и энтропии становятся бесконечно большими.

Теперь становится ясно, что формирование предпереходных процессов вблизи критической точки невозможно. Тогда естественно возникает вопрос: где же они формируются? Для ответа на поставленный вопрос будем исходить из хорошо известного факта — при приближении фазы к области фазового перехода изменяются как термодинамические, так и кинетические свойства фазы. Именно этот момент отражает величина B [7]:

$$B=DD_{\text{кин}}.$$

Здесь $D_{\text{кин}}$ — кинетический определитель, составленный из коэффициентов Онсагера для термомеханической системы:

$$D_{\text{кин}}=\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix},$$

$$L_{11}=\lambda T^2; \quad L_{22}=\frac{\lambda T}{C_V(-\partial p/\partial V)_S}; \quad L_{12}=L_{21}=\frac{-\lambda T(\partial T/\partial V)_S}{(-\partial p/\partial V)_S}$$

λ — коэффициент теплопроводности.

Как видно, величина B включает основной набор термодинамических и кинетических характеристик фазы одновременно. Как показано в [7], величина B может быть представлена формулой

$$B,\ \text{кг}^2\text{К}^4/\text{м}^2\text{с}^2=\lambda^2T^4/C_p^2.$$

По этой формуле на основе табличных данных [5, 8] были проведены расчеты температурной зависимости величины B на пяти закритических изобарах (рис. 5) метана. Из рис. 5 видно, что величина B проходит через область аномального поведения — область экстремумов. Назовем эту область областью B. При повышении давления кривая $B(T)$ поднимается

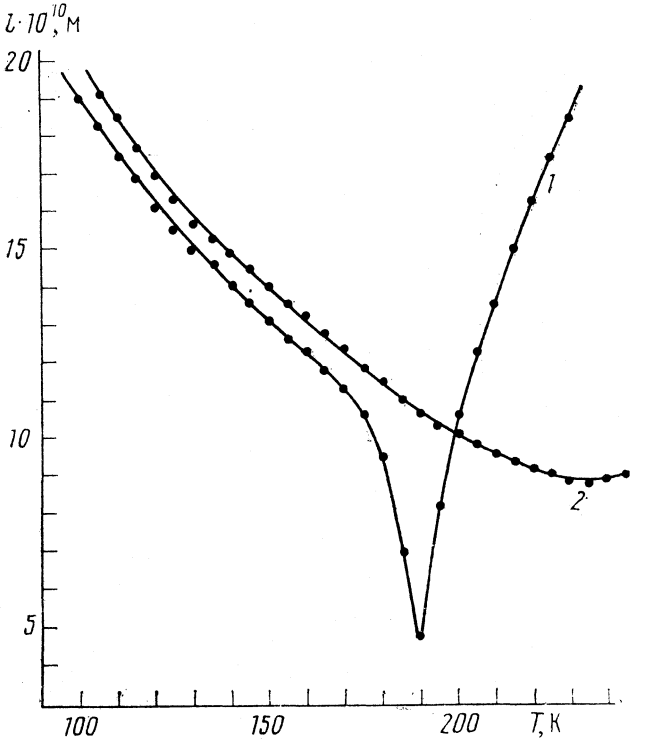


Рис. 6. Температурные зависимости длины свободного пробега молекулы метана на закритических изобарах: *1* – 5, *2* – 15 МПа

вверх, максимумы закономерно смещаются вправо, в то время как минимумы вначале смещаются вправо, а затем начинают смещаться влево. Это приводит к тому, что область аномального поведения величины B (область B) сокращается и в конечном итоге исчезает в точке B. Таким образом, в закритической области метана есть еще одна область B, ограниченная по температуре и давлению.

Параметры точки B для метана равны: p_B=27,5 МПа; T_B=220 К; B=1,8 кг²·К⁴/м²·с²; $\pi_B=p_B/p_{кр}$=5,944; $\tau_B=T_B/T_{кр}$=1,153.

На p—T-диаграммах (рис. 3 и 4) пунктиром обведены контуры области B, при этом точки пунктира есть значения экстремальных точек величины B. Отметим размеры области B: у метана по давлению она протянулась на 22,87 МПа, по температуре — на 80 К, область C также растянута по температуре на 80 К, но по давлению только на 4,57 МПа. Как видно из рис. 4, область B располагается левее критической точки, как бы нависая над нею. Она включает в себя область I, а также левую часть области III.

Имеющиеся табличные данные по коэффициенту теплопроводности λ для водяного пара, а также удельной теплоемкости C_p позволяют провести расчет температурной зависимости B на изобарах до 100 МПа включительно. Поэтому значения параметров точки B для пара найдены методом глубокой экстраполяции. Приближенно для точки B получено: $p_B\sim$160 МПа, $T_B\sim$743 К.

Поскольку $\lambda \sim l$, то $B \sim l^2$, где l — длина свободного пробега молекулы. Величина B, оказывается, взаимосвязана с l. Расчеты показали, что в области B вблизи ее правой границы резко меняется температурный ход длины свободного пробега — она проходит через явно выраженный минимум. На рис. 6 приведен расчет температурного хода l на закритических изобарах 5 и 15 МПа для метана. На изобаре 5 МПа хорошо виден резкий минимум l при $T \sim 190$ К. Повышение давления сдвигает область минимума вправо, одновременно делая его более растянутым и плавным. Но самое важное состоит в том, что если повышение давления слева от минимума увеличивает l, то справа — понижает. Это указывает на формирование предпереходных процессов именно в области B, на которую приходятся минимумы l. Аналогичное поведение длины свободного пробега молекулы водяного пара наблюдается также в области B.

Анализ и расчеты показали, что в закритической области и именно в области B резко изменяется температурный ход коэффициента температуропроводности $a=\lambda/\rho C_p$, который проходит через область минимума; число Прандтля $\mathrm{Pr}=\mu C_p/\lambda$ проходит через область минимума и максимума. Именно в области B начинают возникать флуктуационные зародыши жидкой фазы, по мере понижения давления в области B их число возрастает и вещество все более проявляет жидкоподобные свойства.

Отметим, наконец, что закритическая область веществ поражает внутренней структурой, природа которой одинакова у всех веществ. Теперь совершенно однозначно можно утверждать, что закритическая область вещества не является чем-то застывшим и однородным по своим свойствам.

Список литературы

1. *Семенченко В. К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
3. *Ривкин С. Л., Александров А. А.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980.
4. *Баскакова В. Б., Головин А. В., Мартынюк М. М., Семенченко В. К.* // Акуст. журн. 1965. Т. 11. № 1. С. 30.
5. Термодинамические свойства метана. Служба стандартов. М., 1979.
6. *Эндрьюс Т.* О непрерывности газообразного и жидкого состояния веществ. М.: ГТТИ, 1933.
7. *Баскаков В. Я., Баскакова В. Б., Хрусталева А. А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2047.
8. *Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзиманов А. А., Юрчак Р. П.* Теплопроводность газов и жидкостей. Служба стандартов. М., 1970.

Всесоюзный политехнический заочный институт
Ногинск

Поступила в редакцию
13.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 541.134.4.536:7

© 1991 г.

Дергачева М. Б., Шатрова Е. Г.

ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСПЛАВОВ РУБИДИЙ — ИНДИЙ И РУБИДИЙ — ТАЛЛИЙ

Методом ЭДС с твердым электролитом исследованы термодинамические свойства разбавленных по рубидию расплавов рубидий – индий и рубидий – таллий. На основании значений ЭДС рассчитан ряд термодинамических величин. Установлены отрицательные отклонения термодинамических характеристик от идеального поведения; область составов, в которой коэффициент активности рубидия в сплавах Rb – In и Rb – Tl остается величиной постоянной, не обнаружена.

Термодинамические свойства расплавов систем рубидий — индий и рубидий — таллий до настоящего времени не изучались. Диаграммы состояния свидетельствуют [1, 2] о существовании двух промежуточных фаз в системе Rb — In : $RbIn_4$ и Rb_5In_8 с температурами перитектических превращений 698 и 768 К соответственно и трех промежуточных фаз в системе Rb — Tl: Rb_4Tl_5 ($T_{пл}$=633 К), $RbTl_2$ и $RbTl_3$ с температурами перитектического равновесия 608 и 533 К соответственно. В обеих системах обнаружены [2] области несмешиваемости в жидком состоянии при содержаниях рубидия выше 0,4 мол. доли. Резкое возрастание температуры ликвидуса в системе Rb — In по сравнению с температурой плавления индия при добавлении небольших количеств рубидия приводит к необходимости исследования свойств гомогенных разбавленных сплавов при относительно высоких температурах (550—700 К).

Исследование термодинамических свойств разбавленных расплавов рубидий — индий и рубидий — таллий позволяет характеризовать состояние компонентов в металлических расплавах и прогнозировать термодинамические свойства системы в более концентрированных областях.

Экспериментальная часть

Исследование термодинамических свойств расплавов Rb—In и Rb—Tl проводили методом ЭДС. При температуре 550–750 К измеряли ЭДС концентрационной цепи

$$Rb\ (ж)\ \left|\begin{array}{l}\text{твердый электролит,}\\ \text{содержащий ионы } Rb^+\end{array}\right|\ Rb_xMe\ (ж), \qquad (1)$$

где Me—In или Tl. В качестве твердого электролита использовали специально синтезированное боросиликатное стекло, содержащее из оксидов щелочных металлов только Rb_2O в количестве 14·масс.%.

Сплавы готовили в осушенном боксе в атмосфере аргона непосредственным смешиванием компонентов. Использовали рубидий чистотой 99,99%, таллий марки Tl-000 и индий марки In-000.

Герметично закрытые стеклянные ячейки помещали в печь; температуру печи задавали и поддерживали регулятором температуры ТУР-01-Т4 с точностью ±0,25 К. Контроль осуществляли, используя градуированную хромель-алюмелевую термопару и прибор Щ-4310 с точностью ±0,25 К. Измерение ЭДС проводили при помощи прибора Ф4834 с точностью ±0,5 мВ.

Обсуждение результатов

Полученные значения ЭДС жидких сплавов систем Rb – In и Rb – Tl обрабатывали с применением линейного регрессионного анализа [3]; они представлены в виде уравнения прямой

$$\Delta E = Y + B(T - \bar{X}). \qquad (2)$$

В табл. 1 приведены коэффициенты уравнения прямой (2) для систем Rb – In и Rb – Tl, там же указаны величины среднеквадратичных отклонений от линии регрессии S_{0i}^2 и число точек n, подвергнутых математической обработке.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (2) и степени дисперсии S_{0i}^2 расплавов Rb – In и Rb – Tl

x_{Rb}	$\bar{X}$	Y	$B \cdot 10^3$	$S_{0i}^2 \cdot 10^5$	n
		Rb – In			
0,01	577	1,107	1,40	23,98	30
0,02	593	0,560	0,80	105,08	60
0,04	639	0,362	0,44	86,28	43
0,06	624	0,320	0,02	15,39	38
0,08	615	0,286	−0,21	43,08	33
0,1	697	0,215	−0,12	2,31	22
		Rb – Tl			
0,02	691	0,744	0,69	21,05	9
0,04	732	0,599	0,47	0,51	19
0,06	691	0,550	0,20	6,01	19
0,08	679	0,497	0,31	7,52	23
0,1	645	0,337	0,24	0,44	33

Таблица 2

Парциальные термодинамические характеристики рубидия ($\Delta\bar{G}_{Rb}$, $\Delta\bar{G}_{Rb}^{изб}$, $\Delta\bar{H}_{Rb}$, кДж/г-ат; $\Delta\bar{S}_{Rb}^{изб}$, Дж/г-ат·К) в расплавах Rb – In и Rb – Tl при 700 К

x_{Rb}	a_{Rb}	γ_{Rb}	$-\Delta\bar{G}_{Rb}$	$-\Delta\bar{G}_{Rb}^{изб}$	$-\Delta\bar{S}_{Rb}^{изб}$	$-\Delta\bar{H}_{Rb}$
			Rb – In			
0,01	$6{,}08 \cdot 10^{-10}$	$6{,}08 \cdot 10^{-8}$	123,46	96,60	30,11	117,75
0,02	0,000022	0,0011	62,41	39,64	27,83	59,14
0,04	0,0015	0,0396	37,51	18,79	24,19	35,71
0,06	0,0048	0,0802	31,04	14,68	23,28	30,97
0,08	0,0117	0,1465	25,86	11,17	22,19	26,71
0,10	0,0296	0,2963	20,47	7,08	26,39	25,22
			Rb – Tl			
0,02	$0{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,0002	72,33	49,54	28,51	69,58
0,04	$0{,}62 \cdot 10^{-4}$	0,0016	56,47	33,63	24,04	54,51
0,06	0,0001	0,0018	53,31	36,92	21,80	52,21
0,08	0,0008	0,0029	48,59	33,91	19,18	47,33
0,10	0,0030	0,0301	33,78	20,38	17,76	32,81

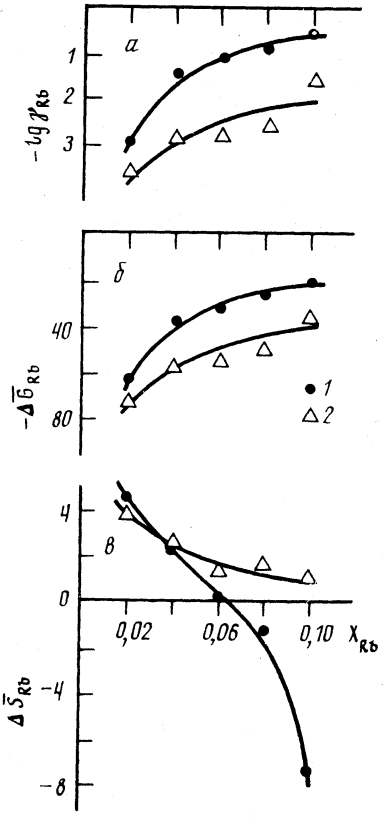


Рис. 1

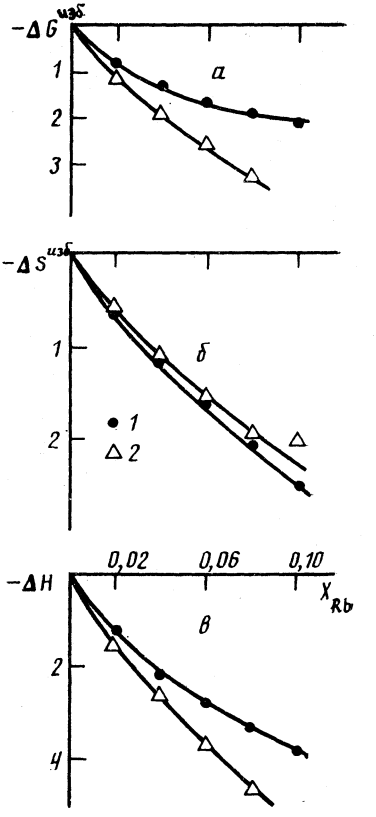


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\lg\gamma_{Rb}$ (*а*), $\Delta\bar{G}_{Rb}$, кДж/г-ат (*б*), $\Delta\bar{S}_{Rb}$, Дж/г-ат·К (*в*) от концентрации рубидия в расплавах Rb – In (*1*) и Rb – Tl (*2*)

Рис. 2. Изменение интегральных термодинамических функций в расплавах Rb – In (*1*) и Rb – Tl (*2*)

Из полученных значений ЭДС при 700 К рассчитаны активности, коэффициенты активности и парциальные термодинамические функции рубидия в расплавах Rb – In и Rb – Tl по формулам

$$\ln a_{Rb} = -\frac{F}{RT}\Delta E, \tag{3}$$

$$\gamma_{Rb} = a_{Rb}/X_{Rb}, \tag{4}$$

$$\Delta\bar{G}_{Rb} = -F\Delta E = RT\ln a_{Rb}, \tag{5}$$

$$\Delta\bar{S}_{Rb} = F(\partial\Delta E/\partial T)p, X_{Rb}, \tag{6}$$

$$\Delta\bar{H}_{Rb} = F[T(\partial\Delta E/\partial T) - \Delta E]p, X_{Rb}. \tag{7}$$

Рассчитанные значения парциальных термодинамических функций представлены на рис. 1 и в табл. 2. Активности рубидия имеют очень низкие значения и располагаются в области отрицательных отклонений от закона Рауля. Анализ концентрационной зависимости коэффициента

активности от содержания рубидия в сплавах (рис. 1, *а*) показал отсутствие области постоянства величины $\lg \gamma_{Rb}$ в пределах $X_{Rb}=0{,}01 \div 0{,}1$ мол. доли. Это свидетельствует о том, что разбавленные по рубидию расплавы не подчиняются закону Генри в изученном интервале концентраций.

Парциальные значения свободной энергии Гиббса и избыточной свободной энергии Гиббса рубидия отрицательны (рис. 1, *б*). Более отрицательные значения $\Delta\overline{G}^{изб}$ для расплавов рубидий — таллий указывают на более полное связывание рубидия в этой системе в ассоциаты по сравнению с расплавами рубидий — индий. Парциальная энтропия рубидия в расплавах Rb — Tl положительна, тогда как для расплавов Rb — In — имеет знакопеременные значения (рис. 1, *в*).

Значения интегральных функций $\Delta G^{изб}$, $\Delta S^{изб}$ и ΔH отрицательны, причем наиболее отрицательные значения $\Delta G^{изб}$ и ΔH наблюдаются для расплавов Rb — Tl (рис. 2, *а*, *в*). Интегральные избыточные энтропии для расплавов Rb — In и Rb — Tl близки между собой (рис. 2, *б*). Тенденция небольшого увеличения избыточной энтропии в расплавах рубидий — таллий может быть связана со значительным перегревом расплавов этой системы относительно ликвидуса. При температурах ~700 К этот перегрев составляет 150—200 К, тогда как для системы рубидий — индий температуры плавления намного выше и при $X_{Rb}=0{,}1$ мол. доли температура плавления близка к 690 К. Этот факт влияет на упорядоченность в разбавленных расплавах, которая характеризуется величиной $\Delta S^{изб}$ и оказывается несколько больше в расплавах рубидий — таллий. Нблюдаемые расхождения находятся в пределах ошибки определения, которая составляет не менее 10%.

Отрицательные величины термодинамических функций в системах Rb — In и Rb — Tl указывают на тенденцию неметаллического поведения этих расплавов. Поэтому их можно отнести к системам, у которых наряду с металлической связью возникают химические связи, обусловленные переносом заряда от рубидия к индию или таллию.

Список литературы

1. *Thümmel R., Klemm W.* // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1970. B. 376. S. 44.
2. *Бушманов В. Д.* Исследование взаимодействия щелочных металлов с *p*-элементами III группы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т химии, 1980. 20 с.
3. *Корнилов А. Н., Степина Л. Б.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 8. С. 1932.

Академия наук КазССР
Институт органического катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского
Алма-Ата

Поступила в редакцию
30.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 530.17:536

© 1991 г.

Певзнер Л. З.

АНАЛИЗ СВОЙСТВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ ПРОЕКТИВНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Рассмотрена положительно определенная квадратичная дифференциальная форма, образованная из вторых производных термодинамического потенциала, умноженных на некоторую функцию. Указанная форма использована как метрическая, вычислена ее гауссова кривизна для произвольной термодинамической системы, для идеальных двух и трехкомпонентных растворов, а также для идеального газа. Показано, что кривизна идеальных растворов и идеального однокомпонентного газа существенно различна.

В ряде работ [1–4] для рассмотрения свойств термодинамических систем используется математический аппарат дифференциальной геометрии. Такой подход основан на том, что условие термодинамической устойчивости относительно непрерывных изменений состояния, полученное Д. Гиббсом [5, стр. 114], можно сформулировать в виде существования знакоопределенной квадратичной дифференциальной формы, которая принимается за метрическую форму некоторой поверхности (метрика Вейнхольда) [1]. Сопоставляются геометрические свойства поверхности и физические свойства термодинамической системы [2–4].

В данной работе рассматривается усовершенствованная метрика Вейнхольда и ее основная характеристика – гауссова кривизна [3] для систем с известным фундаментальным уравнением [5, стр. 91] (идеальные растворы) и систем, фундаментальное уравнение которых содержит неизвестную функцию одного переменного (идеальный газ).

Обозначим через x, y, z удельные параметры равновесной однофазной термодинамической системы с фундаментальным уравнением $z=f(x, y)$. Тогда интенсивные параметры $p=z_x$, $q=z_y$. Введем термодинамический потенциал $F=z-qy$. Конкретные обозначения свойств для определенных термодинамических систем будут указаны ниже.

Условие устойчивости относительно непрерывных изменений параметров состояния можно записать в виде [5, 6] $F_{xx}F_{qq}<0$ или

$$dp\,dx+dq\,dy=F_{xx}dx^2-F_{qq}dq^2\leqslant 0. \qquad (1)$$

Выражение (1) становится положительно определенным и может рассматриваться как метрическая дифференциальная форма только при подходящем выборе обозначений для параметров x, y, z. Например, для однокомпонентной системы, если x обозначает объем, y – энтропию, z – внутреннюю энергию, «энергетическое представление» [1, 2], то $dp\,dx+dq\,dy>0$ и геометрическое рассмотрение возможно, но если x обозначает объем, y – внутреннюю энергию, z – энтропию «энтропийное представление» [2, 3], то $dp\,dx+dq\,dy<0$ и для геометрического рассмотрения приходится вводить энтропию с обратным знаком. Кроме того, квадратичная дифференциальная форма (1) только конформно инвариантна относительно

перехода от энтропийного к энергетическому представлению [2], т. е. при таком переходе умножается на определенный множитель, что изменяет ее геометрические свойства, в частности гауссову кривизну. Возможны и другие способы обозначений, при изменении которых квадратичная форма (1) также будет умножаться на некоторый множитель. Так как физические законы не зависят от выбора обозначений, то представляется нецелесообразным сопоставлять геометрические свойства формы (1) и свойства термодинамических систем.

В то же время изменение способа обозначений является частным случаем линейных преобразований экстенсивных или проективных преобразований удельных параметров. В работе [6] доказана инвариантность первого и второго законов термодинамики относительно указанных преобразований, т. е. полная равноправность любых линейных комбинаций экстенсивных параметров в равновесной термодинамике [1], что означает возможность смещения, поворота и изменения масштаба координат при рассмотрении термодинамических систем без изменений объективно существующих физических закономерностей и дает основание использовать геометрические методы в термодинамике.

Поэтому для геометрической интерпретации физических свойств вместо (1) предлагается использовать проективно инвариантную квадратичную дифференциальную форму [6]

$$dl^2=\lambda(F_{xx}dx^2-F_{qq}dq^2), \tag{2}$$

где

$$\lambda=\frac{1}{4F_{xx}}\left[\frac{\partial}{\partial x}\ln(F_{xx}F_{qq}{}^3)\right]^2-\frac{1}{4F_{qq}}\left[\frac{\partial}{\partial q}\ln(F_{qq}F_{xx}{}^3)\right]^2. \tag{3}$$

(Для удобства дальнейшего рассмотрения данное определение величины λ отличается от приведенного в [6] множителем 1/4). Квадратичная форма (2) не только проективно инвариантна, но и положительно определена при любых обозначениях x, y, z, поэтому с полным основанием может рассматриваться как метрическая.

Основная характеристика метрической формы — гауссова кривизна K (в дальнейшем кривизна) определяется следующим образом [3, 7]:

$$K=-\frac{1}{\lambda(-F_{xx}F_{qq})^{1/2}}\left\{\left[\frac{[(\lambda F_{xx})^{1/2}]_q}{(-\lambda F_{qq})^{1/2}}\right]_q+\left[\frac{[(-\lambda F_{qq})^{1/2}]_x}{(\lambda F_{xx})^{1/2}}\right]_x\right\}. \tag{4}$$

Так как функция λ определена с точностью до произвольного положительного множителя, выбор которого определяется удобством рассмотрения, то кривизна K также определена с точностью до этого множителя. Поэтому физическое обоснование может иметь только знак величины K, изменение этого знака при изменении термодинамических параметров, а также сопоставление различных систем с одинаковым выбором множителя при функции λ. Далее будут рассмотрены и проанализированы выражения (1)—(4) для конкретных термодинамических систем.

Двухкомпонентный идеальный раствор (смесь двух идеальных газов) при постоянной температуре. Введем обозначения: x — молярная концентрация компонента B; y — молярный объем, z — потенциал Гельмгольца. Тогда $q=z_y$ — давленце с обратным знаком, $F=z-qy$ — потенциал Гиббса.

Фундаментальное уравнение двухкомпонентного идеального раствора [8, стр. 346]

$$F=F_A(1-x)+F_B(x)+RT[x\ln x+(1-x)\ln(1-x)], \tag{5}$$

где F_A, F_B — потенциал Гиббса компонентов A, B; R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Так как при одинаковых температуре и давлении молярные объемы идеальных газов одинаковы, то $y_A=y_B=-RT/q$. Следовательно, $F_q=-y=RT/q$; $F_{qq}=-RT/q^2$. Кроме того, из (5) следует, что $F_{xx}=RT/x(1-x)$.

Подставляя выражения для F_{xx} и F_{qq} в (3), получим $\lambda=1/4RTx(1-x)$. Следовательно, квадратичная дифференциальная форма (2) принимает вид

$$dl^2=\frac{1}{4x(1-x)}\left[\frac{dx^2}{x(1-x)}+\frac{dq^2}{q^2}\right] \tag{6}$$

и, согласно (4), для этой формы кривизна $K=-1$, т. е. с точки зрения геометрии метрики (2) бинарные смеси любых идеальных газов, рассматриваемые при различных постоянных температурах, эквивалентны. Очевидно, что физическая сущность таких термодинамических систем также одинакова.

Трехкомпонентный идеальный раствор при постоянных температуре и давлении. Введем обозначения: x — молярная концентрация компонента B, y — молярная концентрация компонента C, z — потенциал Гиббса. Фундаментальное уравнение трехкомпонентного идеального раствора [5, 8]

$$z=z_A(1-x-y)+xz_B+yz_C+RT[x\ln x+y\ln y+(1-x-y)\ln(1-x-y)],$$

где z_A, z_B, z_C — потенциалы Гиббса компонентов A, B, C.

Для упрощения дальнейших вычислений обозначим $z'=[z-z_A\times\times(1-x-y)-xz_B-yz_C]/2RT$. Это частный случай проективных преобразований, не изменяющих метрику (2). Тогда интенсивный параметр

$$q=z_y'=\frac{1}{2}\ln\frac{y}{1-x-y}.$$

Термодинамический потенциал

$$F=z'-qy=x\ln x+(1-x)\ln(1-x)-(1-x)\ln[1+\exp(2q)]. \tag{7}$$

Отсюда следует $F_{xx}=1/x(1-x)$, $F_{qq}=(x-1)/\mathrm{ch}^2 q$. Далее, согласно (3),

$$\lambda=\frac{1}{1-x}\left[\frac{(1+x)^2}{4x}+\mathrm{sh}^2 q\right].$$

Поэтому квадратичная форма (2) принимает вид

$$dl^2=\left[\frac{(1+x)^2}{4x}+\mathrm{sh}^2 q\right]\left[\frac{dx^2}{x(1-x)^2}+\frac{dq^2}{\mathrm{ch}^2 q}\right]. \tag{8}$$

Вычисляя кривизну K этой формы, согласно (4), получим $K=-1$. Следовательно, проективно инвариантные метрические формы (2), определенные для двухкомпонентных идеальных растворов при постоянной температуре и для трехкомпонентных идеальных растворов при постоянных температуре и давлении, имеют одинаковую гауссову кривизну, т. е. определяют изометричные поверхности (эквивалентные с точки зрения метрики (2)).

Указанные термодинамические системы имеют и одинаковую физическую природу, а именно, все свойства определяются только перемешиванием компонентов без взаимодействия их молекул. Таким образом, рассмотрение идеальных растворов подтверждает предположение, высказан-

ное в работах [3, 4], о соответствии геометрических свойств введенной метрики и физических свойств термодинамических систем.

Необходимо отметить, что величина кривизны метрики (2) не зависит от выбора обозначений удельных параметров, в частности, не изменяется при переходе от энергетического к энтропийному представлению. В то же время кривизна метрики (1) для двухкомпонентного идеального раствора равна нулю при обоих представлениях, а для трехкомпонентного — $K=1/4RT$ при энергетическом и $K=1/4R$ при энтропийном представлениях. Различные значения кривизны метрики (1) и одинаковые (2) для термодинамических систем одинаковой физической природы подтверждают преимущества метрики (2).

Идеальный газ. Обозначим через x, y, z соответственно молярные объем, внутреннюю энергию, энтропию. Тогда $q=z_y=1/T$, где T — температура; $F=z-qy$ — потенциал Массье [5, стр. 91]. Из определения идеального газа [2, 3, 8]

$$F_{xx}=-\frac{1}{x^2}, \qquad F_{qq}=\frac{C_V}{Rq^2}=\frac{C_V}{R}T^2, \tag{9}$$

где C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме. Функция F_{qq} имеет ясный физический смысл. Это центральный момент второго порядка или дисперсия в каноническом распределении Гиббса [4, 5, 8].

Согласно (3), величина $\lambda=-1-\gamma_1^2/4$, где $\gamma_1=F_{qqq}/(F_{qq})^{3/2}$ — коэффициент асимметрии [9] в каноническом распределении Гиббса.

Квадратичная форма (2) принимает вид

$$dl^2=\left(1+\frac{\gamma_1^2}{4}\right)\left(\frac{dx^2}{x^2}+\frac{C_V}{Rq^2}dq^2\right)=\left(1+\frac{\gamma_1^2}{4}\right)\left[\frac{dx^2}{x^2}+\frac{1}{\gamma_1^2}d(\ln F_{qq})^2\right]. \tag{10}$$

Кривизна этой квадратичной формы, согласно (4), с учетом определения γ_1

$$K=\frac{8\gamma_1}{4+\gamma_1^2}\cdot\frac{d^2\varphi}{d(\ln F_{qq})^2}, \tag{11}$$

где использовано обозначение $\varphi=\operatorname{arctg}(\gamma_1/2)-\gamma_1/2$. Функция φ, также как и γ_1, может служить мерой асимметрии распределения вероятностей, так как величина φ изменяется монотонно и если $\gamma_1=0$, то и $\varphi=0$.

Для выяснения физического смысла кривизны квадратичной формы (10) подставим в (11) выражение для функции γ_1. Произведя дифференцирование, получим

$$K=-\frac{1}{(4+\gamma_1^2)^3}[(4+\gamma_1^2)(9\gamma_1^4+4\gamma_1\gamma_3-8\gamma_1^2\gamma_2-4\gamma_2^2+8(3\gamma_1^2-2\gamma_2)^2], \tag{11a}$$

где $\gamma_2=F_{qqqq}/F_{qq}^2$ — коэффициент эксцесса [9], $\gamma_3=F_{qqqqq}/(F_{qq})^{5/2}$.

Сравнительно, кривизна K представляет собой некоторую характеристику непрерывного одномерного распределения вероятностей. Видимо, эта характеристика является существенной, так как можно показать, что при нормальном распределении ($\gamma_1=\gamma_2=0$) и при γ-распределении [9] ($2\gamma_2=3\gamma_1^2$, $\gamma_3=3\gamma_1^3$) величина $K=0$. При любом симметричном распределении $\gamma_1=0$ и, согласно (11а), кривизна $K=-\gamma_2^2/4\leqslant 0$.

Для идеального газа с постоянной теплоемкостью C_V, рассматриваемого в работе [2], из определения функции γ_1 имеем $\gamma_1=-2(R/C_V)^{1/2}=$ $=$const, и, следовательно, согласно (11), кривизна формы (10) равна

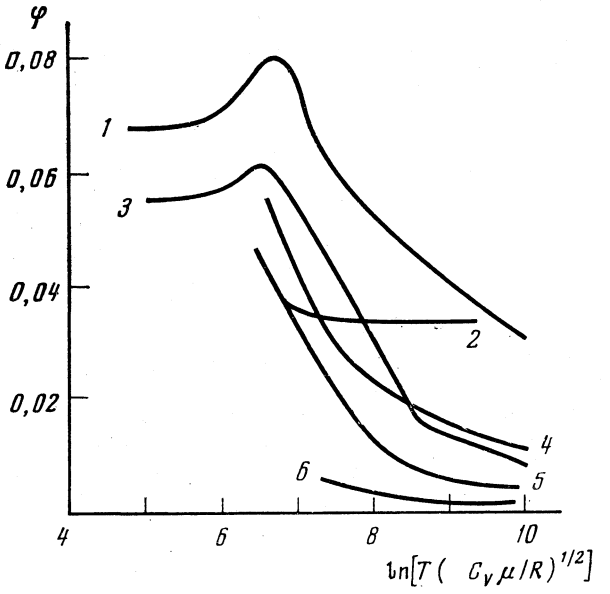


Рис. 1. Зависимости между функциями $\varphi = d\left[\frac{1}{T}\left(\frac{R}{C_V}\right)^{1/2}\right] \Big/ d\left(\frac{1}{T}\right) - \operatorname{arctg}\left[d\left[\frac{1}{T}\left(\frac{R}{C_V}\right)^{1/2}\right] \Big/ d\left(\frac{1}{T}\right)\right]$ и $\ln\left[T\left(\frac{C_V}{R}\right)^{1/2}\right]$ для различных идеальных газов: *1* – O_2, *2* – Cl_2, *3* – CH_4, *4* – C_2H_2, *5* – C_2H_5OH, *6* – $C_{10}H_{22}$

нулю, что качественно отлично от рассмотренных выше идеальных растворов. Используя выражение (4), легко показать, что в случае идеального газа метрика (1) в энтропийном представлении имеет кривизну $K=0$ при любой зависимости теплоемкости от температуры [3], а в энергетическом представлении $K = -\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{C_V}\right)$. В связи с вышеуказанным представляет интерес, во-первых, определить зависимость теплоемкости идеального газа от температуры, при которой кривизна метрики (2) равна нулю и, во-вторых, по физическим моделям и справочным данным определить фактическую кривизну метрики (2) для различных газов и температур.

Из (11) следует, что $K=0$, если

$$\varphi = \operatorname{arctg}(\gamma_1/2) - \gamma_1/2 = C_1 \ln F_{qq} + C_2, \qquad (12)$$

где C_1, C_2 – произвольные постоянные.

Из справочных данных для различных идеальных газов [10–13] следует, что при достаточно высоких температурах условие (12) приближенно выполняется, так как с ростом температуры величина F_{qq} монотонно увеличивается, функция γ_1 по абсолютной величине не превосходит 1,4, следовательно, φ не превосходит 0,1 (рис. 1). А слабое изменение функции всегда возможно аппроксимировать линейной зависимостью. В то же время можно считать установленным (например, при анализе рис. 1), что

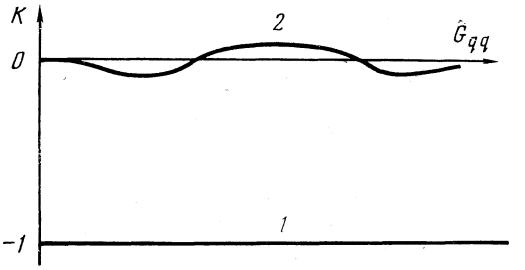


Рис. 2. Гауссова кривизна K квадратичной формы (2) для различных термодинамических систем: *1* – идеальные двухкомпонентные и трехкомпонентные растворы, *2* – идеальный однокомпонентный газ

условие (12) не выполняется точно, т. е. кривизна метрики (2) для различных идеальных газов не равна нулю.

Для количественного рассмотрения используем модель идеального газа, состоящего из двухатомных молекул, которые совершают гармонические колебания. Такая модель с высокой точностью описывает зависимость теплоемкости от температуры следующим выражением [8]:

$$\frac{C_v}{R} = 2{,}5 + \left(\frac{\theta}{2T}\right)^2 \frac{1}{\mathrm{sh}^2(\theta/2T)}, \qquad (13)$$

где θ – постоянная, характеризующая конкретный газ.

Обозначим $q=\theta/2T$ (так как квадратичная форма (10) и, следовательно, ее кривизна K безразмерны, то умножение q на произвольный множитель не изменяет величины K). Из (9) и (13) имеем

$$F_{qq} = \frac{2{,}5}{q^2} + \frac{1}{\mathrm{sh}^2 q}. \qquad (14)$$

Определяя из (14) производные F третьего, четвертого и пятого порядков и подставляя их значения в (11а), можно получить общее выражение для кривизны метрики (10) в приближении (13). Из-за громоздкости получающихся выражений будет произведен только качественный анализ. Разлагая $\mathrm{sh}\, q$ и $\mathrm{ch}\, q$ в бесконечные ряды, легко показать, что как при $q\to\infty$ ($T\to 0$), так и при $q\to 0$ ($T\to\infty$) кривизна метрики (10) стремится к нулю с точностью до членов разложения второго порядка. В то же время во всем интервале изменения температур кривизна не равна нулю, так как функция φ имеет один максимум и асимптотически стремится к конечным значениям, при стремлении q к 0 и ∞ (см. рис. 1 для O_2). Поэтому на основании элементарного анализа выражений (11), (14) можно сделать вывод, что кривизна квадратичной формы (10) в приближении (13) дважды меняет знак (рис. 2).

Анализ справочных данных для упругих идеальных газов [10, 11] показывает, что с увеличением количества атомов в молекуле интервал изменения функции φ уменьшается и ветвь возрастания смещается в область низких температур, где обычно значения теплоемкостей известны с меньшей точностью, но качественное поведение функции φ не меняется и, следовательно, не меняется поведение кривизны метрики (10) хотя абсолютная величина ее уменьшается (рис. 2). Таким образом, поведение кривизны формы (2) для идеальных однокомпонентных газов принципиально отличается от идеальных растворов в соответствии с различием в физической сущности указанных термодинамических систем.

Для практического использования рассмотренных в настоящей работе зависимостей можно отметить, что имеются справочные данные, например, для C_2H_2 [10], согласно которым функция $\varphi(F_{qq})$ имеет минимум

в некоторой точке. По другим справочным данным для C_2H_2 [11] такого минимума не обнаруживается. Видимо, разница вызвана различными выражениями для аппроксимации зависимости теплоемкости от температуры. Наличие точки минимума функции $\varphi(F_{qq})$ приводит к дополнительной двухкратной смене знака кривизны, т. е. изменяет ее качественное поведение. Так как у большинства рассмотренных газов этого не наблюдается (рис. 1, 2) и отклонения функции φ входят в ошибки измерения, то, по-видимому, аппроксимация зависимости теплоемкости от температуры должна быть такой, чтобы функция $\varphi(F_{qq})$ не имела точек минимума.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрена гауссова кривизна усовершенствованной метрики Вейнхольда для идеальных двухкомпонентных растворов при постоянной температуре, трехкомпонентных растворов при постоянных температуре и давлении и для идеального газа. Показано, что в случае идеальных растворов кривизна постоянна и равна $K=-1$. В случае идеального газа кривизна представляет собой характеристику одномерного распределения вероятностей, она близка к нулю и с изменением температуры дважды меняет знак.

Автор глубоко благодарен Аптекарю И. Л. за обсуждение работы.

Список литературы

1. *Weinhold F.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 6. P. 2479, 2484, 2488, 3596; 1976. V. 65. № 2. P. 559.
2. *Nulton J. D., Salamon P.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. № 4. P. 2520.
3. *Ruppeiner G.* // Advances of Thermodynamics Series. N. Y.: Acad. Press, 1990.
4. *Janyszek H., Mrugala R.* // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. № 12. P. 6515.
5. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
6. *Певзнер Л. З.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3186.
7. *Дубровин Б. А., Новиков С. П., Фоменко А. Т.* Современная геометрия. М.: Наука, 1979. 760 с.
8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. 583 с.
9. *Королюк В. С., Портенко Н. И., Скороход А. В., Турбин А. Ф.* Справочник по теории вероятностей и математической статистике М.: Наука, 1985. 640 с.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Т. 1. Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978; Т. 2. 1979.
11. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 8720 с.
12. *Сычев В. В., Вассерман А. А., Козлов А. Д. и др.* Термодинамические свойства кислорода. М.: Изд-во стандартов, 1981. 304 с.
13. *Сычев В. В., Вассерман А. А., Загорученко В. А. и др.* Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 349 с.

Поступила в редакцию
23.X.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 532.595.6+536.48

© 1991 г.

Вейцман Э. В.

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ КВАЗИТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗОВЫХ ОБЛАСТЕЙ РАЗДЕЛА

Теория неравновесного статистического оператора Д. Н. Зубарева и «квазитонная» теория использованы для построения неравновесной статистической квазитермодинамики в линейном приближении для межфазовой области раздела. Сформулированы законы, связывающие между собой обобщенные потоки и обобщенные силы. Установлено, что тензорный ранг кинетических коэффициентов в этих законах колеблется от нуля (скаляры) до четырех.

В работе [1] при использовании теории так называемых квазитонов было получено уравнение состояния межфазовых областей раздела (МОР) для случая чистой жидкости, находящейся в равновесии со своим собственным паром. В данной работе с помощью той же теории строится статистическая (квази)термодинамика необратимых процессов, протекающих в МОР для линейного приближения. Рассматриваются тепло- и массоперенос, химические превращения, вязкое течение.

В рамках квазитонной теории МОР является автономным, трехмерным образованием, а совокупность взаимодействующих между собою реальных микрочастиц заменяется (для сил притяжения) на совокупность условных математических объектов (квазитонов), не взаимодействующих между собою на больших расстояниях, но взаимодействующих с неким квазивнешним полем (подробнее в [1, 2]).

Для построения квазитермодинамики МОР используем теорию неравновесного статистического оператора Д. Н. Зубарева [3]. Неравновесный статистический оператор для совокупности квазитонов, находящихся в МОР, будет иметь тот же вид, что и для совокупности реальных микрочастиц, сосредоточенных в какой-то области пространства (без химических реакций)

$$\rho=Q^{-1}\exp\Big\{-\sum_m\int_v\Big(F_m(\mathbf{x},t)P_m(\mathbf{x})-\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t_1}\Big(j_m(\mathbf{x},t_1)\nabla F_m(\mathbf{x},t+t_1)+P_m(\mathbf{x},t_1)\frac{\partial F_m(\mathbf{x},t+t_1)}{\partial t}\Big)dt_1\Big)d\mathbf{x}\Big\}, \quad (1)$$

где $F_m(\mathbf{x}, t)$ — термодинамические параметры (m=0, 1, 2, ...), зависящие от времени t (или t_1); $P_m(\mathbf{x})$ — операторы плотности (энергии, числа частиц, импульса); $j_m(\mathbf{x})$ — плотность потоков: энергии (m=0), импульса (m=1), числа частиц ($m=i+1=2, 3, \ldots, l$) сорта «i»=1, 2, 3, ...; ε — параметр, стремящийся к нулю (после осуществления предельного перехода, подробнее в [3]); Q — статистическая сумма; $F_0(\mathbf{x}, t)=\beta(\mathbf{x}, t)=$

$= \dfrac{1}{T(\mathbf{x}, t)}$ — обратная температура; $F_1(\mathbf{x}, t) = -\beta(\mathbf{x}, t) v(\mathbf{x}, t)$; $\mathbf{v}$ — массовая скорость; $F_{i+1}(\mathbf{x}, t) = -\beta(\mathbf{x}, t)\left(\mu_i(\mathbf{x}, t) - \dfrac{\tilde{m}_i}{2} v^2(\mathbf{x}), t\right)$; μ_i — химический потенциал вещества сорта «i», $\tilde{m}_i$ — масса квазитона сорта «i»; $P_0(\mathbf{x}) = H(\mathbf{x})$ — плотность энергии; $P_1(x) = p(\mathbf{x})$ — плотность импульса; $P_{i+1}(\mathbf{x}) = n_i(\mathbf{x})$ — плотность числа частиц.

Плотности P_m и потоки j_m связаны между собою следующими соотношениями (при отсутствии химических реакций):

$$\frac{\partial P_m(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot j_m(\mathbf{x}, t) = 0. \tag{2}$$

При наличии же химических реакций выражение (2) для $m \geqslant 2$ получит вид

$$\frac{\partial P_m(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot j_m(\mathbf{x}, t) = \sum_r \nu_{mr} w_r N_m, \tag{3}$$

w_r — скорость химической реакции «r» (моль/м^3·с); ν_{mr} — стехиометрический коэффициент вещества «m» в реакции «r»; N_m (шт/моль) — число частиц сорта «m» в моле вещества. Тогда оператор (1) пополнится под знаком интеграла $\int_{-\infty}^{0}$ еще одним членом

$$\sum_m \sum_r e^{\varepsilon t_1} \nu_{mr} w_r(\mathbf{x}, t_1) N_m F_m(\mathbf{x}, t + t_1). \tag{4}$$

Преобразуем теперь оператор (1) таким образом, чтобы учесть массоперенос, вызванный резкой неоднородностью вещества в МОР, т. е. квазивнешней силой, являющейся следствием этой неоднородности.

Представим плотность энергии $H(\mathbf{x})$ в следующем виде:

$$H(\mathbf{x}) = \bar{H}(\mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{l} n_i(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}), \tag{5}$$

где $\varphi_i(\mathbf{x})$ — потенциал квазивнешнего поля сил (Дж/шт), т. е. энергия квазивнешнего поля сил, приходящаяся на один квазитон сорта «i»; таким образом, в соответствии с изложенным энергию притяжения — отталкивания между квазитонами мы представляем (в случае дальнодействия) в виде энергии их взаимодействия с неким квазивнешним полем сил.

В свете вышеизложенного в операторе (1) величина $P_0(\mathbf{x}) = \bar{H}(\mathbf{x})$, а величина $F_i(\mathbf{x}, t)$ равна

$$F_{i+1}(\mathbf{x}, t) = -\beta(\mathbf{x}, t)\left[\mu_i(\mathbf{x}, t) + \varphi_i(\mathbf{x}) - \frac{\tilde{m}_i}{2} v^2(\mathbf{x}, t)\right].$$

Величину $\mu_i(\mathbf{x}, t) + \varphi_i(\mathbf{x})$ обозначим через $\tilde{\varkappa}_i(\mathbf{x}, t)$, а произведение $\beta(\mathbf{x}, t)\tilde{\varkappa}_i(\mathbf{x}, t)$ через $\varkappa_i(\mathbf{x}, t)$.

Как и в случае с реальными микрочастицами, параметры $F_m(\mathbf{x}, t)$ сопряжены с $\langle P_m(\mathbf{x})\rangle_l$, т. е. средними значениями плотностей, и при $\langle P_m(\mathbf{x})\rangle = \langle P_m(\mathbf{x})\rangle_l$ ($\langle x\rangle_l$ — локально-равновесное значение плотности P_m) имеем

$$\frac{\delta \ln Q_l}{\delta F_m(\mathbf{x}, t)} = -\langle P_m(\mathbf{x})\rangle_l = -\langle P_m(\mathbf{x})\rangle,$$

$$Q_l = \mathrm{Sp}\exp\left\{-\sum_m \int F_m(\mathbf{x}, t) P_m(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}\right\}.$$

Оператор (1) содержит в себе производные параметров F_m по времени, которые (производные) необходимо выразить через градиенты термодинамических сил, руководствуясь методикой, изложенной в [3].

Здесь, однако, следует учесть следующее. При нестационарности (квази)внешнего поля сил линейная зависимость между обобщенными потоками и обобщенными силами должна нарушаться. Как следует из выражения (5), потенциал $\psi(\mathbf{x})$ квазивнешнего поля сил зависит прежде всего от плотности вещества в данной точке пространства. Стало быть, зависимость плотности от времени автоматически приводит к нелинейной квазитермодинамике. Можно, конечно, рассматривать только стационарные состояния, при которых $(\partial F_m/\partial t) = 0$, но мы тем не менее выразим производные интенсивных параметров по времени через их градиенты. Причина тут следующая. Полученные конечные результаты могут быть справедливыми не только для квазинепрерывных систем (т. е. для МОР), но и для чистых непрерывных систем, т. е. для вещества, находящегося вне поверхностного слоя в поле действия внешних силовых полей типа гравитационного, центробежного и т. д. (но не электромагнитного характера). В этом случае плотность энергии включает и составляющую, обусловленную притяжением между микрочастицами, а квазивнешнее поле заменено, естественно, на поля типа гравитационных, центробежных и т. д. Понятно, что подобные поля, вернее их потенциалы (Дж/кг), практически не зависят от плотности вещества в данной точке. Поэтому нестационарность интенсивных параметров не приведет к нелинейности феноменологических термодинамических законов.

Исключаем $(\partial \mathrm{F}_m/\partial t)$ согласно методике, данной в [3]. Необходимо только внести в нее некоторые изменения, связанные со спецификой разбираемого случая. Прежде всего, мы оперируем не давлением p, а тензором

$$\Pi_{\alpha\beta} = p\delta_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta}, \tag{7}$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — объект Кронекера, $\tau_{\alpha\beta}$ — тензор напряжений, обусловленных так называемой квазивнешней силой; $\tau_{11} \neq \tau_{22} = \tau_{33}$; $\tau_{\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$.

$$\left.\begin{aligned} &\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = \Pi_{\alpha\beta}[\beta(\mathbf{x}), \ldots, \varkappa_i(\mathbf{x})], \\ &\beta(\mathbf{x}) = \beta[\tilde{u}(\mathbf{x}), \ldots, n_i(\mathbf{x})], \\ &\varkappa_i(\mathbf{x}) = \varkappa_i[\tilde{u}(\mathbf{x}), \ldots, n_k(\mathbf{x})], \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$u(\mathbf{x}) = \langle H'(\mathbf{x})\rangle_l$; $\tilde{u}(\mathbf{x}) = \langle H'(\mathbf{x})\rangle_l$ — штрих тут означает, что величина определена в так называемой сопровождающей системе координат, т. е. в системе, двигающейся со скоростью $\mathbf{v}(\mathbf{x})$.

В результате уравнения гидродинамики идеальной жидкости, приведенные в [3], можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d\tilde{u}}{dt}=\frac{\partial\tilde{u}}{\partial t}+v_\beta\frac{\partial\tilde{u}\delta_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta}=-\{\tilde{u}\delta_{\alpha\beta}+\tilde{\Pi}_{\alpha\beta}\}\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha},\\
&\frac{dn_i}{dt}=\frac{\partial n_i}{\partial t}+v_\beta\frac{\partial n_i}{\partial x_\beta}=-n_i\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta},\\
&\frac{dv_\alpha}{dt}=\frac{\partial v_\alpha}{\partial t}+v_\beta\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}=\sum_i F_{i\alpha}-\frac{1}{\langle\rho\rangle_l}\left[\frac{\partial\Pi_{\alpha\beta}}{\partial\beta},\frac{\partial\beta}{\partial x_\beta}+\sum_i\frac{\partial\Pi_{\alpha\beta}}{\partial\varkappa_i}\frac{\partial\varkappa_i}{\partial x_\beta}\right]
\end{aligned}\right\}\quad(9)$$

где $\tilde{\Pi}_{\alpha\beta}$ — часть тензора $\Pi_{\alpha\beta}$, из которого ($\Pi_{\alpha\beta}$) выделена составляющая, обусловленная взаимодействием квазитонов с полем квазивнешних сил; $\rho=\langle\rho(\mathbf{x})\rangle_l$ — квазиравновесное значение плотности ρ в точке $\mathbf{x}$.

В конечном итоге, учтя (3)—(9) и руководствуясь методикой, изложенной в [3], будем иметь для

$$\sum_m\left(j_m(\mathbf{x})\nabla F_m+P_m(\mathbf{x})\frac{\partial F_m}{\partial t}\right)\cong\sum_m j^{(m)}(\mathbf{x})X^{(m)}(\mathbf{x}),$$

где

$$\left.\begin{aligned}
&j_\alpha^{(0)}(\mathbf{x})=I_Q(\mathbf{x})=[j_{\tilde{H}}'(\mathbf{x})]_\alpha-\frac{\beta}{\langle\rho\rangle}P_\beta'(\mathbf{x})\frac{\partial\Delta\Pi_{\alpha\beta}}{\partial\beta},\\
&j_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{x})=T_{\alpha\beta}'(\mathbf{x})+\tilde{H}'(\mathbf{x})\left\{\tilde{\Pi}_{\alpha\beta}\frac{\partial\ln\beta}{\partial\tilde{u}}+\delta_{\alpha\beta}\left[\frac{\partial\ln\beta}{\partial\ln\tilde{u}}-\right.\right.\\
&\left.\left.-\sum_i\frac{\partial\ln\beta}{\partial\ln n_i}\right]\right\}-\sum_i\frac{n_i(\mathbf{x})}{\beta}\left\{\tilde{\Pi}_{\alpha\beta}(\mathbf{x})\frac{\partial\varkappa_i(\mathbf{x})}{\partial\tilde{u}}+\right.\\
&\left.+\delta_{\alpha\beta}\left[\frac{\partial\varkappa_i(\mathbf{x})}{\partial\tilde{u}}+\sum_i\frac{\partial\varkappa_i(\mathbf{x})}{\partial\ln n_i}\right]\right\},\\
&j_\alpha^{(i+1)}(\mathbf{x})=j_{\alpha_i}(\mathbf{x})=j_\alpha'^{(i)}(\mathbf{x})+\frac{\beta P_\beta'(\mathbf{x})}{\langle\rho\rangle}\frac{\partial\Delta\Pi_{\alpha\beta}(\mathbf{x})}{\partial\varkappa_i}\\
&j^{(r)}(\mathbf{x})=j_x^{(r)}(\mathbf{x})=w_r(\mathbf{x}),\qquad(m=r=l+1,l+2,\ldots,s),
\end{aligned}\right\}\quad(10)$$

где $T_{\alpha\beta}'$ — симметричный тензор напряжений; штрих означает, что он относится к сопровождающей системе координат; $\Delta\Pi_{\alpha\beta}=\Pi_{\alpha\beta}''-\Pi_{\alpha\beta}$, $\Pi_{\alpha\beta}''$ — равновесное значение $\Pi_{\alpha\beta}$ при силе

$$\sum_i F_{i\alpha};\qquad X_\alpha^{(0)}(\mathbf{x},t)=\frac{\partial\beta(\mathbf{x},t)}{\partial x_\alpha};\qquad X_{\alpha\beta}^{(1)}=-\beta(\mathbf{x},t)\frac{\partial v_\alpha(\mathbf{x},t)}{\partial x_\beta};$$

$$X_\alpha^{(i+1)}(\mathbf{x},t)=-\frac{\partial\varkappa_i(\mathbf{x},t)}{\partial x_\alpha};$$

$$X^{(r)}(\mathbf{x},t)=-\beta(\mathbf{x},t)\sum_i\nu_{ir}\mu_i(\mathbf{x},t)N_i=\beta(\mathbf{x},t)A_r(\mathbf{x},t);$$

A_r — сродство реакции «r» по де Донде.

При получении выражения для $X^{(r)}$ мы учли, что

$$J_1 = \int_{v}\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t_1}\, dt_1\, d\mathbf{x}\beta(\mathbf{x}, t+t_1) \sum_r w_r(\mathbf{x}, t_1)\Big[\sum_i \nu_{ir}\tilde{m}_i N_i\Big]\frac{v^2(\mathbf{x}, t+t_1)}{2} = 0, \tag{11}$$

$$J_2 = -\int_{v}\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t_1}\, dt_1\, d\mathbf{x}\beta(x, t+t_1) \sum_r w_r(\mathbf{x}, t_1) \sum_i \nu_{ir}\varphi_i(\mathbf{x}) N_i \approx 0. \tag{12}$$

Интеграл (11) равен нулю, так как $\sum_r w_r(\mathbf{x}, t_1)\sum_i \nu_{ir}M_i = 0$, ибо сумма $\sum_i = 0$ для всех реакций «r» ($\tilde{m}N_i = M_i$). Что же касается интеграла (12), то он будет близок к нулю, вернее,

$$|J_2| \ll |J_3|, \qquad J_3 = -\int_{v}\int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t_1}\, dt_1\, d\mathbf{x}\beta(x, t+t_1)\sum_r w_r(\mathbf{x}, t_1) A_r(\mathbf{x}, t+t_1)$$

при условии стационарности (квази)внешнего поля сил или по крайней мере такого его изменения по времени, пока соблюдается неравенство $|J_2| \ll |J_3|$. При очень слабой зависимости квазивнешнего поля сил от времени в феноменологических законах можно пренебречь членами, содержащими обобщенные силы во второй и более высоких степенях.

Раскроем выражения для $X_\alpha^{(0)}$ и $X_\alpha^{(i+1)}$

$$X_\alpha^{(0)} = \frac{\partial\beta}{\partial x_\alpha} = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_\alpha}, \tag{13}$$

$$X_\alpha^{(i+1)} = -\frac{\partial \varkappa_i}{\partial x_\alpha} = -\frac{\partial\beta(\mu_i+\varphi_i)}{\partial x_\alpha} = \frac{H_i}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_\alpha} + \frac{\varphi_i}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_\alpha} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_\alpha}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_\alpha}\right)_T, \tag{14}$$

где H_i — удельная энтальпия вещества сорта «i».

Переходим к новым обобщенным силам массопереноса

$$\tilde{X}_\alpha^{(i+1)} = \frac{1}{T}[F_{i\alpha}(\mathbf{x}) - (\nabla\mu_i(\mathbf{x}, t))_T], \qquad F_{i\alpha}(\mathbf{x}) = -\left(\frac{\partial\varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_\alpha}\right)_T \tag{15}$$

и в связи с этим к новому обобщенному потоку, характеризующему перенос тепла

$$\hat{j}_\alpha^{(0)} = [j_{\tilde{H}}'(\mathbf{x})]_\alpha - \frac{\beta}{\langle\rho\rangle} P_\alpha'(\mathbf{x})\frac{\partial\Delta\Pi_{\alpha\beta}}{\partial\beta} - \sum_i (H_i + \varphi_i) j_{d_i} = [j_H'(\mathbf{x})]_\alpha - \frac{\beta}{\langle\rho\rangle} P_\alpha'(\mathbf{x})\frac{\partial\Delta\Pi_{\alpha\beta}}{\partial\beta} - \sum_i H_i j_{d_i} = I_Q(\mathbf{x}). \tag{16}$$

Выражение (16) представляет собою так называемый инвариантный тепловой поток [4], т. е. поток, не зависящий от так называемой характеристической скорости.

Обобщенные потоки и силы, связанные с массопереносом вещества, т. е. $j_\alpha^{(m)}$ и $X_\alpha^{(m)}$, можно преобразовать, учтя, что $\sum_{i=1}^{l} j_\alpha^{*(i)} = 0$. В результате будем иметь

$$\sum_{i=1}^{l} j_\alpha^{*(i)}(\mathbf{x})\,\widetilde{X}_\alpha^{(i)}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{l-1}[\widetilde{X}_\alpha^{(i)}(\mathbf{x}) - \widetilde{X}_\alpha^{(1)}(\mathbf{x})]\,j_\alpha^{*(i)} = \sum_{i=1}^{l-1} j_\alpha^{*(i)} X_\alpha^{*(i)}.$$

Тогда в дальнейшем рассматриваем независимые массопотоки от $i=1$ до $i=l-1$; $j_\alpha^{(i)} X_\alpha^{(i)} = \widetilde{m}_i j_\alpha^{(i)} \widetilde{X}_\alpha^{(i)} \frac{1}{\widetilde{m}_\alpha} = j_\alpha^{*(i)} \widetilde{X}_\alpha^{(i)}$.

С помощью (1) получаем для средних значений потоков, используя методику, приведенную в [3]

$$\langle j^{(m)}(\mathbf{x})\rangle = \langle j^{(m)}(\mathbf{x})\rangle_l + \sum_n \int_v \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}\,(j^{(m)}(\mathbf{x})),$$

$$j^{(n)}(\mathbf{x}', t'-t) X_n(\mathbf{x}', t')\,dt'\,d\mathbf{x}', \qquad (17)$$

где $(j^{(m)}(\mathbf{x}),\ j^{(n)}(\mathbf{x}, t'-t))$ — квантовые временные корреляционные функции (подробнее в [3]).

Знак $\langle \ldots\rangle_l$ означает $\mathrm{Sp}(\rho_l \ldots)$, где ρ_l — оператор локального квантового квазиравновесного распределения: он отличается от (1) отсутствием в степени экспоненты интеграла $\int_{-\infty}^{0} \ldots dt_1$. В классическом случае квантовые временные корреляционные функции переходят в обычные корреляционные функции.

После ряда упрощений получаем из (17), руководствуясь изложенным в [3]

$$\langle j^{(m)}(\mathbf{x})\rangle = \langle j^{(m)}(\mathbf{x})\rangle_l + \sum_n L_{mn} X_n(\mathbf{x}), \qquad (18)$$

$$L_{mn}(\mathbf{x}) = \int_v L_{mn}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\,dx' = a^{(mn)}, \qquad (19)$$

$$L_{mn}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t}(j^{(m)}(\mathbf{x}), j^{(n)}(\mathbf{x}', t))\,dt, \qquad (20)$$

где $L_{mn}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ — кинетические (феноменологические) коэффициенты.

Величина $\langle j^{(m)}(\mathbf{x})\rangle_l$ равна нулю для всех процессов, исключая процесс вязкого течения. Для последнего $\langle \ldots\rangle_l = p\delta_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta}$. Тогда мы можем записать линейные законы, связывающие обобщенные потоки $\langle j^{(m)}(\mathbf{x})\rangle - \langle j^{(m)}(\mathbf{x})\rangle_l = I^{(m)}(\mathbf{x})$ и обобщенные силы ($m=r=l+1,\ l+2,\ \ldots,\ s;\ m=q=0;\ m=p=1;\ m=i+1;\ i=1, 2, 3, \ldots, l$):

$$I^{(r)} = \sum_{r'} a^{(rr')} A_{r'} + a_\alpha^{(rq)} X_\alpha^{(q)} + \sum_{i=1}^{l-1} a_\alpha^{(ri)} X_\alpha^{+(i)} + a_{\alpha\beta}^{(rp)} X_{\alpha\beta}^{(p)}, \qquad X_{\alpha\beta} = X_{\beta\alpha}, \qquad (21a)$$

$$I_\alpha^{(q)} = \sum_r a_\alpha^{(qr)} A_r + a_{\alpha\beta}^{(q)} X_\beta^{(q)} + \sum_{i=1}^{l-1} a_{\alpha\beta}^{(qi)} X_\beta^{*(i)} + a_{\alpha\beta\gamma}^{(qp)} X_{\beta\gamma}^{(p)}, \quad X_{\beta\gamma} = X_{\gamma\beta}, \quad (21б)$$

$$I_\alpha^{*(i)} = \sum_r a_\alpha^{(ir)} A_r + a_{\alpha\beta}^{(iq)} X_\beta^{(q)} + \sum_{i'=1}^{l-1} a_{\alpha\beta}^{(i,i')} X_\beta^{*(i')} + a_{\alpha\beta}^{(ip)} X_\beta^{(p)}; \quad i, i' = 1, 2, \ldots, l, \quad (21в)$$

$$I_{\alpha\beta} = \sum_r a_{\alpha\beta}^{(pr)} A_r + a_{\alpha\beta\gamma}^{(pq)} X_\gamma^{(q)} + \sum_{i=1}^{l-1} a_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} X_\gamma^{*(i)} + a_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} X_{\gamma\delta}^{(p)}; \quad X_{\gamma\delta} = X_{\delta\gamma}. \quad (21г)$$

В формулах (21) параметры α, β, γ и δ являются тензорными индексами, т. е. (21) справедливы для анизотропной среды, в которой все направления неравнозначны, и принцип Кюри поэтому нарушается. Если (21) применить для анизотропной среды вдали от МОР, то, например,

$$a_{\alpha\beta}^{(pr)} = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{pmatrix}.$$

Коэффициенты $a^{(mn)}$ являются коэффициентами Онсагера и Онсагера – Казимира. В первом случае $a^{(mn)} = a^{(nm)}$, во втором $a^{(mn)} = a^{(nm)}$ (соотношения взаимности). Если же в рассматриваемой системе имеет место поле центробежных сил, то $a^{(mn)}(\omega) = a^{(nm)}(-\omega)$, где ω – угловая частота.

Приведенные в данной работе соотношения взаимности сравнительно легко доказать с помощью методики, приведенной в [3]. Значения $a^{(mn)}$ для процессов, протекающих в МОР, даны в [5].

Список литературы

1. *Вейцман Э. В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1713.
2. *Вейцман Э. В.* // Там же. 1981. Т. 55. № 4. С. 817.
3. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
4. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
5. *Вейцман Э. В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1706.

Поступила в редакцию
27.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.046.56 : 66.097.3 : 661.872.2 : 665.642.3.092.147.3

© 1991 г.

Теляшев Э. Г., Журкин О. П., Везиров Р. Р., Ларионов С. Л., Борткевич С. В., Имашев У. Б.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗО-ОКИСНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ МАЗУТА

Методами дифференциально-термического, термогравиметрического, элементного анализов и ядерной гамма-резонансной спектроскопии исследовано влияние времени работы железо-окисного катализатора на его химический состав и углеродные отложения при переработке мазута Западно-Сибирских нефтей. Полученные результаты дополняют и уточняют известный ранее механизм работы и зауглероживания железо-окисных катализаторов.

Современным альтернативным направлением углубления переработки нефти является, как известно, вовлечение тяжелых нефтяных фракций (вакуумный газойль, мазут) в термокаталитическую переработку. Ранее установлено [1], что железо-окисные катализаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с другими контактами.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны мазут Западно-Сибирских нефтей и природный железо-окисный катализатор (железо-рудные окатыши). Переработку мазута вели по методике, описанной в работе [2], в следующих условиях: температура в зоне реакции 873 К, объемная скорость подачи сырья – 1,25 $ч^{-1}$, подача водяного пара–1/1 на сырье по массе, время работы катализатора – 5–270 мин.

Исследование превращений катализатора проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ), ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) [3] и элементного анализа.

Элементный анализ осуществляли на автоматическом анализаторе CS-224 (Carlo Erba). Сжигание образцов проводили в микроволновой печи при 1473 К в токе кислорода. Результаты анализа представляют собой содержание серы и углерода в образце, а также таблицы значений оптической плотности газов (SO_2, CO_2) на выходе из волновой печи в зависимости от времени горения образца. Обработку табличных данных проводили путем численного интегрирования по методу прямоугольников и дифференцирования по методу конечных разностей. В результате расчетов на ЭВМ были получены таблицы выгорания и скорости выгорания серы и углерода, а также диаграммы, отображающие дифференциальную и интегральную кривые. Для количественной характеризации различных случаев выгорания С и S определяли эффективную константу скорости выгорания. Ее рассчитывали как отношение максимальной скорости выгорания к количеству С или S, выгоревшего на данной ступени. Размерность $k_{эф}$ – $с^{-1}$.

Обсуждение результатов

Результаты анализа зауглероженных образцов катализатора с различным временем пребывания в зоне реакции приведены на рис. 1—4 и в таблице.

В спектре ЯГРС исходного катализатора (рис. 1) наблюдается 6 линий поглощения, соответствующих ионам Fe^{3+}. В центральной области спектра наблюдаются линии поглощения, соответствующие железу в соединении типа FeOOH. После обработки катализатора водяным паром при 673—723 К эти линии исчезают. Секстет линий поглощения соответствует чистому Fe_2O_3.

В ходе процесса состояние железа в катализаторе изменяется в течение короткого времени (менее 5 мин) до Fe_3O_4, т. е. восстановление Fe_2O_3 начинается с момента контактирования катализатора с углеводородами. Далее состояние железа в процессе не изменяется в течение продолжительного времени (до 90 мин). Затем в активной зоне катализатора появляется соединение FeO, обнаруженное после 90 мин работы (см. таблицу). Появление FeO объясняется тем, что с течением времени образующиеся на поверхности углеродные отложения препятствуют доступу водяного пара к катализатору. В результате этого процесс окисления углеродных отложений протекает за счет восстановления Fe_3O_4 до FeO по реакции

$$C+2Fe_3O_4 \rightarrow 6FeO+CO_2.$$

По данным ДТА (рис. 2), с возрастанием времени пребывания катализатора в зоне реакции происходит увеличение высоты пика экзотермического эффекта в интервале температур 623—1023 К и сдвиг максимума теплового эффекта в область более высоких температур от 673 К (для образца катализатора с временем пребывания 5 мин) до 873 К (180 мин). Первое объясняется увеличением количества углеродных отложений на поверхности катализатора, второе — уплотнением и упорядочением структуры образующегося углеродного вещества по аналогии с известным фактом упорядочения структуры кокса установок замедленного коксования при «томлении». Экзотермический эффект, наблюдаемый на кривой ДТА исходного катализатора, и соответствующая ему потеря массы связаны с выгоранием примесей, входящих в состав катализатора, а также окислением FeOOH в Fe_2O_3. Различные незначительные тепловые эффекты на

Влияние времени работы катализатора (τ) на его состав по данным ЯГРС (*n* – номер спектра, I – исходный, II – подготовленный образец)

τ, мин	Содержание, %				*n*
	γ-FeOOH	α-Fe_2O_3	Fe_3O_4	FeO	
I	11	89	0	0	1
II	0	100	0	0	2
5	0	0	100	0	3
10	0	0	100	0	4
15	0	0	100	0	5
30	0	0	100	0	6
45	0	0	100	0	7
65	0	0	100	0	8
90	0	0	100	0	9
105	0	0	88	12	10

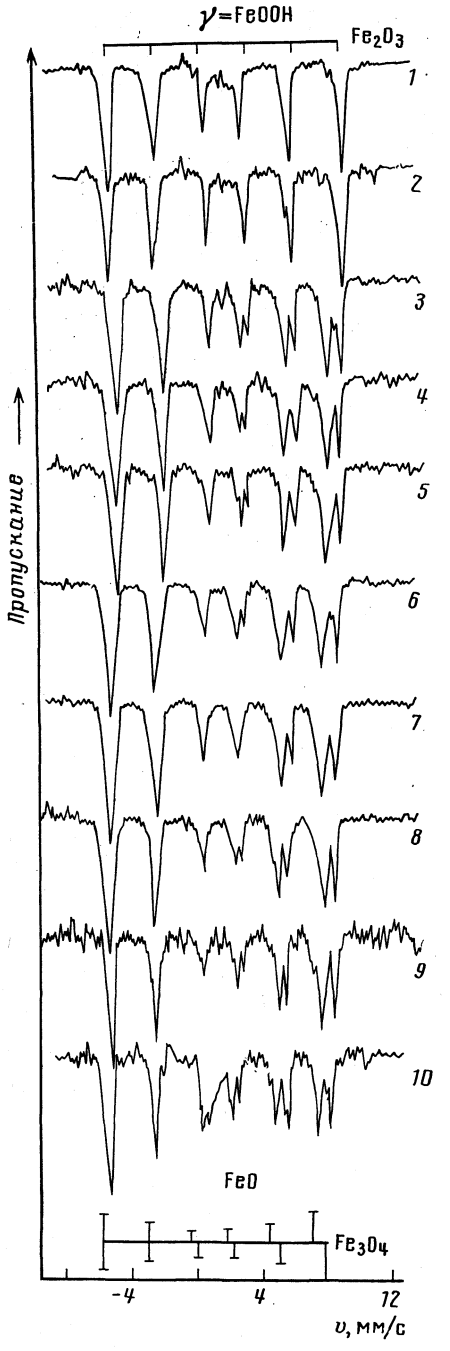


Рис. 1

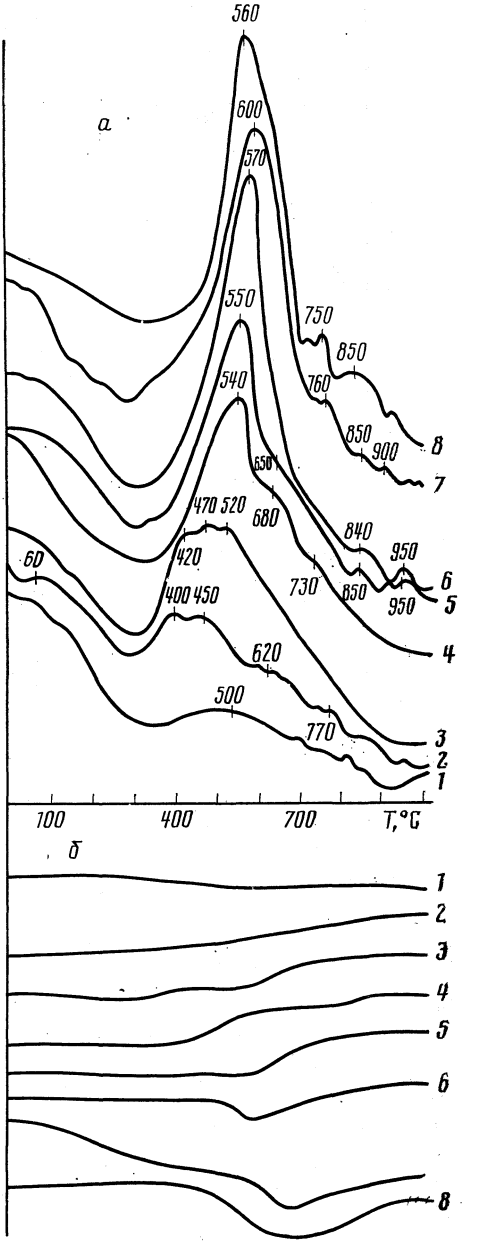


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЯГРС образцов катализатора с различным временем пребывания в зоне реакции (см. таблицу)

Рис. 2. Кривые ДТА (*а*) и ТГ (*б*) образцов катализатора с различным временем пребывания в зоне реакции: *1* – исходный катализатор, *2* – 5, *3* – 10, *4* – 15, *5* – 30, *6* – 60, *7* – 180, *8* – 270 мин

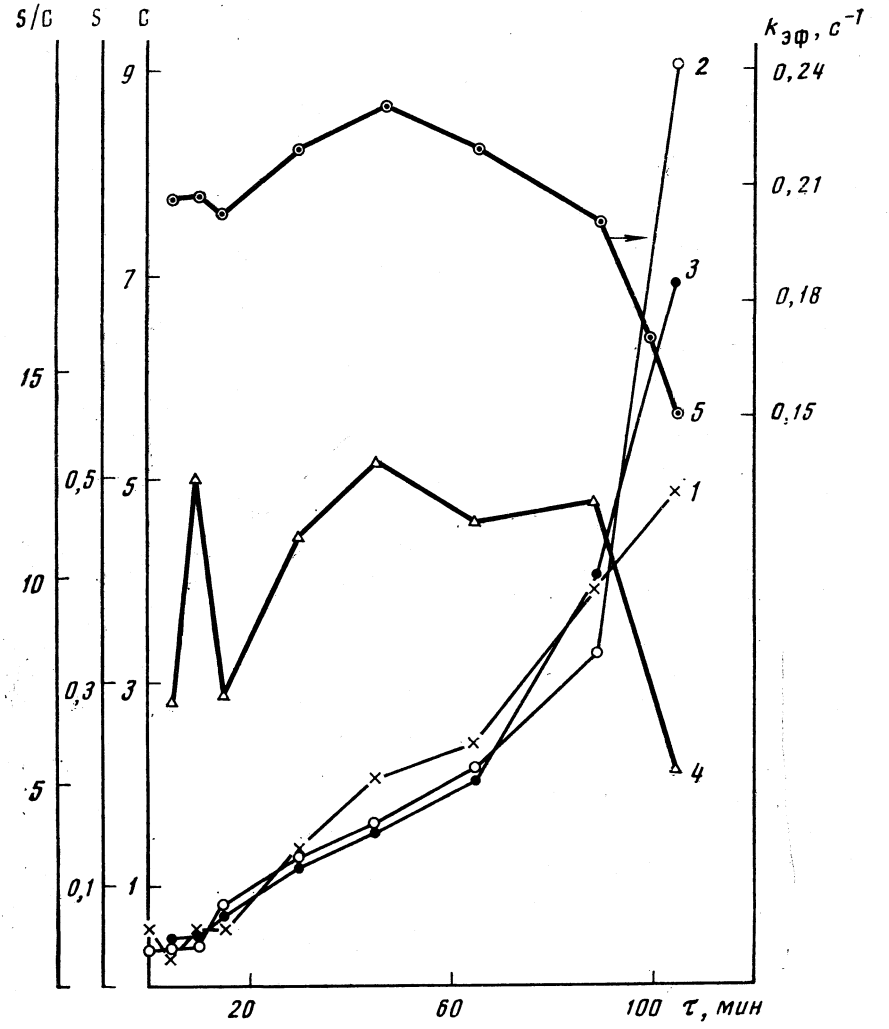


Рис. 3. Влияние времени зауглероживания (τ) на содержание (%) серы (*1*) и углерода (*2*, *3*), массовое отношение серы к углероду (*4*) и величину эффективной константы выгорания (*5*); *1*, *2* – по данным CS-анализатора, *3* – по поглотительному методу

кривых ДТА как исходного, так и зауглероженного катализатора обусловлены фазовыми переходами, происходящими в нем.

Характер изменения массы существенно зависит от времени, пребывания катализатора в зоне реакции. При небольшом времени работы (до 30 мин) на кривых ТГ доминирующим является эффект возрастания массы за счет окисления Fe_3O_4 в Fe_2O_3. С увеличением времени работы катализатора этот эффект компенсируется уменьшением массы за счет окисления углеродных отложений и, для образцов с временем пребывания более 60 мин, суммарное изменение массы становится отрицательным.

Результаты дериватографического анализа свидетельствуют о том, что окисление Fe_3O_4 значительно опережает окисление углеродных отложений. При малом времени пребывания в зоне реакции, когда отложения на

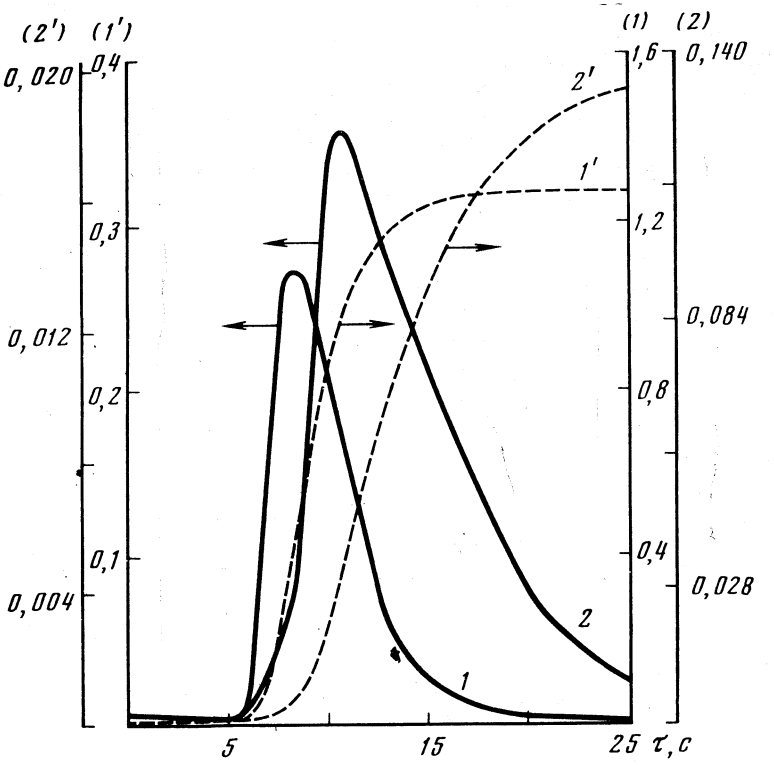


Рис. 4. Интегральные и дифференциальные кривые выгорания серы и углерода образца катализатора со временем зауглероживания 30 мин: *1* и *1'* – выгорание (%) и скорость выгорания (%/с) углерода, *2* и *2'* – выгорание и скорость выгорания серы

поверхности не препятствуют доступу кислорода к катализатору, первым начинается процесс окисления Fe_3O_4 уже при 623–673 К (время пребывания 5 и 10 мин). С увеличением времени зауглероживания доступ кислорода к катализатору затрудняется отложениями и начало окисления катализатора сдвигается в область более высоких температур – 723–773 К (время пребывания 15 мин). Начиная с времени пребывания 30 мин и далее первым происходит окисление углеродных отложений в области температур – 773–873 К, сопровождаемое уменьшением массы, до тех пор, пока не открывается доступ кислороду к катализатору, после чего происходит лавинообразное окисление железа с одновременным резким увеличением массы. Таким образом, сдвиг максимума экзотермического эффекта при увеличении времени пребывания может объясняться и затруднением доступа кислорода к катализатору с возрастанием количества углеродных отложений.

Результаты анализа содержания углерода на катализаторе, зависимость его и эффективной константы скорости выгорания $k_{эф}$ от времени пребывания в зоне реакции (рис. 3) хорошо согласуются с данными о роли катализатора в процессе и его превращениях. С появлением в катализаторе FeO, связанного с прекращением доступа водяного пара к катализатору, содержание углерода на нем резко увеличивается за счет уменьшения окисления углерода значения $k_{эфф}$ в этой области значительно

ниже, чем для всех других образцов, что также объясняется прекращением каталитического действия катализатора. Изменение $k_{эф}$ в зависимости от времени зауглероживания также хорошо согласуется с результатами дериватографического анализа.

Особый интерес представляют данные о содержании серы в углеродных отложениях на катализаторе. Так как в ходе процесса происходит частичное окисление кокса при достаточно низких температурах (873 К) и недостатке кислорода, кинетические ограничения по окислению С и S в углеродных отложениях могут оказаться достаточно весомыми. Действительно, массовое отношение серы к углероду в образцах катализатора достигает значительных величин (7—13%), т. е. наблюдается некоторое запаздывание окисления серы на катализаторе по сравнению с углеродом. Это подтверждается относительно низким содержанием SO_2 по сравнению с CO_2 в газообразных продуктах процесса. При сгорании образцов в CS-анализаторе при отсутствии вышеназванных ограничений, связанных с низкой температурой и недостатком кислорода, наблюдается аналогичное запаздывание окисления серы (рис. 4).

С прекращением поступления водяного пара к катализатору и с появлением FeO массовое отношение серы к углероду в образцах снижается, по-видимому, за счет прекращения селективного окисления углерода и увеличения его количества.

Список литературы

1. *Теляшев Э. Г., Валитов Р. Б., Теляшев Г. Г. и др.* // Каталитический пиролиз тяжелых нефтяных фракций и остатков. М.: Изд. ЦНИИТЭНефтехим, 1988. 58 с.
2. *Теляшев Э. Г., Колбин А. М., Валитов Р. Б. и др.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 1983. № 12. С. 21.
3. *Теляшев Э. Г., Хатымов Р. Х., Валитов Р. Б. и др.* // Химия твердого топлива. 1984. № 2. С. 91.

Поступила в редакцию
5.II.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 541.128.7

© 1991 г.

Ванаг В. К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА — ЖАБОТИНСКОГО В ОБРАЩЕННЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

Колебательная реакция Белоусова – Жаботинского (БЖ) проведена в обращенных эмульсиях вода/масло с диаметром капель эмульсии 0,1–0,3 мкм. Оптическими методами зарегистрировано возникновение квазипериодических колебаний, обусловленных колебаниями размера капель эмульсии вследствие выделения CO_2 в ходе БЖ-реакции. Установлено, что исследованная система обладает существенно более высокой светочувствительностью по отношению к реакции БЖ в гомогенном растворе. Предположено, что это связано с крупномасштабными флуктуациями концентраций Br^- и $HBrO_2$ внутри капель.

Изучение колебательных реакций, в общем случае неравновесных нелинейных систем, в микрообъемах: мицеллах, везикулах, липосомах, капсулах, эмульсиях, а также и в других организованных системах имеет большое значение.

Можно предположить, что при малых линейных размерах микрообъемов (МО) ($L \cong 0{,}01 \div 1$ мкм) и соответственно сильной связи между МО наиболее существенное влияние на поведение колебательных реакций в дисперсных средах должны оказывать флуктуации концентраций внутри МО, которые имеют особое значение вблизи точек бифуркации [1]. С ростом же L влияние флуктуаций, с одной стороны, должно уменьшаться вследствие увеличения числа молекул в МО N_i всех i компонентов реакции в отдельных МО. Но с ростом N_i, с другой стороны, поведение динамической системы, заключенной в отдельный каким-то образом выделенный МО, должно приближаться к поведению системы в макрообъеме при его интенсивном перемешивании, т. е. в крупнодисперсной среде возникает задача коллективной динамики достаточно большого числа связанных осцилляторов. Таким образом, можно ожидать, что у нелинейных динамических систем, заключенных в МО, могут появиться новые свойства, зависящие от размера МО.

Величина L должна естественно ограничиваться каким-то верхним пределом, выше которого понятие МО теряет смысл. Одним из критериев перехода от макро- к микрообъемам можно считать гомогенность МО при отсутствии в нем гидродинамических потоков. Это достигается при $L < L_0 \cong (DT_0)^{1/2}$, где D – коэффициент диффузии, а T_0 – характерное время реакции, например, период в случае колебаний. Для $D = 10^{-5}$ см^2/с и $T_0 = 100$ с значение $L_0 \cong 300$ мкм.

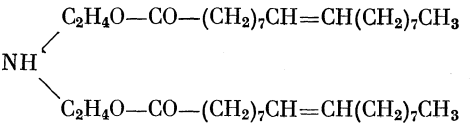
Первым шагом в изучении колебательных реакций в организованных системах можно назвать работы [2, 3], в которых удалось зарегистрировать колебания в реакции Белоусова – Жаботинского (БЖ), проведенной в обращенных мицеллах АОТ в изооктане. Но полученный результат в полной мере нельзя отнести к колебаниям в МО, так как для БЖ-реакции

линейный размер мицелл (~0,01 мкм) слишком мал, и одна молекула катализатора приходится на несколько мицелл.

В данной работе экспериментально исследуется поведение автокаталитической реакции БЖ в эмульсии вода/масло, размер капель которой лежит в диапазоне 0,1—0,3 мкм, что обеспечивает достаточное для проявления нелинейных свойств количество молекул всех исходных компонентов реакции в одной капле.

Экспериментальная часть

Для проведения реакции БЖ использовали базовые растворы: H_2SO_4, «х. ч.»; $KBrO_3$, «х. ч.»; малоновой кислоты (МА), «ч. д. а.», и комплекс ферроина Fe^{2+} $(phen)_3$, приготовленный из $FeSO_4$, «х. ч.», и *о*-фенантролина (phen), «ч. д. а.». Все вещества применяли без предварительной очистки. Для приготовления эмульсии использовали раствор ПАВ в гептане. В качестве ПАВ применяли Span-80 («Fluka», USA) или амикром производства НПО «Синтез ПАВ» (Белгород), имеющий химическую формулу:



Для проведения реакции БЖ в каплях эмульсии вначале запускали реакцию в воде при начальных концентрациях веществ: $[H_2SO_4]_0$=0,5 М, $[MA]_0$=0,026 М, $[BrO_3^-]_0$=0,06 М, $[Fe^{2+}(phen)_3]_0=1\cdot10^{-3}$ М. Эти концентрации близки к использованным в работе [4], в которой изучалось действие света на реакцию БЖ. Реакцию инициировали добавлением бромата, после чего практически сразу начинались колебания. В водной среде колебания продолжались в течение 5—6 ч. Через 10—15 мин после начала колебаний 0,6—1 мл реакционного раствора добавляли к 8—10 мл 3—7%-ного раствора ПАВ в гептане и озвучивали в течение 2 мин. За этот период эмульсия становилась слабо прозрачной с розовой окраской, обусловленной ферроином. Через 10 мин после приготовления эмульсию помещали в кюветную камеру спектрофотометрической установки. Деаэрирование не проводили.

Размер капель эмульсии определяли методом динамического рассеяния на сконструированной нами установке, откалиброванной по монодисперсным латексам. Для этого эмульсию готовили так же, как и в случае проведения реакции БЖ, но без какого-либо одного компонента, например без малоновой кислоты или без бромата. Размер капель эмульсии в случае использования амикрома лежал в интервале от 0,1 до 0,3 мкм, а в случае Span-80 – не превышал 0,1 мкм. Эмульсии оставались стабильными в течение суток.

Реакцию проводили в стеклянной кювете квадратного сечения (20×20 мм), закрытой сверху стеклом. В ходе реакции эмульсию перемешивали стеклянной магнитной мешалкой (длина мешалки 15 мм, диаметр 2 мм), вращающейся с частотой 150—200 об/мин. За ходом реакции следили, регистрируя оптическую плотность A при λ=510 нм и в полосе поглощения ферриина на различных длинах волн в диапазоне от 600 до 635 нм. При этом принимали, что для ферроина $\varepsilon_{510}=1{,}17\cdot10^4$ M^{-1} $см^{-1}$[5]. Анализирующий свет проходил через кювету после монохроматора. Точность установки 0,0006 единиц A при характерном времени отклика на сигнал 2 мс [6]. Для изучения влияния света кювету облучали 120 ваттной газоразрядной лампой ДКСШ-120, стабилизированной по току с точностью до 0,1%, отфильтрованный свет которой был в диапазоне от 380 до 1000 нм и направлялся перпендикулярно к пучку анализирующего света. Реакцию проводили при 20°С.

Спектры мощности колебаний получали по алгоритму быстрого фурье-преобразования с предварительной обработкой данных при помощи сглаживающих спектральных окон: окна Ханна [7] и супер-гауссова окна [8].

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлена кинетика всего процесса в различных масштабах времени. Как видно из рис. 1, в первые 2,5 часа после начала реакции наблюдается спад оптической плотности при λ=510 нм на ве-

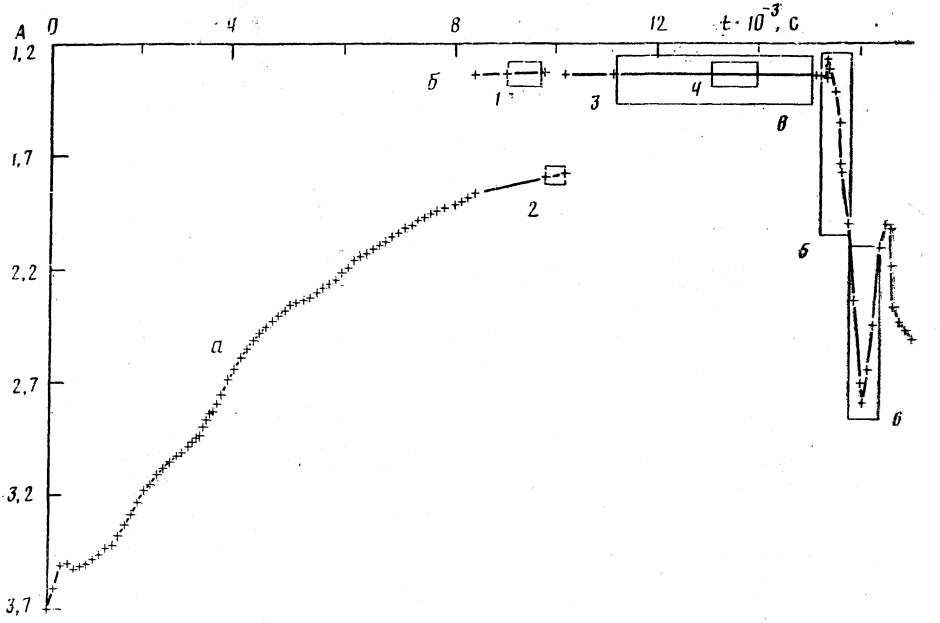


Рис. 1. Кинетика реакции Белоусова – Жаботинского, протекающая в каплях обращенной эмульсии вода / масло. Состав эмульсии – вода : амикром : гептан=0,6 : 0,56 : : 7,44 мл. Концентрации веществ в водной фазе указаны в тексте. Фрагменты кинетики *а, б, в* соответствуют записи оптической плотности соответственно на длинах волн 510, 620 и 604 нм

личину 1,9 *А*. При этом скорость спада изменяется во времени волнообразно. Столь значительное просветление системы нельзя объяснить только одним процессом окисления ферроина, так как его оптическая плотность при используемой концентрации, рассчитанной в предположении равномерного распределения по всему реакционному объему кюветы, составляет 1,67 *А*.

Через ~2,5 ч после начала регистрации, когда величина оптической плотности выходит на некоторый стационарный уровень, возникают хаотические колебания оптической плотности, которые плохо выражены на λ=510 нм (кривые *а* на рис. 1 и 2 на рис. 2) и достаточно отчетливо проявляются на длинах волн 604, 620 нм (кривые *б*, *в* на рис. 1 и *1*, *3*, *4* на рис. 2) и 635нм, при которых форма и амплитуда колебаний идентичны. Как видно из рис. 3, в полосе поглощения ферриина при λ=635 нм форма отдельных пиков совпадает не с формой колебаний ферриина в воде (при λ=635 нм), а с формой колебаний ферроина при 510 нм. Кроме того, если предположить, что амплитуда колебаний ΔA в эмульсии уменьшается в соответствии с долей водной фазы, то при λ=604÷635 нм должно быть $\Delta A \cong 2 \cdot 10^{-3}$, а наблюдается в 20 раз большая величина: $\Delta A \cong 4 \cdot 10^{-2}$.

На рис. 4 приведены усредненные по 10 точкам спектры мощности колебаний, представленных на кривой *3* рис. 2. Из кривой *2* рис. 4 видно, что наибольшим весом обладают амплитуды колебаний с частотами, соответствующими периодам в интервалах: 280—180, 48—36, 24—22 и 19—18 с. Из кривой *1* рис. 4 можно получить более детальную оцен-

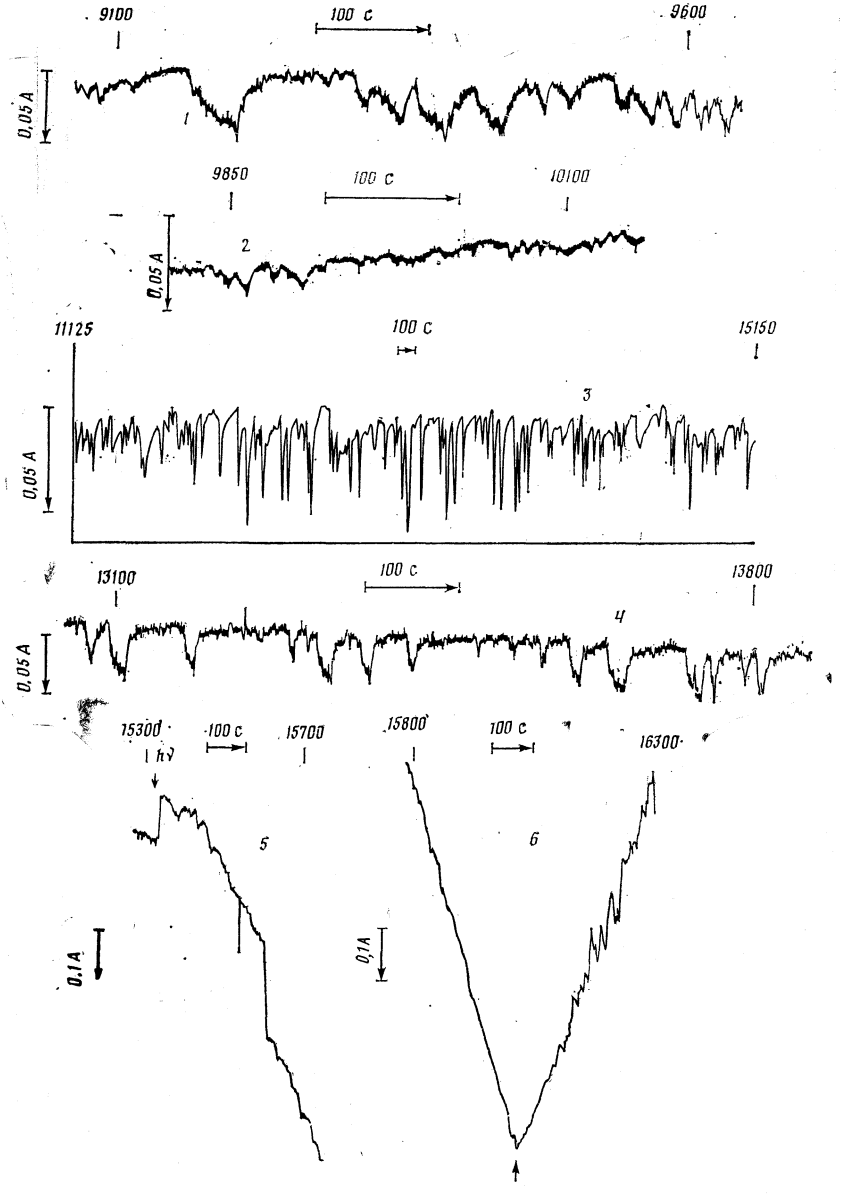


Рис. 2. Фрагменты *1–6*, выделенные рамками на кривой рис. 1, в увеличенном масштабе. Стрелками на фрагменте *5* указаны моменты включения и выключения возбуждающего света, а на фрагменте *6* – момент выключения мешалки

ку периодов: 275; 183; 90; 77; 48; 42,5; 38; 22,5 и 18,4 с. Как видно из рис. 3, для колебаний в воде T_0=33 с.

По прошествии 4 часов, когда колебания стали менее выражены, систему подвергли действию света. На фрагменте 5 рис. 1 (см. также рис. 2) видно, что под действием света стала резко увеличиваться оптическая плотность. После выключения света процесс увеличения A про-

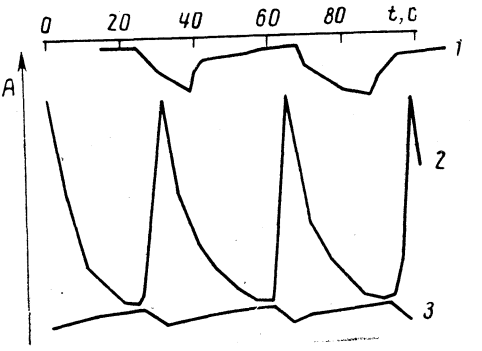


Рис. 3. Фрагменты колебаний оптической плотности в реакции Белоусова – Жаботинского, *1* – колебания в эмульсии при λ=635 нм, *2* и *3* – колебания в воде соответственно при λ=510 и 635 нм. Концентрации реагентов для кривых *1–3* одинаковы и приведены в тексте

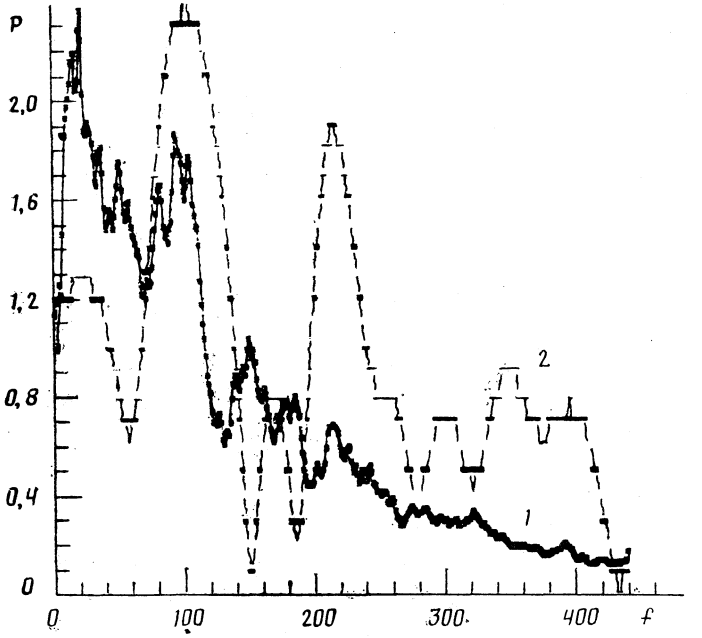


Рис. 4. Спектры мощности колебаний в реакции Белоусова – Жаботинского, представленных кривой *3* на рис. 2; *1* – предварительная обработка данных при помощи косинусоидального окна Ханна, *2* – при помощи супер-гауссового окна, для которого были использованы параметры p=4, ε=0,001. Длина выборки T=4000 с; интервал дискретности $T/2^{11}$ с; значениям f соответствуют периоды колебаний T/f

должился характерным скачкообразным образом, причем периодичность этих скачков, монотонно уменьшаясь, достигала величины 12,5 с. Как видно из этой же кривой, рассеяние света образцом увеличивается по ходу реакции, о чем свидетельствует большая амплитуда скачка плотности в момент выключения света по сравнению с моментом его включения.

Влияние света на идущую в водном растворе реакцию БЖ при тех же концентрациях веществ незначительно: изменение амплитуды и частоты не превышает 5—10%. На рис. 2 (кривая *6*) отмечен момент выключения мешалки, приводящий к резкому спаду оптической плотности на фоне продолжающихся скачков оптической плотности, но большей

амплитуды. В эмульсиях со Span-80 колебаний обнаружено не было, но уменьшение оптической плотности в первые 1—2 часа имело аналогичный волнообразный характер.

Обсуждение результатов

В проведенных экспериментах требующими объяснения представляются следующие эффекты: 1) большой спад оптической плотности при λ=510 нм (1,9 A) в первые 2,5 часа, 2) появление колебаний в полосе поглощения ферриина, совпадающих по форме с колебаниями ферроина, 3) сам факт появления колебаний, свидетельствующий о частичной синхронизации микроосцилляторов, 4) отсутствие выраженных колебаний при λ=510 нм, 5) высокая чувствительность реакции к свету, 6) сильная зависимость от перемешивания, 7) волнообразный характер спада оптической плотности в первые часы реакции до выхода на стационарный уровень.

Объяснение первым двум эффектам можно найти в факте увеличения рассеяния света эмульсией после включения возбуждающего света. Действительно, в слабо прозрачной эмульсии даже в том случае, когда через кювету проходит только анализирующий свет, помимо оптической плотности, регистрируется в светорассеяние под углом, близким к 0°. Вклад в наблюдаемое понижение оптической плотности в начале процесса вносит уменьшение светорассеяния за счет уменьшения размера капель. Это может происходить, например, вследствие изменения химического состава водной и органической фаз при образовании продуктов реакции, например, Br_2, $HBrO_2$ или HBrO. Колебания же в области 600—635 нм могут отражать колебания размера капель эмульсии или образующихся пузырей CO_2 в органической фазе вследствие периодического выделения CO_2 внутри капель на стадии восстановления окисленной формы катализатора. Если это так, то кинетика образования CO_2 регистрируется нами как кинетика появления ферроина. Данная гипотеза одновременно объясняет неожиданно большую амплитуду колебаний в полосе 604—635 нм и совпадение формы колебаний в воде при 510 нм и в каплях эмульсии.

Но если регистрируемые колебания обусловлены светорассеянием, то они должны наблюдаться при любых длинах волн, однако при λ=510 нм мы их не наблюдаем. Объяснением может быть высокая светочувствительность системы. Если полоса поглощения фоточувствительных молекул включает λ=510 нм, то, возможно, интенсивности анализирующего света достаточно для подавления или десинхронизации колебаний, но не достаточно для перевода системы в новое стационарное состояние. Безусловно, для детальной трактовки эксперимента необходимо больше сведений о зависимости кинетики колебаний размера капель от скорости выделения CO_2 внутри них и от скорости перехода CO_2 в органическую фазу. Отсутствие таких данных не позволяет рассчитать, какой процент капель эмульсии колеблется синхронно.

Анализ спектров мощности (рис. 4) позволяет выделить два базовых периода: $T_п \cong 22 \div 23$ с и $T_в$=18,4 с так что все остальные наблюдаемые в спектре мощности периоды равны соответственно $2T_п$, $4T_п$, $8T_п$, $12T_п$ и $2T_в$, $4T_в$. Отсюда можно сделать вывод не о хаотическом, а о квазипериодическом характере колебаний.

Вследствие сложности изучаемой системы, в которой даже чистая эмульсия без компонентов реакции БЖ изучена слабо (неизвестны тем-

пературные и концентрационные зависимости, достоверно неизвестны способ и скорость обмена веществом между каплями эмульсии, хотя есть основания полагать, что это происходит в результате столкновений между каплями, и т. д.) остановимся только на некоторых принципиальных моментах, которые необходимо будет учитывать в дальнейшем для интерпретации всех эффектов.

В рассматриваемой системе можно выделить пять характерных времен: 1) время диффузионного перемешивания внутри капли $t=d^2/D$, где d — диаметр капли, 2) время между двумя последовательными столкновениями одной капли с соседними $\tau\cong 1/k_d c$, где k_d — константа скорости диффузионно контролируемых реакций, c — концентрация капель в общем объеме V_0, 3) период колебаний в воде T_0, 4) и 5) характерные времена изменения концентраций бромида (T_1) и $HBrO_2$(T_2). Для набора констант «Низ» в модели Орегонатора [9] $T_1=2\cdot 10^{-4}T_0$, а $T_2\cong 4\cdot 10^{-2}T_0$; $t=4\cdot 10^{-5}$ с для $d=0{,}2$ мкм. Время τ с использованием выражений Стокса — Эйнштейна для коэффициента диффузии и Смолуховского для k_d в случае незаряженных капель принимает вид: $\tau=(\pi/16)(d^3\eta/k_\text{Б}T_q)$, где $q=V/V_0$, V — объем водной фазы, η — вязкость среды, $k_\text{Б}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. В нашем случае $q=0{,}07$ и для $d\cong 0{,}1\div 0{,}3$ мкм имеем $\tau=0{,}6\cdot 10^{-3}\div 2\cdot 10^{-2}$ с; $T_0\cong 30$ с, $T_1\cong 0{,}6\cdot 10^{-2}$ с и $T_2\cong 1{,}2$ с. Окончательно получаем: $t\ll\tau\cong T_1\ll T_2\ll T_0$.

Если для эффективного обновления содержимого капли (на $\cong 50\%$) требуется n столкновений, то для временно́й характеристики флуктуаций концентраций следует использовать время $n\tau$. В случае $n=1$ число столкновений одной капли с соседними за период T_0, равное $T_0/\tau\cong 3\cdot 10^3$, характеризует силу связи между МО. Величина $T_1/\tau\cong 1$ свидетельствует о возможном сильном влиянии флуктуаций [Br^-] на кинетику процесса. Если же $n\gg 1$, то может оказаться, что $n\tau\cong T_2$, и наиболее существенными являются флуктуации [$HBrO_2$].

По-видимому, роль флуктуаций [Br^-], [$HBrO_2$], [$BrO_2^\cdot$] в рассматриваемой системе очень велика. Действительно, одна молекула в капле с $d=0{,}3$ мкм эквивалентна концентрации 10^{-7} М, а с $d=0{,}1$ мкм — $3\cdot 10^{-6}$ М, в то время как критическая концентрация Br^-, при которой происходит переключение процесса в режим автокаталитического размножения $HBrO_2$ равна $[Br^-]_\text{кр}\cong 10^{-6}$ М; концентрация бромида, при которой происходит обратное переключение, $[Br^-]_\text{ск}\cong 3\cdot 10^{-7}$ М; концентрации $HBrO_2$, $BrO_2^\cdot$, Br^- изменяются в диапазоне 10^{-8}—10^{-4} М. Очевидно, что собственный шум системы (флуктуации), для которого характерное время автокорреляционной функции задается произведением $n\tau$, соизмеримым с T_1 (или T_2), должен существенно влиять на динамику системы, синхронное поведение МО и чувствительность системы к свету.

В работе [4] свет на порядок большей интенсивности, чем в нашем случае, приводил к переключению реакции БЖ с теми же начальными концентрациями веществ из колебательного в стационарное состояние с восстановленной формой катализатора. Фоточувствительная стадия этого процесса неизвестна, но действие света эквивалентно появлению источника бромида. В нашем случае результат действия света аналогичен.

Время жизни и амплитуду флуктуаций важно учитывать, если рассматривать результат действия света как фазовый переход, для которого определяющую роль играет процесс зародышеобразования. При таком подходе отдельные капли эмульсии являются зародышами нового стационарного состояния. Таковыми могут быть капли, в которых случай-

ным образом как в результате действия света, так и собственных флуктуаций существенно повышается концентрация Br^-. Время жизни зародыша должно быть достаточным для его созревания, что в гомогенном хорошо перемешиваемом водном растворе осуществляется при значительно более высоких интенсивностях света. При достаточном числе капель, в которых переход уже произошел, процесс может продолжаться какое-то время уже без света, путем столкновений и обмена веществом между каплями, находящимися в различных фазовых состояниях, т. е. можно считать, что капли эмульсии усиливают внешние сигналы, которые проявляются в эмульсиях в виде крупномасштабных флуктуаций.

Полученные результаты по действию света можно рассматривать как индуцированные шумом переходы, при которых возможны пороговые эффекты при изменении амплитуды или времени корреляции флуктуаций [10, 11]. При более детальной интерпретации эксперимента не следует упускать из вида и возможную деструкцию молекул амикрома при их взаимодействии с Br_2 и BrO_3^- в кислых pH, процесс установления равновесия между Br_2 в водной и органической фазах, процесс деаэрирования раствора в начале реакции медленно выделяющимся CO_2 и то обстоятельство, что постоянный свет при прохождении через эмульсию становится шумящим со своим временем корреляции.

В заключение выражаю признательность А. А. Шеляпину за помощь при обработке результатов, М. В. Алфимову за стимулирующий интерес к работе, В. А. Лившицу и О. И. Михалеву — за ценные советы при обсуждении результатов.

Список литературы

1. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
2. *Balasubramanian D., Rodley G. A.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 21. P. 5995.
3. *Gonda I., Rodley G. A.* // Ibid. 1990. V. 94. № 4. P. 1516.
4. *Gaspar V., Bazca Gy., Beck M. T.* // Z. Phys. Chemie. Leipzig. 1983. P. 264. N 1. P. 43.
5. *Smoes M.-L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 11. P. 4669.
6. *Ванаг В. К., Кузнецов А. Н., Пирузян Л. А.* // Биофизика. 1983. Т. 28. № 1. С. 18.
7. *Бендат Дж., Пирсол А.* Прикладной анализ случайных данных. М.: Мир, 1989. 540 с.
8. *Weaver H. J.* Applications of discrete and continuous Fourier analysis. Inc. New York, N. Y.: John Wiley & Sons, 1983.
9. *Тайсон Дж.* // Колебания и бегущие волны в химических системах // Под ред. Р. Филда, М. Бургер. М.: Мир, 1988. С. 117–166.
10. *Полак Л. С., Михайлов А. С.* Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 286 с.
11. *Хорстхемке В., Лефевр Р.* Индуцированные шумом переходы: теория и применение в физике, химии и биологии. М.: Мир, 1987. 400 с.

Академия наук СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Москва

Поступила в редакцию
26.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 532.614

© 1991 г.

Афанасьев П. В., Крылова И. В., Лунин В. В.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРИДА $ZrNiH_x$ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ПО ДАННЫМ ЭКЗОЭМИССИИ

На примере системы $ZrNiH_x$ показано, что низкотемпературная экзоэмиссия электронов и ионов является эффективным способом исследования влияния реакционной среды на состояние поверхности гидридов интерметаллидов.

Водород, содержащийся в объеме кристаллической решетки гидридов интерметаллидов (ГИМС), оказывает существенное влияние на состав и свойства поверхности катализаторов, получаемых окислительно-восстановительной обработкой гидридов [1]. В работах [2, 3] на основании данных рентгенофазового анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, магнитных измерений высказано предположение, что при окислительно-восстановительной обработке водород гидридной фазы ускоряет формирование каталитически активной поверхности за счет повышенной концентрации дефектов в объеме и на поверхности ГИМС по сравнению с соответствующим интерметаллидом, а также за счет сопряжения реакций синтеза воды с участием гидридного водорода и окисления металлической матрицы.

В соответствии с развиваемыми в [1—3] представлениями, в состав каталитически активной поверхности $ZrNiH_x$ входят микрокристаллиты никеля и дисперсный оксид циркония, содержащий гидроксидные группы и структурные дефекты типа вакансий.

Для выяснения роли электронных явлений в процессах формирования активной поверхности в настоящей работе исследована фото- и термостимулированная экзоэмиссия с поверхности ГИМС $ZrNiH_{2,2}$ в зависимости от условий предварительной обработки, связанной с окислением и восстановлением. Для сравнения проводились также опыты с интерметаллидом ZrNi.

Экзоэмиссия, представляющая собой нестационарные процессы испускания зарядов: электронов и ионов, происходит в доричардсоновской области температур (термостимулированная эмиссия (ТСЭ)), в данном случае в температурном интервале формирования активной поверхности и протекания каталитических процессов (393—673 К) [4, 5]. Фотостимулированная экзоэмиссия (ФСЭ) происходит при действии света в допороговой области фотоэффекта.

Экспериментальная часть

Интерметаллид ZrNi был приготовлен сплавлением навесок чистых металлов в дуговой печи в атмосфере гелия. Насыщение водородом проводили в вакуумной установке по методике [1].

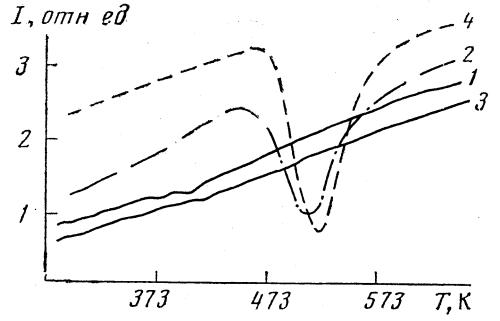


Рис. 1. Результаты дифференциально-термического анализа образцов 1–4 (номера образцов указаны на рисунке)

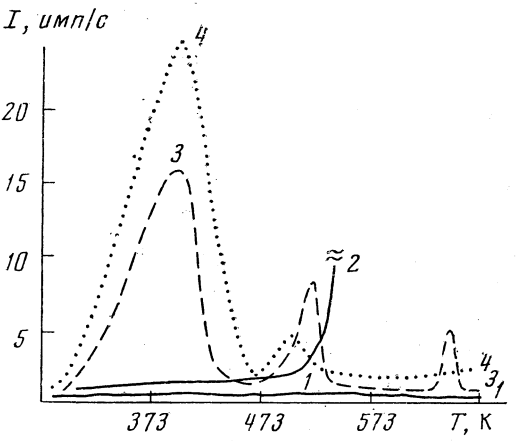


Рис. 2. Термостимулированная эмиссия, вызванная электронной бомбардировкой образцов 1–4

В качестве образцов были взяты исходный интерметаллид ZrNi (1), тот же интерметаллид, насыщенный водородом до состава $ZrNiH_{2,2}$ (2), ГИМС $ZrNiH_{2,2}$, окисленный 1 ч на воздухе при 623 К (3), и образец (3), восстановленный 1 ч в атмосфере высокочистого водорода при 623 К (4).

Экзоэмиссию регистрировали в условиях вакуума ($<10^{-3}$ Па) вторично-электронным умножителем (ВЭУ-6) при одновременном измерении давления манометрическим датчиком ПМИ. Термостимулированную эмиссию исследовали в режиме линейного повышения температуры со скоростью 10 К/мин; ФСЭ измеряли при освещении ртутно-кварцевой лампой через узкополосные фильтры в интервале длин волн 250–600 нм. Изучали ФСЭ и ТСЭ как исходных образцов, так и подвергнутых действию электронной бомбардировки (600 эВ, 2 мкА).

Все образцы исследовали по единой методике, включающей следующую последовательность измерений: спектральная зависимость ФСЭ при 298 К, темновая ТСЭ при нагревании в линейном режиме; ФСЭ при повышенной температуре, послеэмиссия, вызванная электронной бомбардировкой, ФСЭ и ТСЭ после электронной бомбардировки.

Некоторые различия методики работы с образцами 1, 3, с одной стороны, и 2, 4, с другой, были связаны с тем, что два последних выделяют при нагревании значительные количества водорода, ухудшающего вакуум в измерительной камере, что делает невозможными измерения при высоких температурах (выше 523 К). Лишь после продолжительной откачки образцов 2, 4 при повышенной температуре удается добиться вакуума, приемлемого для измерений ТСЭ.

Интенсивность ФСЭ образцов 1–4 при различных температурах (звездочкой отмечены температуры, до которых охлаждали образцы)

Образец	298 К	523 К	298 К *	603 К	298 К *
1	–	–	–	115	10
2	–	1100	1000	–	–
3	–	–	–	20	1
4	2	70	50	900	650

Обсуждение результатов

Результаты исследований ТСЭ и ДТА приведены на рис. 1 и 2 соответственно; данные, полученные при регистрации ФСЭ,– в таблице. Основное различие между образцами 1, 3, конечной стадией обработки которых является восстановление в водороде, и образцами 2, 4 состоит в наличии «спонтанной» ТСЭ (электронов и отрицательных ионов) при нагревании образцов 2, 4. Эта спонтанная эмиссия происходит при $T>$ >513 К и сопровождается заметными флуктуациями давления в системе. Рост давления, сопровождающийся нарастанием интенсивности ТСЭ, происходит за счет превышения газовыделения над скоростью вакуумирования. Из рис. 1 следует, что только для образцов 2, 4 в области 493–513 К наблюдается эндотермический эффект в ДТА, соответствующий разложению β-фазы гидрида. Эндотермическим пикам отвечают максимальные скорости потери массы образцов 2, 4 в ДТГ.

В случае исходного интерметаллического соединения (1) и ГИМС, окисленного при 623 К (3), спонтанная ТСЭ отсутствует; не обнаружены и соответствующие разложению ГИМС пики на кривых ДТА – ДТГ (рис. 1). По-видимому, спонтанная ТСЭ является следствием связанных с разложением ГИМС экзотермических окислительно-восстановительных процессов на поверхности образцов 2, 4. Выделяющаяся энергия расходуется на выход освобождающихся при этом электронов и ионов, например

$$O^{2-}_{реш}+H_{гидр}\rightarrow OH^{-}_{адс}+e_{лок}+Q_{рек}\rightarrow OH^{-}\hat{}+e^{-}. \qquad (1)$$

Здесь $Q_{рек}$ – энергия рекомбинации активных частиц, в данном случае по реакции (1). Аналогичные процессы «спонтанной» эмиссии электронов и отрицательных ионов наблюдались ранее [6] при изучении реакции окисления водорода в адсорбционном слое на NiO. Пики эмиссии соответствовали температурам 523 и 603 К, а при повторном нагреве наблюдали только один четко выраженный максимум при 403 К.

При исследовании ФСЭ для всех образцов наблюдали фотоэмиссию при действии ультрафиолетового излучения с $\lambda=257$ нм (энергия кванта 5 эВ), что соответствует порогу фотоэффекта: фотоэлектрическая работа выхода для никеля $\varphi=4{,}91$ эВ, для оксида никеля $\varphi=5{,}55$ эВ. В области больших длин волн происходит фотостимулированная экзоэмиссия («индуцированный» фотоэффект) и выход электронов облегчается за счет дефектов химической природы или энергии экзотермических фотохимических реакций. В таблице приведены значения интенсивности ФСЭ при действии квантов с энергией 3,5 эВ ($\lambda=365$ нм). Из таблицы следует, что для образцов 2 и 4 при температуре разложения гидрида (493–523 К) наблюдается индуцированный фотоэффект, свидетельствующий

о присутствии электронно-возбужденных поверхностных состояний, распад которых приводит к выходу электрона

$$O^{2-}_{реш} + H^+ \rightarrow OH^{-*} \xrightarrow{h\nu} OH^- + e^\wedge.$$

Для этих образцов высокое значение интенсивности ФСЭ при λ=365 нм сохраняется и после их охлаждения в вакууме до комнатной температуры. Следовательно, при разложении гидридной фазы выделяющийся водород создает в оксидном слое центры допорогового фотоэффекта, устойчивые при последующем охлаждении образца.

При действии потока электронов на металлы в условиях недостаточно хорошего вакуума (10^{-3} Па) в зависимости от условий эксперимента может происходить электронно-стимулированная адсорбция кислорода либо его электронно-стимулированная десорбция с поверхности оксидной фазы (ZrO_2, NiO). На рис. 2 представлены кривые ТСЭ после электронной бомбардировки. В большинстве случаев электронная бомбардировка вызывала затухающую во времени послеэмиссию, свидетельствующую о протекании релаксационных процессов на возбужденной поверхности. Релаксация при нагревании может сопровождаться десорбцией кислорода в заряженных формах.

Для неактивированного интерметаллида ZrNi (1) ТСЭ не наблюдается, тогда как для гидрида (2) виден рост интенсивности ТСЭ при $T>$ $>$473 К, сопровождающийся газовыделением. При повторном проведении измерений ТСЭ с образца 2 исчезает.

Для окисленного ГИМС (3) обнаружено наибольшее число пиков ТСЭ: $I_{393}>I_{513}>I_{653}$ в температурных областях, соответствующих превращениям зарядовых форм кислорода: $O_2^- \rightarrow O^- \rightarrow O^{2-}$ [5, 6]. Для окисленно-восстановленного ГИМС (4) температура максимумов ТСЭ сохраняется, однако соотношение интенсивностей меняется в пользу низкотемпературного пика $T_{макс}$=393÷403 К. Этот же пик резко усиливается при проведении реакции окисления водорода в адсорбированном слое на NiO [6]. По данным [7] окислительно-восстановительная обработка ZrO_2 приводит к увеличению пика при T=513÷523 К. Следует отметить, что указанные формы кислорода способны образовывать активные центры окислительно-восстановительных процессов на оксидах.

Полученные в данной работе экспериментальные результаты, касающиеся экзоэмиссии с ГИМС, хорошо согласуются с данными работы [8] по положению максимумов ТСЭ для гидрида Ni. Авторы [8] не дают, однако, физико-химической трактовки наблюдаемым явлениям.

Как показано ранее, поверхность образцов 1, 2 представляет собой тонкий плотный слой ZrO_2, тогда как 3, 4 содержат в поверхностном слое ферромагнитный Ni; оксидный слой имеет большую толщину и более рыхлый, чем в 1, 2. Основное различие между образцами 1, 3 и 2, 4 состоит в отсутствии ТСЭ для 1, 2 по сравнению с хорошо воспроизводимой ТСЭ с поверхности 3, 4, причем для 1, 2 термостимулированная эмиссия не появляется даже после электронной бомбардировки, тогда как для 3, 4 электронная бомбардировка приводит к превращению монотонно возрастающей зависимости темновой эмиссии от температуры в кривую с двумя максимумами.

Наблюдаемые различия связаны, по-видимому, с тем, что ТСЭ происходит благодаря слабосвязанным формам кислорода (ОН-группы, «немостиковый кислород»), содержание которых значительно выше в образцах 3, 4 по сравнению с 1, 2. Плотные оксидные пленки на поверх-

ности 1, 2 почти не содержат слабосвязанного кислорода и для них темновая ТСЭ отсутствует.

Данные по ТСЭ согласуются с результатами работы [3], где высказано предположение о наличии сопряжения реакций синтеза воды и окислительного распада решетки сплава при окислении ГИМС, что приводит к повышенному содержанию гидроксидных групп на поверхности ГИМС после окислительно-восстановительной обработки. Следует особо подчеркнуть, что именно на стадии окисления имеет место образование слабосвязанных форм кислорода, тогда как последующее восстановление приводит к возрастанию их количества на поверхности, что видно из сравнения интенсивности максимумов ТСЭ для образцов 3 и 4. Стадия восстановления затрагивает лишь оксид никеля, приводя к его переходу в металл и количественному удалению кислорода фазы NiO в виде воды. Таким образом, сопоставление данных по ТСЭ с ранее полученными результатами магнитных измерений и РФА приводит к выводу, что наблюдаемое уменьшение интенсивности высокотемпературного пика ТСЭ образца 4 по сравнению с 3 вызвано восстановлением в образце 4 фазы оксида никеля, содержавшейся в образце 3. С этой точки зрения понятен и сдвиг максимумов ТСЭ окисленно-восстановленного гидрида (4) в область более высоких температур: восстановление удаляет наиболее слабосвязанный кислород из системы.

Главным отличием водородсодержащих сплавов 2,4 от образцов 1,3, не содержащих значительного количества водорода, является тот факт, что после нагревания до 673 К происходит сильное увеличение интенсивности ФСЭ, сохраняющееся после их охлаждения, чего не наблюдается для образцов 1,3. Очевидно, выделяющийся из решетки водород помимо прямого образования заряженных частиц, наблюдаемого в ТСЭ, создает на поверхности сплавов 2,4 центры, имеющие пониженную работу выхода электронов, обуславливающие допороговый фотоэффект. Характерно, что температура, до которой необходимо нагреть образец для получения вышеуказанного эффекта, существенно выше для образца 2 (673 К), нежели для образца 4 (523 К). Это приводит к выводу, что центры ФСЭ также создаются в результате восстановления оксидного слоя водородом, выделяющимся из решетки гидрида: плотная оксидная пленка на поверхности образца 2 восстанавливается намного труднее, чем рыхлый оксидный слой образца 4.

Список литературы

1. *Лунин В. В.* // Наука в СССР. 1985. № 5. С. 78.
2. *Лунин В. В., Чернавский П. А., Чулков Н. Г.* // Тез. II Всесоюз. конф. по механизмам каталитических реакций. М., 1978. Т. 1. С. 210–212.
3. *Афанасьев П. В., Лунин В. В., Киселев В. В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 683.
4. *Krylova J. V.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1971. V. 7. P. 359.
5 *Крылова И. В.* // Успехи химии. 1976. Т. 55. С. 2138.
6. *Krylova J. V., Konyushkina N. I., Rodina J. A., Svitov V. J.* // J. Catal. 1979. V. 60. P. 8.
7. *Крылова И. В.* О физико-химической природе экзоэлектронной эмиссии: Дис. ... докт. хим. наук. М., МГУ, 1973. 501 с.
8. *Dus-Sitek M.* // Proc. 9-th Intern. Symp. on exoelectron emission and appl. Wroclaw (Poland). 1988. V. 1. P. 78.

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

Поступила в редакцию
19.X.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 541.183

© 1991 г.

Бабенкова Л. В., Кульевская Ю. Г.

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВОДОРОДА, ХЕМОСОРБИРОВАННОГО НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИОКСИДУ УГЛЕРОДА

Реакционная способность форм водорода, хемосорбированного на никелевом катализаторе (50% Ni/кизельгур), по отношению к диоксиду углерода газовой фазы изучена с применением методов термодесорбции и газовой хроматографии при температурах взаимодействия от −75 до 300° С. Показано, что все три формы хемосорбированного водорода практически полностью снимаются с поверхности катализатора в потоке CO_2 при всех температурах контактирования с диоксидом углерода, однако способность их вступать в реакцию с CO_2 с образованием метана определяется не столько прочностью связи H–Me, сколько температурой взаимодействия.

Использование CO_2 для каталитического синтеза метана является перспективным в сравнении с CO вследствие более высокой селективности и мягких условий процесса. Среди изученных катализаторов на основе металлов VIII группы наибольшую активность и селективность показали нанесенные никелевые катализаторы.

Для выяснения механизма гидрогенизации CO_2 необходима информация об адсорбции водорода и диоксида углерода, как первой стадии каталитического процесса, и реакционной способности отдельных адсорбционных комплексов реактантов в исследуемом процессе. В единичных работах [1, 2] выяснялась взаимосвязь между адсорбционными свойствами катализаторов по отношению к водороду и их активностью в реакции метанирования CO_2. В работе [1] сопоставлялись никелевые катализаторы, содержащие только молекулярный водород, и катализаторы, сорбирующие как молекулярную, так и атомарную формы водорода, идентифицируемые по дейтеро-водородному обмену. На катализаторах, содержащих помимо молекулярного и атомарный водород ($T_{макс}$=300° С в термодесорбционном спектре), увеличивалась интенсивность масс-спектрометрических пиков промежуточных продуктов ($H_2C(OH)_2$ и HCOH), что свидетельствовало о положительном влиянии атомарного водорода на реакцию гидрогенизации CO_2.

В работе [2] максимальный выход метана при гидрировании CO_2 на катализаторе Ni/ThO_2 достигался при температуре 510 К, совпадающей с $T^{\circ}_{макс}$ десорбции водорода. По мнению авторов [2] это указывает на форму водорода, активную в реакции метанирования CO_2.

В данном исследовании методами температурно-программированной десорбции (ТПД) и хроматографического анализа изучалась реакционная способность отдельных адсорбционных комплексов водорода, охарактеризованных энергетически ($E_{дес}$, порядок десорбции (n), $T^{\circ}_{дес}$,

$T^{\circ}_{макс}$), на катализаторе 50% Ni/кизельгур по отношению к диоксиду углерода ($H_2^{адс}+CO_2^{газ}$) в широком интервале температур взаимодействия (от −75 до 300° С).

Катализатор 50% Ni/кизельгур ($S_{общ}$=206 м²/г) готовили осаждением карбоната никеля из его сульфатного раствора в щелочной среде (pH=8,7÷9) с последующим восстановительным разложением (ток H_2, 420° С) и пассивацией кислородно-азотной смесью (1—5% O_2, 120° С, 1 ч).

При испытании пассивированного катализатора в процессе гидрогенизации CO_2 в проточном реакторе ($CO_2 : H_2$=1 : 4, p=1 атм, w=5000 $ч^{-1}$, τ=2 ч, T=150÷400° С) была обнаружена экстремальная зависимость выхода метана от температуры с максимумом при 300° С (66 об.% CH_4). В связи с этим, при исследовании состояния водорода при индивидуальной и соадсорбции с CO_2 и реакционной способности хемосорбционных комплексов водорода адсорбция его производилась при 300° С из потока H_2 или смеси с CO_2 ($H_2 : CO_2$=4 : 1, τ=1 ч, V_{H_2}=100 мл/мин). После адсорбции или соадсорбции катализатор охлаждался в атмосфере адсорбата до −75° С. Затем газовая фаза замещалась на поток инертного газа-носителя (аргона) и при линейном повышении температуры катализатора со скоростью 15 град/мин производилась десорбция адсорбата.

Продукты десорбции регистрировались детектором-катарометром в виде ТПД-спектров. В опытах по определению реакционной способности адсорбционных комплексов водорода над катализатором с хемосорбированным слоем водорода при заданных температурах (от −75 до 300° С) и времени (15—60 мин) пропускался поток CO_2 с одновременным анализом газовой фазы. Затем поток CO_2 замещался потоком аргона и проводилась термодесорбция с хроматографическим анализом оставшегося на поверхности водорода и продуктов взаимодействия его с CO_2. По изменению (уменьшению) площади пиков десорбции отдельных форм и результатам анализа судили о реакционной способности предадсорбированного водорода.

На рис. 1, *а* представлены термодесорбционные спектры водорода с катализатора 50% Ni/кизельгур после адсорбции из потока чистого водорода и смеси с CO_2 ($H_2 : CO_2$=4 : 1, кривые *1* и *2* соответственно). После адсорбции из потока H_2 водород десорбировался до 500° С (13 мл/г катализатора) в трех температурных интервалах (I — −75 −25° С; II — 25—300° С, $T_{макс}$=200° С; III — 300—500° С, $T_{макс}$=350° С), соответствующих различным типам адсорбционных комплексов водорода на поверхности. Десорбция водорода в I температурной области происходит по первому порядку с $E_{дес}$=4 ккал/моль, а во II и III областях по второму порядку с энергиями активации десорбции 10,7 и 15,5 ккал/моль соответственно. Расчеты кинетических параметров десорбции производились по методике [3].

Таким образом, катализатор 50% Ni/кизельгур адсорбирует водород преимущественно в атомарных формах (II и III); его относительное содержание в катализаторе составляет 84%.

Термодесорбционный спектр, полученный после адсорбции водорода из смеси с диоксидом углерода (рис. 1, *а*, кривая *2*) также указывает на образование трех форм адсорбированного водорода, однако прочность связи с поверхностью форм II и III уменьшается ($T_{макс\ II}$=130° С, $T_{макс\ III}$=300° С) и возрастает относительная доля слабосвязанного атомарного водорода (II форма). Следовательно, при совместной хемосорб-

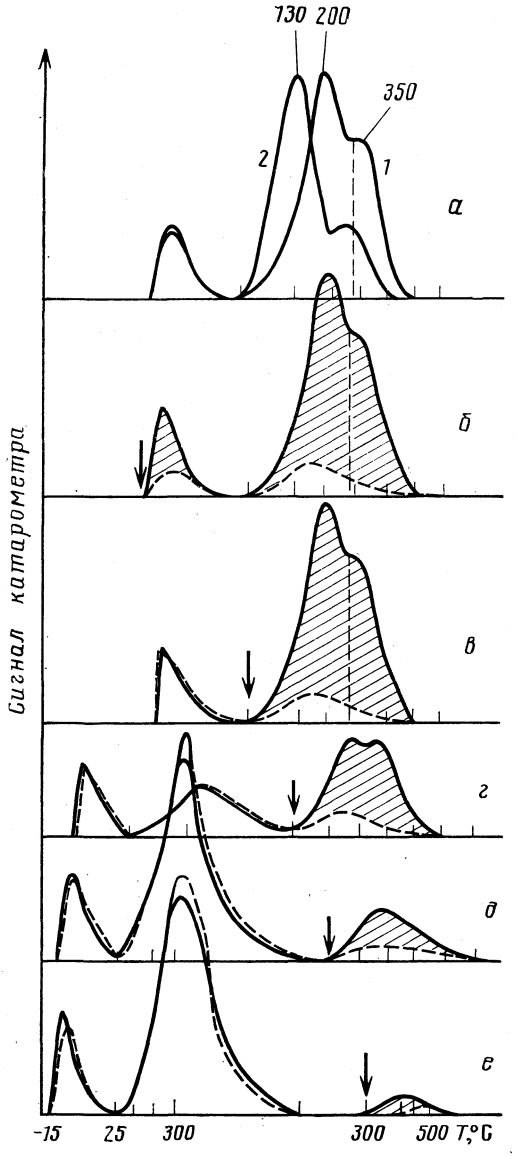


Рис. 1. Спектры термодесорбции водорода, хемосорбированного на Ni/кизельгуре ($T_{адс}$=300° С): сплошные линии – до пропускания CO_2 над хемосорбированным слоем H_2, пунктирные линии – после пропускания CO_2 (указано стрелкой) при температурах взаимодействия – 75 (*б*), 25 (*в*), 110 (*г*), 200 (*д*), 300° С (*е*). Заштрихованные области – количества водорода, вступившего во взаимодействие с CO_2. Левая часть спектра (до стрелки) соответствует десорбции водорода, удалившегося с поверхности при линейном нагреве катализатора до температуры пропускания CO_2 с термостатированием при этой температуре

ции в условиях, близких к оптимальным условиям реакции H_2 и CO_2 ($H_2 : CO_2$=4 : 1, 300° С), присутствие диоксида углерода ослабляет связь хемосорбированного водорода с поверхностью катализатора.

Реакционная способность адсорбционных комплексов водорода по отношению к CO_2 изучалась после его хемосорбции при 300° С. Предварительно исследовалось влияние времени контактирования CO_2 с предадсорбированным водородом на степень удаления водорода с поверхности катализатора. Специальными опытами было показано, что инертный газноситель (аргон) не вытесняет во времени адсорбированный водород при температурах от –75 до 300° С. С увеличением продолжительности пропускания CO_2 от 15 до 60 мин, например, при 110° С (рис. 2), количество удаленного водорода возрастало от 50 до 80%. В дальнейших опытах

контактирование CO_2 с предадсорбированным H_2 проводилось в течение 60 мин. Было также показано, что при гидрогенизации смеси CO_2 и H_2 в проточном реакторе процесс выходит на стационарный режим через 60 мин после начала пропускания реакционной смеси через катализатор.

Интересной особенностью взаимодействия предадсорбированного водорода с CO_2 из потока, пропускаемого над катализатором, оказалась способность всех форм хемосорбированного водорода удаляться с поверхности катализатора при всех исследованных температурах (рис. 1). Уже в интервале от −75 до 25° С практически весь хемосорбированный водород (93—83%) удаляется диоксидом углерода (заштрихованные области

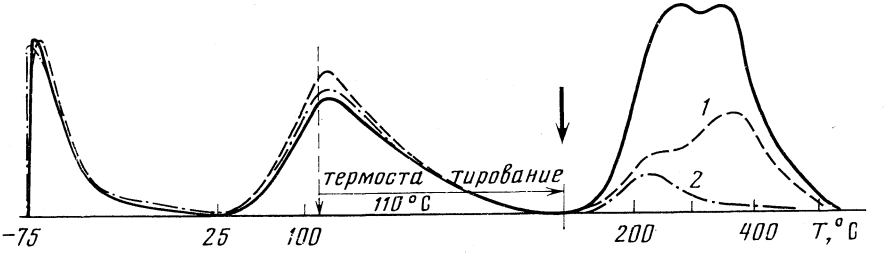


Рис. 2. ТПД-спектры водорода, оставшегося на поверхности после пропускания CO_2 над катализатором в течение 15 (*1*) и 60 мин (*2*)

на рис. 1). Хроматографический анализ газовой фазы во время пропускания CO_2 над хемосорбированным слоем водорода показал, что только часть водорода, снимаемого с поверхности катализатора в потоке CO_2, вступает с ним в реакцию образования метана, остальной водород вытесняется с поверхности катализатора в газовую фазу. Вытеснение водорода с поверхности катализатора потоком CO_2 происходит, видимо, в результате ослабления прочности связи H—Me, которое имеет место под воздействием CO_2 (рис. 2, *а*) при соадсорбции смеси CO_2+H_2 [4].

Как показал хроматографический анализ, при температуре −75° С, когда с поверхности катализатора снимается 93% от общего количества сорбированного водорода, только 6,3% из них затрачивается на образование метана (концентрация которого в газовой фазе составляла 0,1 об.%), остальные 93,7% водорода вытесняются с поверхности потоком CO_2 (судя по концентрации водорода в газовой фазе — 0,49 об.%). При повышении температуры взаимодействия CO_2 с хемосорбированным водородом до 25° С с поверхности снимается 83% предадсорбированного количества водорода; соотношение H_2 и CH_4 в газовой фазе при пропускании CO_2 изменяется. Концентрация H_2 составляет 0,11 об.%, а концентрация CH_4 повышается до 0,33 об.%. Следовательно, доля адсорбированного водорода, вступившего в реакцию метанирования при 25° С, преобладает над количеством водорода, вытесненным с поверхности катализатора в потоке CO_2.

При пропускании CO_2 над катализатором с хемосорбированным H_2 или 200° С концентрация CH_4 в газовой фазе после катализатора составляет 3,06 об.%, а водорода — 0,57 об.%. Соотношение количества водорода, вступившего в реакцию с образованием метана, и вытесненного с поверхности, составляет 91,3 к 8,7% от снятого с поверхности при этой температуре.

Таким образом, с увеличением температуры взаимодействия CO_2 из потока с хемосорбированным водородом от −75 до 200° С примерно

в 15 раз увеличивается доля снятого с поверхности катализатора водорода, вступившего в реакцию образования метана. Поскольку при напуске CO_2, судя по спектрам термодесорбции, не наблюдалось селективного удаления водорода определенной формы, а практически полностью удалялся водород сразу всех форм хемосорбции при всех температурах взаимодействия, затруднительно указать, какая именно форма водорода на катализаторе Ni/кизельгур является наиболее, и какая наименее реакционноспособной по отношению к CO_2. Из полученных данных следует, что для образования метана при взаимодействии CO_2 из потока с предадсорбированным водородом определяющее значение имеет не столько прочность связи отдельных форм хемосорбции H_2, сколько температура взаимодействия.

Список литературы

1. *Григорьев В. В., Алексеев А. М., Голосман Е. З. и др.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 4. С. 975.
2. *Jgnaczak W., Kaminski W., Paryjczak T.* // «Chemia». Sympoziym Katalityczne Polsko-Bylgarskie w Konophicy w gnich 23–25 VI. 1986. Lodz. 1987. Zesyny naykowe. Nr. 532. P. 157.
3. *Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. и др.* О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата: Наука, 1985. 83 с.
4. *Peebles H. C., Peebles D. E., White J. M.* // Surf. Sci. 1983. V. 125. N. 3. P. L87.

Академия наук КазССР
Институт органического катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского
Алма-Ата

Поступила в редакцию
23.X.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. 65 1991 № 9

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135:536.777

© 1991 г.

Большов Л. А.

ХАРАКТЕР ОТКЛОНЕНИЙ ОТ ЗАКОНА ВЫСАЛИВАНИЯ СЕЧЕНОВА ПРИ БОЛЬШИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЭЛЕКТРОЛИТА

Рассмотрена приближенная схематическая модель высаливания малорастворимого неэлектролита из водных растворов под влиянием электролита при большой концентрации последнего. Показано, что уменьшение эффективного значения коэффициента Сеченова при увеличении концентрации электролита связано с электролитической диссоциацией и трехчастичным монополь-монополь-дипольным взаимодействием в растворе.

Более ста лет назад И. М. Сеченов открыл эффект высаливания [1], а затем нашел [2—4] математическую форму эмпирического закона, описывающего это явление. В настоящее время высаливание широко используется в химической технологии [5]. Большое значение эффекту высаливания придается в геохимии. Примерами могут служить геохимия природного газа [6, 7] и гидротермальный синтез минералов с участием углекислоты [8, 9]. Экспериментальные исследования высаливания предпринимались неоднократно. Первой количественной теорией высаливания была теория [10], получившая развитие в работах ряда исследователей [5, 11].

Высказывались различные точки зрения относительно того, что является основной причиной высаливания [10, 12, 13], причем каждая из них может служить обоснованием эмпирического уравнения Сеченова для высаливания малорастворимых неэлектролитов из водных растворов при малых добавках электролита. Однако с самого начала развития теории было понято, что уравнение Сеченова с постоянным коэффициентом является лишь аппроксимацией для достаточно малых концентраций электролита [11]. В работе [14] экспериментально показано, что при достаточно больших концентрациях электролита наблюдаются систематические отклонения от закона Сеченова. Эти отклонения для водных растворов обычно становятся существенными при концентрациях электролита, больших 0,5 М [6, 9]. Установлено, что эффект высаливания при больших концентрациях электролита меньше, чем тот, что отвечает уравнению Сеченова с постоянным коэффициентом [6, 9, 14, 15].

Цель данной работы — теоретическое определение с помощью приближенной схематической модели взаимодействия в растворе общего характера отклонений от закона Сеченова и формулировка предположения об основной причине этих отклонений.

Для простоты рассмотрим высаливание неэлектролита под действием электролита AB, диссоциирующего в растворе на катионы A^+ и анионы B^-. Примером может служить высаливание в системе H_2O-CO_2-NaCl. Молекулы растворителя будем считать частицами сорта 1, молекулы неэлектролита — частицами сорта 2, катионы A^+ — частицами сорта 3 и анионы B^- — частицами сорта 4. Число частиц сорта r в растворе обозначим как N_r. Введем концентрации $x_r=N_r/N$, где

$$N=\sum_{r=1}^{4} N_r.$$

Коэффициент активности неэлектролита в бесконечно разбавленном по неэлектролиту растворе при таком способе выражения концентрации обозначим как γ_2^0. Формально запишем

$$\ln \gamma_2^\circ=\varepsilon_2^{(3)}x_3+\varepsilon_2^{(4)}x_4+\rho_2^{(3)}x_3^2+\rho_2^{(4)}x_4^2+\rho_2^{(3,4)}x_3x_4, \qquad (1)$$

где

$$\varepsilon_2^{(3)}, \quad \varepsilon_2^{(4)}, \quad \rho_2^{(3)}, \quad \rho_2^{(4)} \text{ и } \rho_2^{(3,4)} —$$

функции концентрации электролита. Так как $x_3=x_4$, то

$$\ln \gamma_2^\circ=(\varepsilon_2^{(3)}+\varepsilon_2^{(4)})x_3+(\rho_2^{(3)}+\rho_2^{(4)}+\rho_2^{(3,4)})x_3^2. \qquad (2)$$

Мольные доли неэлектролита и электролита в растворе обозначим как x_n и x_e соответственно. Очевидно, что

$$x_n=N_2/(N_1+N_2+N_3),$$
$$x_e=N_3/(N_1+N_2+N_3).$$

Отсюда

$$x_3=x_e/(1+x_e).$$

При $x_e \ll 1$

$$x_3 \approx x_e-x_e^2,$$

из уравнения (2) получаем

$$\ln \gamma_2^\circ=(\varepsilon_2^{(3)}+\varepsilon_2^{(4)})x_e+(\rho_2^{(3)}+\rho_2^{(4)}+\rho_2^{(3,4)}-\varepsilon_2^{(3)}-\varepsilon_2^{(4)})x_e^2. \qquad (3)$$

Пусть γ_n^0 — рациональный [16] коэффициент активности неэлектролита в растворе. Из равенства $\gamma_n^0 x_n=\gamma_2^0 x_2$ и уравнения (3) при $x_e \ll 1$ следует:

$$\ln \gamma_n^\circ=(\varepsilon_2^{(3)}+\varepsilon_2^{(4)}-1)x_e+(\rho_2^{(3)}+\rho_2^{(4)}+\rho_2^{(3,4)}-\varepsilon_2^{(3)}-\varepsilon_2^{(4)}+1/2)x_e^2. \qquad (4)$$

Воспользуемся результатами, полученными ранее в статистической теории твердых растворов замещения [17]. Рассмотрим малоконцентрированный твердый раствор замещения примесей 2, 3 и 4 в растворителе 1. Пусть x_r — мольная доля компонента r в этом растворе, γ_2^0 — рациональный коэффициент активности компонента 2 при $x_2 \to 0$. В этом случае, согласно [17], справедлива формула (1), где $\varepsilon_2^{(3)}$, $\varepsilon_2^{(4)}$, $\rho_2^{(3)}$, $\rho_2^{(4)}$ и $\rho_2^{(3,4)}$ — постоянные коэффициенты, называемые параметрами взаимодействия первого ($\varepsilon_2^{(3)}$, $\varepsilon_2^{(4)}$) и второго ($\bar{\rho}_2^{(3)}$, $\rho_2^{(4)}$, $\rho_2^{(3,4)}$) порядков. Пусть z_i — координационное число для i-й координационной сферы решетки раст-

ворителя, τ_{ijk} — число узлов решетки на пересечении j-й координационной сферы одного узла решетки и k-й координационной сферы другого узла, находящегося в i-й координационной сфере первого ($i, j, k=0, 1, 2, ...$). Пусть $h_{rs}{}^{i}$ — парный потенциал сближения атома компонента r и атома компонента s в чистом растворителе, h_{rst}^{ijk} — трехчастичный потенциал сближения атомов компонентов r, s и t [18].

Введем величины

$$\varepsilon_{rs}{}^{i}=1-\exp(-h_{rs}{}^{i}/k_{\text{Б}}T)$$

и

$$\varepsilon_{rst}^{ijk}=1-\exp(-h_{rst}^{ijk}/k_{\text{Б}}T),$$

где $k_{\text{Б}}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Очевидно, что при $i=0$ справедливо $h_{rs}{}^{i}=\infty$, $\varepsilon_{rs}{}^{i}=1$. Аналогично, если хотя бы один из индексов i, j, k равен нулю, то $h_{rst}^{ijk}=0$, $\varepsilon_{rst}^{ijk}=1$. Результат работы [17] в этих обозначениях можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_2^{(3)}=-1+\sum_{i=0}^{\infty} z_i\varepsilon_{23}{}^{i}, \tag{5}$$

$$\rho_2^{(3,4)}=\sum_{i,j,k=0}^{\infty} z_i\tau_{ijk}\varepsilon_{23}{}^{i}\varepsilon_{24}{}^{j}\varepsilon_{34}{}^{k}-\sum_{i=0}^{\infty} z_i\varepsilon_{34}{}^{i}+$$

$$+\sum_{i,j,k=0}^{\infty} z_i\tau_{ijk}\varepsilon_{234}^{ijk}(1-\varepsilon_{23}{}^{i})(1-\varepsilon_{24}{}^{j})(1-\varepsilon_{34}{}^{k}). \tag{6}$$

Выражение для параметра взаимодействия $\varepsilon_2{}^{(4)}$ получается путем замены в формуле (5) индекса 3 индексом 4. Если заменить в формуле (6) индекс 4 индексом 3 и результат разделить на 2, то получится выражение для параметра взаимодействия $\rho_2{}^{(3)}$. Аналогично вычисляется параметр взаимодействия $\rho_2{}^{(4)}$.

Рассмотрим модель жидкого раствора примесей 2, 3, 4 в растворителе 1. Пусть парциальные объемы всех компонентов раствора равны V_0 (в расчете на частицу). Растворитель будем рассматривать как однородную среду. Пусть $\mathbf{R}_{rs}$ — вектор, соединяющий частицу сорта r с частицей сорта s и направленный от первой частицы ко второй. Тогда $h_{rs}(\mathbf{R}_{rs})$ — парный потенциал сближения соответствующих частиц в чистом растворителе, $h_{rst}(\mathbf{R}_{rs}, \mathbf{R}_{rt})$ — трехчастичный потенциал сближения. Введем функции

$$\varepsilon_{rs}(\mathbf{R}_{rs})=1-\exp[-h_{rs}(\mathbf{R}_{rs})/k_{\text{Б}}T] \tag{7}$$

и

$$\varepsilon_{rsf}(\mathbf{R}_{rs}, \mathbf{R}_{rt})=1-\exp[-h_{rst}(\mathbf{R}_{rs}, \mathbf{R}_{rt})/k_{\text{Б}}T]. \tag{8}$$

Используя очевидную аналогию, для рассматриваемой модели жидкого раствора вместо формул (5) и (6) при замене сумм соответствующими интегралами получим

$$\varepsilon_2^{(3)}=-1+\frac{1}{V_0}\int \varepsilon_{23}(\mathbf{R}_{23})\,d\mathbf{R}_{23} \tag{9}$$

и

$$\rho_2^{(3,4)}=\frac{1}{V_0{}^{2}}\iint \varepsilon_{23}(\mathbf{R}_{23})\varepsilon_{24}(\mathbf{R}_{24})\varepsilon_{34}(\mathbf{R}_{24}-\mathbf{R}_{23})\,d\mathbf{R}_{23}\,d\mathbf{R}_{24}+$$

$$+\frac{1}{V_0^2}\iint \varepsilon_{234}(\mathbf{R}_{23},\mathbf{R}_{24})[1-\varepsilon_{23}(\mathbf{R}_{23})][1-\varepsilon_{24}(\mathbf{R}_{24})]\times$$

$$\times[1-\varepsilon_{34}(\mathbf{R}_{24}-\mathbf{R}_{23})]\,d\mathbf{R}_{23}\,d\mathbf{R}_{24}-\frac{1}{V_0}\int \varepsilon_{34}(\mathbf{R}_{34})\,d\mathbf{R}_{34}. \qquad (10)$$

Формулы для остальных параметров взаимодействия первого и второго порядков получаются аналогично. Формулы (9) и (10) справедливы лишь при условии сходимости интегралов

$$\int h_{rs}(\mathbf{R}_{rs})\,d\mathbf{R}_{rs} \quad \text{и} \quad \iint h_{rst}(\mathbf{R}_{rs},\mathbf{R}_{rt})\,d\mathbf{R}_{rs}\,d\mathbf{R}_{rt}.$$

Это условие не выполняется, если частицы сортов 3 и 4 — ионы, между которыми существует кулоновское взаимодействие. Однако если учесть дебаевское экранирование кулоновского потенциала ионной атмосферой [19] и использовать экранированные кулоновские потенциалы, то можно попытаться сохранить развиваемую выше теорию с той лишь поправкой, что коэффициенты $\rho_2^{(3)}$, $\rho_2^{(4)}$ и $\rho_2^{(3,4)}$ в формуле (1) будут функциями концентрации электролита.

Вернемся непосредственно к теории высаливания. Пусть частицы всех сортов — шарики одинакового радиуса, молекулы растворителя 1 — электрические диполи с дипольным моментом μ, молекулы неэлектролита 2 не имеют дипольного момента (примерами могут служить молекулы H_2, N_2, CO_2, SO_3, CH_4, CCl_4, C_2H_6), ионы электролита A^+ и B^- одновалентны, т. е. несут электрические заряды $\pm e$, где e — элементарный заряд. Будем учитывать лишь электростатические взаимодействия. В этом случае

$$\varepsilon_{23}=\varepsilon_{24},\ \varepsilon_{33}=\varepsilon_{44}=-\varepsilon_{34},\ \varepsilon_{233}=\varepsilon_{244}=-\varepsilon_{234}. \qquad (11)$$

Ограничимся высокотемпературным приближением и будем считать, что $\varepsilon_{23}(\mathbf{R}_{23})\ll 1$. При этом из формул (10) и (11) вытекает:

$$\rho_2^{(3)}+\rho_2^{(4)}+\rho_2^{(3,4)} \approx -\frac{2}{V_0^2}\iint \varepsilon_{234}(\mathbf{R}_{23},\mathbf{R}_{24})\varepsilon_{34}(\mathbf{R}_{24}-\mathbf{R}_{23})\,d\mathbf{R}_{23}\,d\mathbf{R}_{24}. \qquad (12)$$

Из формул (7) и (8) в высокотемпературном приближении, игнорирующем корреляционные эффекты, следует

$$\varepsilon_{23}(\mathbf{R}_{23})=h_{23}(\mathbf{R}_{23})/k_\text{Б}T,\ \varepsilon_{34}(\mathbf{R}_{34})=h_{34}(\mathbf{R}_{34})/k_\text{Б}T,$$
$$\varepsilon_{234}(\mathbf{R}_{23},\mathbf{R}_{24})=h_{234}(\mathbf{R}_{23},\mathbf{R}_{24})/k_\text{Б}T. \qquad (13)$$

Учитывая лишь самые значительные взаимодействия, примем, что

$$h_{23}=-V_{13},\ h_{34}=V_{34},\ h_{234}=-V_{134}, \qquad (14)$$

где V_{13} — потенциал монополь-дипольного взаимодействия между катионом и молекулой растворителя, V_{34} — экранированный кулоновский потенциал взаимодействия между катионом и анионом, V_{134} — трехчастичный потенциал монополь-монополь-дипольного взаимодействия между катионом, анионом и молекулой растворителя. Найдем эти потенциалы.

На основании теории [19] примем, что

$$V_{34}(R_{34})=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{\exp(-\varkappa R_{34})}{R_{34}}, \qquad (15)$$

где $R_{34}=|\mathbf{R}_{34}|$, ε_0 — электрическая постоянная, ε — относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, $\varkappa$ — дебаевская постоянная

экранирования:

$$\varkappa=(2e^2x_e/V_0\varepsilon_0\varepsilon k_БT)^{1/2}.$$

Найдем потенциал монополь-дипольного взаимодействия V_{13}. Потенциальная энергия U взаимодействия дипольного момента $\boldsymbol{\mu}$ с электрическим полем $\mathbf{E}$ определяется формулой

$$U=-E\mu\cos\theta,$$

где $E=|\mathbf{E}|$, θ — угол между векторами $\mathbf{E}$ и $\boldsymbol{\mu}$. Для диполя, все ориентации которого в пространстве при отсутствии поля равновероятны, среднее значение $\langle\cos\theta\rangle$ определяется известной формулой

$$\langle\cos\theta\rangle=L(E\mu/k_БT),$$

где $L(x)$ — функция Ланжевена

$$L(x)=\mathrm{cth}\,x-x^{-1}.$$

При $x\to0$ она равна $L(x)\approx x/3$. Отсюда следует, что в высокотемпературном приближении, т. е. при $E\mu\ll k_БT$, для среднего значения $\langle U\rangle$ справедливо выражение

$$\langle U\rangle=-E^2\mu^2/3k_БT.$$

Но в поле катиона A^+

$$E=e/4\pi\varepsilon_0\varepsilon R_{13}^2,$$

где $R_{13}=|\mathbf{R}_{13}|$. В итоге из всех сделанных допущений вытекает

$$V_{13}(R_{13})=-\frac{1}{3k_БTR_{13}^4}\left(\frac{e\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\right)^2. \qquad (16)$$

Вычислим трехчастичный потенциал $V_{134}(\mathbf{R}_{13}, \mathbf{R}_{14}, \alpha)$, где $\mathbf{R}_{14}=|\mathbf{R}_{14}|$, α — угол между векторами $\mathbf{R}_{13}$ и $\mathbf{R}_{14}$. После несложных рассуждений, аналогичных предыдущим, при $E\mu\ll k_БT$ получаем

$$V_{134}(R_{13},R_{14},\alpha)=-\frac{2\cos\alpha}{3k_БTR_{13}^2R_{14}^2}\left(\frac{e\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\right)^2. \qquad (17)$$

Из формул (12)—(15) и (17) следует

$$\rho_2^{(3)}+\rho_2^{(4)}+\rho_2^{(3,4)}=-\frac{4}{3}\left(\frac{e^2\mu}{V_0}\right)^2\frac{I(\varkappa,\sigma)}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon k_БT)^3}, \qquad (18)$$

где

$$I(\varkappa,\sigma)=\iint\frac{\cos\alpha}{R_{13}^2R_{14}^2R_{34}}\exp(-\varkappa R_{34})\,d\mathbf{R}_{13}\,d\mathbf{R}_{14},$$

σ — диаметр частиц каждого сорта. Интеграл берется по всем возможным конфигурациям из трех частиц (молекула растворителя, катион A^+ и анион B^-) при фиксированном положении молекулы растворителя.

Из формул (9), (13), (14) и (16) после интегрирования получаем:

$$\varepsilon_2^{(3)}=\frac{4\pi}{3V_0\sigma}\left(\frac{e\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon k_БT}\right)^2. \qquad (19)$$

В итоге из формул (4), (11), (18) и (19) находим

$$\ln\gamma_n^\circ=\left[\frac{8\pi}{3V_0\sigma}\left(\frac{e\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon k_БT}\right)^2-1\right]x_e+$$

$$+\left[-\frac{4}{3}\left(\frac{e^2\mu}{V_0}\right)^2\frac{I(\varkappa,\sigma)}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon kT)^3}-\frac{8\pi}{3V_0\sigma}\left(\frac{e\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon kT}\right)^2+\frac{1}{2}\right]x_2^2. \quad (20)$$

Исходная модель и принятые по ходу вывода приближения столь грубы, что формула (20) не может быть использована для количественных расчетов. Она лишь служит для установления общего характера отклонений от закона высаливания Сеченова при большой концентрации электролита.

В современном виде уравнение Сеченова чаще всего записывается следующим образом:

$$\lg\gamma_n^\circ=k_s^\circ m, \quad (21)$$

где m — моляльная концентрация электролита, k_s° — постоянный коэффициент Сеченова. Из формулы (20) следует, что при малой концентрации электролита

$$\ln\gamma_n^\circ=\varepsilon_n^e x_e, \quad (22)$$

где ε_n^e не зависит от концентрации электролита. Очевидно, что уравнения (21) и (22) выражают качественно один и тот же закон высаливания. Коэффициент ε_n^e представляет собой вагнеровский [20] параметр взаимодействия

$$\varepsilon_n^e=\left.\frac{\partial\ln\gamma_n^\circ}{\partial x_e}\right|_{x_e\to 0},$$

причем

$$\varepsilon_n^e=2303\,k_s^\circ/M,$$

где M — молекулярная масса растворителя.

Коэффициент при x_e^2 в уравнении (20) сам зависит от концентрации электролита через дебаевскую постоянную экранирования. Очевидно, что не существует конечной производной от $I(\varkappa,\sigma)$ по $\varkappa$ в точке $\varkappa=0$. Поэтому величина $\ln\gamma_n^\circ$, строго говоря, не представима в виде ряда по степеням концентрации электролита, а обобщение закона Сеченова для больших концентраций электролита возможно в виде формулы Тейлора лишь первого порядка

$$\lg\gamma_n^\circ=k_s^\circ m+0(m),$$

где $0(m)$ — остаточный член в форме Пеано. По этой причине эмпирические обобщения уравнения Сеченова, предложенные в работах [9, 14], нельзя признать теоретически обоснованными. Видимо, они представляют лишь некоторое приближение в среднем. Так, в работе [9] предложено следующее обобщение:

$$\lg\gamma_n^\circ=k_s^\circ m+k_s' m^2,$$

где $k_s'=\text{const}$, т. е. функция

$$k_s(m)=k_s^\circ+k_s' m$$

играет роль эффективного коэффициента Сеченова.

На опыте всегда оказывается, что $k_s'<0$. Из формулы (3) видно, что коэффициент при x_e^2 содержит член $-\varepsilon_n^e$, связанный с электролитической диссоциацией. Так как в случае высаливания $\varepsilon_n^e>0$, то уже сама по себе диссоциация дает отрицательный вклад в величину k_s'. Однако

учет этого обстоятельства объясняет величину эффекта далеко не полностью. По данным [14] в настоящей работе оценено значение параметра взаимодействия ε_n^e для высаливания в системе H_2O-CO_2-NaCl при 298 К. Оно оказалось равным 14,5. При этом значение коэффициента при x_e^2 в формуле (20) для значений x_e примерно от 0,01 до 0,1 оказалось равным — 56,3. Аналогичная картина имеет место и для температур 273,2 и 313 К, а также при использовании в качестве электролита солей $NaNO_3$, KNO_3, KCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $Mg(NO_3)_2$. Основной вклад в наблюдаемый эффект, по-видимому, вносит трехчастичное монополь-монополь-дипольное взаимодействие. Действительно, очевидно, что $I(\varkappa, \sigma)>0$, так как положительным значением $\cos\alpha$ отвечают малые значения расстояния R_{34} и сравнительно большие значения $\exp(-\varkappa R_{34})$, тогда как при отрицательных значениях $\cos\alpha$ имеет место противоположное. Поэтому согласно формуле (20) вклад трехчастичного взаимодействия в величину k_S' должен быть отрицательным.

Таким образом, в данной работе показано, что $\ln\gamma_n^\circ$ в растворе не может быть представлен рядом по степеням концентрации электролита, а уменьшение эффективного значения коэффициента Сеченова при увеличении концентрации электролита связано с электролитической диссоциацией и трехчастичным монополь-монополь-дипольным взаимодействием в растворе.

Список литературы

1. *Setschenow J.* // Memoirs l'Academie Impériale des sciences de St.-Pétersbourg. 7e série. 1875. V. 22. № 6. P. 1.
2. *Setschenow J.* // Ibid. 1886. V. 34. № 3. P. 1.
3. *Setschenow J.* // Ibid. 1887. V. 35. № 7. P. 1.
4. *Setschenow I. M.* // Z. phys. Chem. 1889. B. 4. № 1. S. 117.
5. *Сергеева В. Ф.* // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 4. С. 717.
6. *Намиот А. Ю., Бондарева М. М.* Растворимость газов в воде под давлением. М.: Гостоптехиздат, 1963. С. 105.
7. *Намиот А. Ю., Скрипка А. Г., Ашмян К. Д.* // Геохимия. 1979. № 1. С. 147.
8. *Малинин С. Д.* // Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М.: Наука, 1965. С. 40.
9. *Малинин С. Д.* Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. 112 с.
10. *Debye P., McAuley J.* // Phys. Z. 1925. B. 26. № 1. S. 25.
11. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 63–70, 374–380.
12. *Belton J. W.* // Trans. Faraday Soc. 1937. V. 33. № 5. P. 653.
13. *Mc Devit W. F., Long F. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 7. P. 1773.
14. *Markham A. E., Kobe K. A.* // Ibid. 1941. V. 63. № 1. P. 449.
15. *Morrison T. J., Billet F.* // Ibid. 1952. V. 74. № 10. P. 3819.
16. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иност. лит., 1963. С. 45.
17. *Большов Л. А.* // Физика металлов и металловедение. 1984. Т. 58. № 5. С. 870.
18. *Большов Л. А., Абильдин А. А.* // Там же. 1986. Т. 61. № 2. С. 225.
19. *Debye P., Hückel E.* // Phys. Z. 1923. B. 24. № 1. S. 185.
20. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат, 1957. С. 64.

Вологодский политехнический институт

Поступила в редакцию
31.III.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 537.226

© 1991 г.

Потапов А. А.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Исследована диэлектрическая релаксация молекул некоторых альдегидов и кетонов в предельно разбавленных растворах. Подтверждено внутреннее вращение ацетильной группы относительно С–С-связей, определены энергетические барьеры вращения в разных растворителях. Установлена принципиальная возможность получения данных о распределении зарядов на атомах молекул раствора методом диэлектрической релаксации.

Исследования диэлектрических свойств кетонов и альдегидов имеют давнюю историю [1]. Сейчас накоплено достаточно большое количество данных по диэлектрическим проницаемостям и их функциональным зависимостям, а также по поляризуемостям и дипольным моментам (p) [2]. Имеются данные по релаксационным параметрам, в том числе по временам релаксации (τ) кетонов в разбавленных растворах недипольных растворителей [3]. Относительно недавно удалось выполнить измерения p и τ ряда кетонов и альдегидов в бесконечно разбавленных растворах (в недипольных растворителях) [4], при этом выявлены новые возможности диэлектрического метода исследования вещества.

Существенным результатом работы [4] является то, что в ней удалось выявить характерные закономерности в поведении τ в гомологическом ряду кетонов в разных растворителях, которые оказались в первом приближении линейными. На рис. 1 эти зависимости представлены в виде $\tau(n)$, где n — число CH_2-групп, составляющих молекулу кетона, формула которой записана в нестандартном виде $H_2(CH_2)_nCO$. В таком виде становится возможной экстраполяция функции $\tau(n)$ к значению $\lim\limits_{n\to 0}\tau(n)$.

Получаемое в результате экстраполяции значение τ при $n=0$ соответствует молекулярному остатку H_2CO (формальдегиду), имеющему жесткие внутримолекулярные связи. В разных растворителях эти значения оказались существенно различными. Данный факт, а также особенности зависимостей $\tau(n)$ нуждаются в объяснении.

Уравнение Аррениуса [5]

$$\tau=\tau_0 \exp\,(U_a/RT) \qquad (1)$$

(где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, U_a — энергия активации процесса диэлектрической поляризации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура) устанавливает связь между измеряемой величиной τ и энергетическим параметром U_a, характеризующим молекулярные взаимодействия. Такая причинно-следственная связь позволяет объяснить поведение $\tau(n)$ на основании той или иной непротиворечивой молекулярной модели.

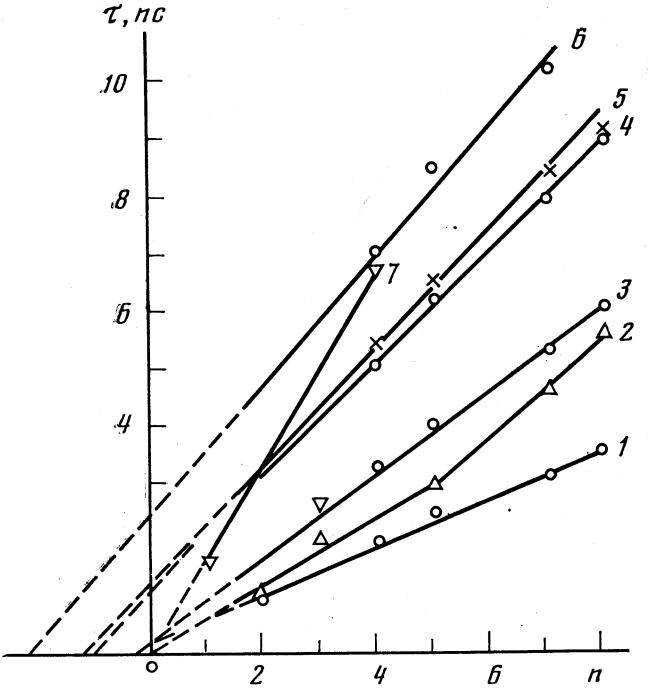
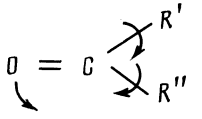


Рис. 1. Зависимости времени релаксации кетонов $(CH_2)_nH_2CO$ в бесконечно разбавленных растворах от номера n в различных растворителях: *1* – пентан, *2* – циклогексан, *3* – додекан, *4* – бензол, *5* – четыреххлористый углерод, *6* – диоксан. Здесь же нанесены значения τ альдегидов (*7*) (уксусного, масляного и валерианового) в бесконечно разбавленном циклогексане

Следует учесть, что измерения величины τ выполнены в бесконечно разбавленных растворах. В этих условиях удается упростить общую картину взаимодействия, когда результирующую энергию взаимодействия можно свести к относительно слабой энергии U_{12} взаимодействия между дипольными молекулами исследуемого вещества с молекулами неполярного растворителя, причем энергией U_{22} диполь-дипольного взаимодействия можно пренебречь по «определению», а энергия U_{11} взаимодействия между недипольными молекулами растворителя диэлектрически не обнаруживается в силу действия так называемого дипольного приближения [5]. Поэтому в рамках принятых выше допущений следует: $U_a \propto U_{12}$. Для дипольных молекул с жесткими связями (типа H_2CO) величина U_{12} представляет некоторый эффективный потенциал межмолекулярного взаимодействия. При наличии внутримолекулярного вращения энергия U_{12} должна отражать также действие барьеров вращения подвижных групп, составляющих дипольную молекулу. Подвижные фрагменты молекулы не нарушают структурной индивидуальности самой молекулы, но они становятся диэлектрически наблюдаемыми в соответствии с дипольным приближением. В последнем случае величина U_{12} должна дополнительно учитывать взаимодействие подвижной группы с молекулами растворителя и остовом собственной молекулы.

У кетонов факт внутримолекулярного вращения установлен методом микроволновой спектроскопии [6], в разбавленных растворах кетонов

наличие внутримолекулярного вращения подтверждено также и методом диэлектрической релаксации [3]. В соответствии с электронным строением кетонов и альдегидов (стрелками показаны возможные вращения)



можно предположить, что наблюдаемая диэлектрическая релаксация связана с совокупным проявлением вращения молекул как целого и вращения ее подвижных радикалов R′ и R″ относительно C—C-связей.

В приближении эффективного потенциала U_{12} имеем

$$U_a = x_м U_{ср} + x'(U_{вр}' + U_{ср}') + x''(U_{вр}'' + U_{ср}''), \qquad (2)$$

где x', x'' и $x_м$ — молярные доли радикалов R′, R″ и молекул, $x' = N'/(N'+N''+N_м)$, $x'' = N''/(N'+N''+N_м)$, $x_м = N_м/(N'+N''+N_м)$, $N = N_м + N' + N''$, N', N'' и $N_м$ — молярные концентрации подвижных радикалов и подвижных молекул (М); N — молярная концентрация кинетических единиц, участвующих в диэлектрической релаксации; $U_{вр}'$ и $U_{вр}''$ — эффективные потенциалы внутреннего вращения, которые испытывают радикалы R′ и R″; $U_{ср}$, $U_{ср}'$ и $U_{ср}''$ — составляющие энергии взаимодействия подвижных радикалов и молекул кетона с молекулами растворителя. В свою очередь, каждый из эффективных потенциалов, входящих в уравнение (2), представляет сумму парных потенциалов соответствующих атомов. Поэтому использование уравнения (2) «в общем виде» с целью анализа связи U_a—τ совершенно бесперспективно. Остается прибегнуть к некоторым предельным вариантам, допускающим упрощение этого уравнения.

Каждой кинетической единице (R′, R″, М) соответствует определенная вероятность участия ее в процессе релаксации. Их заселенности распределены в соответствии с соотношением Больцмана [6, 7]

$$N'/N = \exp(\Delta U_i/RT), \qquad (3)$$

где индекс i соответствует R′, R″, М, $\Delta U_i = U_{ai}' - U_a$, R — газовая постоянная, T — температура, N — молярная концентрация микрочастиц. Вращение радикалов R′ и R″ относительно C—C-связей затруднено «диэлектрическим» трением, обусловленным внутримолекулярными барьерами, с одной стороны, и ван-дер-ваальсовскими и направленными силами межмолекулярных взаимодействий с другой. Понятно, что в разных растворителях заселенности соответствующих кинетических единиц могут значительно различаться. Неоднозначность величины U_a (в отношении механизмов ее образования) передается соответствующим столь необычным поведением $\tau(n)$ в различных растворителях (рис. 1). Уравнения (2) и (3) позволяют проанализировать некоторые особенности экспериментальных зависимостей $\tau(n)$.

Одной из характерных (упомянутых выше) особенностей полученных нами данных является значительное различие экстраполированного времени релаксации $\tau(n=0)$ в разных растворителях, несмотря на то, что все они относятся к разряду так называемых неполярных растворителей. Объяснение этому факту может быть дано, если учесть количественное различие энергетических свойств растворителей. По данным [8] диапа-

зон изменения энергии $U_{ср}$ для использованных в эксперименте растворителей оказывается достаточно большим (от 0,8 (для пентана) до 2,9 ккал/моль (для диоксана)). Экспоненциальная зависимость $\tau(U_a)$ делает величину τ очень чувствительной к характеру межмолекулярных взаимодействий. Полученные в результате экстраполяции значения $\tau(n=0)$ для всех углеводородных растворителей очень малы и не превышают 0,1—0,3 пс. Соответствующая этим величинам $\tau(n=0)$ структура формальдегида имеет жесткие внутримолекулярные связи. Поэтому в уравнении (2) сохраняется только первый член, характеризующий энергию межмолекулярного взаимодействия. Подстановка в (1) известных величин [8] $U_a=0{,}8\div1{,}3$ ккал/моль, $\tau_0=0{,}03$ пс, $RT=0{,}6$ ккал/моль, дает $\tau=0{,}1\div0{,}3$ пс, что согласуется со значениями $\tau(n=0)$, полученными в результате экстраполяции (см. рис. 1). Близкий результат получен нами для молекулы воды в углеводородных растворителях: $\tau_{H_2O}=0{,}1$ пс.

Существенно отличный характер поведения $\tau(n)$ имеют кетоновые растворы в бензоле, тетрахлорметане и диоксане. Отсекаемые на оси ординат отрезки $\tau(n=0)$ оказываются существенно отличными от нуля, хотя наклон зависимостей $\tau(n)$ в указанных растворителях приблизительно одинаков. Такое поведение $\tau(n)$ легко объяснить, вновь обращаясь к уравнениям (2) и (3), в которых в данном случае преобладающее влияние на подвижность самой молекулы и ее фрагментов оказывают силы взаимодействия их с молекулами растворителей (для которых $U_{ср}=2\div3$ ккал/моль [8]). Для них доля релаксаторов-молекул $N_м$ значительно превышает число релаксаторов-радикалов N', так как $N=N'\exp(\Delta U_a/RT)\approx10N'$. Поэтому относительное влияние внутримолекулярного вращения на величину τ становится незначительным. Действительно, подстановка в (1) известных величин $U_a=2\div3$ ккал/моль, $\tau_0=0{,}03$ пс дает $\tau(n=0)=1\div3$ пс, что по порядку величин согласуется с экспериментальными данными. Аналогичным образом можно объяснить приблизительно одинаковый наклон $\tau(n)$ для кетонов в данных («сильных») растворителях. Такой растворитель как бы повышает жесткость связей молекулы кетона и обеспечивает условие постоянства вязкости η растворителя и радиуса a дипольной молекулы, которые входят в уравнение молекулярной теории Дебая [5]

$$\tau=4\pi\eta a^3/kT, \qquad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура. В пределах ряда $H_2(CH_2)_nCO$ ($n=2\div8$) выполняется линейная связь $\tau(a)$, которая объясняет почти линейную зависимость $\tau(n)$ в бензоле, тетрахлорметане и диоксане.

Напротив, при переходе к углеводородным растворителям их вязкость η для различных кетонов не остается постоянной (поскольку вклад в τ от процессов внутримолекулярного вращения становится соизмеримым с результирующей величиной τ). Поэтому в ряду углеводородов и при переходе от них к бензолу радиус молекулы кетона (n=const) претерпевает определенные изменения, что и объясняет наблюдаемое различие в $\tau(n)$. Например, в растворе ацетона в пентане согласно (3) заселенность состояний N' и N приблизительно одинакова: $\Delta U_a=U_{вр}-U_{ср}\approx0$, так как $U_{вр}\approx U_б\approx0{,}8$ ккал/моль [6], $U_{ср}=0{,}8$ ккал/моль [8], поэтому по (3) $N\approx N'$. В диоксане ($U_{ср}\approx2{,}9$ ккал/моль) вклад в релаксацию молекул ацетона (как целого) становится значительно большим, чем вклад от вращения алкильной (или ацетильной) группы: $N=N'\exp[(2{,}9-0{,}8)/0{,}6]\approx10N'$.

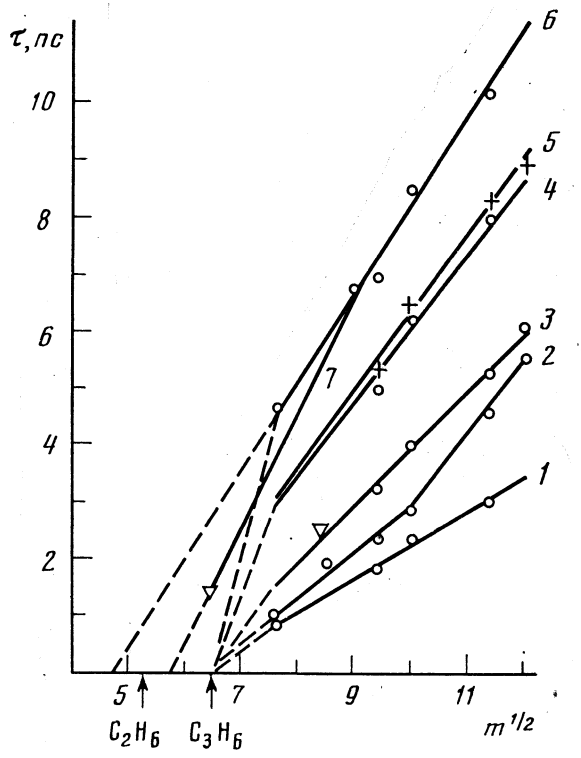


Рис. 2. Зависимости времени релаксации кетонов и альдегидов от $m^{1/2}$ (m — молекулярная масса) (обозначения см. рис. 1)

Такое перераспределение заселенностей энергетических состояний имеет место и в случае других кетонов (и альдегидов). По этим же причинам отношение τ_n(растворитель)/τ_n(пентан) с увеличением n в ряду $H_2(CH_2)_nCO$ уменьшается, но все же остается достаточно большим. Например, время релаксации ацетона в пентане (самое малое, $\tau_{ац}$=1 пс), а в диоксане — $\tau_{ац}$=3 пс. Их отношение равно 3! Малость $\tau_{ац}$ в пентане можно объяснить, если предположить наличие заторможенного вращения метильных групп. Подстановка известных величин (a=1,1 Å, η=0,003 П) в (4) дает τ=1 пс, что согласуется с экспериментальным результатом. В диоксане эффективный радиус увеличивается (см. выше), поэтому согласно (4) увеличивается и время релаксации τ. Вращательный характер движения молекул и ее составляющих атомных групп, обнаруживаемый в релаксационном процессе, предполагает функциональную зависимость времени диэлектрической релаксации от момента инерции I микрочастицы, т. е. $\tau(I)$ [9], или в частном случае $\tau(m^{1/2})$, где m — эффективная масса молекулы.

По данным значениям τ [4] на рис. 2 построены зависимости $\tau(m^{1/2})$. Примечательным для них оказывается наличие полюса (размытого в области 5÷6,5 делений шкалы $m^{1/2}$). Их крутизна закономерно увеличивается в ряду: пентан — додекан — тетрахлорметан — бензол — диоксан, отражая интенсивность взаимодействия между молекулами раствора. Примечательно и то, что и крутизна этих зависимостей в ~2 раза выше по

сравнению с аналогичными зависимостями для одноатомных спиртов [10], в качественном отношении подтверждая ожидаемую зависимость $\tau(m^{1/2})$.

Интересно, что линейная экстраполяция зависимости $\tau(m^{1/2})$ (в пентановом растворе) дает $\tau=0$ при значении $m^{1/2}=6{,}3$, которому соответствует молекулярный остаток CH_3-C-CH_3 с нулевым дипольным моментом. Принцип дипольного приближения [5] требует, чтобы и другие зависимости $\tau(m^{1/2})$ (в остальных растворителях) также начинались из полюса $m^{1/2}=6{,}3$ (на рис. 2 показаны пунктиром). По мере «усиления» растворителя наблюдается увеличение крутизны $\tau(m^{1/2})$. Это означает, что в пентановых растворах вращательное движение реализуется в наибольшей степени. По мере перехода от пентана к диоксану внутримолекулярное вращение утрачивается, что проявляется в отклонении от линейной экстраполяции $\tau(n)\to 0$. В сильных растворителях область заторможенного внутримолекулярного вращения резко сужается и при значениях $m^{1/2}\gtrsim 8$ (соответствующих массам, большим массы ацетона) оно практически не реализуется. На рис. 2 также представлена зависимость $\tau(m^{1/2})$ для некоторых альдегидов в бесконечно разбавленном растворе циклогексана.

Таким образом, объяснение экспериментальных данных по временам релаксации в предельно разбавленных растворах может быть дано, исходя из представлений о перераспределении вращательных движений между молекулой как целым и составляющими (метильными и ацетильными) группами в зависимости от интенсивности межмолекулярного взаимодействия (определяемой типом применяемого растворителя). С другой стороны, знание установленных связей между временем релаксации и определяющими его молекулярными механизмами позволяет целенаправленно получать информацию о молекулярных взаимодействиях. Такую возможность можно продемонстрировать на имеющихся экспериментальных данных.

Рассмотрим значения τ для кетонов в углеводородных растворителях. Для упрощения задачи сделаем допущение о том, что энергия активации растворителя определяется в основном энергией внутримолекулярного вращения, т. е. $U_a\approx U_{вр}$. Эта энергия в ряду $(CH_3)_2(CH_2)_nCO$ складывается из составляющих энергетических барьеров $U_б$, которые связаны с вращением ацетильных и метильных групп. В первом приближении $U_{вр}=nU_б$, где n — число C—C-связей в карбонильном соединении; вместе с уравнением (1) указанное соотношение позволяет рассчитать энергетические барьеры $U_б$ внутримолекулярного вращения. Рассчитанные величины U_a и $U_б$ приведены в табл. 1. Здесь при расчете принималось значение $\tau_0=0{,}03$ пс.

Энергетический барьер ацетона имеет наименьшее значение $U_б=1{,}02$ ккал/моль в пентане и возрастает до 1,2 ккал/моль в додекане. Эти величины находятся в согласии с имеющимися данными [6], хотя и оказываются несколько завышенными. По мере увеличения числа групп CH_2 среднее значение $U_б$, приходящееся на одну связь C—C, уменьшается, что связано с уменьшением подвижности молекулы с ростом ее размеров. Различие значений $U_б$ в растворах (например, ацетона) по сравнению с полученными в газах (достигающее 0,2—0,4 ккал/моль), а также остаточная зависимость вращательного барьера в различных растворителях ($U_б=1\div 1{,}2$ ккал/моль), свидетельствуют о том, что наряду с внутримолекулярным вращением присутствует (неучтенное в расчетах) вращение молекул как целого.

Таблица 1

Параметры диэлектрической релаксации кетонов в недипольных растворителях

Растворитель	$p \cdot 10^{30}$, Кл·м	τ, пс	$U_а$	$U_б$	$U_{ср}$	$q_1 \cdot 10^{10}$	$q_2 \cdot 10^{10}$
			ккал/моль			СГСЭ	
ацетон							
Пентан	9,49	0,9	2,05	1,02	0,7	0,06	2,3
Додекан	9,69	1,6	2,4	1,2	1,1	0,1	2,4
Бензол	9,49	3,1	2,8	1,0	2,0	0,17	2,3
Тетрахлорметан	9,59	3,1	2,8	0,8	2,2	0,18	2,35
Диоксан	9,89	4,7	3,03	0,30	2,6	0,21	2,45
метилэтилкетон							
Пентан	9,02	1,3	2,25	0,7	0,7	0,06	2,2
Бензол	8,99	3,8	2,9	0,65	1,1	0,18	2,2
метилпропилкетон							
Пентан	9,09	1,9	2,5	0,62	0,7	0,06	2,2
Додекан	8,76	3,2	2,8	0,7	1,1	0,1	2,15
Бензол	8,99	5,0	3,1	0,55	2,0	0,18	2,2
Тетрахлорметан	8,76	5,4	3,1	0,5	2,2	0,19	2,15
Диоксан	8,69	7,6	3,3	0,22	2,6	0,22	2,15
метилбутилкетон							
Пентан	9,12	2,4	2,6	0,53	0,7	0,06	2,2
Додекан	8,19	4,0	2,93	0,6	1,1	0,11	2
Бензол	8,29	6,2	3,2	0,48	2,0	0,18	2
Тетрахлорметан	8,09	6,5	3,22	0,40	2,2	0,19	2
Додекан	8,52	8,5	3,4	0,2	2,6	0,22	2,1
метилгексилкетон							
Пентан	9,46	3,1	2,8	0,4	0,7	0,06	2,3
Додекан	8,39	5,3	3,1	0,44	1,1	0,1	2,1
Бензол	8,62	8,0	3,35	0,36	2,0	0,18	2,1
Тетрахлорметан	8,72	8,4	3,4	0,31	2,2	0,19	2,15
Диоксан	8,56	10,2	3,5	0,16	2,6	0,22	2,1
метилгептилкетон							
Пентан	9,56	3,5	2,85	0,36	0,7	0,06	2,3
Додекан	8,29	6,1	3,2	0,4	1,1	0,1	2,1
Бензол	8,49	9,0	3,42	0,33	2,0	0,18	2,10
Тетрахлорметан	9,76	9,0	3,42	0,28	2,2	0,19	2,15

В «сильных» растворителях влияние межмолекулярных потенциалов на время релаксации становится соизмеримым и даже преобладающим по отношению к внутримолекулярным потенциалам. Это обстоятельство проявляется в том, что при экстраполяции зависимости $\tau(n)$ кетонов $H_2(CH_2)_nCO$ на структуру H_2CO на оси τ отсекается отрезок, значительно отличающийся от нуля. В этой связи измеренную величину можно представить суммой т. е. $\tau=\tau(n=0)+\Delta\tau$, в которой первое слагаемое $\tau(n=0)$ отвечает только за межмолекулярные взаимодействия, а второе — обусловлено совокупным действием внутримолекулярных потенциалов и приращением энергии межмолекулярного взаимодействия, связанным с добавлением групп $(CH_2)_n$, причем последний вклад в $\Delta\tau$, по-видимому, невелик, если учесть малость величины $\tau(n=0)$ в углеводородных раство-

рителях (которая определяется взаимодействием именно метильных групп с формальдегидом). Поэтому в первом приближении величину τ можно представить как сумму $\tau_{ср}$ и $\tau_{вр}$, ответственных за характер меж- и внутримолекулярных взаимодействий соответственно. Значения $\tau_{ср}$ можно определить непосредственно на вспомогательной оси τ, построенной в точке $n=0$. Рассчитанные по величинам $U_{ср}$ и $U_{вр}$ энергетические барьеры $U_б$ молекул кетонов в циклогексане, бензоле, тетрахлорметане и диоксане приведены в табл. 1. Видно, что в ряду «усиления» растворителя величина $U_б$ закономерно снижается от 1,2 (в додекане) до 0,3 ккал/моль (в диоксане). Ограничение подвижности вращающихся атомных групп кетонов в этих растворителях обусловлено наличием неподеленных электронных пар и/или повышенной электроотрицательностью соответствующих атомов молекул. Эти факторы являются причиной диэлектрического трения, оказываемого со стороны молекул растворителя, и имеют электростатическую природу. Поэтому полученные $\tau_{ср}$, следует полагать, связаны с энергией электростатического взаимодействия

$$U_{эл}=q_1q_2/r, \qquad (5)$$

где q_1 и q_2 — эффективные заряды взаимодействующих молекул растворителя и дипольного вещества, r — среднее расстояние между поверхностями зарядов q_1 и q_2.

В растворах расстояния между молекулами соизмеримы с размерами самих молекул растворителя. Кроме того их поступательное и вращательное движения ограничены в пределах «клетки» растворителя [11]. Бо́льшую часть времени молекулы находятся «визави», представляя мгновенную структуру раствора, причем молекулы «видят» только обращенные друг к другу поверхности, которые воспринимаются как некоторые эффективные заряды на атомах. Поэтому при фиксированных угловых положениях диполя в «клетке» к этим молекулам вполне может быть применена формула (5). Можно предположить, что $U_а=kU_{эл}$, где k — коэффициент пропорциональности.

Эффективный заряд дипольной молекулы можно найти непосредственно по значениям длины l связи и дипольного момента p этой связи, т. е. $q_2=p_2/l_2$. Например, для связи C=O подстановка $p=2{,}7\ D$ и $l=1{,}23$ Å дает $q_2=2{,}2\cdot10^{-10}$ СГСЭ. Тогда уравнение (5) с учетом (1) позволяет определить эффективный заряд молекул растворителя в приближении $U_{ср}=U_{эл}$. Например, подстановка в (5) известных величин $U_{ср}=2{,}6$ ккал/моль (для ацетона в диоксане), $r=3$ Å дает $q_1=0{,}21\cdot10^{-10}$ СГСЭ. Аналогично рассчитаны эффективные заряды q_1 и для остальных молекул (см. табл. 1 и 2). Значение $r=3$ Å только по порядку величин может характеризовать межмолекулярные расстояния; некоторые значения r приведены в [12]. Поэтому полученные заряды q_1, можно рассматривать как оценочные.

В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные в соответствии с (5) эффективные заряды на «активных» атомах молекул растворителей. В условиях бесконечного разбавления каждая дипольная молекула находится в окружении только недипольных молекул растворителя. Ее заряды сосредоточены на полюсах молекулы и определяют тем самым область действия их электрических полей. Локализация этих полей предопределяет направленный характер взаимодействия диполя с молекулами растворителя. Анализ значений эффективных зарядов q_1, полученных в приближении $U_а=U_{эл}$ ($k=1$), обнаруживает их систематическое занижение по

Таблица 2

Параметры диэлектрической релаксации кетонов и альдегидов ($\tau_{ср}$=0,4 пс) в циклогексане

Вещество	τ, пс	$U_а$, ккал/моль	$U_б$, ккал/моль	$p\cdot10^{30}$, Кл·м	$q_1\cdot10^{10}$, СГСЭ	$q_2\cdot10^{10}$, СГСЭ
Ацетон	1,0	2,1	1,0	9,0	2,2	0,05
Метилэтилкетон	2,0	2,5	0,85	8,7	2,15	0,05
Метилпропилкетон	2,4	2,6	0,65	8,9	2,2	0,05
Метилбутилкетон	2,9	2,75	0,55	8,6	2,15	0,05
Метилгексилкетон	4,6	3,0	0,43	8,0	2	0,05
Метилгептилкетон	5,6	3,1	0,38	8,9	2,2	0,05
Уксусный альдегид	1,5	2,35	2,5	6,7	1,6	0,2
Масляный альдегид	2,5	2,65	0,6	8,3	2,05	–
Валериановый альдегид	6,7	3,25	0,65	7,7	1,9	0,3

сравнению с соответствующими зарядами на атомах q_{C-X}. Например, для углеводородных растворителей q_1=0,06 СГСЭ, а соответствующий им заряд на С—Н-связи равен q_{C-H}=0,4 СГСЭ. Такое различие вполне объяснимо, поскольку диэлектрическая релаксация обусловлена энергией активации движения молекул в угловом пространстве. Поэтому принятое выше допущение k=1 в соотношении $U_а=kU_{эл}$ оказывается некорректным. Эффективные заряды q_1 отражают характер тангенциального распределения электронной плотности, поэтому для их определения необходимо знать коэффициент k из независимого эксперимента.

Другой аспект рассматриваемого вопроса связан с тем, что в процессе диэлектрической поляризации энергия внешнего поля идет на преодоление диэлектрического трения; его природа, в первую очередь, обязана нецентральным (угловым) силам взаимодействия. О малости вклада центральных сил взаимодействия (в основном дисперсионных) в поляризацию диполей свидетельствует малость времени релаксации, получаемого в результате экстраполяции функции $\tau(n)$ кетонов в циклогексане и парафиновых углеводородах. Аналогичный результат получен и для одноатомных спиртов [10]. Малость величины $\tau(n=0)$ означает малость диэлектрического трения, а следовательно, и малость энергии активации процесса диэлектрической поляризации в указанных растворителях. Вместе с тем известно, что в недипольных растворителях энергия когезии молекул определяется главным образом дисперсионными взаимодействиями. Из этого следует вывод о том, что диэлектрическое трение обусловлено преимущественно нецентральными силами взаимодействия.

Структура кетонов и альдегидов такова, что их активный атом кислорода максимально доступен (не экранирован) для взаимодействия с окружающими молекулами растворителя. Углеводородные растворители минимально взаимодействуют с отрицательным зарядом кислорода карбонильной группы в силу малости зарядов на атоме водорода связи С—Н. Молекулы бензола (по π-связям) и четыреххлористого углерода (по С...О-связи) дают достаточно большой вклад в электростатические взаимодействия. Из числа неполярных растворителей наибольшее взаимодействие обнаруживается в диоксане. Здесь взаимодействия обусловлены как атомами кислорода диоксана через незанятые пары p-электронов (межмолекулярные связи С—О...Н), так и атомами кислорода карбонильной группы, несущими значительный отрицательный заряд сильно

поляризованной связи C=O (водородные связи C=O...H). С этих позиций нетрудно объяснить более высокую крутизну зависимости $\tau(n)$ альдегидов по сравнению с наблюдаемой для кетонов (см. рис. 1). Дело в том, что атом кислорода у альдегидов имеет больший, чем у кетонов, угловой раствор, который может заполняться молекулами растворителя. Поэтому кислород альдегида потенциально может образовывать большее число связей с атомами водорода молекул растворителя, что и приводит к увеличению диэлектрического трения.

Список литературы

1. *Смайс Ч. Ф.* Диэлектрическая постоянная и структура молекул. М.: ОНТИ, 1937. 303 с.
2. *Осипов О. А., Минкин В. П., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
3 *Singh B.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. № 8. P. 2337.
4. *Потапов А. А., Ливанцова С. А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 219.
5. *Потапов А. А.* Диэлектрический метод исследования вещества. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. 256 с.
6. Внутреннее вращение/Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
7. *Смит К.* // Молекулярные взаимодействия/Под ред. Р. Ротайчика, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 306–343.
8. *Потапов А. А.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 11. С. 1574.
9. *Коффи У., Ивенс М., Григолини П.* Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987. 384 с.
10. *Потапов А. А., Ливанцова С. А., Войтов С. И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 92.
11. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
12. *Шахпаронов М. И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. шк., 1976. 296 с.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Иркутский научный центр
Отдел автоматизации и технической физики

Поступила в редакцию
4.XII.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. 65 1991 № 9

УДК 541.7:543.42:536.653

© 1991 г.

Атовмян Е. Г., Карапетян З. А., Назарова И. И., Федотова Т. Н., Чуканов Н. В.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 1-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

Методами ИК-спектроскопии, вискозиметрии, ЯМР-релаксации и микрокалориметрии исследовано состояние системы 1-метил-5-винилтетразол – вода. Показано, что при эквимольном соотношении компонентов на кривых зависимостей исследованных физико-химических параметров от состава имеются экстремальные точки или точки перегиба. Высказаны предположения о структуре ассоциатов и их превращении при изменении состава системы.

Факт влияния среды на реакционную способность органических соединений и состав образующихся продуктов является общеизвестным. Радикальная полимеризация виниловых мономеров, каковым является 1-метил-5-винилтетразол (МВТ), как частный случай превращения органических веществ не является исключением из общего правила. Известно, что не только природа растворителя, но и соотношение концентраций мономер — растворитель, влияют как на параметры процесса полимеризации (константы скорости, теплоту), так и на характеристики образующегося полимера (молекулярную массу (ММ), молекулярно-массовое распределение (ММР), структуру макромолекул, состав и распределение звеньев в цепи в случае сополимеризации и т. п.).

Влияние растворителя можно условно разделить на непосредственное и косвенное. Непосредственное — активация (дезактивация) реакционного центра за счет сольватации растворителем, косвенное — изменение размеров и структуры ассоциатов реагирующих веществ в растворе при изменении состава.

В данной работе на примере системы МВТ — вода сделана попытка интерпретации кинетики и термодинамики радикальной полимеризации МВТ с точки зрения структуры его водного раствора. В [1] показано, что приведенная начальная скорость и теплота полимеризации МВТ в присутствии воды имеют максимальное значение при эквимольном соотношении мономер — растворитель. Напрашивается тривиальный вывод об образовании в системе эквимольных гетероассоциатов, обладающих повышенной реакционной способностью. Однако, как станет ясно из последующего изложения, это предположение не отражает всей сложности процессов, происходящих в растворе, как и не может объяснить экстремальный характер зависимостей характеристик полимеризации.

Экспериментальная часть

Мономер МВТ очищали по методике [2], H_2O – бидистиллят, HDO – продукт естественного обмена D_2O с влагой воздуха. Ядерную магнитную релаксацию воды, МВТ и их смесей изучали на когерентном ЯМР-спектрометре спинового эха на частоте резонанса для протонов 21 МГц. Время восстановления системы не более 10 мкс,

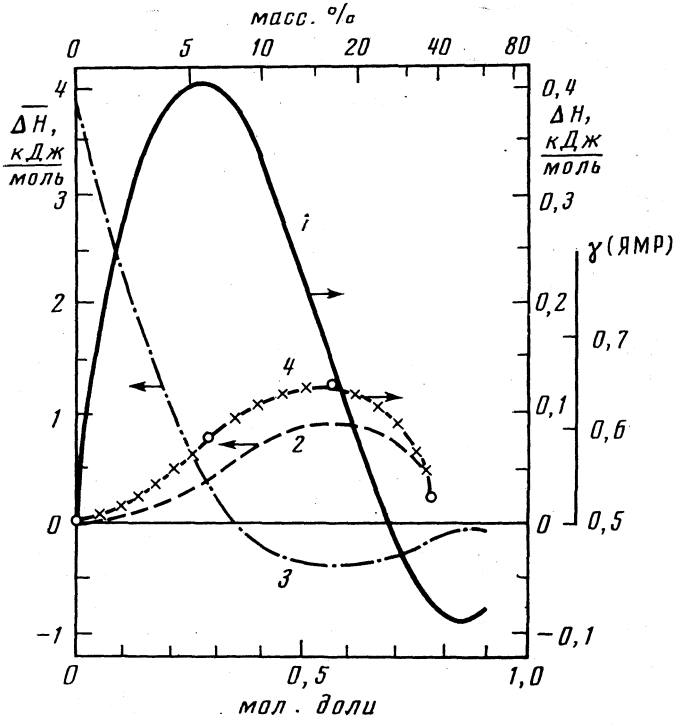


Рис. 1. Интегральная (*1*) и парциальные мольные теплоты смешения МВТ (*2*) и воды (*3*); *4* – доля менее подвижной «фазы» (γ) МВТ в зависимости от содержания D_2O

длительность 90°-импульса – 2 мкс. Времена спин-решеточной релаксации определяли методом Карра–Парселла [3], а спады намагниченности МВТ в D_2O – методом Карра–Парселла в модификации Мейбума–Гилла [4]. Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре VR-20 и «Specord 75 IR» в кюветах из CaF_2, а при больших концентрациях воды – между германиевыми пластинками. Анализировали формы и определяли положения максимумов полос ν_{OH} молекул H_2O и HDO (3100–3800 $см^{-1}$) и обертона деформационных колебаний винильной группы $2\delta(-CH=CH_2)$ (около 1910 $см^{-1}$).

Теплоты смешения воды с МВТ (рис. 1) измеряли на микрокалориметре типа Кальве методом последовательных разбавлений по методике [5]. Калориметрическая ампула была снабжена дополнительным устройством, предотвращающим контакт паров жидкостей до смешения. Кривые построены по 84 экспериментальным точкам, которые на рисунке не приводятся. Сорбцию воды МВТ из насыщенных паров исследовали весовым методом при комнатной температуре. Динамическую вязкость рассчитывали по времени истечения растворов в вискозиметре Уббелоде, откалиброванном по воде, в предположении об аддитивности плотности смесей, что для качественного анализа результатов достаточно корректно.

Обсуждение результатов

С точки зрения кинетики и термодинамики полимеризации наибольший интерес представляет состояние винильной группы МВТ. Для его анализа в ИК-спектре МВТ была выбрана полоса при 1910 $см^{-1}$, относящаяся к первому обертону деформационных колебаний этой группы, и исследована зависимость ширины этой полосы (на половине высоты) от состава раствора. Известно [6], что изменение ширины полос в колебательных спектрах полярных жидкостей обусловлено преимущественно

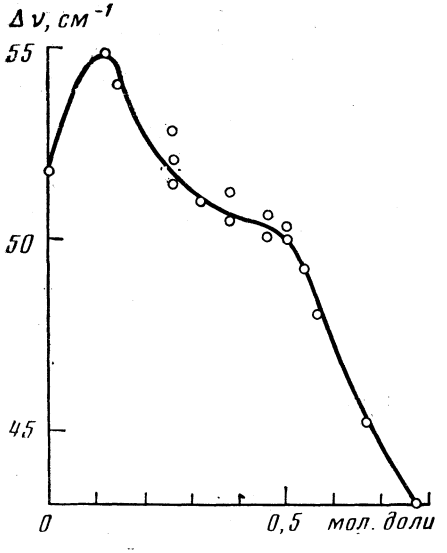


Рис. 2

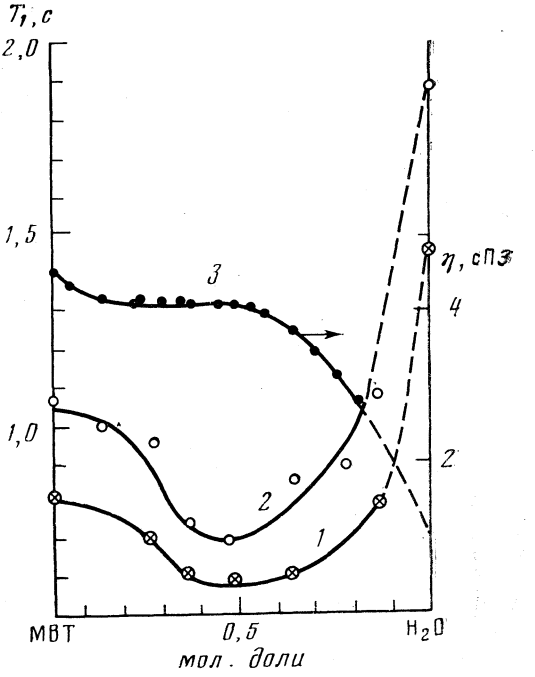


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость ширины полосы первого обертона деформационных колебаний винильной группы МВТ от концентрации D_2O

Рис. 3. Зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 раствора воды в МВТ от состава при 11 (*1*) и 20° С (*2*); *3* – изменение вязкости раствора

флуктуациями диполь-дипольных взаимодействий, связанными с изменениями конфигурации сольватной оболочки. Бóльшая ширина полосы 2 δ (−CH=CH_2) для чистого МВТ (52 $см^{-1}$) по сравнению с аналогичной величиной в разбавленном растворе МВТ в неполярном 1,3,5-тридейтеробензоле (40 $см^{-1}$) свидетельствует о высокой полярности ближайшего окружения винильной группы в чистом МВТ.

На рис. 2 представлена зависимость ширины полосы 2 δ (−CH=CH_2) от концентрации воды, свидетельствующая, что с увеличением концентрации полярность ближайшего окружения винильной группы сначала (до 0,1 мол. доли воды) возрастает, затем постепенно уменьшается примерно до первоначальной величины, а после ~0,5 мол. доли разко падает. Сложный ход кривой обусловлен, очевидно, серьезными изменениями структуры жидкости, понимание которых невозможно без изучения состояния всей системы в целом и воды в частности.

Исследование температурной зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 мономера МВТ и H_2O в интервале 3—40° С показало, что для обоих веществ с понижением температуры величина T_1 уменьшается. Согласно теории ЯМР в жидкости [7], такой ход зависимости T_1 от температуры T означает, что в этом интервале $1/T_1 \sim \eta/T$, где η — вязкость. На рис. 3 представлены зависимости T_1 от состава раствора при 11 и 20° С. Отклонение от аддитивности указывает на специфическое взаимодействие между компонентами системы. Из того факта, что все времена

T_1 при 11° С меньше значений T_1 при 20° С, можно сделать вывод, что для смесей (в данном температурном интервале), как и для индивидуальных жидкостей, T_1 обратно пропорционально вязкости системы. Анализ формы спадов поперечной намагниченности МВТ (спин-спиновая релаксация) показал, что в спаде имеются две компоненты: быстро- и медленноспадающая, свидетельствующие о наличии в массе исследуемого вещества областей с разной подвижностью. Можно предположить, что такая «двухфазная» структура МВТ обусловлена наличием в жидкости крупных самоассоциатов и малых частиц (возможно, мономеров МВТ), находящихся в равновесии.

При добавлении D_2O в МВТ двухкомпонентная форма спада сохраняется. Более того, как видно из рис. 1 (кривая *4*), доля менее подвижной «фазы» (γ) с увеличением содержания D_2O возрастает, достигает максимума при ~0,5 мол. доли, а затем снова уменьшается, приближаясь в области фазового разделения к первоначальной величине. Минимум на концентрационной зависимости T_1 (максимальная вязкость) при эквимольном соотношении компонентов и максимальное содержание менее подвижных областей, определенное из спадов намагниченности, показывает, что именно при этих концентрациях воды система имеет структуру, в наибольшей степени связанную физическими взаимодействиями.

Информация о состоянии воды в системе вода — МВТ была получена из анализа полос $\nu_{OH}(H_2O)$ и $\nu_{OH}(HDO)$, растворенных в МВТ. На рис. 4 (кривая *1*) представлена полоса ν_{OH} при концентрации 0,03 мол. доли H_2O в МВТ. Обычно при таких концентрациях в протоноакцепторных растворителях полоса имеет два максимума, которые интерпретируют как суперпозицию полос симметричных и антисимметричных ν_{OH} молекулы H_2O, связанной идентичными водородными связями (ВС) с молекулами протоноакцептора [8, 9]. Полоса, показанная на рис. 4 (кривая *1*), имеет один максимум при 3480 $см^{-1}$ и явно выраженную асимметрию с уширением в сторону высоких частот.

Можно предположить, что наблюдаемая полоса представляет собой огибающую полос ν_{OH}, возмущенных ВС различной силы, и(или) расщепленными на симметричные и антисимметричные полосы ν_{OH}. Чтобы избежать расщепления полос ν_{OH} были сняты спектры HDO, растворенной в МВТ. Полоса ν_{OH} (HDO), представленная на рис. 4 (кривая *2*), по форме очень близка полосе $\nu_{OH}(H_2O)$. Ее ширина (223 $см^{-1}$) существенно больше наблюдаемой для полосы $\nu_{OH}(HDO)$ в типичных протоноакцепторных растворителях (80—120 $см^{-1}$) при той же концентрации воды [9]. Очевидно, при небольших концентрациях молекулы воды действительно образуют с молекулами МВТ набор ВС различной силы. Возможность существования малых самоассоциатов воды (димеров, тримеров) также не исключается. Энергия (E) статистически преобладающих ВС, соответствующая максимуму полосы $\nu_{OH}(HDO)=3495$ $см^{-1}$, рассчитанная по эмпирической формуле: $\nu_0^2-\nu^2=6{,}6\cdot10^4\cdot E+22\cdot10^4$ [10] (ν_0 — частота максимума полосы ν_{OH} в CCl_4) составляет 15,7 кДж/моль, что на 4 кДж/моль меньше энергии специфического взаимодействия в чистой воде (19,5 кДж/моль) в расчете на одну ВС [11].

На рис. 5 представлены изменения характеристик полосы $\nu_{OH}(HDO)$ в зависимости от состава раствора. Из рис. 5 (зависимость *1*) видно, что с увеличением концентрации воды происходит постепенное снижение частоты максимума полосы ν_{OH} от 3495 $см^{-1}$ в разбавленном растворе (0,008—0,038 мол. доли воды) до 3415 $см^{-1}$ (0,728 мол. доли воды), причем последняя величина соответствует положению максимума полосы

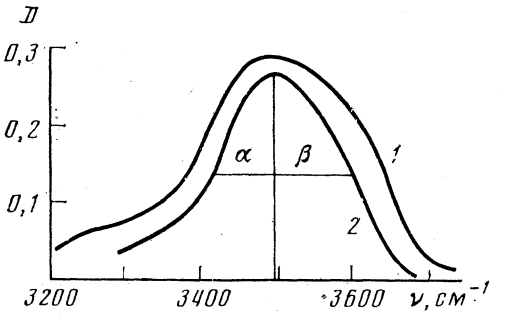


Рис. 4. Полосы $\nu_{OH}(H_2O)$ (*1*) и $\nu_{OH}(HDO)$ (*2*) при концентрации воды в МВТ 0,03 мол. доли, α и β – низкочастотная и высокочастотная части ширины полосы

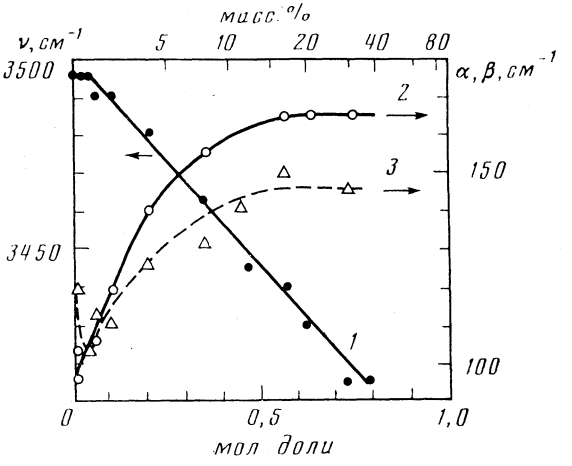


Рис. 5. Зависимости частоты максимума полосы $\nu_{OH}(HDO)$ (*1*), низкочастотной (*2*) и высокочастотной (*3*) части ширины полосы от концентрации воды

ν_{OH} в чистой воде. Такой ход кривой характерен для большинства протоноакцепторных растворителей, когда при концентрации воды, большей 0,7—0,8 мол. доли, полоса ν_{OH} воды в растворе идентична полосе в чистой воде без макрофазного разделения компонентов. Кривые *2* и *3* на рис. 5 показывают изменение низкочастотной (α) и высокочастотной (β) части ширины полосы $\nu_{OH}(HDO)$ в зависимости от содержания воды. Следует обратить внимание на две особенности хода этих кривых. Первая — при малых концентрациях воды (<0,1 мол. доли), когда максимум полосы ν_{OH} остается практически неизменным, α увеличивается, а β уменьшается, т. е. увеличение концентрации воды сопровождается перераспределением ВС по энергиям: более слабые водородные связи разрушаются, более сильные образуются. Вторая особенность — величины α и β увеличиваются до своего максимального значения в интервале 0,1—0,5 мол. доли воды и далее не изменяются.

С изменением характеристик полос ν_{OH} коррелирует кривая сорбции воды МВТ. На анаморфозе кинетической кривой сорбции в координатах квадрат концентрации (мол. доли воды) — время было обнаружено два

излома: первый — при 0,5 мол. доли воды, указывающий на изменение механизма сорбции, второй — при 0,77 мол. доли — на прекращение сорбции (фазовое разделение).

Основной энергетической характеристикой раствора является энтальпия смешения ΔH. Кривая зависимости ΔH от состава, представленная на рис. 1 (кривая *1*), показывает, что процесс смешения воды с МВТ почти до фазового разделения является эндотермическим, т. е. энергия межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворе меньше, чем в чистых компонентах, что, на первый взгляд, противоречит данным ЯМР об увеличении вязкости системы.

Вискозиметрическое определение динамической вязкости не показало увеличения вязкости относительно наиболее вязкого компонента (МВТ). Однако, как следует из рис. 3 (кривая *3*), увеличение содержания воды (менее вязкого компонента) от 0,2 до 0,5 мол. доли не сопровождается уменьшением вязкости, что указывает на положительное отклонение избыточной вязкости от аддитивности с максимумом при 0,5—0,6 мол. доли воды. Полученный результат качественно совпадает с данными ЯМР. Очевидно, к данной системе не применимы представления о прямой связи между изменениями избыточной вязкости и энергии ММВ.

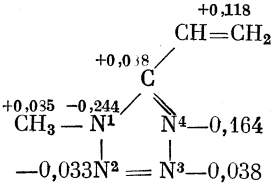
Положение максимума на кривой ΔH при 0,25 мол. доли воды не совпадает с положением экстремальных точек на концентрационных зависимостях параметров полимеризации. Однако, если обратиться к парциальным мольным теплотам смешения компонентов $\overline{\Delta H}$ (рис. 1, кривые *2*, *3*), то можно заметить, что на соответствующих кривых в области эквимольного состава наблюдаются пологие экстремумы. По форме кривая $\overline{\Delta H}_{\text{МВТ}}$ очень близка приведенной на рис. 1 (кривая *4*) зависимости доли менее подвижной «фазы» МВТ от содержания воды, а также зависимостям отклонений времени T_1 и вязкости от аддитивности, которые могут быть получены из рис. 3.

Согласно спектральным и калориметрическим данным, основной вклад в положительную ΔH вносит ослабление ММВ воды. Энтальпия сольватации воды чистым МВТ, определяемая как разность между предельной парциальной мольной энтальпией растворения воды (3,8 кДж/моль) и энтальпией ее испарения (43,7 кДж/моль) равна −39,9 кДж/моль. Эту величину можно представить как сумму энтальпий неспецифической сольватации $\Delta H_{\text{н.с.}}$ и специфического взаимодействия $\Delta H_{\text{сп.вз.}}$.

По методике, предложенной в [12], рассчитали $\Delta H_{\text{сп.вз.}}$ воды с МВТ (−22,4 кДж/моль), приняв величину $\Delta H_{\text{н.с.}}$ равной значению $\Delta H_{\text{н.с.}}$ воды пиридином (−17,5 кДж/моль [12]). Полученная величина в расчете на одну ВС (−11,2 кДж/моль) меньше рассчитанной по спектральным данным, поскольку она усреднена по всем ВС, образуемым с МВТ, а спектральная относится к статистически преобладающим ВС.

Как видно из рис. 1 (кривая *3*), производная $\overline{\Delta H}_{\text{H}_2\text{O}}$ по концентрации при малых концентрациях воды не равна нулю. Это означает, что даже в сильно разбавленных растворах вода в МВТ частично самоассоциирована. В интервале 0,50—0,77 мол. доли воды величина $\overline{\Delta H}_{\text{H}_2\text{O}}$ слабо зависит от концентрации. В этом же интервале концентраций кривая сорбции воды характеризуется меньшим наклоном, чем при более низких содержаниях воды. Можно предположить, что отмеченный характер термодинамических и кинетических характеристик процесса переноса воды в раствор при концентрациях бóльших 0,5 мол. доли связан с тем, что вновь вводимые молекулы воды присоединяются к уже имеющимся самоассоциатам.

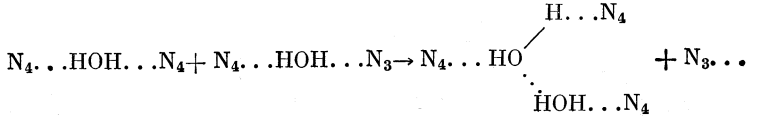
Совокупность полученных данных позволяет представить характер межмолекулярных взаимодействий в системе МВТ — вода и структурные изменения, происходящие в ней при изменении состава. Соединение МВТ представляет собой высокополярное жидкое вещество (μ=5,61 D [13]). Согласно результатам квантово-химических расчетов общий заряд на группе $-CH=CH_2$ равен +0,118. Заряды на остальных атомах показаны ниже [13]:



С точки зрения электростатических взаимодействий энергетически выгодна сольватация винильной группы атомом N4, заряд которого (−0,164) превосходит по абсолютной величине отрицательный заряд остальных атомов азота тетразольного цикла. Энергетический выигрыш только за счет электростатического взаимодействия между атомом N4 и группой $-CH=CH_2$ при расстоянии N . . . C, равном сумме ван-дер-ваальсовых радиусов (3,08 Å [14]), составляет 10,9 кДж/моль. Исходя из этого и данных спин-решеточной ЯМР-релаксации, можно предположить, что преобладающими структурными единицами в жидкости являются крупные самоассоциаты и мономерные молекулы. В самоассоциатах молекулы МВТ, скорее всего, объединены в цепочки за счет сильных диполь-дипольных взаимодействий. Возможно также объединение нескольких цепочек за счет антипараллельного расположения их суммарных дипольных моментов. Так как расположение винильных групп в самоассоциатах не способствует их сближению, то в реакцию полимеризации МВТ без растворителя прежде всего вступают мономерные молекулы. Полимеризация самоассоциированных молекул требует предварительного распада ассоциатов с соответствующей затратой энергии.

При введении в МВТ малых количеств воды (от 0 до 0,1 мол. доли) образуются гетероассоциаты вода — МВТ, простейший из которых имеет состав 1 : 2. В этом ассоциате вода может быть связана как симметричными ВС (например, $N_4 \ldots HOH \ldots N_4$), так и энергетически несимметричными (например, $N_4 \ldots HOH \ldots N_3$). Участие атомов азота тетразольного цикла в ВС приводит к перераспределению электронной плотности в системе сопряженных связей в молекуле МВТ, сопровождающемуся изменением силовых постоянных винильной группы, и, как следствие, к сдвигу полосы 2δ ($-CH=CH_2$). Наблюдаемое уширение этой полосы можно объяснить суперпозицией полос 2δ ($-CH=CH_2$) «свободных» молекул МВТ и связанных разнотипными ВС.

На основании спектральных (рис. 5) и калориметрических данных (рис. 1) можно предположить, что простейшие гетероассоциаты при конечных концентрациях воды объединяются в более крупные за счет разрыва более слабых ВС вода — МВТ и образования более сильных ВС вода — вода по схеме



Результатом могут явиться мицеллоподобные структуры с гидрофильным центром, состоящим из самоассоциатов воды, связанных ВС с молекулами МВТ, и гидрофобной оболочкой из винильных и метильных групп. В интервале 0,1—0,5 мол. доли воды происходит, очевидно, образование новых и укрупнение имеющихся гетероассоциатов с одновременным распадом самоассоциатов молекул МВТ. Об этом свидетельствует сужение полосы 2δ ($-CH=CH_2$) и увеличение ширины полосы ν_{OH}. В пользу предлагаемой структуры гетероассоциатов свидетельствует сближение кривых концентрационных зависимостей T_1 при 11 и 20° С (рис. 3) вблизи эквимольного состава. Такое сближение указывает на снижение активационного барьера диффузии, что обусловлено тем, что при диффузии мицеллоподобных структур как целого им приходится преодолевать лишь силы дисперсионных взаимодействий между их гидрофобными оболочками.

Распад под влиянием воды самоассоциатов молекул МВТ и сближения винильных групп, образующих оболочки «мицелл», очевидно, является благоприятным фактором для протекания реакции полимеризации (приведенная скорость и энтальпия полимеризации увеличиваются). Следует также учитывать и возможность активации двойной связи винильной группы за счет перераспределения электронной плотности в молекуле МВТ при образовании ВС между водой и одним из атомов азота. Однако эквимольный состав является экстремальным для кинетических и физико-химических параметров исследуемой системы. Можно предположить, что дальнейшее увеличение содержания воды в МВТ вызывает постепенное разрушение «мицелл» по типу «обращения фаз». В области концентраций 0,5—0,6 мол. доли образуется микрофаза воды, которая включает в себя все возможные наборы структур и водородных связей, существующих в чистой воде. Теперь раствор можно рассматривать как состоящий в основном из самоассоциатов МВТ, окруженных самоассоциатами воды.

Дальнейшее введение воды в раствор вплоть до фазового разделения приводит к увеличению размеров самоассоциатов воды, сопровождающемуся усилением ММВ вода — вода. Размеры ассоциатов МВТ по данным ЯМР-релаксации при этом уменьшаются примерно до первоначальной величины. Однако структура самоассоциатов молекул МВТ в «обращенных мицеллах», очевидно, отличается от таковой в МВТ без растворителя, так как полоса 2δ ($-CH=CH_2$) сужается. Такая перестройка структуры раствора и увеличение энергии ММВ в системе вполне могут объяснить наблюдаемое уменьшение приведенной скорости и энтальпии полимеризации МВТ при содержании воды, большем 0,5 мол. доли.

Таким образом, исследованием физико-химических свойств раствора воды в МВТ показано, что экстремальный характер зависимостей параметров радикальной полимеризации МВТ в присутствии различных количеств воды обусловлены в основном изменениями структуры раствора в зависимости от состава.

Список литературы

1. *Гапонин П. Н., Ивашкевич О. А., Ковалева Т. Б. идр.* // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32Б. № 6. С. 418.
2. *Эдельштейн О. А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1972.
3. *Carr H. G., Pursell E. M.* // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 630.
4. *Meiboom S., Gill D.* // Rev. Sci. Instr. 1958. V. 29. № 8. P. 26.
5. *Атовмян Е. Г., Батурин С. М., Федотова Т. Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24Б. № 2. С. 137.

6. *Бахшиев Н. Г.* // Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
7. *Керрингтон А., Мак-Лечман Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. С. 252.
8. *Glew D. N., Rath N. S.* // Can. J. Chem. 1971. V. 49. № 6. P. 837.
9. *Le Narvor A., Gentric E., Saumagne P.* // Ibid. 1971. V. 49. № 11. P. 1933.
10 *Коробков В. С.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. № 6. С. 1125.
11. *Белоусов В. П., Панов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 10.
12. *Соломонов Б. Н., Борисовер М. Д., Коновалов Л. К. и др.* // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 6. С. 1345.
13. *Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Бубель О. Н. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1989. Т. 25. № 1. С. 33.
14. *Аскадский А. А., Матвеев Ю. И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 101.

Академия наук СССР
Отделение Института химической физики
им. Н. Н. Семенова
Черноголовка

Поступила в редакцию
30.IV.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК [541 : 536.7]547.466

© 1991 г.

Куликов О. В., Баделин В. Г., Крестов Г. А.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ ДИПЕПТИДОВ

Рассмотрены температурные зависимости теплоемкостных и объемных характеристик водных растворов дипептидов. Установлена связь между типом гидратации дипептидов, конформационными равновесиями и особенностями этих зависимостей. Показано, что в растворах дипептидов при увеличении температуры в изученном диапазоне происходит ослабление гидратации и межмолекулярного взаимодействия растворенных молекул. Рассчитан вклад метиленовой группы $\bar{V}_2^\circ(-CH_2-)$ для серии линейных дипептидов, величина которого заметно не меняется с ростом температуры.

Изучение природы межмолекулярных взаимодействий в растворах модельных биомолекул — актуальная задача теории растворов, так как особенности сольватации простых структурных элементов — аминокислот и пептидов — во многом определяют биологическую активность и конформационное состояние более сложных белковых соединений. Трудность получения такой информации обусловлена широким спектром межмолекулярных сил, характеризующих процесс их сольватации: от слабых ван-дер-ваальсовых до сильных диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей. Специфичность сольватации аминокислот и низкомолекулярных пептидов обусловлена цвиттер-ионным, строением, что позволяет рассматривать их как диполярные ионы и использовать общие с ионными растворами подходы при интерпретации их свойств [1, 2]. Значительный прогресс в этом направлении может быть получен на основе структурно-термодинамического подхода [3]. Особо важны термодинамические исследования дипептидов, так как они обладают свойствами аминокислот и (благодаря наличию пептидной связи) более сложных белковых молекул.

Ранее нами были определены теплоемкости и плотности водных растворов дипептидов в широком интервале температур и концентраций [4, 5]. Абсолютная погрешность измерения теплоемкости равна ±0,0093 Дж/(г·К), а плотности — $\pm 2{,}2 \cdot 10^{-5}$ г/см^3. На основе экспериментальных данных [4, 6] рассчитаны теплоемкости растворения:

$$(\Delta C_p^\circ)_{\text{рс}} = \bar{C}_{p_2}^\circ - C_{p_2}^\circ, \qquad (1)$$

где $C_{p_2}^\circ$ — мольная теплоемкость растворенного вещества в кристаллическом состоянии. Парциальные молярные теплоемкости дипептидов при бесконечном разбавлении $\bar{C}_{p_2}^\circ$ определялись по формуле [7]:

$$\bar{C}_{p_2}^\circ = c_{p_1}^\circ M_2 + 1000\,(\partial c_p/\partial m)_{p,\,T}, \qquad (2)$$

где $c_{p_1}^\circ$ и c_p — удельные теплоемкости чистого растворителя и раствора соответственно. Для расчета производной $(\partial c_p/\partial m)_{p,\,T}$ начальные линейные участки зависимости $c_p = f(m)$ ($m < 1{,}0$) аппроксимировались мето-

Таблица 1

Теплоемкостные характеристики водных растворов дипептидов (Дж/(моль·К))

T, К	$\bar{C}^{\circ}_{p_2}$	σ	$C^{\circ}_{p_2}$	$(\Delta C^{\circ}_p)_{\text{рс}}$
		глицил – глицин		
283	81	16	144	−63
298	112	16	149	−37
313	155	20	155	0
333	180	18	163	17
348	174	17	168	6
		β-аланил – глицин		
283	147	10	161	−14
298	185	9	168	17
313	219	11	175	44
333	240	14	185	55
348	241	15	192	49
		β-аланил – β-аланин		
283	193	9	186	7
298	229	10	196	33
313	248	12	204	44
333	273	10	216	57
348	292	8	226	66
		DL-α-аланил – *DL*-α-аланин		
283	274	5	182	92
298	302	5	189	113
313	323	11	196	127
333	344	8	205	139
348	340	8	212	128
		DL-α-аланил – *DL*-валин		
283	422	13	230	192
298	462	14	240	222
313	476	17	249	227
333	522	20	262	260
348	521	23	272	249

Обозначение: σ — дисперсия величины $\bar{C}^{\circ}_{p_2}$.

дом наименьших квадратов (МНК) полиномом первой степени.

Парциальные молярные объемы дипептидов при бесконечном разбавлении $\bar{V}_2^{\circ}$ определялись экстраполяцией кажущихся молярных объемов на бесконечное разбавление. Для экстраполяции использовались концентрационные диапазоны, соответствующие разбавленным растворам ($m<1{,}0$) и хорошо описываемые линейными зависимостями вида:

$$\Phi_V=\bar{V}_2^{\circ}+S_V m. \qquad (3)$$

Из температурных зависимостей предельных парциальных молярных объемов дипептидов определены коэффициенты термического расширения $\bar{\alpha}_p^{\circ}$, равные

$$\bar{\alpha}_p^{\circ}=\frac{1}{\bar{V}_2^{\circ}}\left(\frac{\partial \bar{V}_2^{\circ}}{\partial T}\right)_p.$$

Таблица 2

Объемные свойства водных растворов дипептидов

T, К	$\overline{V}_2^\circ$, см³/моль	$S_{\overline{V}}$, см³/моль²·кг	$\overline{\alpha}_p^\circ \cdot 10^{-3}$, К⁻¹	$(\partial^2 \overline{V}_2^\circ/\partial T^2)_p$, см³/(моль·К)
		глицил – глицин		
278,15	73,42 (0,050)	2,11 (0,045)	3,33	−0,0130
288,15	75,39 (0,045)	1,62 (0,040)	1,82	−0,0086
298,15	76,20 (0,054)	1,61 (0,049)	0,95	−0,0043
308,15	76,98 (0,044)	1,50 (0,039)	0,67	$7{,}9 \cdot 10^{-5}$
318,15	77,47 (0,068)	1,44 (0,061)	0,95	0,0044
		β-аланил – глицин		
278,15	89,10 (0,095)	3,11 (0,14)	2,34	−0,0058
288,15	90,90 (0,096)	2,70 (0,14)	1,70	−0,0050
298,15	92,22 (0,099)	2,42 (0,15)	1,17	−0,0042
308,15	93,09 (0,13)	2,38 (0,20)	0,75	−0,0034
318,15	93,64 (0,11)	2,35 (0,16)	0,43	−0,0026
		β-аланил – β-аланин		
278,15	105,05 (0,13)	1,91 (0,20)	1,64	−0,0033
288,15	106,63 (0,15)	1,69 (0,22)	1,30	−0,0035
298,15	107,78 (0,13)	1,72 (0,20)	0,95	−0,0037
308,15	108,67 (0,069)	1,73 (0,10)	0,59	−0,0039
318,15	109,09 (0,10)	1,94 (0,15)	0,23	−0,0041
		DL-α-аланил – *DL*-α-аланин		
278,15	100,29 (0,17)	1,58 (0,27)	1,57	−0,0040
288,15	101,69 (0,16)	1,44 (0,25)	1,19	−0,0033
298,15	102,73 (0,19)	1,39 (0,29)	0,89	−0,0027
308,15	103,54 (0,26)	1,38 (0,40)	0,66	−0,0020
318,15	104,12 (0,24)	1,28 (0,36)	0,49	−0,0014
		DL-α-аланил – *DL*-валин		
278,15	139,70 (0,46)	−3,37 (1,41)	2,36	−0,0256
288,15	142,07 (0,58)	−4,25 (1,76)	0,92	−0,0143
298,15	142,53 (0,46)	−2,82 (1,40)	0,31	−0,0029
308,15	143,34 (0,30)	−1,67 (0,91)	0,50	0,0084
318,15	144,51 (0,20)	−2,35 (0,62)	1,47	0,0198

Примечание. В скобках указаны величины дисперсии σ_{ij} коэффициентов линейной регрессии в уравнениях типа (3).

Производная $(\partial \overline{V}_2^\circ/\partial T)_p$ определялась дифференцированием температурной зависимости $\overline{V}_2^\circ = f(T)$, аппроксимированной МНК полиномом третьей степени. Рассчитанные теплоемкостные и объемные характеристики растворов дипептидов представлены в табл. 1, 2. При обсуждении термодинамических данных использовались данные по ИК-спектрам растворов дипептидов, полученные на спектрометре «Спекорд М-80».

Характер температурных зависимостей теплоемкостей растворения $(\Delta C_p^\circ)_{\text{рс}}$, представленных на рис. 1, различен для исследованных дипептидов. Для растворов дипептидов глицил — глицин, β-аланил — глицин на температурных зависимостях $(\Delta C_p^\circ)_{\text{рс}}$ в области 333 К имеется максимум, тогда как для β-аланил — β-аланина, структура которого аналогична, температурная зависимость линейна. Этот факт можно объяснить,

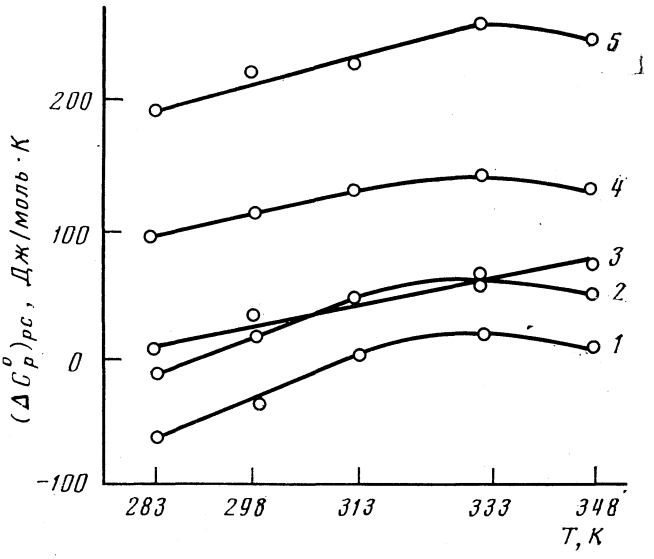
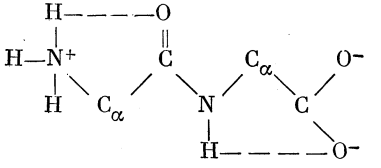


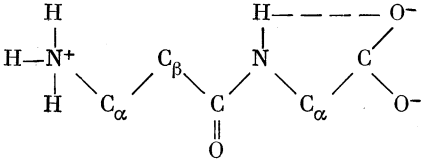
Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкостей растворения дипептидов в воде: *1* – глицил – глицин, *2* – β-аланил – глицин, *3* – β-аланил – β-аланин, *4* – *DL*-α-аланил – *DL*-α-аланин, *5* – *DL*-α-аланил – *DL*-валин

рассмотрев особенности строения исследуемых дипептидов:

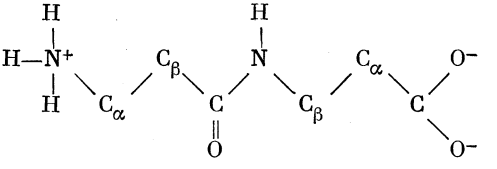
глицил — глицин



β-аланил — глицин



β-аланил — β-аланин



Анализ ИК-спектров растворов показал, что частота колебаний карбоксильной группы глицил — глицина, β-аланил — глицина в воде $\nu^s(CO_2^-) = 1393$ см$^{-1}$, т. е. гораздо ниже, чем для β-аланил — β-аланина ($\nu^s(CO_2^-) = 1408$ см$^{-1}$). Понижение частоты колебаний обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода карбоксильной группы и фрагментом N—H пептидной группы [8].

Этот фактор способствует образованию сферической («свернутой») формы молекул дипептидов и удалению части молекул растворителя из гидратной оболочки цвиттер-иона. Доказательством служат меньшие величины электрострикции $V_{эл}$, рассчитанные из объемных свойств, для глицил-глицина ($V_{эл}$=13,60 см^3/моль) и β-аланил — глицина ($V_{эл}$=13,59 см^3/моль), чем для β-аланил — β-аланина ($V_{эл}$=14,02 см^3/моль). Увеличение электрострикции связано с удалением заряженных концевых групп друг от друга и устранением перекрывания их сольватных областей.

Из данных по α, ω-аминокислотам известно, что при количестве атомов, разделяющих аммонийную и карбоксильную группы, большем шести (n>6), взаимодействие между этими группами становится в основном неэлектростатическим, и им можно пренебречь [9]. Для молекулы β-аланил — β-аланина количество атомов, разделяющих концевые группы, как раз равно 6. Поэтому можно предположить, что температурная зависимость энергии взаимодействия заряженных групп β-аланил — β-аланина не будет влиять на его конформационное состояние, тогда как для глицил — глицина (n=4) и β-аланил — глицина (n=5) этот эффект может быть достаточно сильно выражен. Известно, что повышение температуры будет приводить к разрыву внутримолекулярных водородных связей в глицил — глицине и β-аланил — глицине. В результате повышение температуры, вероятно, будет смещать равновесие от «свернутой» конформации к полностью вытянутой («развернутой»). Для вытянутой конформации расстояние между заряженными группами больше, чем для «свернутой» и, следовательно, меньше перекрывание сольватных областей концевых групп. Количество молекул воды, подверженных эффекту электрострикции, увеличится, что приведет к увеличению вклада гидрофильной гидратации. Этот эффект, приводящий к уменьшению $(\Delta C_p^\circ)_{рс}$, и объясняет появление максимума на температурной зависимости $(\Delta C_p^\circ)_{рс}$ при 333 К.

Для дипептидов *DL*-α-аланил — *DL*-α-аланин и *DL*-α-аланил — *DL*-валин, которые имеют боковые алкильные радикалы и количество разделяющих атомов n=4, температурная зависимость $(\Delta C_p^\circ)_{рс}$ имеет небольшое отклонение от линейности. Для данных соединений конформационное равновесие будет определяться, наряду со взаимодействием концевых групп, значительным вкладом гидрофобного взаимодействия боковых алкильных радикалов друг с другом, о чем свидетельствуют расчеты Го и Шераги [10]. Однако молекулы, содержащие аланиновые и валиновые остатки, обладают меньшей конформационной свободой, чем линейные молекулы [11], и следовательно, изменение конформации будет оказывать меньшее влияние на температурные зависимости $(\Delta C_p^\circ)_{рс}$.

Теплоемкости растворения $(\Delta C_p^\circ)_{рс}$ для глицил — глицина и β-аланил — глицина претерпевают инверсию знака при повышении температуры (рис. 1). Этот эффект обусловлен изменением соотношения вкладов гидрофобной и гидрофильной гидратаций дипептидов при повышении температуры. С одной стороны, разрушение собственной структуры воды должно приводить к ослаблению гидрофобной гидратации. С другой стороны, поведение гидрофильной составляющей гидратации дипептидов имеет сложную природу и определяется двумя факторами: электростатическим вкладом цвиттер-иона, который должен усиливаться с ростом температуры, и образованием водородных связей полярных групп с водой. Однако эффект электрострикции под действием цвиттер-иона, по данным Кабани [12], не усиливается, а несколько ослабевает с ростом температуры, что обусловливается более сложной, чем простое электро-

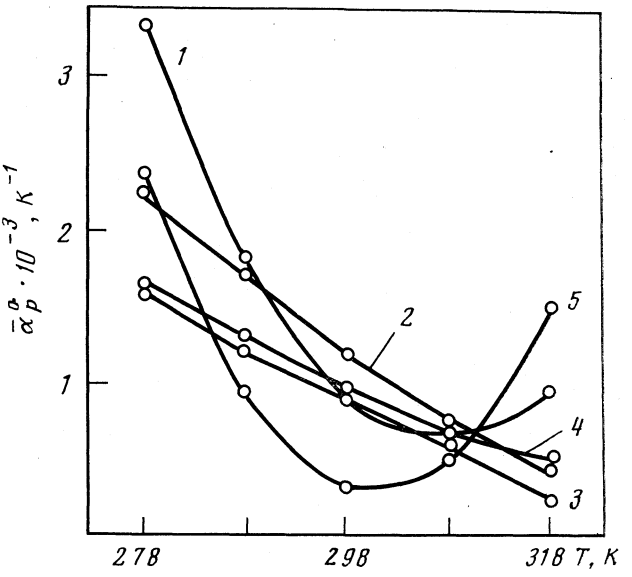


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения $\bar{\alpha}_p^\circ$ дипептидов в воде; *1–5* – см. рис. 1

статическое взаимодействие, природой сольватации цвиттер-иона. Именно неучет этого обстоятельства, по нашему мнению, привел авторов [13] к выводу об усилении гидрофильной гидратации аминокислот и увеличении количества молекул воды в сольватной оболочке цвиттер-иона с ростом температуры.

В работе [14] на основе измерений скорости ультразвука показано, что число гидратации цвиттер-иона уменьшается с ростом температуры, причем уменьшение усиливается при переходе от аминокислот к пептидам. Следовательно, если рассматривать сольватацию с позиций структурно-термодинамической теории растворов как процесс связывания растворенной молекулой определенного количества молекул растворителя, такое поведение свидетельствует об ослаблении сольватации. В отличие от температурной зависимости сольватации электролитов, которая определяется разрушением структуры воды, сольватация дипептидов будет определяться равновесием между этим процессом и разрушением водородных связей пептид – вода. Известно, что водородные связи между пептидной группой и водой слабее связей вода – вода и будут разрушаться быстрее с ростом температуры. Эти особенности обусловливают ослабление гидрофильной гидратации пептидов, по крайней мере, в интервале 283–333 К, о чем свидетельствует инверсия знака величин $(\Delta C_p^\circ)_{\text{рс}}$.

К аналогичным выводам приводит анализ температурных производных объемных свойств водных растворов дипептидов (табл. 2). Коэффициент термического расширения $\bar{\alpha}_p^\circ$ (рис. 2) отражает только изменение взаимодействия «дипептид – растворитель» и увеличение объема растворителя. Из рис. 2 видно, что температурные зависимости $\bar{\alpha}_p^\circ$ исследованных дипептидов лежат в области положительных значений и отличаются формой. Известно, что знак второй производной $(\partial^2 \overline{V}_2^\circ / \partial T^2)_p$ может служить критерием для классификации взаимодействия неэлектролитов с водой [15, 16]. Если преобладает эффект гидратации неполярных групп, эта производная положительна; напротив, для преимущественно гидро-

фильной гидратации — отрицательна. Величина второй производной сильно отрицательна для глицил — глицина и становится более положительной в ряду: глицил — глицин<β-аланил — глицин<β-аланил — β-аланин<*DL*-α-аланил — *DL*-α-аланин (табл. 2). В случае *DL*-α-аланил — *DL*-валина температурная зависимость имеет ярко выраженный минимум (рис. 2), что характерно для неэлектролитов типично гидрофобной гидратацией [17]. Такое поведение отражает преобладание эффекта гидрофильной гидратации при низких температурах ($T<298$ К) и гидрофобной гидратации — при $T>298$ К. Уменьшение отрицательных величин второй производной $(\partial^2\overline{V}_2^\circ/\partial T^2)_p$ (табл. 2) с ростом температуры также свидетельствует в пользу вывода об ослаблении гидрофильной гидратации дипептидов в изученном интервале температур.

Рассматривая температурные зависимости признаков гидрофобности — гидрофильности, необходимо учитывать конформационные изменения и влияние гидратации цвиттер-иона на гидрофобную гидратацию алкильных радикалов. С этой целью рассчитан вклад метиленовых групп ($-CH_2$) в величину $\overline{V}_2^\circ$ для серии линейных дипептидов глицил — глицин, β-аланил — глицин, β-аланил — β-аланин в воде:

T, К	278,15	288,15	298,15	308,15	318,15
$\overline{V}_2^\circ$ ($-CH_2-$), см³/моль	15,82	15,62	15,79	15,85	15,81

Из приведенных данных видно, что вклад метиленовой группы $\overline{V}_2^\circ$ ($-CH_2-$) слабо зависит от температуры, причем его величина для дипептидов равна рассчитанной для незаряженных неэлектролитов ($\overline{V}_2^\circ$ ($-CH_2-$))=15,8 см³/моль при 298 К) [18]. Учитывая это, можно предположить, что влияние гидратации цвиттер-иона на гидрофобную гидратацию метиленовой группы заметно не проявляется в интервале 278—318 К для изученной серии дипептидов, у которых количество атомов, разделяющих концевые заряженные группы, больше четырех. Следовательно, при интерпретации температурных зависимостей сольватационных характеристик растворов дипептидов указанные эффекты можно не учитывать.

Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов, характеризующие взаимодействие растворенных молекул в растворе, рассмотрены нами на основе коэффициентов S_V в уравнении (3), справедливом для разбавленных растворов пептидов. Коэффициенты S_V для четырех дипептидов (табл. 2) положительны, а для *DL*-α-аланил — *DL*-валина — отрицательны. Модель перекрывания сольватных оболочек [19] предсказывает $S_V>0$ для случая, если взаимодействие «пептид — пептид» осуществляется за счет гидрофильных центров (цвиттер-ион и пептидная группа), и $S_V<0$, если взаимодействие осуществляется за счет гидрофобных радикалов.

Гидрофильное взаимодействие растворенных молекул, исходя из величин S_V, характерно для глицил — глицина, β-аланил — глицина, β-аланил — β-аланина, *DL*-α-аланил — *DL*-α-аланина, а гидрофобное — для *DL*-α-аланил — *DL*-валина, причем увеличение расстояния между заряженными группами в пептиде сопровождается ростом коэффициента S_V, что связано с увеличением дипольного момента цвиттер-иона и усилением диполь-дипольного взаимодействия. Рост температуры приводит к уменьшению абсолютной величины S_V. Поведение объемных коэффициентов S_V свидетельствует об ослаблении взаимодействия дипептидов с ростом температуры.

В заключение отметим, что ярко выраженные гидрофильные эффекты преобладают в водных растворах глицил — глицина, а гидрофобные — в растворах *DL*-α-аланил — *DL*-валина. Для остальных изученных дипептидов в зависимости от рассматриваемых термодинамических свойств преобладающее влияние могут оказывать как гидрофильные, так и гидрофобные составляющие, что свидетельствует о сложной природе межмолекулярных взаимодействий в изученных растворах.

Список литературы

1. *Cohn E. J., Edsall J. T.* Proteins, aminoacids and peptides as ions and dipolar ions. N. Y.: Reinhold Publ. Corp., 1943. 686 p.
2. *Куликов О. В., Козлов В. А., Маленкина Л. И., Баделин В. Г.* // Термодинамика растворов неэлектролитов. Сб. науч. тр. ИХНР АН СССР. Иваново, 1989. С. 36–42.
3. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
4. *Куликов О. В., Баделин В. Г., Крестов Г. А.* // М., 1989.– Деп. в ВИНИТИ 11.08.89, № 5454-В89.
5. *Куликов О. В., Баделин В. Г., Крестов Г. А.* // М., 1989.– Деп. в ВИНИТИ 11.08.89, № 5452-В89.
6. *Куликов О. В., Ватагин В. С., Баделин В. Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 4. С. 57.
7. *Kresheck G. C.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 5966.
8. *Garfinkel D., Edsall J. T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 3818.
9. *Millero F. J., Lo Surdo A., Shin C.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 7. P. 784.
10. *Go M., Scheraga H. A.* // Biopolymers. 1984. V. 23. P. 1961.
11. *Дашевский В. Г.* Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. С. 189.
12. *Cabani S., Conti S., Matteoli E., Tine M. R.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1981. V. 77. P. 2385.
13. *Абросимов В. К., Сибрина Г. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 6. С. 1256.
14. *Goto S., Isemura T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V. 37. № 11. P. 1697.
15. *Hepler L. G.* // Canad. J. Chem. 1969. V. 47. № 24. P. 4613.
16. *Neal J. L., Goring D. A. I.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 3. P. 658.
17. *Белоусов В. П., Панов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 44.
18. *Friedman H. L., Krishnan C. V.* // Water, a comprehensive treatise/Ed. by S. F. Frank. N. Y.: Plenum Press, 1977. V. 3. Ch. 1.
19. *Mishra A. K., Ahluwalia J. C.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 86.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
13.VII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 539.142+541.8

© 1991 г.

Гольдберг А. В., Варнек А. А., Степанов С. И., Чекмарев А. М., Озеров Р. П.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

I. КАТИОНЫ $[NH_4]^+$, $[N(Oct)_4]^+$, $[NMe(Oct)_3]^+$ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методом Монте-Карло осуществлено компьютерное моделирование бесконечно разбавленных водных растворов метилтриоктиламмония (М) и тетраоктиламмония (Т). Получены функции радиального распределения, средние значения энтальпий гидратации катионов и другие параметры. Показано, что структура гидратных оболочек катионов существенно различается: первая гидратная оболочка М включает 1,6 молекул воды, Т – 2,8; вторая гидратная оболочка – 21,3 и 19,1 молекул воды соответственно.

Четвертичные аммониевые основания (ЧАО) и их соли широко используются в экстракционных процессах для разделения и концентрирования металлов. Существенное влияние на термодинамику этих процессов оказывает гидратация экстрагента, что стимулирует интенсивное изучение этого процесса классическими методами [1]. В то же время аспекты взаимодействия экстрагентов с водой на молекулярном уровне во многом остаются невыясненными. Такой анализ представляется весьма актуальным, так как может позволить выявить связь параметров электронной и пространственной структуры экстрагентов с их экспериментально наблюдаемым поведением в экстракционных системах.

Задачу исследования гидратации солей ЧАО можно условно разбить на два этапа: 1) изучение особенностей гидратации катионов ЧАО с различной длиной алкильных радикалов и 2) исследование гидратации ионных пар. Такое рассмотрение позволяет выявить вклад отдельных фрагментов молекулы экстрагента во взаимодействия с водой.

Настоящая работа посвящена изучению строения гидратных оболочек и энергетики гидратации ряда катионов ЧАО в бесконечно разбавленных водных растворах методом Монте-Карло, позволяющим осуществить компьютерное моделирование структур растворов [2]. В качестве объектов исследования выбраны катионы аммония (как модельный объект), а также катионы метилтриоктиламмония (М) и тетраоктиламмония (Т), входящих в состав широко использующихся в практике солей ЧАО.

Методика расчета

Геометрия катионов ЧАО. Расчеты методом Монте-Карло (МК-расчеты) проводились в приближении фиксированной геометрии катионов, поэтому вопрос о геометрических параметрах рассматриваемых систем весьма существен. Очевидно, что для объектов с длинными алкильными

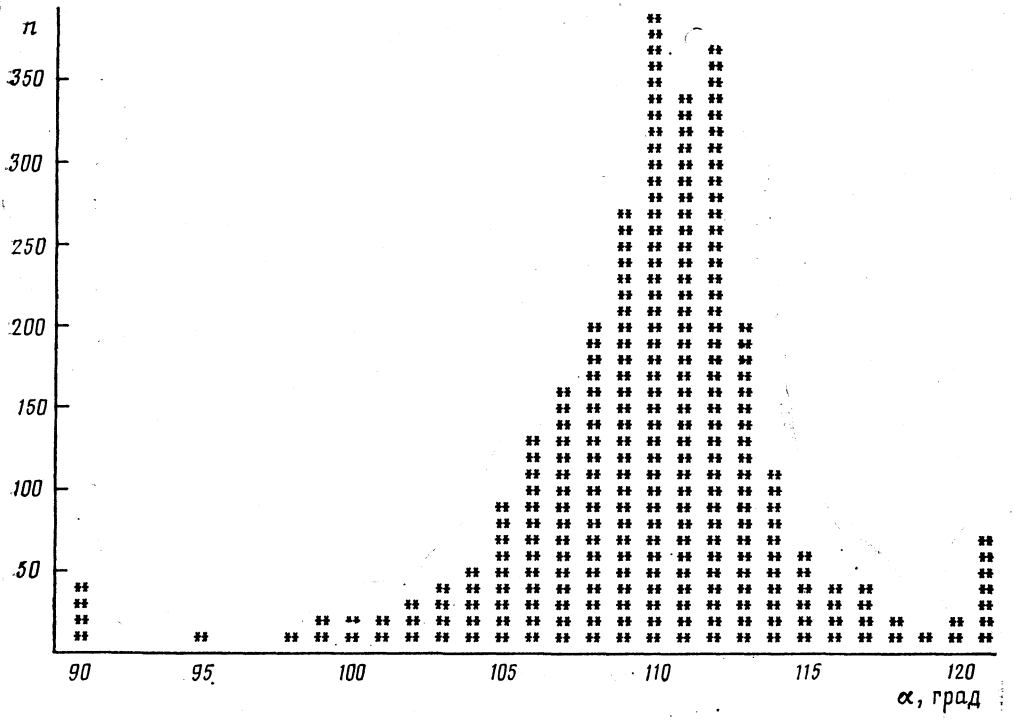


Рис. 1. Гистограмма распределения углов C4–N–C4′ (α) в солях четвертичных аммониевых оснований; n – число наблюдаемых значений углов

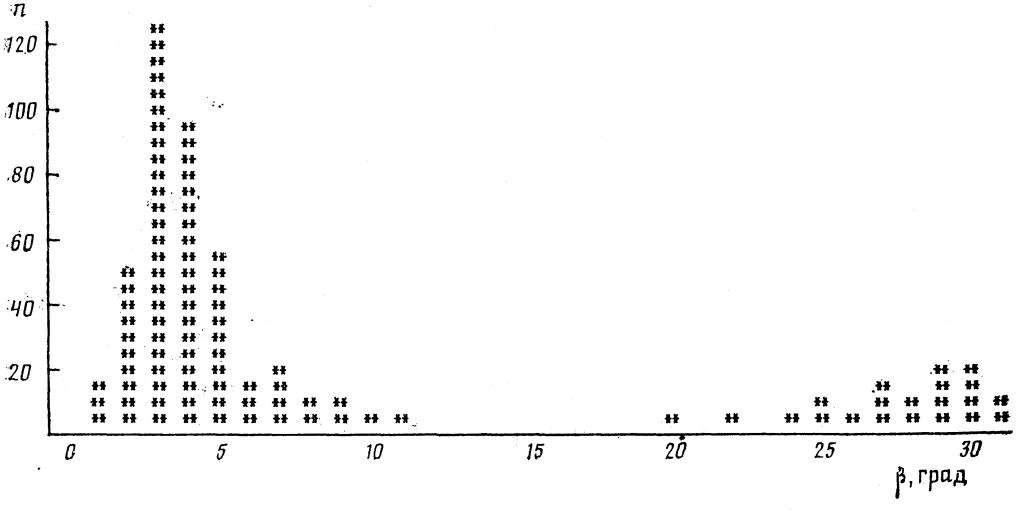


Рис. 2. Гистограмма распределения углов C1–N–X (X=C3, C5) в солях четвертичных аммониевых оснований

радикалами необходимо выбрать конформацию, реализующуюся наиболее часто. Для этого была проанализирована информация, содержащаяся в Кембриджском Банке кристаллоструктурных данных (КБКСД) [3]. В банке было найдено ~800 структур, включающих катионы ЧАО с алкильными радикалами от метила до амила.

Результаты статистической обработки информации КБКСД обобщены в виде гистограмм. Так, на рис. 1 приведена гистограмма, отражающая распределение величины угла C4 – N – C4′ (α), где C4, C4′ – четвертые атомы углерода в различных углеводородных цепях. На рис. 2 приведена гистограмма распределения углов C1 – N – C3 и C1 – N – C5 (β), где C1, C3 и C5 – первый, третий и пятый атомы углерода одной цепи. Тетраэдрическому расположению алкильных цепей и трансоидной конфигурации каждой из них отвечают углы, равные 109°28′ и 0° соответственно. Согласно рис. 1, 2, наиболее вероятные значения углов α и β, близких к идеальным, составляют 110 и 3° соответственно. Небольшой максимум при β=30° (рис. 2) соответствует некоторому числу *гош*-звеньев, реализуемых в углеводородных цепях. Их число, однако, невелико, что дает основание в дальнейшем рассматривать в МК-расчетах катионы $[NR_4]^+$ или $[NR_3R']^+$ с идеальным тетраэдрическим расположением алкильных цепей и трансоидным расположением звеньев в каждой из них.

Потенциальные функции. Расчеты энергий взаимодействия в рассматриваемой системе проводили с использованием различных наборов потенциалов Йоргенсена типа 1–6–12 [4]

$$E_{ij} = \frac{Q_iQ_j}{R_{ij}} - \frac{A_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{R_{ij}^{12}}. \qquad (1)$$

Группа	N	CH_2	CH_3(T)	CH_3(M)
A, ккал/моль·Å^6	801,326	1673,664	2482,129	2236,65
B, ккал/моль·Å^{12}	944298,379	5934641,062	8801374,45	8625220,86

Параметры потенциала Леннард-Джонса ($C_{ij}=A_{ij}$, B_{ij}) для взаимодействия i- и j-го атомов вычисляли по уравнению: $C_{ij}=(C_iC_j)^{1/2}$. Для взаимодействия вода – растворенное вещество были использованы потенциалы OPLS [5], вода – вода – TIP4P [6]. Так как в наборе параметров, представленных в [5], отсутствовали данные о зарядовом распределении в катионах с радикалами, большими чем метильные, методом МПДП был проведен расчет электронной структуры катионов аммония и тетраметиламмония, параметры OPLS для которых известны [4], а также тетраэтиламмония и триэтилпропиламмония, для которых эти параметры отсутствовали. Расчеты показали, что по мере увеличения длины цепей МПДП-заряд азота и углеродов цепи все более соответствует OPLS-заряду (см. табл. 1), поэтому при расчетах объектов с длинными цепями использовались заряды, полученные МПДП для $[NMe_3Pr]^+$ и модифицированные в соответствии с [5]. Таким образом, в МК-расчетах было использовано следующее распределение заряда: для катиона T – 0(N);

Таблица 1

Зарядовое распределение в катионах ЧАО

Группа	$[NH_4]^+$		$[NMe_4]^+$		$[NMe_3Pr]^+$	
	OPLS	MNDO	OPLS	MNDO	OPLS *	MNDO
N	–0,4	0,07	0,0	–0,06	0,0	–0,04
H	0,35	0,231	–	–	–	–
$(CH_2)_\alpha$	–	–	0,25	0,235	0,2	0,178
$(CH_2)_\beta$	–	–	–	–	0,05	0,031

* Параметры, найденные на основании квантово-химического расчета методом МПДП.

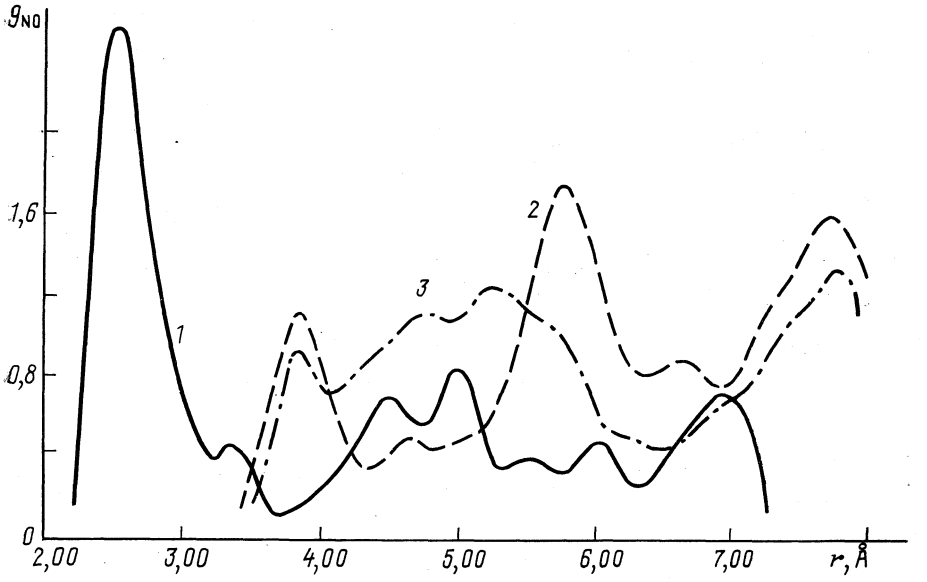


Рис. 3. Радиальные функции распределения (g_{NO}) водных растворов катионов четвертичных аммониевых оснований: *1* – NH_4^+, *2* – Т, *3* – М

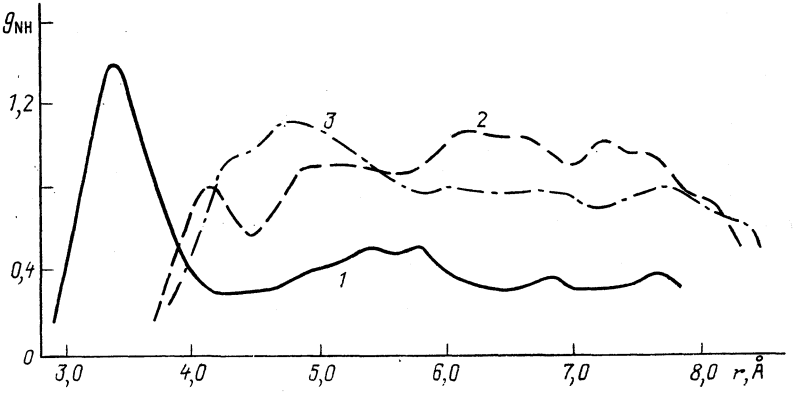


Рис. 4. Радиальные функции распределения (g_{NH}) водных растворов катионов четвертичных аммониевых оснований, *1–3* – см. рис. 3

0,20 ($(CH_2)_\alpha$); 0,05 ($(CH_2)_\beta$); для катиона М – О (N); 0,20 ($(CH_2)_\alpha$); 0,05 ($(CH_2)_\beta$); 0,25 $(CH_3)_\alpha$, а при расчетах гидратации катиона $[NH_4]^+$ – OPLS-заряды.

Процедура МК-расчета. МК-расчеты проводили с использованием программы [7] в *NVT*-ансамбле с периодическими граничными условиями при 25° С и плотности воды (ρ=1000 кг/м^3), соответствующей давлению в 1 атм. Были проведены МК-расчеты каждого иона со 124 молекулами воды. Новые конфигурации генерировали путем трех перемещений молекулы воды случайно выбранным образом по всем трем декартовым координатам и вращения вокруг случайной оси. Максимальные смещения выбирали таким образом, чтобы обеспечить принятые ~40% новых конфигураций. Они составляли ±0,15 Å и ±15 град.

Таблица 2

Катион	U_{sol}	R_1	N_1	R_2	N_2	$-U_1$	$-U_2$
$[NH_4]^+$	1,14±0,01	4,0	6,0	6,0	11,5	93,35	35,29
T	0,74±0,07	4,33	2,89	6,33	19,11	20,72	40,54
M	0,78±0,05	4,0	1,6	6,4	21,3	4,16	63,63

Обозначения: U_{sol} — энергия системы вода — ЧАО, усредненная по всем молекулам, на одну молекулу воды; R_1 — радиус первой гидратной оболочки; R_2 — радиус второй гидратной оболочки; N_1 и N_2 — число молекул в первой и во второй гидратной оболочке соответственно; U_1 и U_2 — энергии вода — катион гидратных оболочек; U_i — в ккал/моль.

Расчет гидратации катиона аммония проводили с использованием преимущественной выборки с весом$=1/(r^2 \div c)$, где $c=150$ Å^2. После выхода на равновесие применяли обычную марковскую выборку. Расчеты гидратации двух других катионов проводили с марковской выборкой. Вследствие плохой сходимости энергии в системе $[NH_4]^+ \cdot 124H_2O$ сгенерировали ~1,8 M конфигураций для выхода на равновесие и ~0,7 M конфигураций на равновесном участке. Для ионов T и M использовали ~1 M конфигураций для достижения равновесия и ~0,8 M конфигураций на равновесном участке.

Обсуждение результатов

Структурные и энергетические характеристики гидратных оболочек. Полученные в расчетах радиальные функции распределения (РФР) g_{NO} и g_{NH} для рассматриваемых систем приведены на рис. 3, 4, РФР энергии вода — растворенное вещество (g_U) — на рис. 5. Радиусы гидратных оболочек катионов (R_i), согласно [4], соответствуют минимумам на кривых g_{NO}. Число молекул растворителя, а также энергии взаимодействия этих молекул воды с катионом в первой и второй гидратных оболочках (N_1, N_2, U_1, U_2) определяли интегрированием g_{NO} и g_U в пределах от 0 до R_1 и от R_1 до R_2 соответственно. Найденные таким образом величины N_1, N_2, R_1, R_2, U_1, U_2 приведены в табл. 2.

Рассмотрим особенности структуры гидратных оболочек исследуемых катионов.

$[NH_4]^+ \cdot 124H_2O$. Первый пик на кривой g_{NO} (рис. 3) при 2,7 Å свидетельствует о наличии водородных связей N—H . . . O. Первый пик g_{NH} (рис. 4) сдвинут до 3 Å, что указывает на ориентацию молекул воды атомами кислорода к иону аммония. Интегрирование g_{NO} до минимума при $R_1=3{,}4$ Å дает ~4 молекулы воды в первой гидратной оболочке. Анализ мгновенных конфигураций позволяет выявить эти молекулы: энергия взаимодействия их с ионом аммония (—15,7——18 ккал/моль) оказалась на порядок большей, чем более отдаленных молекул. Пики на g_{NO} в диапазонах 4—6 и 6—7,6 Å указывают на наличие достаточно диффузных второй и третьей гидратных оболочек катиона $[NH_4]^+$. Расчет энергетических характеристик (табл. 2) показал, что определяющий вклад (~71%) в энергию взаимодействия катион — вода (U_{sx}) вносит первая гидратная оболочка, в то время как вклад второй оболочки заметно меньше (~27%).

$T \cdot 124H_2O$. Анализ NO-РФР для катиона T (рис. 3) позволяет надежно выделить две первые гидратные оболочки катиона. Молекулы воды первой гидратной оболочки располагаются в области первого-второго ме-

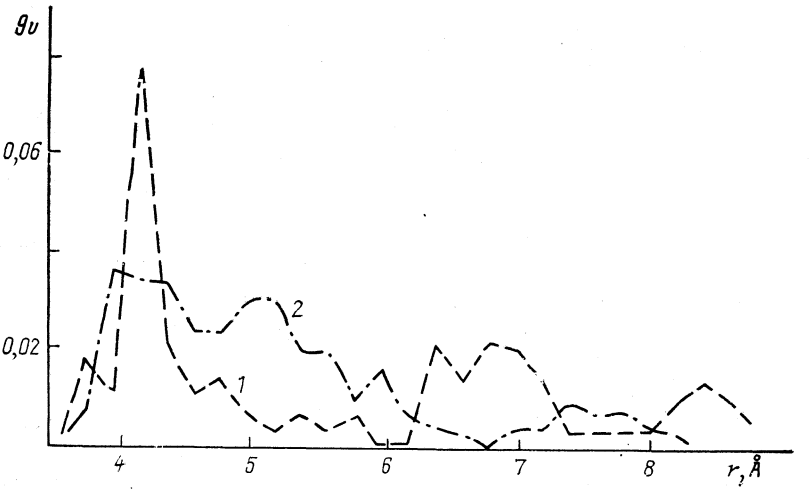


Рис. 5. Энергетические радиальные функции распределения (g_U) водных растворов катионов четвертичных аммониевых оснований: *1* – Т, *2* – М

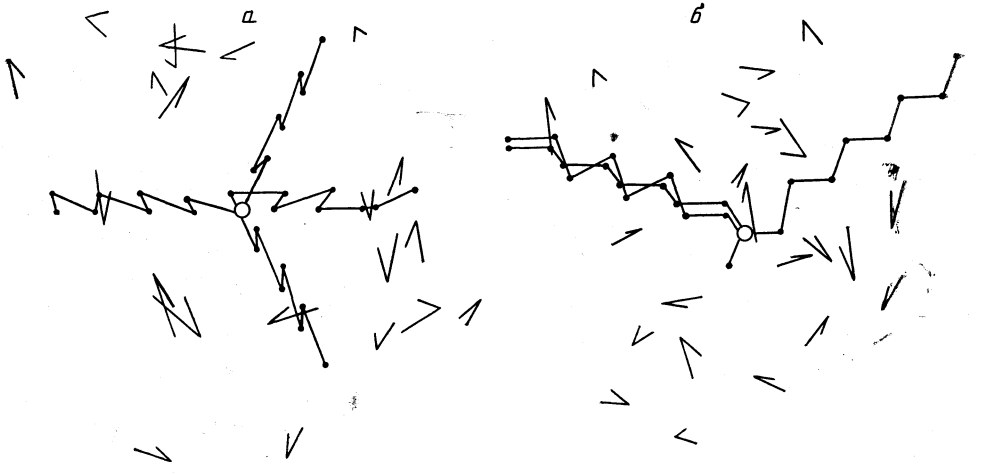


Рис. 6. Структуры гидратных оболочек (мгновенные равновесные конфигурации) тетраоктиламмония (*а*) и метилтриоктиламмония (*б*)

тиленовых фрагментов (3,00–4,33 Å), второй – в области четвертого-пятого метиленовых фрагментов, а остальные молекулы воды локализуются в области концевых метильных радикалов. Интегрирование первого пика g_{NO} до 4,33 Å и второго – до 6,33 Å позволило получить средние значения числа молекул воды, входящих в состав первой и второй гидратных оболочек: 2,89 и 19,11 соответственно (табл. 2). Интегрирование функции g_U в тех же пределах показало, что вклад первой и второй гидратных оболочек в энергию гидратации составляет 18,57 и 35,71% соответственно.

Детальный анализ структуры гидратных оболочек удобно осуществлять на основе информации о мгновенных конфигурациях системы (рис. 6, *а*). В первой гидратной оболочке Т находятся 3 молекулы воды, расположенные на расстоянии 3,834; 4,214, 3,968 Å от атома азота и взаимодействующих с катионом с энергиями –5,349, –6,348 и –7,248 ккал/моль соответственно. Эти молекулы ориентированы атомами

кислорода к атомам C_α, C_β цепей. Молекулы воды второй оболочки можно условно разделить на две группы. Энергия взаимодействия молекул воды первой группы с катионом больше, чем энергия вода — вода, в то время как для молекул растворителя второй группы наблюдается обратная тенденция.

Во второй оболочке к первой группе относится 5 молекул воды, энергия взаимодействия их с катионом лежит в интервале 3,6—5,16 ккал/моль, энергия взаимодействия с катионом молекул второй группы не превышает 4 ккал/моль.

М·124H_2O. Функции радиального распределения, имеющие сложный характер, связанный с отсутствием сферической симметрии, позволяют выделить две гидратные оболочки катиона. Первой гидратной оболочке соответствует область g_{NO} в интервале 3,4—4,0 Å, где локализовано в среднем 1,6 молекул воды, второй — область 4,0—6,4 Å с 21,3 молекулами воды (табл. 2). Заметно большее число молекул воды во второй гидратной оболочке по сравнению с первой определяет ее преимущественный вклад (65,7%) в энергию гидратации (табл. 2). Вклад первой оболочки в U_{sx} составляет всего 4,3%.

Остановимся на анализе мгновенных конфигураций (рис. 6, *б*). Одна из молекул воды первой гидратной оболочки располагается в области метильного радикала короткой цепи катиона на расстоянии 3,85 Å от азота и взаимодействует с катионом с энергией −8,67 ккал/моль. Другая молекула воды находится между октильными цепями на расстоянии 3,99 Å от азота. Ее энергия взаимодействия с катионом составляет −7,91 ккал/моль. Из 22 молекул воды второй гидратной оболочки к первой группе следует отнести 8 молекул с энергией взаимодействия вода — катион 3,23—5,26 ккал/моль.

Энергетика гидратации. Рассмотрим выражения для вычисления энтальпии гидратации ΔH_h и энергии гидратации ΔU_h с использованием энергий взаимодействия катион — вода и вода — вода (U_{ss}), полученных в МК-расчетах [4].

Энергия гидратации, рассматриваемая как энергия перехода вещества из газовой фазы в раствор (ΔU_h), определяется выражением:

$$\Delta U_h = U_{sx} + \Delta U_{ss},$$

где $\Delta U_{ss} = U_{ss} - U_{ss}^*$ — энергия релаксации воды, а U_{ss}^* — энергия чистой воды. Энтальпия сольватации в NVT-ансамбле определяется следующим уравнением:

$$\Delta H_h = \Delta U_h - RT,$$

где R — универсальная газовая постоянная, а T — абсолютная температура. Величина U_{ss}^* была определена в МК-расчете для 125 молекул воды с теми же граничными условиями, что и остальные расчеты и составляет −10,03 ккал/моль. Энтальпии гидратации рассмотренных катионов ЧАО и энергии релаксации растворителя приведены в табл. 3. Там же приведены литературные данные по гидратации тетраметиламмония из [4]. Анализ табл. 3 свидетельствует о понижении $|\Delta H_h|$ при увеличении длины алкильных радикалов, что в целом соответствует экспериментальным данным по гидратации для солей ЧАО [1]. Отметим, что полученная в данных расчетах величина ΔH_h катиона $[NH_4]^+$, равная 80 ккал/моль, удовлетворительно согласуется с теплотой гидратации, определенной экспериментально (−85 ккал/моль). Интересно, что энергия релаксации растворителя не изменяется монотонно в ряду $[NH_4]^+$,

Таблица 3

Энергия релаксации воды (ΔU_{ss}), энтальпия гидратации некоторых катионов ЧАО (ΔH_h) и энергия вода – вода, усредненная по всем молекулам, на одну молекулу воды (U'_{ss}), ккал/моль

Катион	ΔU_{ss}	$-\Delta H_h$	$-U'_{ss}$
$[NH_4]^+$	62,0	80,0; 85,0 [4]	9,53±0,03
	55	48 [4]	9,32±0,02
T	87,42	5,8	
M	85,56	11,2	9,34±0,03

$[N(Me)_4]^+$, $[NMe(Oct)_3]^+$, $[N(Oct)_4]^+$. Уменьшение ΔU_{ss} при переходе от раствора $[NH_4]^+$ к раствору $[N(Me)_4]^+$ может быть связано с отсутствием водородных связей N—H . . . O в последнем, а дальнейшее ее увеличение при возрастании длины радикалов — с разрушением системы водородных связей в воде.

Список литературы

1. *Сергиевский В. В.* // Неорганическая химия. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1976. Т. 5. С. 5–82.
2. *Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N. et al.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1087.
3. Cambridge Crystallographic Structural Database: Release 1986. Cambridge, 1986.
4. *Jorgensen W. L., Gao J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 10. P. 2174.
5. *Jorgensen W. L., Swenson C. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 3. P. 569.
6. *Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
7. *Гольдберг А. В., Варнек А. А.* // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 173.

Московский химико-технологический институт
им Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
18.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 541.12.012.5 : 532.72 : 532.613.4

© 1991 г.

Вязьмин А. В., Рабинович Л. М.

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ КОНВЕКЦИИ, ВЫЗВАННАЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ МЕЖФАЗНОЙ РЕАКЦИЕЙ

Проведен линейный анализ конвективной устойчивости системы жидкость – жидкость при наличии на межфазной поверхности химической реакции, когда один из реагентов и продукт изменяют поверхностное натяжение. Определены условия возникновения хемокапиллярной конвекции Марангони в зависимости от физико-химических параметров системы.

Многие газожидкостные процессы разделения такие как экстракция, абсорбция, ректификация, а также химические реакции в системах жидкость — жидкость, жидкость — газ протекают в условиях гидродинамической неустойчивости поверхности раздела фаз. Физическая причина этого явления связана с нестабильностью поверхностного натяжения на межфазной границе, которое зависит от диффундирующих веществ либо компонент, участвующих в химических реакциях. При определенных условиях локальные градиенты поверхностного натяжения в результате эффекта Марангони [1] приводят к спонтанному возникновению конвективных течений как на самой поверхности, так и в прилегающих к ней областях [2].

Объемные химические реакции, протекающие по обе стороны поверхности раздела, влияют на значения градиентов концентраций в контактирующих средах, а следовательно, на величины соответствующих диффузионных потоков. Поверхностные реакции изменяют баланс массы и тепла и тем самым общую ситуацию непосредственно на поверхности раздела, приводя к изменению эффективного значения поверхностного натяжения. Реакции обоих типов способны существенно повлиять на условия наступления указанной неустойчивости Марангони и на характеристики, устанавливающегося конвективного движения, что было обнаружено как экспериментально [3—5], так и подтверждено теоретически [6—8].

Межфазная конвекция может существенно изменить макрокинетические закономерности газожидкостных и жидкофазных реакций, а также способна привести к значительной интенсификации многих химико-технологических процессов [9—11], что обусловливает большое практическое значение рассматриваемой проблемы.

В работе [12] описан механизм гидрохимической межфазной неустойчивости, порождаемой простейшей гетерогенной бимолекулярной химической реакцией, реагенты которой обладают поверхностной активностью. В результате линейного и нелинейного анализов гидродинамической неустойчивости межфазной поверхности были найдены условия ее возникновения, а также определены основные параметры образующихся конвективных ячеек [13, 14]. Последние представляют собой примеры диссипа-

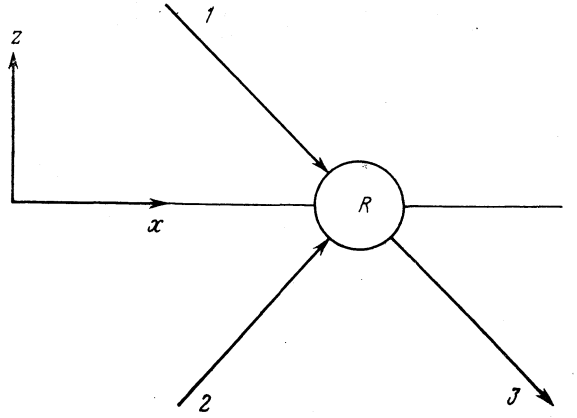


Рис. 1. Первоначальное стационарное состояние системы

гивных пространственно-временных структур, причем ключевую роль в такой самоорганизации системы играет нелинейность, обусловленная нелинейной реакцией и диффузией реагентов к поверхности раздела из объема жидких фаз. В [15] на примере задачи о конвективной диффузии поверхностно и химически нейтральной примеси, решенной в приближении диффузионного пограничного слоя, показано существенное влияние гидрохимической конвекции на интенсивность межфазного массопереноса.

В настоящей работе с целью обобщения полученных ранее результатов исследуется межфазная неустойчивость в системе жидкость — жидкость при наличии на поверхности раздела фаз химической реакции, один из реагентов и продукт которой обладают поверхностной активностью. Кроме того, рассматривается случай гетерогенной реакции с кинетическим уравнением произвольного вида, когда имеет место адсорбция реагентов и продукта реакции на межфазной границе, а также конвективный перенос вдоль нее адсорбированных веществ. Учет этих обстоятельств имеет принципиальное значение для выяснения детального механизма взаимодействия химических и гидродинамических процессов при возбуждении гидрохимической неустойчивости межфазных поверхностей.

Рассмотрим двухфазную систему, показанную на рис. 1. Поверхность $z=0$ разделяет два полупространства $z>0$ и $z<0$, заполненных несмешивающимися покоящимися жидкостями (индексы 1 и 2 соответственно). В каждой из них растворены два различных реагента, диффундирующие к межфазной поверхности и вступающие на ней в химическую реакцию. Скорость реакции задается выражением $k_p F(\gamma_1, \gamma_2)$, где k_p — константа скорости реакции, а $F(\gamma_1, \gamma_2)$ — произвольная дифференцируемая функция концентраций реагентов γ_1 и γ_2 на поверхности. Относительно единственного продукта реакции предположим, что он растворим только в фазе 2 и имеет поверхностную концентрацию γ_3.

В невозмущенном состоянии поля концентраций реагентов и продукта реакции определяются соотношениями

$$c_j^0 = c_{sj}^0 + (-1)^j \beta_j z,\ \gamma_j^0 = m_j c_{sj}^0,\ j=1,\ 2,\ 3,$$
$$D_1\beta_1 = D_2\beta_2 = D_3\beta_3 = k_p F(\gamma_1^0,\ \gamma_2^0), \qquad (1)$$

где c_j — объемные концентрации реагентов и продукта реакции, D_j — коэффициенты диффузии этих веществ, β_j — положительные градиенты их концентраций в объемах соответствующих фаз, m_j — константы адсорбционного равновесия, верхний индекс «0» отвечает невозмущенному состоянию системы, нижний индекс «s» показывает, что для величины, определенной в объеме жидкой фазы, берется ее значение при $z \to 0$.

Здесь предполагается, что для реагентов и продукта реакции выполняется закон адсорбции Генри, а константа m_j определяется условиями локального термодинамического равновесия между поверхностью раздела и примыкающими к ней объемами жидких фаз. При малых возмущениях γ_j поверхностных концентраций γ_j^0 коэффициент поверхностного натяжения можно аппроксимировать линейной функцией

$$\sigma = \sigma^0 - a_1\gamma_1 - a_3\gamma_3, \tag{2}$$

где $a_j > 0$ для поверхностно-активных веществ (т. е. веществ с положительной поверхностной активностью) и $a_j < 0$ для инактивных веществ. Кроме того, величина σ^0 предполагается достаточно большой, чтобы считать границу раздела строго плоской как в невозмущенном, так и в возмущенном состояниях.

Для рассматриваемой задачи о гидрохимической неустойчивости справедлива известная теорема Сквайра, поэтому достаточно исследовать неустойчивость только по отношению к плоским возмущениям. Тогда вводя обычным образом для каждой из фаз функцию тока Ψ_j ($j=1, 2$), запишем линеаризованную гидродинамическую задачу в следующем виде:

$$\begin{gathered}(\nu_j\Delta - \partial/\partial t)\,\Delta\Psi_j = 0,\ \Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial z^2,\ j = 1, 2;\\ z \to \infty\colon\ \Psi_1 \to 0;\ z \to -\infty\colon\ \Psi_2 \to 0;\\ z = 0\colon\ \partial\Psi_j/\partial x = 0,\ \partial\Psi_1/\partial z = \partial\Psi_2/\partial z,\ (\partial^2/\partial z^2 - \\ -\partial^2/\partial x^2)\,(\mu_2\Psi_2 - \mu_1\Psi_1) = \partial\sigma/\partial x.\end{gathered} \tag{3}$$

Здесь $\mu_j = \rho_j\nu_j$ и ν_j — динамические и кинематические вязкости жидкостей, ρ_j — их плотности. Последнее условие в (3) отражает баланс тангенциальных напряжений на границе раздела и обеспечивает наличие обратной связи между гидродинамическими, с одной стороны, и диффузионными и химическими процессами, с другой.

Линеаризованная задача конвективной диффузии для малых возмущений концентрации имеет вид

$$\begin{gathered}\partial c_j/\partial t + (-1)^{j-1}\beta_j v_{j-nz} = D_j\Delta c_j,\ j = 1, 2, 3;\\ z \to \infty\colon\ c_1 \to 0;\ z \to -\infty\colon\ c_2 \to 0,\ c_3 \to 0;\\ z = 0\colon\ \gamma_j = m_j c_{sj},\ \partial\gamma_j/\partial t + \gamma_j^0\partial v_{j-nx}/\partial x = \\ = (-1)^{j-1-n}D_j\partial c_j/\partial z + (-1)^{2j-1+n}R,\end{gathered} \tag{4}$$

где

$$R = k_p\left(\left.\frac{\partial F(\gamma_1, \gamma_2)}{\partial\gamma_1}\right|_{\substack{\gamma_1=\gamma_1^0\\ \gamma_2=\gamma_2^0}}\cdot\gamma_1 + \left.\frac{\partial F(\gamma_1, \gamma_2)}{\partial\gamma_2}\right|_{\substack{\gamma_1=\gamma_1^0\\ \gamma_2=\gamma_2^0}}\cdot\gamma_2\right), \tag{5}$$

а $n=0$ при $j=1, 2$ и $n=1$ при $j=3$. Последнее граничное условие в (4) представляет собой уравнения баланса массы реагентов и продукта реакции в приповерхностном слое. Здесь также предполагается, что все вещества могут накапливаться в поверхностном слое и переноситься вдоль него конвективными потоками.

Решение задачи (3)—(5) ищем в форме отдельных гармоник $\exp[i(\omega t-kx)]$ с действительным положительным волновым числом k и амплитудами, зависящими от z. Ограничимся только анализом монотонной неустойчивости, т. е. неустойчивости по отношению к малым возмущениям с нулевой частотой ($\operatorname{Im}\omega=0$). Тогда можно принять $i\omega=\alpha$, где α — действительный инкремент нарастания возмущений, и считать α вблизи границы области устойчивости малой величиной, что позволяет значительно упростить вычисления.

Решая обыкновенные уравнения для амплитуд указанных гармоник, которые следуют из (3)—(5), с учетом условий на бесконечности, а также непрерывности тангенциальных и обращения в нуль нормальных компонент скоростей на поверхности раздела, получаем следующие выражения для амплитуд V_{jx}, V_{jz} и C_j соответствующих компонент скоростей v_{jx}, v_{jz} и концентраций c_j

$$V_{jx}=B\left\{1+(-1)^j kz+\frac{\alpha}{4k\nu_j}z\left[2(-1)^j+kz\right]\right\}e^{(-1)^j kz},$$

$$V_{jz}=iBkz\left[1+(-1)^j\frac{\alpha}{4k\nu_j}z\right]e^{(-1)^j kz},$$

$$C_j=\left\{A_j\left[1+(-1)^{j+n}\frac{\alpha}{2kD_j}z\right]+(-1)^j\frac{i\beta_j}{4kD_j}z\left[1-(-1)^{j+n}kz-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\frac{\alpha}{2k^2}\left\{\left(\frac{1}{D_j}+\frac{1}{2\nu_{j-n}}\right)\left[1-(-1)^{j+n}kz\right]+\frac{1}{3}\left(\frac{1}{D_j}+\frac{1}{\nu_{j-n}}\right)k^2z^2\right\}\right]\right\}e^{(-1)^{j+n}kz},\quad j=1,2,3. \tag{6}$$

Оставшиеся не использованными граничные условия в (3) и (4) с учетом (2) приводят к системе линейных алгебраических уравнений для постоянных интегрирования A_j, B. Условие разрешимости этой системы, представляющее собой равенство нулю определителя матрицы коэффициентов соответствующей однородной системы относительно неизвестных A_j и B, позволяет выразить α как функцию волнового числа k и набора физико-химических параметров. Рассматриваемой здесь монотонной неустойчивости соответствует нейтральная кривая устойчивости, определяемая соотношением $\alpha=\alpha(k)=0$ и разделяющая область устойчивости ($\alpha<0$) от области неустойчивости ($\alpha>0$). Отметим, что для некоторых систем изменение знака α возможно и при переходе через нуль знаменателя в получаемом дисперсионном выражении $\alpha=\alpha(k)$. Однако при этом α становится как угодно большой по абсолютной величине, и развитая теория, существенно использующая предположение о малости α, неприменима. По-видимому, в этом случае возможно наступление межфазной неустойчивости другого типа.

Анализ решения показывает, что существует параметрическая область, в которой имеет место только монотонная неустойчивость. Введем безразмерные критерии Марангони и Тиле, а также безразмерное волновое число и безразмерные концентрации:

$$\mathrm{Ma}_1=\frac{a_1m_1\beta_1l^2}{(\mu_1+\mu_2)D_1},\quad \mathrm{Ma}_3=\frac{a_3m_3\beta_3l^2}{(\mu_1+\mu_2)D_3};$$

$$\mathrm{Th}_1=\frac{k_\mathrm{p}l}{D_1}\frac{\partial F(\gamma_1,\gamma_2)}{\partial\gamma_1}\bigg|_{\substack{\gamma_1=\gamma_1^0\\ \gamma_2=\gamma_2^0}}\cdot m_1,\quad \mathrm{Th}_2=\frac{k_\mathrm{p}l}{D_2}\frac{\partial F(\gamma_1,\gamma_2)}{\partial\gamma_2}\bigg|_{\substack{\gamma_1=\gamma_1^0\\ \gamma_2=\gamma_2^0}}\cdot m_2; \tag{7}$$

$\varkappa=kl$; $\Gamma_1=\gamma_1^0/\beta_1l^2$, $\Gamma_3=\gamma_3^0/\beta_3l^2$.

Здесь l — произвольный линейный масштаб длины, который при расчетах может быть принят равным единице. В переменных (7) уравнение нейтральной устойчивости имеет вид

$$[1+{}^1/_2(\mathrm{Ma}_1\Gamma_1+\mathrm{Ma}_3\Gamma_3)]\varkappa_*^3+\{\mathrm{Th}_1+\mathrm{Th}_2+{}^1/_2\mathrm{Ma}_1\Gamma_1\mathrm{Th}_2(1-\\-\gamma_2^0/\gamma_1^0)+{}^1/_2\mathrm{Ma}_3\Gamma_3[\mathrm{Th}_1(1+\gamma_1^0/\gamma_3^0)+\mathrm{Th}_2(1+\gamma_2^0/\gamma_3^0)]\}\varkappa_*^2-\\-{}^1/_8(\mathrm{Ma}_1-\mathrm{Ma}_3)\varkappa_*-{}^1/_8\{\mathrm{Ma}_1\mathrm{Th}_2(1-D_1/D_2)+\\+\mathrm{Ma}_3[\mathrm{Th}_1(1-D_3/D_1)+\mathrm{Th}_2(1-D_3/D_2)]\}=0. \tag{8}$$

Неустойчивыми являются возмущения с безразмерными волновыми числами $\varkappa<\varkappa_*$.

Соотношение (7) позволяет описать межфазную неустойчивость в двухкомпонентной системе, когда продукт реакции можно не учитывать (если он, например, отводится из системы и не влияет на ее физико-химические свойства). Исключая возможность накопления реагентов на межфазной поверхности и их переноса вдоль нее, полагаем $\Gamma_1=\Gamma_3=\mathrm{Ma}_3=0$ и вместо (8) получаем следующее уравнение нейтральной устойчивости:

$$\varkappa_*^3+(\mathrm{Th}_1+\mathrm{Th}_2)\varkappa_*^2-{}^1/_8\mathrm{Ma}_1\varkappa_*-{}^1/_8\mathrm{Ma}_1\mathrm{Th}_2(1-D_1/D_2)=0. \tag{9}$$

Такое уравнение было получено ранее в [12] при исследовании гидрохимической неустойчивости, порождаемой простейшей нелинейной гетерогенной реакцией, когда поверхностной активностью обладает лишь один из реагентов.

На рис. 2 представлены кривые нейтральной устойчивости в виде зависимости Ma_1 от $\varkappa$ при $\mathrm{Ma}_3=0$ и различных числах Тиле. Поведение кривых не зависит от отношения D_1/D_3, поскольку при отсутствии у продукта реакции поверхностно-активных свойств он не влияет на условия возникновения межфазной неустойчивости. Указанные зависимости имеют две ветви, это означает, что если первый реагент обладает положительной активностью ($\mathrm{Ma}_1>0$), то система неустойчива по отношению к длинноволновым возмущениям с $\varkappa<\varkappa^*$, в противном случае ($\mathrm{Ma}_1<\mathrm{Ma}_1^{\mathrm{кр}}$) — неустойчива по отношению к коротковолновым возмущениям с $\varkappa>\varkappa^*$. Критическое значение $\mathrm{Ma}_1^{\mathrm{кр}}$ соответствует $\varkappa\to\infty$ и определяется только значением параметра Γ_1. Физическая причина этого связана с быстрым накоплением первого реагента в адсорбционном слое при больших $\varkappa$.

Две ветви кривой нейтральной устойчивости разделены вертикальной асимптотой $\varkappa=\varkappa^*$, где $\varkappa^*$ существенно зависит от следующих параметров: Γ_1, γ_2^0/γ_1^0 и D_1/D_2. Наличие асимптоты связано с химической реакцией, что было обнаружено в работе [12], и объясняется взаимодействием между гидродинамическими, химическими и диффузионными процессами при возникновении межфазной неустойчивости.

С ростом параметра Th_1 устойчивость системы повышается, а Th_2 — понижается, что является следствием изменения относительной скорости поглощения реагента, обладающего поверхностной активностью.

Необходимо заметить, что малость критерия Ma_1, соответствующего кривым нейтральной устойчивости, обусловлена его представлением в (7) через величину β_1. Однако, поскольку силы, возникающие на межфазной границе, связаны с поверхностной концентрацией, более корректно использовать запись этого параметра через γ_1^0, что приведет к появлению величины $\Gamma_1\mathrm{Ma}_1$, на два порядка большей, чем Ma_1. Тем не менее, использованный в настоящей работе выбор предпочтительнее для сопо-

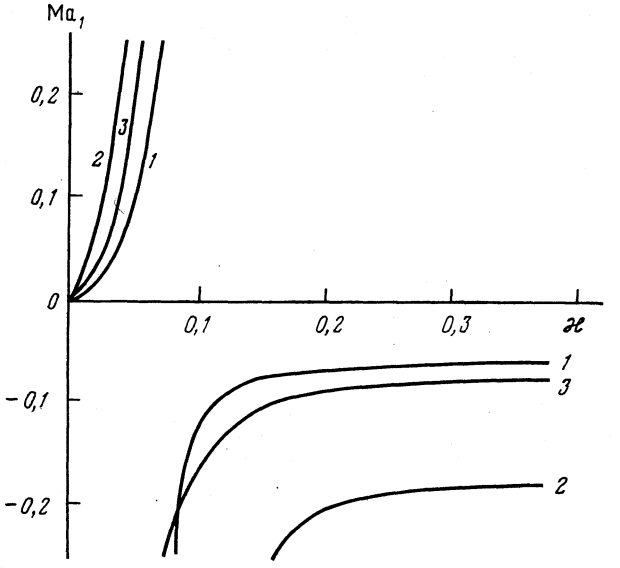


Рис. 2. Характерный вид кривых нейтральной устойчивости при $Ma_3=0$; $\Gamma_1=50$; $\Gamma_3=100$; $D_1/D_2=0{,}1$; $\gamma_2^0/\gamma_3^0=0{,}01$ и $Th_1=0{,}5$ (*1*), 10 (*2, 3*), $Th_2=2$ (*1, 2*), 10 (*3*)

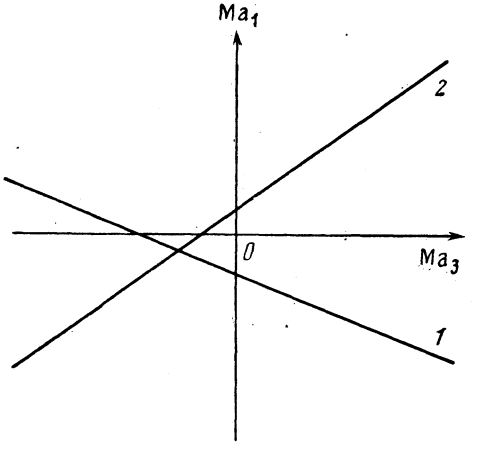


Рис. 3. Характерный вид параметрических кривых нейтральной устойчивости при различных значениях физико-химических параметров; объяснения в тексте

ставления результатов со случаем, когда отсутствует накопление веществ на границе раздела.

На рис. 3 изображено качественное поведение кривых нейтральной устойчивости в параметрическом виде, отражающих зависимость Ma_1 от Ma_3. Ограничимся рассмотрением случая $D_3/D_1<1$ и $D_3/D_2<1$. Тогда для возмущений с $\varkappa>\varkappa^*$ параметрическая зависимость имеет вид *1*, откуда следует, что с увеличением положительной активности продукта реакции устойчивость системы к таким возмущениям уменьшается. Наоборот, при $\varkappa<\varkappa^*$ (кривая *2*) с ростом Ma_3 устойчивость системы повышается.

Заметим, что при любых значениях физико-химических параметров и числа $\varkappa$ связь между Ma_1 и Ma_3 является линейной. Это свидетельствует о том, что в состоянии нейтральной устойчивости имеет место баланс поверхностных сил, связанных с различными веществами. Такой же характер зависимости был обнаружен ранее в двухкомпонентной системе с гетерогенной реакцией [12].

В заключение отметим, что переход к режимам с межфазной неустойчивостью является одним из перспективных и универсальных методов интенсификации многих процессов тепло- и массопереноса и химических процессов. Этот метод связан с использованием высокоэффективных хемосорбентов, экстрагентов, растворителей и реагентов, чьи кинетические свойства обусловливают межфазную неустойчивость.

Список литературы

1. *Scriven L. E., Sternling C. V.* // Nature. 1960. № 187. P. 186.
2. Гидродинамика межфазных поверхностей/Под ред. Ю. А. Буевича, Л. М. Рабиновича. М.: Мир, 1984.
3. *Аксельрод Ю. В.* // Современные проблемы тепло- и массообмена в химической технологии. Минск: ИТМО им. А. В. Лыкова АН БССР, 1987. Ч. 3. С. 148–155.
4. *Пряхина Г. П., Данилов В. А., Ермаков А. А.* // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 8. С. 1768.
5. *Pichugin A. A., Tarasov V. V., Arutiunyan V. A., Goryachev S. V.* // Intern. Solvent Extraction Conference (ISEC'88). M.: Nauka, 1988. V. 2. P. 101.
6. *Ruckenstein E., Berbente C.* // Chem. Ing. Sci. 1964. V. 19. № 3. P. 329.
7. *Dalle-Vedov W., Sanfeld A.* // J. Coll. Int. Sci. 1981. № 2. P. 318.
8. *Рабинович Л. М., Беликова И. А.* // Инж.-физ. журн. 1990. Т. 58. № 6. С. 972.
9. *Аксельрод Ю. В.* Газожидкостные хемосорбционные процессы. Кинетика и моделирование. М.: Химия, 1989. 240 с.
10. *Ермаков А. А., Рабинович Л. М., Слинько М. Г.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 429.
11. *Тарасов В. В., Пичугин А. А.* // Успехи химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 990.
12. *Буевич Ю. А., Вязьмин А. В., Рабинович Л. М., Слинько М. Г.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1157.
13. *Буевич Ю. А., Вязьмин А. В., Рабинович Л. М.* // Там же. 1989. Т. 307. № 3. С. 630.
14. *Буевич Ю. А., Вязьмин А. В., Рабинович Л. М.* // Там же. 1989. Т. 307. № 5. С. 1135.
15. *Буевич Ю. А., Вязьмин А. В., Рабинович Л. М.* // Там же. 1990. Т. 312. № 4. С. 904.

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

Поступила в редакцию
28.XI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 547.582 : 542.61 : 547.262

© 1991 г.

Бычкова Т. И., Боос Г. А., Аксенова Л. Ф.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ГИДРАЗИДОВ БЕНЗОЙНОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ

Определены константы диссоциации протонированных форм гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот в водно-органических (ДМФ, ДМСО, диоксановых, ацетонитрильных и этанольных) средах. Для гидразида изоникотиновой кислоты показано, что с повышением pH (1–7) происходит последовательное отщепление протонов сначала от концевого атома азота гидразидного фрагмента, а затем от атома азота гетероцикла. Протолитические свойства гидразида бензойной кислоты в кислой области в водно-органических средах охарактеризованы одной константой диссоциации, отвечающей отщеплению протона от первичного атома азота аминогруппы.

Интерес к гидразидам карбоновых кислот, как известно, обусловлен биологической активностью как самих соединений, так и их комплексов с ионами некоторых металлов [1, 2], возможностью использования в практике химического анализа [3–7], в синтезе новых органических соединений [8]. При этом немаловажное значение имеют кислотно-основные свойства гидразидов кислот.

В данной работе представлены результаты исследования протонирования (pH~1÷7) гидразидов бензойной (ГБК) и изоникотиновой (ГИНК) кислот в бинарных водно-органических средах, содержащих апротонные растворители (ДМФ, ДМСО, диоксан, ацетонитрил) и этанол.

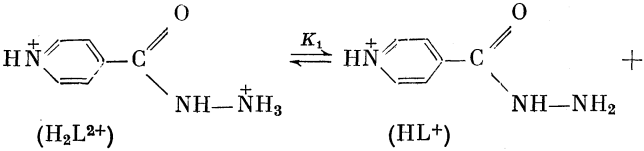
Экспериментальная часть

Константы протонирования гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот определяли по результатам pH-метрических измерений (t=25±0,05° С, I=0,1, растворы $NaNO_3$, $NaClO_4$) с последующей обработкой экспериментальных данных на микро-ЭВМ «Электроника ДЗ-28» по программе CPESSP [9]. Стеклянный электрод типа ЭСЛ-43-01 предварительно выдерживали в течение суток в растворе с определенным содержанием органического компонента, а затем калибровали по буферным растворам [10] и растворам хлорной кислоты. В работе использовали ГИНК марки «фармакопейная»; ГБК синтезировали по реакции Курциуса [11], затем перекристаллизовывали из воды и спирта. Идентификацию полученного соединения проводили по температуре плавления и данным элементного анализа. Растворители очищали по стандартным методикам [12]. Содержание воды в очищенных растворителях определяли газоволюметрическим методом с использованием гидрида кальция [13].

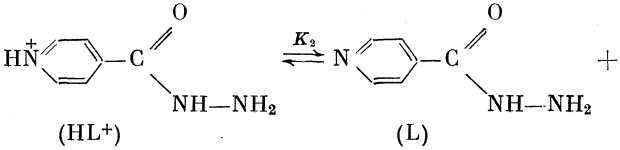
Растворы гидразидов определенной концентрации с соответствующими добавками органического растворителя, индифферентной соли титровали свежеприготовленным водно-органическим раствором хлороводородной кислоты (или хлорной). Значения констант диссоциации, полученные при титровании растворов гидразидов различных концентраций (0,02; 0,035; 0,05 моль/л), совпадали в пределах погрешности эксперимента, что указывает на отсутствие иных, кроме (1)–(3), видов равновесий (см. ниже). Равновесные значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в водно-органических средах в течение 10–20 мин.

Обсуждение результатов

Как было показано авторами работ [14—16], ГИНК в отличие от гидразида бензойной кислоты и его производных существует в сильнокислых средах (pH~1) в дипротонированной форме H_2L^{2+}. Учитывая электроноакцепторный характер пиридильной группы, усиленный благодаря протонированию, и принимая во внимание имеющиеся сведения о константе протонирования гетероциклического атома азота амида изоникотиновой кислоты (pK_a=3,55, t=25° С [17]), процессы диссоциации ГИНК в растворе могут быть представлены следующими схемами:



(1)

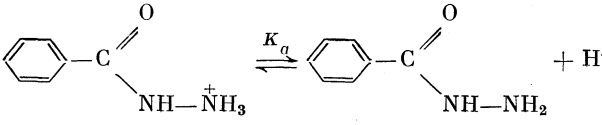


(2)

Предположение о преимущественном связывании первого протона с гетероциклическим атомом азота, а второго — с гидразидным — подтверждено в случае водного раствора данными ПМР [18].

В водном растворе максимальная доля накопления H_2L^{2+}-формы ГИНК достигает 0,79. Введение ДМФ препятствует образованию названной частицы — увеличение содержания ДМФ приводит к снижению максимальной степени ($\alpha_{макс}$) накопления до 0,19 (рис. 1). Своеобразно влияние этанола. В водно-этанольных средах образование формы H_2L^{2+} еще более затруднено, так что при концентрациях этанола 0,30—0,69 мол. доли эта частица не обнаруживается, а затем вновь накапливается с повышением содержания спирта (0,80 мол. доли) в достаточно заметных количествах (α=0,62). В остальных водно-органических растворителях величина $\alpha_{макс}$ лежит в пределах 0,50—0,80.

Протолитические свойства ГБК, как и его замещенных [19—21], в указанной области значений pH могут быть охарактеризованы одной лишь константой диссоциации, отвечающей отщеплению протона от первичного атома азота аминогруппы



(3)

На рис. 2 представлены величины констант диссоциации протонированных форм гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот в различных средах. Константы диссоциации приведены в шкале мольных долей [22, 23].

В соответствии с представленными данными, во всех водно-органических растворителях соотношение констант протонирования гидразидных фрагментов ГИНК и ГБК ($pK_1 \ll pK_a$) отвечает электронным эффектам фенильной и протонированной пиридильной групп. Однако ход зависимостей pK_1 и pK_a от содержания (N) органического компонента не во всех растворителях (за исключением ацетонитрила) идентичен. Данное об-

Рис. 1. Долевое распределение протонированных и молекулярной форм гидразида изоникотиновой кислоты H_2L^{2+} (*1–3*), HL^+ (*1′–3′*), L (*1″–3″*) от pH в воде (*1*, *1′*, *1″*) и водно-ДМФ средах с содержанием 0,06 (*2*, *2′*, *2″*), 0,79 мол. доли ДМФ (*3*, *3′*, *3″*)

Рис. 2. Зависимости констант диссоциации протонированных форм ГИНК (*1* – H_2L^{2+}, *2* – HL^+) и ГБК (*3* – HL^+) от содержания органического растворителя (*N*, мол. доли органического растворителя) в водных растворах ДМСО (*а*), этанола (*б*), ДМФ (*в*), диоксана (*г*) и ацетонитрила (*д*)

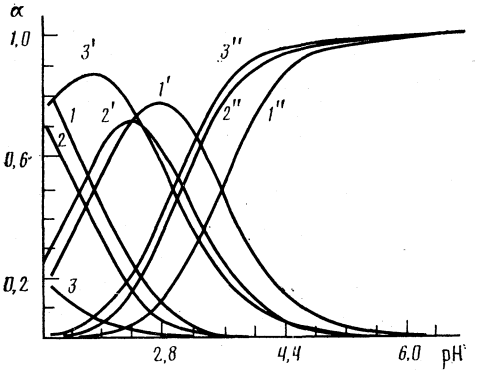


Рис. 1

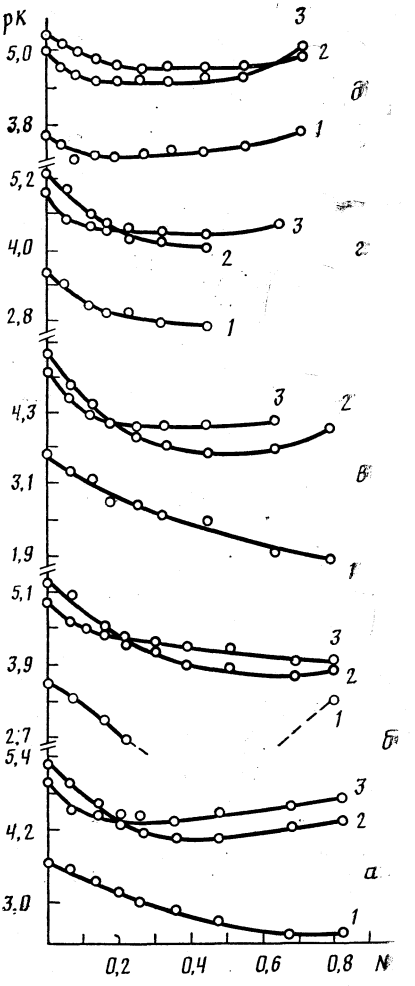


Рис. 2

стоятельство вполне объяснимо, если учесть наличие в заместителе (пиридильной группе) еще одного центра протонирования, также подверженного влиянию растворителя.

Величины pK_a (ГБК) и pK_2(ГИНК) отвечают процессам протонирования различных центров — гидразидного фрагмента и гетероциклического атома азота соответственно. Тем не менее, в обоих случаях образуются монопротонированные катионные кислоты, чем, по-видимому, и обусловлена аналогия в характере изменений pK_2 и pK_a при варьировании содержания органического растворителя. Так, зависимости $pK_2 - N$ и $pK_a - N$ экстремальны (кроме зависимостей для pK_a в этаноле), однако положения минимумов на кривых не совпадают. Отметим, что даже при высоких содержаниях органического компонента в этих растворителях катионные кислоты более диссоциированы, чем в воде. (Исключение — ацетонитрил, pK_1, pK_a. Для концентраций диоксана свыше 0,45 мол. доли наблюдалось расслаивание жидкости.)

В случае исследованных гидразидов кислот для каждой пары кривых зависимостей $pK_2 - N$, $pK_a - N$ в соответствующем растворителе (кроме

Сольватационные характеристики (разности (I) и (II), кДж/моль) гидразидов бензойной (pK_a) и изоникотиновой (pK_1, pK_2) кислот в водно-органических средах (N, мол. доли)

N	I (pK_a)	II (pK_1)	I (pK_2)	N	I (pK_a)	II (pK_1)	I (pK_2)	N	I (pK_a)	II (pK_1)	I (pK_2)	N	I (pK_a)	II (pK_1)	I (pK_2)	N	I (pK_a)	II (pK_1)	I (pK_2)
ДМФ				ДМСО				CH_3CN				C_2H_5OH				диоксан			
0,06	0,2	−1,3	0,4	0,06	−0,5	−2,6	−1,3	0,04	−0,3	−1,0	−1,1	0,07	2,1	1,4	1,3	0,05	−2,4	−4,1	−3,6
0,13	−5,2	−6,3	−3,8	0,14	−4,7	−6,5	−3,9	0,08	0,1	0,1	−0,4	0,16	1,9	2,3	3,0	0,12	−5,0	−4,9	−4,3
0,18	−7,7	−7,9	−6,0	0,20	−7,3	−8,5	−5,3	0,13	−1,2	−1,8	−1,7	0,22	0,9	2,5	3,1	0,17	−4,3	−4,3	−2,8
0,25	−9,6	−10,5	−7,5	0,26	−10,8	−10,6	−7,7	0,19	−1,3	−1,8	−1,0	0,30	−0,9	–	1,8	0,23	−3,1	−2,8	−0,7
0,33	−11,6	−11,7	−8,8	0,36	−15,7	−15,0	−13,2	0,26	−0,8	−1,5	−0,2	0,39	−1,4	–	1,9	0,32	−0,1	0,6	2,3
0,45	−13,4	−11,8	−9,4	0,48	−21,2	−19,1	−17,2	0,34	0	−1,0	0,5	0,51	−1,5	–	1,8	0,45	−3,0	4,0	5,7
0,64	−13,9	−8,9	−9,4	0,68	−23,7	−18,8	−20,4	0,44	0,5	−0,4	1,0	0,69	0,5	–	4,1				
0,79	–	−8,5	−11,8	0,82	−24,8	−19,8	−20,9	0,55	0,7	−0,3	0,4	0,80	1,7	3,0	3,6				

ацетонитрила) можно условно выделить левые и правые ветви с точками перегиба при следующих концентрациях (мол. доли) растворителей: ~0,18 для ДМФ, ~0,20 для ДМСО, ~0,19 для этанола, ~0,17 для диоксана. Для левых ветвей протонированные формы гидразидов бензойной кислоты — более сильные кислоты, чем те же формы гидразида изоникотиновой кислоты ($pK_a < pK_2$). Увеличение концентрации органического растворителя (правые ветви) изменяет соотношение на противоположное ($pK_a > pK_2$). Представленные данные позволяют сделать заключение о большей стабилизации в воде и богатых водой бинарных растворителях протонированной по гетероатому формы ГИНК по сравнению с протонированным по гидразидному фрагменту катионом ГБК.

Нами оценены значения разностей

$$\Delta_t G(HL^+) - \Delta_t G(L), \quad (I)$$

$$\Delta_t G(H_2L^{2+}) - \Delta_t G(HL^+) \quad (II)$$

с использованием соотношений

$$\Delta_t G = \Delta G_s - \Delta G_{H_2O} = 5{,}69(pK_s - pK_{H_2O}), \quad (4)$$

$$\Delta_t G(HL^+) - \Delta_t G(L) = \Delta_t G(H^+) - \Delta_t G, \quad (5)$$

$$\Delta_t G(H_2L^{2+}) - \Delta_t G(HL^+) = \Delta_t G(H^+) - \Delta_t G. \quad (6)$$

Здесь pK_s и pK_{H_2O} — показатели констант диссоциации протонированных форм ГИНК и ГБК (шкала мольных долей) в водно-органическом и водных растворах соответственно; $\Delta_t G(H^+)$ — изменение свободной энергии переноса протона из воды в водно-органические растворители (шкала мольных долей) [24, 25]. Результаты расчета представлены в таблице.

Согласно полученным данным, стабилизации форм H_2L^{2+} и HL^+ благоприятствует введение добавки ДМСО и ДМФ во всем интервале составов бинарных водно-органических растворителей. Введение CH_3CN, обладающего наиболее низкой основностью в ряду рассмотренных смешанных растворителей, уменьшает разницу в энергиях сольватации форм H_2L^{2+} и HL^+ (а также HL^+ и L). Особенности диссоциации в водно-этанольных средах, обладающих также невысокой основностью, могут быть отнесены за счет специфического взаимодействия этанола с аминогруппой гидразидного фрагмента. Зависимости $\Delta_t G(HL^+) - \Delta_t G(L)$ и $\Delta_t G(H_2L^{2+}) - \Delta_t G(HL^+)$ от содержания диоксана носят экстремальный характер, как и свободные энергии переноса протона из воды в водно-диоксановые среды [25].

Список литературы

1. *Шапиро Н. И., Стукан Р. А., Нариманидзе А. П., Цинцадзе Г. В.* // Координац. химия. 1979. Т. 5. № 10. С. 1499.
2. *Sorkin E., Röth W., Erlenmeyer H.* // Helv. Chim. Acta. 1952. V. 35. № 5. P. 1736.
3. *Попель А. А., Щукин В. А.* // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. № 5. С. 1008.
4. *Пятницкий И. В., Пилипюк Я. С., Симоненко В. И.* // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45. № 10. С. 998.
5. *Долгорев А. В., Морген Э. А., Писарькова Е. А.* // Современные методы химико-аналитического контроля. М.: МДНТП, 1980. С. 25.
6. *Макаренко Н. П., Подчайнова В. Н., Хаземова Л. А., Долгорев А. В.* // Органические реагенты в аналитической химии. Пермь: ПГУ, 1985. С. 99.
7. *Sanke Gowda H., Narayana Achar B.* // Indian J. Chem. 1978. V. Al. № 11. P. 1003.
8. *Бабичев Ф. С., Брикс Ю. Л., Романов Н. Н.* // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 7. С. 735.
9. *Сальников Ю. И., Девятов Ф. В., Журавлева Н. Е., Голодницкая Д. В.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2273.

10. *Александров В. В.* Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1982. С. 150.
11. *Смит А. С.* // Органические реакции. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. Ч. 3. С. 322.
12. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Типс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
13. *Берг Л. Г.* Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.
14. *Бычкова Т. И., Боос Г. А., Агеева Л. А.* // Деп. в ОНИИТЭХим. Черкассы. № 244–XII.88. РЖХ 15Б 3202. Деп. 1988.
15. *Бычкова Т. И., Боос Г. А.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Химия и применение неводных растворов». Харьков: ХГУ, 1989. Т. 2. С. 12.
16. *Albert A.* // Experientia. 1953. V. 9. № 2. P. 370.
17. Таблицы констант скорости и равновесия гетероциклических органических реакций. М.: ВИНИТИ, 1976.
18. *Бычкова Т. И., Штырлин В. Г., Захаров А. В.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 11. С. 2820.
19. *Бычкова Т. И., Боос Г. А.* // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 2. С. 180.
20. *Бычкова Т. И., Боос Г. А., Мусина Г. А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 2. С. 30.
21. *Боос Г. А., Бычкова Т. И., Закирова Э. Р.* // Там же. 1987. Т. 30. № 9. С. 116.
22. *Wels C. F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. Part 1. V. 69. № 5. P. 984.
23. *De A. L., Atta A. K.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. № 11. P. 3129.
24. *Das Kaushik, Bose Kumardev, Kundu Kiron K.* // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. № 4. P. 479.
25. *Wels C. F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74. № 6. P. 1569.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
10.X.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12 : 539.192/193

© 1991 г.

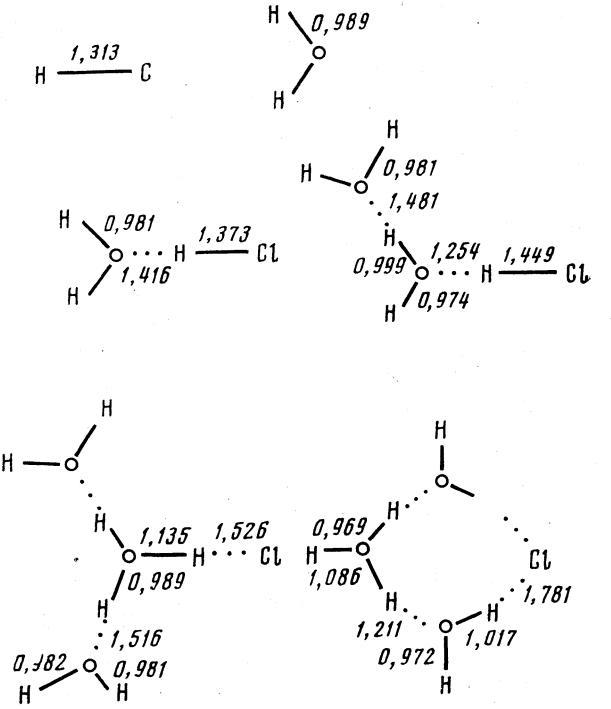
Горб Л. Г., Ильченко Н. Н., Гончарук В. В.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ $HCl \cdot nH_2O$ ($n = 1 \div 3$)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе ОСТ-3ГФ проведены квантово-химические расчеты комплексов $HCl \cdot nH_2O$, $n=1 \div 3$. Идентифицированы локальные минимумы и определены их геометрические характеристики. Показано, что комплексам с переносом протона от HCl к H_2O соответствуют значения $n=3$. Обсуждены пути эволюции потенциальной поверхности переноса протона в комплексе $HCl \cdot H_2O$ по мере увеличения протоноакцепторной способности среды.

Свойства комплексов с водородной связью — традиционная область исследований как экспериментальной, так и теоретической химии. В последние годы в теоретических работах особый интерес проявляется к газофазным расчетам таких комплексов, у которых в этих условиях можно ожидать существования состояния с переносом протона от донора к акцептору, т. е. ионной пары. Достаточно точные неэмпирические расчеты указали, что такие комплексы следует искать среди ассоциатов алкиламинов и галогеноводородов [1, 2]. Однако интерес экспериментаторов к состояниям типа ионных пар значительно шире и включает, наряду с газофазным переносом протона, перенос его в неполярных средах, в том числе матричную изоляцию, перенос в условиях гетерогенного кислотно-основного катализа, а также перенос в полярных средах. В таких условиях значительна роль комплексов, у которых основность акцептора меньше, чем у аминов, например кислородсодержащие соединения, простейшим из них является молекула воды. Очевидно, что без дополнительной сольватации перенос протона от HCl на эту молекулу невозможен [3]. Однако условия эксперимента в малополярных средах [4], а также, по-видимому, в газовой фазе и матрице позволяют создать ситуацию, когда комплекс $H_2O \cdot HCl$ сольватируется определенным количеством молекул воды.

Расчеты выполнены неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО по программе GAUSSIAN-80 [5, 6]. Оптимизация геометрии проводилась методом Муртага — Саджерта [7] и градиентным методом Шлегеля [8]. При выборе базисного набора (БН) мы руководствовались результатами исследования влияния БН на рассчитываемые свойства комплексов



Геометрические структуры локальных минимумов (указаны длины связей в Å)

$H_3N \ldots HCl$. В [9] установлено, что качественное соответствие в количестве и геометрической структуре локальных минимумов с результатами расчета с использованием весьма широких БН типа 6-31ГФ** дают минимальные БН типа ОСТ-3ГФ и MINI-1. Валентно-расщепленные БН предсказывают в качестве единственного минимума структуру ионной пары $H_3NH^+ \ldots Cl^-$. Включение поляризационных функций устраняет эту ошибку. Кроме того, в работе [10] в связи с исследованием влияния гидратации на кислотность замещенных уксусных кислот приведены ссылки на хорошее соответствие с экспериментальными данными результатов расчета протонного сродства пиридина и его моногидрата, цианидов, замещенных метиламинов, анилинов, замещенных уксусных кислот. Следовательно, для оценки геометрических параметров (а именно это необходимо для решений поставленной задачи) вполне достаточно расчетов в базисе ОСТ-3ГФ, который в основном и использовался в данной работе.

Геометрическая структура локальных минимумов, а также основные межатомные расстояния приведены на рисунке, для сравнения приведены основные межатомные расстояния в HCl и H_2O. Сразу же отметим, что мы специально не рассматривали гидратацию атома Cl, молекулы HCl для комплексов, в которых количество молекул воды меньше трех, а полагали, что она менее выгодна для комплексов, представленных на рисунке. Известно также, что идентификация геометрической структуры как локального минимума осуществляется посредством анализа собственных значений матрицы вторых производных энергии по координатам. Такой анализ необходим в особенности для структур *в* и *г* (рисунок),

так как отнесение их к локальным минимумам не очевидно. С этой целью оптимизация геометрии структур *в* и *г* дополнительно проведена методом [8] с анализом собственных значений матрицы вторых производных. Установлено, что отрицательные собственные значения отсутствуют, следовательно, сами геометрические конфигурации принадлежат области локальных минимумов.

Для количественного описания степени переноса протона удобно ввести функцию ξ [11]:

$$\xi = r_{OH} r_{H_3O^+} / r_{H \ldots O} r_{H_2O},$$

которая в связи с тем, что $r_{H_2O} \approx r_{H_3O}$ практически равна $r_{OH}/r_{H \ldots O}$. По определению к комплексам с переносом протона относятся те, у которых $\xi > 1$. Для комплексов *а*—*г* (рисунок) получены следующие значения ξ: *а* — 0,73; *б* — 0,87; *в* — 1,20; *г* — 1,30.

Таким образом, из анализа изменения ξ следует такая классификация: *а* и *б* — комплексы с водородной связью; *в* и *г* — комплексы с переносом протона. Энергии ($\Delta E^{n,\,n+1}$) реакции

$$HCl \cdot nH_2O + H_2O = HCl \cdot (n+1)H_2O$$

приведены ниже:

Комплекс	*а*	*б*	*в*	*г*
n	0	1	2	2
$\Delta E^{n,n+1}$, кДж/моль	57,4	60,3	51,7	98,3

Качественным критерием степени переноса протона может служить изменение маликеновского заряда на атоме Cl по мере увеличения гидратации. Эти величины изменяются таким образом: HCl — 0,174, *а* — 0,391; *б* — 0,537; *в* — 0,645; *г* — 0,696 и, следовательно, также свидетельствуют о нарастании степени переноса протона от комплекса *а* к *г* (рисунок).

Из данных [9] следует, что для комплекса $NH_3 \ldots HCl$ значение ξ=0,77. Его сопоставление с величиной ξ для комплекса а приводит к заключению о том, что перенос протона в комплексе *а* осуществляется в меньшей степени, чем в комплексе $NH_3 \ldots HCl$ в связи с большим сродством к протону у NH_3.

Второй вопрос, который позволяют обсудить данные, представленные на рисунке,— это эволюция потенциальной поверхности взаимодействия системы донор — акцептор по мере увеличения протоноакцепторной способности среды. Как известно [12], выделяют два типа эволюции такой поверхности: 1) характерный для перехода протона в системе $OH \ldots N$ и характеризуемый плавным изменением равновесия между комплексом с водородной связью и ионной парой; 2) зафиксированный, например, в системах $OH \ldots O$ и характеризуемый переходом комплекса с водородной связью в комплекс с постепенным переносом протона по мере увеличения протоноакцепторной способности среды.

В рассматриваемых нами ситуациях накопление молекул H_2O вокруг HCl фактически представляет собой увеличение протоноакцепторной способности окружения. Отметим, что попытки локализовать комплексы с водородными связями для системы $HCl(H_2O)_3$ нам не удались. Следовательно, анализ данных рисунка приводит к заключению, что потенциальная поверхность системы $HCl \cdot H_2O$ при увеличении протонодонорной способности среды эволюционирует по первому типу.

Несмотря на ограниченность экспериментальных данных по рассматриваемым вопросам имеется ряд работ [4, 13, 14], где исследовался про-

цесс гидратации HCl в неполярных растворителях. В этих работах проведена интерпретация ИК-спектроскопических данных и сделано заключение о том, что перенос протона происходит в комплексе состава $HCl \cdot 2H_2O$. Образующаяся ионная пара имеет, по-видимому, геометрическую структуру симметрии C_{2v}. Однако попытки зафиксировать такого типа структуры в качестве локального минимума в базисах ОСТ-3ГФ и ОСТ-3ГФ* нам не удались. Вероятное объяснение этого несоответствия связано с тем, что качество базисного набора не позволяет количественно воспроизвести экспериментальные результаты вследствие ошибок в расчете протонного сродства. Ошибка (относительно экспериментальных данных) в расчете сродства к протону Cl^- на 0,7 эВ больше, чем для H_2O. Следовательно, протоноакцепторная способность, достаточная для существования протонированной структуры, в качестве локального минимума будет присуща большему количеству молекул воды. Отметим также, что в расчете не учитывалось влияние окружения типа эффекта клетки. В то же время хотим обратить внимание на то, что обе структуры со стехиометрическим составом $HCl \cdot 3H_2O$, идентифицированные нами как локальные минимумы (*в* и *г*, рисунок), также имеют геометрическую конфигурацию с симметрией C_{2v}.

Таким образом, приведенные в работе данные позволяют нам сделать вывод о том, что качественное понимание обнаруженных в эксперименте тенденций возможно уже в рамках расчетов с использованием минимального базисного набора ОСТ-3ГФ. В частности показано, что небольшого количества молекул воды (3 молекулы H_2O на молекулу HCl согласно нашим результатам и 2 молекулы H_2O на молекулу HCl согласно экспериментальным данным) достаточно для образования структур с переносом протона от HCl, т. е. фактически для протолитической диссоциации. Это обстоятельство следует учитывать при обсуждении механизма каталитических кислотно-основных реакций в малополярных средах, в которых вода присутствует в качестве начального, промежуточного или конечного продукта.

Список литературы

1. *Briciz A., Karpfen A., Lischka H., Shuster P.* // Chem. Phys. 1984. V. 98. P. 337.
2. *Rafienetti R., Phillips D.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 11. P. 4534.
3. *Белл Р.* Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 115.
4. *Панков А. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 4. С. 902.
5. *Binkley J. S., Whiteside R. A., Krisnan R. et al.* // GAUSSIAN-80, Program № 406. QCPE. 1981.
6. *Бугаенко В. Л., Закжевский В. Г., Кузьминский М. Б.* // Информ. матер. Специализированного фонда квантово-химических программ СО АН СССР. Новосибирск, 1985. СФКП-56.
7. *Murtag B. A., Sargent R. W. H.* // Comput. J. 1970. V. 13. P. 185.
8. *Schlegel H. B.* // J. Comput. Chem. 1982. V. 3. P. 214.
9. *Latajka Z., Scheiner S.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 5. P. 4131.
10. *Jinfeng C., Topson R. D.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1989. V. 188. P. 45.
11. *Зегерс-Эйскинс Е., Эйскинс П.* // Молекулярные взаимодействия/Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 5.
12. *Голубев И. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М.* // Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 291.
13. *Панков А. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37. № 2. С. 291.
14. *Панков А. А., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.* // Там же. 1982. Т. 37. № 5. С. 824.

Академия наук УССР
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского
Киев

Поступила в редакцию
23.VI.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 541.634

© 1991 г.

Годунов И. А., Абраменков А. В., Татевский В. М.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ. ЭТАН И ЕГО ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ

Предложенная ранее приближенная квантово-механическая теория потенциальных функций внутреннего вращения молекул использована для конформационного анализа молекул этана и его галогензамещенных. На основании критически отобранных по литературным данным экспериментальных значений коэффициентов V_n потенциальных функций внутреннего вращения, а также дипольных моментов рассмотренных молекул вычислены величины, характеризующие распределение электронной плотности в этих молекулах: зарядов, дипольных и квадрупольных моментов атомов. Показано, что с помощью вычисленных значений зарядов и моментов атомов можно предсказывать величины коэффициентов V_n и дипольных моментов для неисследованных молекул, содержащих атомы тех же видов.

Ранее [1] из квантово-механического выражения электронной энергии молекулы было получено выражение потенциальной функции внутреннего вращения в виде

$$V(\varphi)=E_0^{el}+\sum_{n=0}(A_n\cos n\varphi+B_n\sin n\varphi), \qquad (1)$$

где φ — угол внутреннего вращения, E_0^{el} — часть электронной энергии молекулы, не зависящая от внутреннего вращения. В частности, была найдена в явном виде зависимость коэффициентов A_n и B_n от параметров, определяющих геометрическую конфигурацию молекулы, а также от величин электрических зарядов, дипольных и квадрупольных моментов атомов в молекуле. Был предложен также метод применения полученных соотношений для конформационных расчетов, который заключается в следующем. Предполагается, что атомы одинакового вида [2], входящие в разные молекулы, имеют приближенно равные величины зарядов, дипольных и квадрупольных моментов. Тогда для ряда молекул с найденными, например по экспериментальным данным, значениями A_n и B_n и состоящих из атомов нескольких видов, можно вычислить величины зарядов и моментов этих атомов. Такие данные могут быть затем использованы при вычислении коэффициентов A_n и B_n для неисследованных молекул, состоящих из атомов тех же видов.

В настоящей работе метод [1] применен к молекулам этана и тех его галогензамещенных, для которых имеется достаточно данных, чтобы определить заряды и моменты составляющих атомов. Все эти молекулы в одной из конформаций имеют плоскость симметрии, поэтому их потенциальные функции внутреннего вращения являются четными и обычно

Таблица 1

Экспериментальные значения параметров V_3 (кДж/моль) потенциальных функций внутреннего вращения $V(\varphi) = {}^1/_2 V_3 (1-\cos 3\varphi)$ молекул этана и его галогензамещенных с волчками симметрии C_{3v}

Молекула	V_3	Молекула	V_3
H_3C-CH_3	12,25 [5]	Cl_3C-CCl_3	63,60 [14]
FH_2C-CH_3	13,85 [3]	BrH_2C-CH_3	15,41 [15]
F_2HC-CH_3	13,39 [6]	Br_2HC-CH_3	18,12 [12]
F_3C-CH_3	12,97 [7]	Br_3C-CH_3	24,18 [12]
F_3C-CH_2F	13,81 [8]	$F_2ClC-CH_3$	18,41 [16]
F_3C-CHF_2	14,69 [9]	$F_2BrC-CH_3$	21,17 [12]
F_3C-CF_3	16,40 [10]	FCl_2C-CH_3	18,49 [12, 17]
ClH_2C-CH_3	15,42 [11]	$ClBr_2C-CH_3$	23,85 [12]
Cl_2HC-CH_3	17,28 [12]	ClH_2C-CF_3	18,6 [3]
Cl_3C-CH_3	21,34 [13]	BrH_2C-CF_3	20,09 [3]
Cl_3C-CH_2Cl	36,48 [14]	ClF_2C-CF_3	21,34 [18]
$Cl_3C-CHCl_2$	52,30 [3]	BrF_2C-CF_3	22,94 [3]

Таблица 2

Экспериментальные значения параметров V_n и экстремальные значения потенциальных функций внутреннего вращения (2) для 1,2-дигалогензамещенных этана (кДж/моль)

Молекула	V_1	$-V_2$	V_3	φ, град	V	φ, град	V	V (180°)
FH_2C-CH_2F [19]	12,55	13,05	14,85	53,5	8,54	107,6	−2,18	27,41
FH_2C-CH_2Cl [3]	10,88	9,41	18,24	57,2	13,97	111,7	0,17	29,12
ClH_2C-CH_2Cl [3]	26,78	16,90	24,81	58,0	18,87	107,6	4,60	51,55
BrH_2C-CH_2Br [3]	37,45	22,09	32,01	58,5	24,85	107,0	7,57	69,50

Примечание. Для молекулы FH_2C-CH_2Br значение V' (106,8°)=0 [20], для ClH_2C-CH_2Br по данным [3] V' (107°)=0, V (107°)=6,06 кДж/моль.

представляются в виде

$$V(\varphi) = \frac{1}{2}\sum_{n=1} V_n(1-\cos n\varphi), \qquad (2)$$

где $V_n = -2A_n$, а A_n – коэффициент из выражения (1). В работе [3] представлен критический анализ экспериментальных данных о внутреннем вращении и геометрических параметрах рассмотренных в данной работе замещенных этана; некоторые из потенциальных функций внутреннего вращения были определены в [3] методом [4]. Отобранные в [3] данные приведены в табл. 1 и 2 и относятся к газовой фазе.

Величины зарядов, дипольных и квадрупольных моментов атомов в молекулах, определяемые по экспериментальным значениям параметров V_n, являются, конечно, эффективными вследствие приближенности и теории [1], и метода определения V_n по экспериментальным данным, и предположения о равенстве зарядов и моментов атомов одного вида в разных молекулах. Поэтому, возможно, что определяемые таким образом величины зарядов и моментов атомов не будут соответствовать реальному распределению электрических зарядов в молекуле; в этом случае их следует рассматривать как параметры, применимость которых ограничивается воз-

Таблица 3

Экспериментальные значения дипольных моментов μ(D) некоторых замещенных этана (микроволновые данные) и рассчитанные по ним компоненты дипольных моментов $\mu^{\perp}_{CH_2R}$, перпендикулярные оси внутреннего вращения, приходящиеся на группу CH_2R (R=F, Cl, Br)

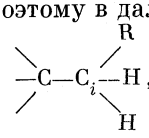
Молекула	μ	$\mu^{\perp}_{CH_2R}$	Молекула	μ	$\mu^{\perp}_{CH_2R}$
FH_2C-CH_3 [22]	1,96±0,03	1,76	$C_2H_5CH_2Cl$ [25] *транс*	1,95±0,06	1,72
FH_2C-CH_2F [23]	2,67±0,09	1,64	*гош*	2,02±0,11	
F_3C-CH_2F [8]	1,80±0,22	1,70	BrH_2C-CH_3 [26]	2,04±0,02	1,83
$C_2H_5CH_2F$ [24] *транс*	2,050±0,043	1,70			
гош	1,902±0,064				

можностью предсказания величин V_n для неисследованных молекул по некоторому числу экспериментальных данных. Однако может оказаться, что найденные величины зарядов и моментов атомов передают хотя бы относительное распределение электронной плотности в молекулах и тогда с их помощью возможно, в принципе, предсказание и тех свойств молекул, которые прямо зависят от распределения электронной плотности.

Для проверки такой возможности мы привлекли к расчетам экспериментальные данные по дипольным моментам некоторых молекул из рассмотренных выше. В работе [21] приведены соотношения, связывающие величину дипольного момента молекулы с величинами зарядов и дипольных моментов образующих ее атомов. Следует отметить, что соотношения, связывающие параметры V_n с зарядами и моментами атомов, полученные ранее [1], позволяют для «центральных» атомов, через ядра которых проходит ось внутреннего вращения, определить только составляющие дипольных моментов, перпендикулярные этой оси, поэтому для расчета возможно использовать (и затем предсказывать) только величину проекции дипольного момента молекулы на плоскость, перпендикулярную оси внутреннего вращения [1]. Для молекул, у которых оба волчка имеют симметрию C_{3v}, такие проекции равны нулю; значения дипольных моментов молекул H_3C-CH_2F, FH_2C-CH_2F(*гош*), F_3C-CH_2F и H_3C-CH_2Br, найденные из анализа микроволновых спектров, приведены в табл. 3. В этой же таблице приведены рассчитанные значения составляющих дипольных моментов этих молекул, перпендикулярных осям внутреннего вращения и приходящиеся на группу $-CH_2R$ ($\mu^{\perp}_{CH_2R}$, R=F, Br). С этими данными хорошо согласуется значение $\mu^{\perp}_{CH_2F}$, найденное по экспериментальным величинам дипольных моментов (микроволновые данные) *транс-* и *гош*-конформеров 1-фторпропана (табл. 3). Поэтому по значениям дипольных моментов *транс-* и *гош*-конформеров 1-хлорпропана мы нашли значение $\mu^{\perp}_{CH_2Cl}$=1,72 (табл. 3).

Согласно формулам строения в рассматриваемых молекулах содержатся «концевые» атомы четырех видов [2] $R-C_i\!\!<$, где R=H, F, Cl и Br, и «центральные» атомы углерода четырнадцати видов C_i. Однако в формулы [1], связывающие коэффициенты V_n с величинами зарядов и мо-

[1] Это ограничение снимается, если в молекуле имеются две или более осей внутреннего вращения, так что атомы, «центральные» для одной оси, не являются таковыми для другой оси. Такие случаи будут рассмотрены в другой работе.

ментов атомов, заряды «центральных» атомов не входят, а моменты этих атомов входят только в выражения для V_1 и V_2. Следовательно, для молекул с волчками C_{3v} из табл. 1, у которых $V_1=V_2=0$, получить величины зарядов и моментов «центральных» атомов по значениям V_3 невозможно, и нет смысла включать в классификацию соответствующие «центральные» атомы. Поэтому в дальнейшем будут выделяться три вида «центральных» атомов  , где R=F, Cl и Br.

Теория [1] позволяет вычислить для «центральных» атомов компоненты дипольных $\mu^{\perp}_{C_i}$ и квадрупольных $Q_{xz}^{C_i}$ и $(Q_{xx}^{C_i}-Q_{yy}^{C_i})$ моментов, а для концевых — заряды e_α, дипольные μ_α и квадрупольные Q_{zz}^{α} моменты; следовательно, максимальное число неизвестных составляет 21. По экспериментальным данным можно составить 36 уравнений с V_n в правой части (используя все данные табл. 1 и 2) и три уравнения с комбинациями V_n в правой части (используя примечания табл. 2). Все эти 39 уравнений — второй степени, они представляют собой линейные комбинации попарных произведений неизвестных. Можно также составить три линейных уравнения, связывающих заряды и дипольные моменты атомов с величинами $\mu^{\perp}_{CH_2R}$, R=F, Cl, Br (см. табл. 3 и работу [21]). Таким образом, максимальное число уравнений, которые можно составить по экспериментальным данным, составляет 42.

Для решения этой системы уравнений использовался вариант алгоритма Левенберга — Марквардта — Моррисона, предложенный Осборном [27]. Выбор начального приближения значений зарядов и моментов атомов проводился следующим образом. Величина заряда атома водорода задавалась равной нулю [2], а порядок величин зарядов атомов галогенов был принят в соответствии с результатами квантово-механического расчета [29] зарядов атомов фтора и хлора в молекулах 1,2-дифтор- и 1,2-дихлорэтана (~0,4 ед. заряда электрона). Для дипольного момента атома водорода принималась величина ~1D. Значение квадрупольного момента атома водорода оценивалась из уравнения для V_3 молекулы этана. В качестве начального приближения значений дипольных и квадрупольных моментов концевых атомов галогенов были приняты величины такого же порядка. Для «центральных» атомов углерода в качестве начального приближения значений моментов задавались величины, близкие нулю.

Мы вычисляли заряды и моменты атомов в разных вариантах: пренебрегая величинами квадрупольных моментов и учитывая их, используя и не используя уравнения для $\mu^{\perp}_{CH_2R}$. К сожалению, полученные решения были недостаточно устойчивыми, даже в случае учета уравнений для $\mu^{\perp}_{CH_2R}$. Вероятно, это объясняется тем, что значительное число уравнений для молекул этана и его фторзамещенных с симметричными волчками имеет близкие значения V_3 (табл. 1), а также коэффициентов при соответствующих произведениях зарядов и моментов атомов. Однако можно отметить, что: 1) результаты, полученные с учетом и без учета уравнений с $\mu^{\perp}_{CH_2R}$ в целом удовлетворительно согласуются и 2) вычисленные в разных вари-

[2] Величины зарядов атомов водорода в молекулах алканов и галогеналканов, вычисленные как квантово-механическими методами [28–32], так и методом их оценки из интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах [33], очень малы и имеют как положительные, так и отрицательные значения.

Таблица 4

Рассчитанные значения параметров V_3 (кДж/моль) потенциальных функций внутреннего вращения молекул этана и его галогензамещенных

Молекула	V_3	δV_3	Молекула	V_3	δV_3
H_3C-CH_3	12,64	3,2	Cl_3C-CCl_3	63,66	0,0
FH_2C-CH_3	13,12	−5,3	BrH_2C-CH_3	15,64	1,5
F_2HC-CH_3	14,67	9,6	Br_2HC-CH_3	20,70	14,2
F_3C-CH_3	13,59	4,8	Br_3C-CH_3	23,61	−2,4
F_3C-CH_2F	12,79	−7,4	$F_2ClC-CH_3$	18,69	1,5
F_3C-CHF_2	15,13	3,0	$F_2BrC-CH_3$	17,46	−17,5
F_3C-CF_3	16,69	1,8	FCl_2C-CH_3	18,33	−0,9
ClH_2C-CH_3	14,74	−4,4	$ClBr_2C-CH_3$	22,51	−5,6
Cl_2HC-CH_3	18,49	7,0	ClH_2C-CF_3	19,23	3,4
Cl_3C-CH_3	22,01	3,1	BrH_2C-CF_3	21,44	6,7
Cl_3C-CH_2Cl	35,64	−2,3	ClF_2C-CF_3	21,90	2,6
$Cl_3C-CHCl_2$	54,18	3,6	BrF_2C-CF_3	21,16	−7,8

Примечания: δV_n, % = [V_n (расч.) − V_n (эксп.)]/V_n (эксп.). Экспериментальные значения величин V_n приведены в табл. 1 и 2. Для молекулы FH_2C-CH_2Br вычислено V' (106,8°) = −0,01, для ClH_2C-CH_2Br: V' (107,0°) = −0,03 и V (107,0°) = 6,07 (см. примечание к табл. 2).

Таблица 5

Рассчитанные значения параметров V_n (кДж/моль) потенциальных функций внутреннего вращения молекул галогензамещенных этана

Молекула	V_1	δV_1	V_2	δV_2	V_3	δV_3
FH_2C-CH_2F	12,56	0,0	−13,04	−0,7	14,51	−2,3
FH_2C-CH_2Cl	10,87	−0,0	−9,40	−0,1	14,91	−18,3
ClH_2C-CH_2Cl	26,77	−0,0	−16,93	0,2	23,55	−5,1
BrH_2C-CH_2Br	37,43	−0,0	−22,12	0,1	31,78	−0,7

Примечание. см. табл. 4.

антах величины колеблются около некоторых значений, близких к полученным в таком варианте, где использовались не только все возможные 42 уравнения, но и жестко накладывалось условие $e_H=0$; решение такой системы наиболее устойчиво и приведено ниже (вычисление значения зарядов e_α (в долях абсолютной величины заряда электрона), дипольных моментов μ(D), и квадрупольных моментов $Q\cdot10^{26}$ (ед. СГСЭ) атомов в молекулах этана и его галогензамещенных):

$$e_F=-0{,}4;\ e_{Cl}=-1{,}1;\ e_{Br}=-1{,}5;$$
$$\mu_H=2{,}1;\ \mu_F=2{,}6;\ \mu_{Cl}=9{,}8;\ \mu_{Br}=14{,}0;$$
$$\mu_{CF}^{\perp}=-0{,}0;\quad \mu_{CCl}^{\perp}=-0{,}3;\quad \mu_{CBr}=-0{,}4;$$
$$Q_{zz}^{H}=-4{,}0;\ Q_{zz}^{F}=-6{,}8;\ Q_{zz}^{Cl}=-10{,}8;\ Q_{zz}^{Br}=-17{,}7;$$
$$Q_{XZ}^{CF}=1{,}5;\quad Q_{XZ}^{CCl}=7{,}4;\quad Q_{XZ}^{CBr}=8{,}7;\quad Q_{XX}^{CF}-Q_{YY}^{CF}=-2{,}3;$$
$$Q_{XX}^{CCl}-Q_{YY}^{CF}=1{,}0;\quad Q_{XX}^{CBr}-Q_{YY}^{CBr}=2{,}0$$

(не представлены величины зарядов центральных атомов углерода, которые можно вычислить из условия электронейтральности молекул). Рас-

считанные в этом варианте значения V_n (табл. 4, 5) и $\mu^{\perp}_{CH_2R}$ хорошо согласуются с экспериментальными величинами (рассчитанные $\mu^{\perp}_{CH_2R}$ совпадают с экспериментальными из табл. 3 и не приведены).

Анализируя вычисленные значения зарядов и моментов атомов, можно отметить следующее. Как можно было ожидать, заряды и квадрупольные моменты имеют отрицательные значения, а дипольные моменты — положительные [3]. Хотя полученные абсолютные значения моментов представляются завышенными, их ход в ряду атомов H, F, Cl и Br выглядит разумным. Моменты «центральных» атомов имеют менее устойчивые значения. Возможно, это объясняется тем, что указанные величины входят в небольшое число уравнений (с V_1 и V_2 в правой части), поэтому погрешности в определении параметров V_1 и V_2 по экспериментальным данным в значительной степени влияют на вычисленные значения моментов атомов, малые по абсолютной величине. Кроме того, очевидно, что принятое для «центральных» атомов приближение [1] $\rho_{12} \approx \rho_e$ (1) ρ_e (2) является более грубым, чем для «концевых», хотя отчасти и оправданным, так как в формулы для V_n [1] и $\mu^{\perp}_{CH_2R}$ [21] не входят параметры, характеризующие распределение электронной плотности вдоль линии, соединяющей ядра «центральных» атомов. Тем не менее, определенная согласованность значений моментов наблюдается и для «центральных» атомов. Результаты расчетов зарядов и моментов атомов в разных вариантах, по-видимому, свидетельствуют о возможности совместной обработки уравнений с V_n и с $\mu^{\perp}_{CH_2R}$ в правой части. Несмотря на то, что величины дипольных моментов «концевых» атомов представляются завышенными, эти дипольные моменты направлены в молекуле в разные стороны, взаимно компенсируя друг друга, в результате чего становится возможным удовлетворительное описание дипольных моментов молекул.

Для выяснения устойчивости вычисляемых значений зарядов и моментов атомов относительно небольших изменений величин V_n и геометрических параметров молекул были проведены расчеты, в которых параметры V_n произвольно изменялись на $\pm 10\%$ или вместо экспериментальных значений геометрических параметров для всех рассмотренных молекул использовались усредненные геометрические параметры. При этом для концевых атомов изменение величин зарядов и моментов составляет в среднем ~ 20 и $\sim 15\%$, значения моментов «центральных» атомов изменяются в большей степени, однако знак и порядок величин сохраняются.

Полученные результаты следует рассматривать как предварительные, поэтому нет оснований анализировать их более детально. Для того чтобы можно было сделать более надежные выводы, необходимо иметь больше достаточно точных экспериментальных данных по параметрам потенциальных функций внутреннего вращения молекул. Наряду с решением задачи получения таких данных экспериментальными методами мы будем в дальнейшем повышать точность и расширять вычислительные возможности теории [1]. В частности, в выражении для потенциальной функции

[3] По определению [1] $\mu_\alpha = \int_{V_\alpha} \rho_e r_{\alpha 1}\, d\tau_1$ и $Q_{zz}^{\alpha} = \int_{V_\alpha} \rho_e (3z_{\alpha 1}^2 - r_{\alpha 1}^2)\, d\tau_1$, причем для распределения электронной плотности ρ_e в объемах «концевых» атомов предполагалась цилиндрическая симметрия относительно оси z_α, соединяющей ядро атома α с ядром «центрального» атома A. Так как $\rho_e < 0$, то следует ожидать, что для «концевых» атомов значения квадрупольных моментов Q_{zz}^{α} будут отрицательными, а дипольных моментов – положительными в соответствии с выбранным положительным направлением дипольных моментов «концевых» атомов [1].

внутреннего вращения молекулы мы будем учитывать взаимодействия не только «центральных» атомов и атомов их первого окружения, как это было сделано ранее [1], но и атомов более далекого окружения. Это позволит использовать для вычисления зарядов и моментов атомов экспериментальные потенциальные функции внутреннего вращения молекул пропана, бутана и других более сложных молекул. Кроме того, такой подход позволит получить выражение потенциальной функции внутреннего вращения для молекул с несколькими взаимодействующими волчками.

Список литературы

1. *Годунов И. А., Татевский В. М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2062.
2. *Татевский В. М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977. С. 55.
3. *Годунов И. А., Абраменков А. В., Татевский В. М.* // Деп. ВИНИТИ. 1990. № 1122–В 90.
4. *Lewis J. D., Malloy T. B., Chao T. H., Laane J.* // J. Mol. Struct. 1972. V. 12. № 3. P. 427.
5. *Weiss S., Leroi G. E.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 3. P. 962.
6. *Solimene N., Dailey B. P.* // Ibid. 1954. V. 22. № 12. P. 2042.
7. *Durig J. R., Bucy W. E., Wurrey C. J.* // Ibid. 1975. V. 63. № 12. P. 5498.
8. *Ogata T., Miki Y.* // J. Mol. Struct. 1986. V. 140. № 1–2. P. 49.
9. *Tipton A. B., Britt C. O., Boggs J. E.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1606.
10. *Mann D. E., Plyler E. K.* // Ibid. 1953. V. 21. № 6. P. 1116.
11. *Schwendeman R. H., Jacobs G. D.* // Ibid. 1962. V. 36. № 5. P. 1245.
12. *Durig J. R., Bucy W. E., Wurrey C. J.* // Ibid. 1974. V. 60. № 8. P. 3293.
13. *Durig J. R., Chen M. M., Li Y. S.* // J. Mol. Struct. 1973. V. 15. № 1. P. 37.
14. *Brier P. N.* // Ibid. 1970. V. 6. № 1. P. 23.
15. *Flanagan C., Pierce L.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 12. P. 2963.
16. *Graner G., Thomas C.* // Ibid. 1968. V. 49. № 9. P. 4160.
17. *Durig J. R., Wurrey C. J., Bucy W. E., Sloan A. E.* // Spectrochim. Acta. Pt A. 1976. V. 32A. № 1. P. 175.
18. *Brown F. B., Clague A. D. H., Heitkamp N. D. et al.* // J. Mol. Spectr. 1967. V. 24. № 2. P. 163.
19. *Huber-Wälchli P., Günthard H. H.* // Spectrochim. Acta. Pt A. 1981. V. 37A. № 5. P. 285.
20. *Niide Y., Ohkoshi I., Takano M., Hayashi M.* // J. Mol. Spectr. 1986. V. 115. № 2. P. 305.
21. *Годунов И. А., Татевский В. М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2233.
22. *Kraitchman J., Dailey B. P.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 1. P. 184.
23. *Butcher S. S., Cohen R. A., Rounds T. C.* // Ibid. 1971. V. 54. № 9. P. 4123.
24. *Hirota E.* // Ibid. 1962. V. 37. № 2. P. 283.
25. *Yamanouchi K., Sugi M., Takeo H. et al.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 11. P. 2315.
26. *Inagusa T., Hayashi M.* // J. Mol. Spectr. 1988. V. 129. № 1. P. 160.
27. *Osborne M. R.* // J. Austral. Mathem. Soc. Ser. B. 1976. V. 19. P. 343.
28. *Bader R. F. W., Tal Y.* // Isr. J. Chem. 1980. V. 19. № 1. P. 8.
29. *Wiberg K. B., Wendloski J.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 3. P. 586.
30. *Bader R. F. W., McDougall P. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 24. P. 6788.
31. *Slee T. S.* // Ibid. 1986. V. 108. № 24. P. 7541.
32. *Wiberg K. B., Murcko M. A.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 13. P. 3616.
33. *Gussoni M.* // J. Mol. Struct. 1986. V. 141. P. 63.

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

Поступила в редакцию
21.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 541.634

© 1991 г.

Годунов И. А., Татевский В. М.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ. УЧЕТ ДАЛЬНИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕСВЯЗАННЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛЫ С НЕСКОЛЬКИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ ВОЛЧКАМИ

С использованием квантово-механического выражения для электронной энергии молекулы, теоремы вириала и понятия атома в молекуле получены выражения, связывающие в явном виде величины электрических зарядов, дипольных и квадрупольных моментов атомов с величинами коэффициентов в разложении потенциальных функций внутреннего вращения молекул в ряд Фурье. Для молекулы с одной степенью свободы внутреннего вращения предложен метод учета дальних взаимодействий несвязанных атомов. С помощью этого же подхода получены выражения для молекул с несколькими взаимодействующими вращающимися волчками.

В работах [1–5] на основе представления об атомах в молекуле [6] была предложена приближенная квантово-механическая теория потенциальных функций внутреннего вращения молекул. В частности в [4] была найдена в явном виде связь величин электрических зарядов, дипольных и квадрупольных моментов атомов в молекуле с величинами коэффициентов A_n и B_n потенциальной функции внутреннего вращения молекулы:

$$V(\varphi)=E^{el}(\varphi)=E_0{}^{el}+\sum_{n=0}(A_n\cos n\varphi+B_n\sin n\varphi), \qquad (1)$$

где φ — угол внутреннего вращения, E^{el} — электронная энергия молекулы, $E_0{}^{el}$ — часть электронной энергии молекулы, не зависящая от внутреннего вращения.

В работе [7] в предположении о том, что атомы одного вида [8] в разных молекулах имеют приближенно равные величины зарядов, дипольных и квадрупольных моментов, эти величины были вычислены для молекул этана и его галогензамещенных по экспериментальным значениям коэффициентов V_n потенциальных функций внутреннего вращения молекул

$$V(\varphi)=\frac{1}{2}\sum_{n=1}V_n(1-\cos n\varphi) \qquad (2)$$

и дипольных моментов молекул. Однако в [4, 7] был рассмотрен простейший случай молекул с одной степенью свободы внутреннего вращения, причем учитывались парные взаимодействия только «центральных» атомов (через ядра которых проходит ось внутреннего вращения) и атомов их первого окружения.

В настоящей работе рассмотрено приближение, учитывающее парные взаимодействия не только «центральных» атомов и атомов их первого окружения, но и в принципе атомов любого более далекого окружения. Этот же подход позволит получить выражения для многомерных потенциальных функций внутреннего вращения молекул с несколькими взаимодействующими волчками.

Потенциальная функция внутреннего вращения молекул с одной степенью свободы внутреннего вращения

Рассмотрим фрагмент молекулы с одной осью внутреннего вращения AB (рис. 1). Атомы α' и β' могут быть как концевыми, так и цепьевыми. Согласно [4], электронную энергию молекулы можно представить в виде

$$E^{el}=E_0{}^{el}+\varepsilon_{AB}+\sum_{\alpha}\varepsilon_{\alpha B}+\sum_{\beta}\varepsilon_{A\beta}+\sum_{\alpha,\beta}\varepsilon_{\alpha\beta}+\sum_{\alpha'}\varepsilon_{\alpha' B}+$$
$$+\sum_{\beta'}\varepsilon_{A\beta'}+\sum_{\alpha',\beta}\varepsilon_{\alpha'\beta}+\sum_{\alpha,\beta'}\varepsilon_{\alpha\beta'}+\sum_{\alpha',\beta'}\varepsilon_{\alpha'\beta'}, \qquad (3)$$

где ε_{ij} — энергия взаимодействия атомов соответствующих номеров. Как показано в [4] [1],

$$\varepsilon_{ij}=\frac{1}{2}\left\{\frac{e_ie_j}{r_{ij}}+\frac{e_j(\boldsymbol{\mu}_i\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3}+\frac{e_i(\boldsymbol{\mu}_j\mathbf{r}_{ji})}{r_{ij}^3}+\frac{(\boldsymbol{\mu}_i\boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^3}+\right.$$
$$+\frac{3(\boldsymbol{\mu}_i\mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j\mathbf{r}_{ji})}{r_{ij}^5}+\frac{e_j}{2r_{ij}^5}\sum_{f,g}Q_{fg}{}^{i}r_{ijf}r_{ijg}+\frac{e_i}{2r_{ij}^5}\sum_{f,g}Q_{fg}{}^{j}r_{jif}r_{jig}+$$
$$\left.+\frac{5(\boldsymbol{\mu}_j\mathbf{r}_{ji})}{2r_{ij}^7}\sum_{f,g}Q_{fg}{}^{i}r_{ijf}r_{ijg}+\frac{5(\boldsymbol{\mu}_i\mathbf{r}_{ij})}{2r_{ij}^7}\sum_{f,g}Q_{fg}{}^{j}r_{jif}r_{jig}\right\}, \qquad (4)$$

где e_i, e_j — заряды, $\boldsymbol{\mu}_i$, $\boldsymbol{\mu}_j$ — дипольные моменты и $Q_{fg}{}^{i}$, $Q_{fg}{}^{j}$ — элементы квадрупольных моментов атомов с номерами i и j; r_{ij} — расстояния между ядрами этих атомов; $f, g=X, Y, Z$ — оси локальных систем координат, начала которых расположены на ядрах атомов i (в первой и третьей суммах) или j (во второй и четвертой суммах).

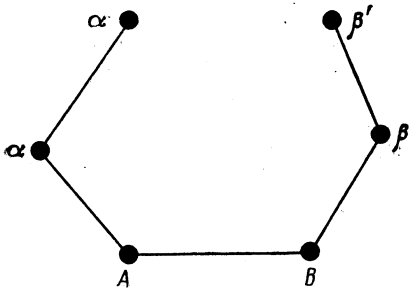


Рис. 1. Фрагмент молекулы с осью внутреннего вращения AB

В этом разделе мы предполагаем, что внутреннего вращения вокруг осей αA и βB не происходит. Значения энергий взаимодействия ε_{ij} зависят от внутреннего вращения молекулы вокруг оси AB посредством скалярных произведений векторов, а также величин r_{ijf}, r_{ijg}, r_{jif}, r_{jig} и $1/r_{ij}$. Зависимость $1/r_{ij}$ от внутреннего вращения можно найти методом, описанным в [4]. Для определения зависимости скалярных произведений векторов, а также величин r_{ijf}, r_{ijg}, r_{jif} и r_{jig} от внутреннего вращения необходимо для каждого из взаимодействующих атомов i и j ввести систему осей координат с началом на ядре

[1] Для ε_{AB} в работе [4] было получено более сложное выражение.

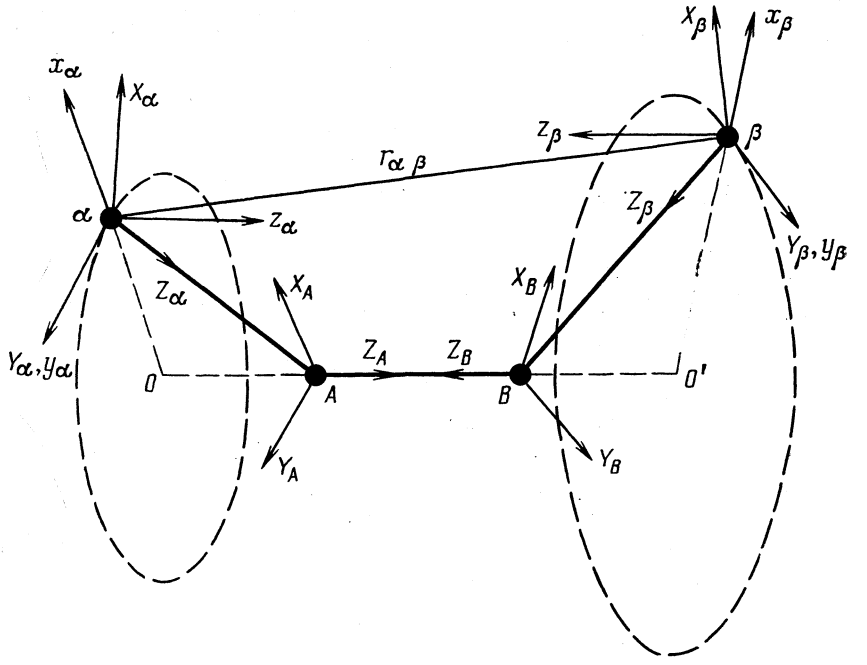


Рис. 2. Иллюстрация к выводу зависимости ε_{ij} (i, j=A, B, α, β) от внутреннего вращения (см. текст). Введены следующие (правые) системы координат: 1) $X_\alpha Y_\alpha Z_\alpha$ и $X_\beta Y_\beta Z_\beta$, начала которых помещены соответственно на ядра α и β, оси Z_α и Z_β направлены вдоль линий αA и βB, а оси X_α и X_β лежат в плоскостях проходящих через AB и $A\alpha$ и $B\beta$; 2) $x_\alpha y_\alpha z_\alpha$ и $x_\beta y_\beta z_\beta$, начала которых также помещены соответственно на ядра α и β, оси x_α и x_β совпадают с линиями $O\alpha$ и $O'\beta$, ось y_α совпадает с осью Y_α, а ось y_β – с осью Y_β; 3) $X_A Y_A Z_A$ и $X_B Y_B Z_B$ с началами на ядрах A и B, ось Z_A совпадает с AB, а ось Z_B – с BA. Направления осей X_A и X_B могут быть выбраны произвольно, если нет элементов симметрии молекулы [4]

соответствующего атома, затем определить взаимную ориентацию этих систем координат, а также их ориентацию относительно вектора r_{ij} при произвольном значении угла внутреннего вращения. Если взаимодействующие атомы не являются соседними в цепи химически связанных атомов в молекуле, то для решений этой задачи будут вводиться вспомогательные системы координат типа $x_i y_i z_i$ (на рис. 2 в качестве примера показаны системы координат $X_i Y_i Z_i$ и $x_i y_i z_i$ для атомов A, B, α и β (т. е. i=α, β, A, B).

В работе [4] было показано, что энергии взаимодействия ε_{AB}, $\varepsilon_{\alpha B}$, $\varepsilon_{A\beta}$ и $\varepsilon_{\alpha\beta}$ могут быть выражены в виде

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{n=0} (\varepsilon_{ijcn} \cos n\varphi_{ij} + \varepsilon_{ijsn} \sin n\varphi_{ij}), \qquad (5)$$

где φ_{AB} – угол между осями X_A и X_B, $\varphi_{\alpha B}$ – между осями x_α и X_B, φ_{AB} – между осями X_A и x_β и $\varphi_{\alpha\beta}$ – между осями x_α и x_β (рис. 2), а ε_{ijcn} и ε_{ijsn} – коэффициенты, не зависящие от внутреннего вращения.

Рассмотрим энергии взаимодействия атомов $\varepsilon_{\alpha' B}$ и $\varepsilon_{\alpha'\beta}$. Кроме показанных на рис. 2 систем координат для атомов B и β введем для атома α' следующие системы координат (рис. 3): 1) $X_{\alpha'} Y_{\alpha'} Z_{\alpha'}$ (на рисунке не показана), эта система координат аналогична системе $X_\alpha Y_\alpha Z_\alpha$ для атома α

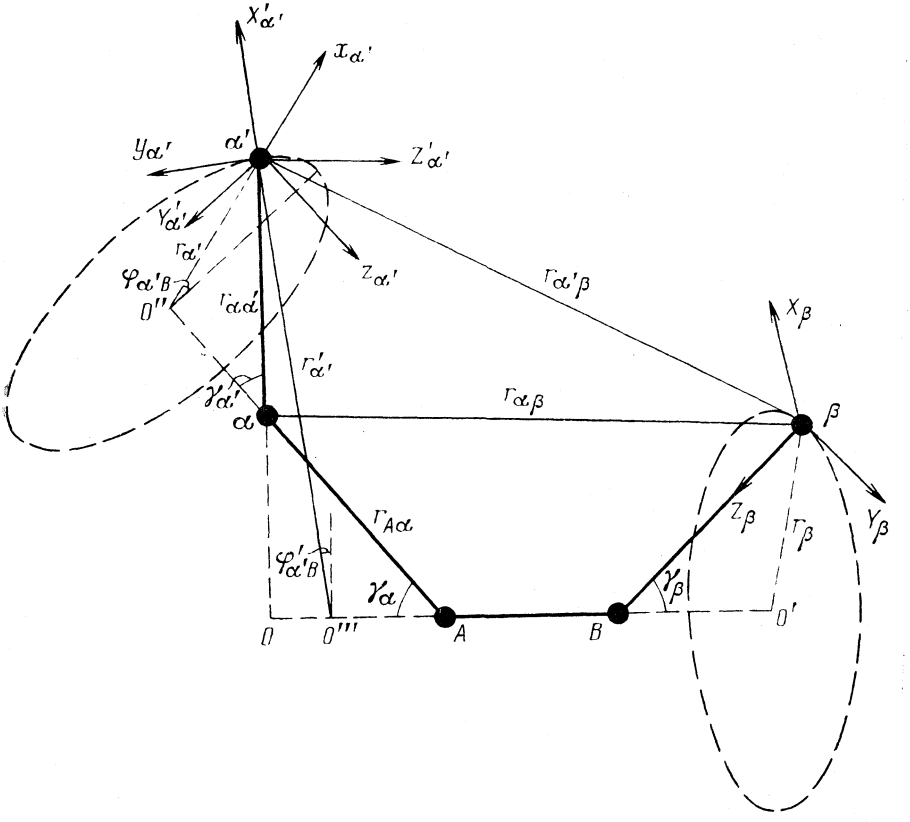


Рис. 3. Иллюстрация к выводу зависимости $\varepsilon_{\alpha'\beta}$ от внутреннего вращения вокруг оси AB. Все системы координат – правые

(рис. 2); 2) $x_{\alpha'}y_{\alpha'}z_{\alpha'}$, эта система координат аналогична системе $x_\alpha y_\alpha z_\alpha$ для атома α (рис. 2); 3) $X_{\alpha'}Y_{\alpha'}Z_{\alpha'}$. Начало этой системы координат расположено на ядре атома α', ось $X_{\alpha'}$ пересекает ось AB в точке O''' и лежит в плоскости, перпендикулярной AB (т. е. точка O''' смещается вдоль AB при вращении атома α' вокруг αA), $\varphi_{\alpha'B}$ – угол между мгновенным положением оси $X_{\alpha'}$ и начальным положением $X_{\alpha'}$ при $\varphi_{\alpha'B}=0$ ($\varphi_{\alpha'B}$ – угол между осью $x_{\alpha'}$ и проекцией AB на плоскость, перпендикулярную αA).

Пользуясь рисунком 3, можно показать, что

$$(\mathbf{x}^0_{\alpha'}\mathbf{X}^{0'}_{\alpha'}) = \sin\varphi_{\alpha'B}\sin\varphi'_{\alpha'B} + \cos\varphi_{\alpha'B}\cos\varphi'_{\alpha'B}\cos\gamma_\alpha,$$

$$(\mathbf{x}^0_{\alpha'}\mathbf{Y}^{0'}_{\alpha'}) = \sin\varphi_{\alpha'B}\cos\varphi'_{\alpha'B} - \cos\varphi_{\alpha'B}\sin\varphi'_{\alpha'B}\cos\gamma_\alpha,$$

$$(\mathbf{x}_{\alpha'}{}^{\circ}\mathbf{Z}_{\alpha'}{}^{\circ'}) = \cos\varphi_{\alpha'B}\sin\gamma_\alpha, \qquad (6)$$

$$(\mathbf{y}^0_{\alpha'}\mathbf{X}^{0'}_{\alpha'}) = \cos\varphi_{\alpha'B}\sin\varphi'_{\alpha'B} - \sin\varphi_{\alpha'B}\cos\varphi'_{\alpha'B}\cos\gamma_\alpha,$$

$$(\mathbf{y}^0_{\alpha'}\mathbf{Y}^{0'}_{\alpha'}) = \cos\varphi_{\alpha'B}\cos\varphi'_{\alpha'B} + \sin\varphi_{\alpha'B}\sin\varphi'_{\alpha'B}\cos\gamma_\alpha,$$

$$(\mathbf{y}_{\alpha'}{}^{\circ}\mathbf{Z}_{\alpha'}{}^{\circ'}) = -\sin\varphi_{\alpha'B}\sin\gamma_\alpha,$$

$$(\mathbf{z}^0_{\alpha'}\mathbf{X}^{0\prime}_{\alpha'}) = -\cos\varphi'_{\alpha' B}\sin\gamma_\alpha,$$

$$(\mathbf{z}^0_{\alpha'}\mathbf{Y}^{0\prime}_{\alpha'}) = \sin\varphi'_{\alpha' B}\sin\gamma_\alpha,$$

$$(\mathbf{z}_{\alpha'}{}^{\circ}\mathbf{Z}_{\alpha'}{}^{\circ\prime}) = \cos\gamma_\alpha.$$

Здесь верхним индексом «нуль» обозначены единичные векторы. Если рассматривается молекула с одной степенью свободы внутреннего вращения (с осью AB), то значения углов $\varphi_{\alpha' B}$ и $\varphi_{\alpha'}$ постоянны и могут быть вычислены из геометрических параметров молекулы. В этом случае произведения единичных векторов (6) являются константами. Выражения, совершенно аналогичные полученным в работе [4], определяют взаимные ориентации пар систем осей координат $X_{\alpha'}Y_{\alpha'}Z_{\alpha'}$ и $x_{\alpha'}y_{\alpha'}z_{\alpha'}$, $X_{\alpha'}{}'Y_{\alpha'}{}'Z_{\alpha'}{}'$ и $X_B Y_B Z_B$, $X_{\alpha'}{}'Y_{\alpha'}{}'Z_{\alpha'}{}'$ и $X_\beta Y_\beta Z_\beta$, ориентацию системы осей координат $X_{\alpha'}{}'Y_{\alpha'}{}''Z_{\alpha'}{}''$ и векторов $\mathbf{r}_{\alpha' B}$ и $\mathbf{r}_{\alpha'\beta}$, а также зависимость величины $1/r_{\alpha'\beta}$ от внутреннего вращения молекулы вокруг оси AB. Опуская громоздкие промежуточные выкладки, получаем

$$\varepsilon_{\alpha' B} = \sum_{n=1}^{2}[\varepsilon_{\alpha' B cn}\cos n(\varphi_{\alpha B}+\varphi'_{\alpha' B})+\varepsilon_{\alpha' B sn}\sin n(\varphi_{\alpha B}+\varphi'_{\alpha' B})], \qquad (7)$$

$$\varepsilon_{\alpha'\beta} = \sum_{n=0}^{\infty}[\varepsilon_{\alpha'\beta cn}\cos n\varphi_{\alpha'\beta}+\varepsilon_{\alpha'\beta sn}\sin n\varphi_{\alpha'\beta}], \qquad (8)$$

где $\varphi_{\alpha'\beta}=\varphi_{\alpha\beta}+\varphi'_{\alpha' B}$ (рис. 3).

Аналогично

$$\varepsilon_{A\beta'} = \sum_{n=1}^{2}[\varepsilon_{A\beta' cn}\cos n(\varphi_{A\beta}+\varphi'_{A\beta'})+\varepsilon_{A\beta' sn}\sin n(\varphi_{A\beta}+\varphi'_{A\beta'})], \qquad (9)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta'} = \sum_{n=0}^{\infty}[\varepsilon_{\alpha\beta' cn}\cos n\varphi_{\alpha\beta'}+\varepsilon_{\alpha\beta' sn}\sin n\varphi_{\alpha\beta'}], \qquad (10)$$

здесь $\varphi_{A\beta'}=\varphi_{\alpha\beta}+\varphi'_{A\beta'}$.

Наконец, если для атома β' ввести системы координат $X_{\beta'}Y_{\beta'}Z_{\beta'}$, $x_{\beta'}y_{\beta'}z_{\beta'}$ и $X_{\beta'}{}'Y_{\beta'}{}'Z_{\beta'}{}'$ аналогично тому, как это было сделано для атома α', то можно получить

$$\varepsilon_{\alpha'\beta'} = \sum_{n=0}^{\infty}[\varepsilon_{\alpha'\beta' cn}\cos n\varphi_{\alpha'\beta'}+\varepsilon_{\alpha'\beta' sn}\sin n\varphi_{\alpha'\beta'}], \qquad (11)$$

где

$$\varphi_{\alpha'\beta'}=\varphi_{\alpha\beta}+\varphi'_{\alpha' B}+\varphi'_{A\beta'}.$$

Подставляя найденные выражения (5), (7)–(11) для ε_{ij} ($i=A$, α, α', $j=B$, β, β') в (3) и учитывая, что соответствующие им углы

$$\varphi_{ij}=\varphi_{ij}{}^{\circ}+\varphi, \qquad (12)$$

где $\varphi_{ij}{}^{\circ}$ – начало отсчета φ_{ij}, φ – угол внутреннего вращения (т. е. пово-

рота одной части молекулы относительно другой), получим

$$E^{el}(\varphi)=V(\varphi)=E_0^{el}+\sum_{n=0}^{\infty}(A_n\cos n\varphi+B_n\sin n\varphi). \qquad (13)$$

Значения коэффициентов A_n и B_n полностью определяются геометрическими параметрами конформера, выбранного за начало отсчета φ и $V(\varphi)$, а также величинами электрических зарядов, дипольных и квадрупольных моментов атомов, составляющих молекулу.

Следует отметить, что для описания потенциальных функций внутреннего вращения большого числа молекул учет взаимодействий «центральных» атомов и атомов их первого и второго окружений является, по-видимому, достаточным. Однако, если молекула сильно «разветвлена» или «закручена», описанным способом можно учесть взаимодействие атомов любого, сколь угодно далекого окружения «центральной» связи.

Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы с несколькими взаимодействующими волчками

Рассмотрим молекулу с двумя или большим числом волчков, присоединенных к одному атому «остова» (молекула типа пропана) (рис. 3). Запишем выражение для электронной энергии такой молекулы в виде

$$E^{el}=E_0^{el}+\Sigma\varepsilon_{AB}+\Sigma\varepsilon_{\alpha B}+\Sigma\varepsilon_{\alpha\beta}+\Sigma\varepsilon_{\alpha'\beta}. \qquad (14)$$

Здесь индексами AB, αB, $\alpha\beta$ и $\alpha'\beta$ обозначены номера пар атомов, расположенных в цепи химически связанных атомов молекулы соответственно рядом, через один, через два и через три атома. Величины ε_{AB}, $\varepsilon_{\alpha B}$ и $\varepsilon_{\alpha\beta}$ определяются соотношениями (5).

Вернемся к выводу выражения (10). Для молекулы с двумя степенями свободы внутреннего вращения (оси AB и αA) произведения единичных векторов (5) и, следовательно, связь между системами координат $X_{\alpha'}Y_{\alpha'}Z_{\alpha'}$ и $X_{\alpha'}'Y_{\alpha'}'Z_{\alpha'}'$ зависит от внутреннего вращения вокруг αA. Пользуясь рисунком 3, можно показать, что

$$r_{\alpha'\beta}^2=r_\beta^2+(r'_{\alpha'\beta})^2+(r_{\alpha'})^2-2r_{\alpha'}'r_\beta\cos\varphi_{\alpha'\beta},$$

$$r'_{\alpha'\beta}=r_{\alpha\beta}'+r_{\alpha\alpha'}\cos\gamma_{\alpha'}\cos\gamma_\alpha-r_{\alpha\alpha'}\sin\gamma_{\alpha'}\sin\gamma_\alpha\cos\varphi_{\alpha'B},$$

здесь $r'_{\alpha'\beta}$ и $r_{\alpha\beta}'$ — проекции $\mathbf{r}_{\alpha'\beta}$ и $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$ на ось AB соответственно,

$$(r_{\alpha'})^2=[(r_{A\alpha}+r_{\alpha\alpha'}\cos\gamma_{\alpha'})\sin\gamma_\alpha+r_{\alpha\alpha'}\sin\gamma_{\alpha'}\cos\gamma_\alpha\cos\varphi_{\alpha'B}]^2+$$

$$+r_{\alpha\alpha'}^2\sin^2\gamma_{\alpha'}\sin^2\varphi_{\alpha'B},$$

$$r_{\alpha'}'\sin\varphi'_{\alpha'B}=r_{\alpha'}\sin\varphi_{\alpha'B}, \qquad (15)$$

$$r_{\alpha'}'\cos\varphi'_{\alpha'B}=(r_{A\alpha}+r_{\alpha\alpha'}\cos\gamma_{\alpha'})\sin\gamma_\alpha+r_{\alpha\alpha'}\sin\gamma_{\alpha'}\cos\gamma_\alpha\cos\varphi_{\alpha'B}.$$

Учитывая также, что $\varphi_{\alpha'\beta}=\varphi_{\alpha\beta}+\varphi'_{\alpha'B}$ можно выразить зависимость скалярных произведений векторов и величины $1/r_{\alpha'\beta}$ и ее степеней в (4) от углов $\varphi_{\alpha'B}$ и $\varphi_{\alpha\beta}$ и по уравнению (4) найти выражение для $\varepsilon_{\alpha'\beta}$. Подставляя затем его в (14) и принимая во внимание условие (12), получим выражение для потенциальной функции внутреннего вращения молекулы с

двумя волчками, присоединенными к одному атому остова,

$$E^{el}=V(\varphi_1,\varphi_2)=E_0^{el}+\sum_{n=0}\sum_{m=0}(U_{cnm}\cos n\varphi_1\cos m\varphi_2+$$

$$+U_{cnsm}\cos n\varphi_1\sin m\varphi_2+U_{sncm}\sin n\varphi_1\cos m\varphi_2+U_{snm}\sin n\varphi_1\sin m\varphi_2). \quad (16)$$

Если $V(\varphi_1,\varphi_2)$ — четная функция, ее обычно представляют [9] в виде

$$V(\varphi_1,\varphi_2)=\frac{1}{2}\sum_{n=0}\sum_{m=0}(U'_{cnm}\cos n\varphi_1\cos m\varphi_2+U'_{snm}\sin n\varphi_1\sin m\varphi_2). \quad (17)$$

Аналогично можно получить выражение для потенциальной функции внутреннего вращения молекулы с любым числом волчков, присоединенных к одному атому остова, например, для молекулы с числом волчков K

$$V(\varphi_1,\varphi_2,\ldots,\varphi_K)=E_0^{el}+\sum_{k>l=1}^{K}\sum_{n=0}\sum_{m=0}(U_{cnm}^{kl}\cos n\varphi_k\cos m\varphi_l+$$

$$+U_{cnsm}^{kl}\cos n\varphi_k\sin m\varphi_l+U_{sncm}^{kl}\sin n\varphi_k\cos m\varphi_l+U_{snm}^{kl}\sin n\varphi_k\sin m\varphi_l). \quad (18)$$

Рассмотрим теперь молекулу типа бутана, фрагмент такой молекулы приведен на рис. 1. Тем же путем, каким выше мы учли зависимость величины $\varepsilon_{\alpha'\beta}$ (8) от изменения угла внутреннего вращения $\varphi_{\alpha'B}$ и перешли от (13) к (16), можно учесть зависимость величины $\varepsilon_{\alpha'\beta'}$ (11) от изменения углов внутреннего вращения $\varphi_{\alpha'B}$ и $\varphi_{A\beta'}$ и получить выражение для потенциальной функции внутреннего вращения молекулы с двумя взаимодействующими волчками, присоединенными к разным атомам остова, разделенным осью внутреннего вращения,

$$V(\varphi_1,\varphi_2,\varphi_3)=E_0^{el}+\sum_{n=0}\sum_{m=0}\sum_{p=0}(U_{cnmp}\cos n\varphi_1\cos m\varphi_2\cos p\varphi_3+$$

$$+U_{sncmcp}\sin n\varphi_1\cos m\varphi_2\cos p\varphi_3+U_{cnsmcp}\cos n\varphi_1\sin m\varphi_2\cos p\varphi_3+$$

$$+U_{cncmsp}\cos n\varphi_1\cos m\varphi_2\sin p\varphi_3+U_{cnsmsp}\cos n\varphi_1\sin m\varphi_2\sin p\varphi_3+$$

$$+U_{sncmsp}\sin n\varphi_1\cos m\varphi_2\sin p\varphi_3+U_{snsmcp}\sin n\varphi_1\sin m\varphi_2\cos p\varphi_3+$$

$$+U_{snmp}\sin n\varphi_1\sin m\varphi_2\sin p\varphi_3). \quad (19)$$

Если в молекуле имеется большее число волчков такого типа, то в выражении для потенциальной функции внутреннего вращения следует просуммировать взаимодействия атомов соответствующих пар волчков подобно тому, как это было сделано при переходе от (16) к (18).

В принципе аналогичным образом могут быть рассмотрены молекулы с несколькими взаимодействующими волчками, присоединенными к разным атомам остова, разделенным двумя или несколькими осями внутреннего вращения, однако взаимодействие таких волчков будет, по-видимому, пренебрежимо малым.

Список литературы

1. *Татевский В. М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 13.
2. *Татевский В. М., Коптев Г. С., Годунов И. А., Пупышев В. И.* // Там же. 1986. Т. 27. № 2. С. 134.
3. *Татевский В. М., Годунов И. А.* // Там же. 1986. Т. 27. № 6. С. 539.
4. *Годунов И. А., Татевский В. М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2062.
5. *Годунов И. А., Татевский В. М.* // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2233.
6. *Татевский В. М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 2. С. 131.
7. *Годунов И. А., Абраменков А. В., Татевский В. М.* // Журн. физ. химии. В печати.
8. *Татевский В. М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973.
9. *Grant D. M., Pugmire R. J., Livingston R. C. et al.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 9. P. 4424.

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

Поступила в редакцию
29.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 535.338.41

© 1991 г.

Годунов И. А., Бадави М., Татевский В. М.

ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНА И ДИЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНА В ОБЛАСТИ 275 нм

Экспериментально исследованы вибронные спектры поглощения паров метилциклопропилкетона (М) и дициклопропилкетона (Д). Найдены системы электронных переходов: $\tilde{A}^1A''\leftarrow\tilde{X}^1A'$ для молекулы *цис*-М и $\tilde{A}^1A_2\leftarrow\tilde{X}^1A_1$ для молекулы *цис, цис*-Д. На основании анализа колебательной структуры этих электронных переходов оценены величины торсионных частот и границы значений потенциальных барьеров *цис*→*транс*-переходов этих молекул в возбужденных электронных состояниях.

Исследование вибронных спектров поглощения паров метилциклопропилкетона (М) и дициклопропилкетона (Д) проводилось нами в рамках конформационного анализа молекул циклопропанкарбоновых соединений в основном и в возбужденных электронных состояниях. До настоящего времени поворотная изомерия этих молекул изучалась фактически только для основного электронного состояния [1], вибронные спектры исследованы только для молекулы циклопропанкарбальдегида (Ц) [2].

В результате исследования молекул М и Д в газовой фазе в основном электронном состоянии было установлено следующее.

1. Молекулы М в измеримых количествах существуют только в виде *цис*-конформеров (*транс*- и *цис*-конформеры определяются по взаимному положению атома кислорода и циклопропанового кольца относительно оси внутреннего вращения). Для молекулы *цис*-М найдены геометрические параметры [3—5], вращательные постоянные [4], а также значения фундаментальных частот колебаний [6, 7], в частности пять торсионных (для группы $COCH_3$) переходов. По этим данным методом [8] были вычислены коэффициенты V_2 и V_4 в разложении потенциальной функции внутреннего вращения в ряд Фурье

$$V(\varphi)=\frac{1}{2}\Sigma V_n(1-\cos n\varphi), \qquad (1)$$

где φ — угол внутреннего вращения. Найденное значение V_2=11,3 кДж/моль может рассматриваться как нижняя граница величины потенциального барьера *цис*→*транс*-перехода [7], так как не учитывается разность энергии конформеров. Согласно квантово-механическому расчету методом ЧПДП [9], устойчивыми являются *цис*- и *транс*-конформеры М, причем значения разности энергии $\Delta E=E(транс)-E(цис)$ и потенциального барьера $V^{\neq}$ *цис*→*транс*-перехода составляют 6,7 и 23,0 кДж/моль соответственно.

2. Молекулы Д в измеримых количествах существуют только в виде *цис, цис*-конформеров (симметрии C_{2v}) [10—12] (рис. 1). В спектре комбинационного рассеяния твердой фазы *цис, цис*-Д найдена частота 62 $см^{-1}$,

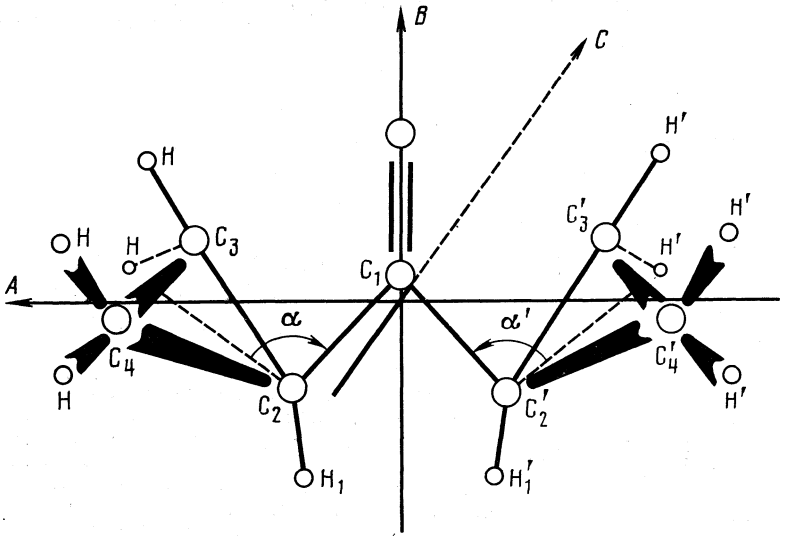


Рис. 1. *цис, цис*-Конформер молекулы *Д*; *A*, *B* и *C* – главные оси инерции

отнесенная к торсионному колебанию циклопропанового кольца (в одномерном приближении) [10].

Для наших исследований УФ-спектров поглощения использовались образцы М и Д 99,9%-ной чистоты (по данным ГЖХ), которые непосредственно перед съемкой спектров перегонялись в вакууме. ИК-спектры паров этих образцов, полученные на спектрофотометре «SP-2000» (фирмы «Pye Unicam»), полностью совпадали с литературными [7, 10]. УФ-спектры поглощения паров М и Д были сначала получены на спектрофотометре СФ-8 с низким разрешением. Длинноволновые полосы поглощения обеих молекул с $\lambda_{макс}$=275 нм типичны для карбонильных соединений и соответствуют синглет-синглетным ($S_1 \leftarrow S_0$) электронным переходам. Затем были получены спектры высокого разрешения этих полос с помощью многоходовой оптической кюветы типа Уайта с длиной хода света от 10 до 80 м при давлениях 1÷15 Торр М и 1÷2 Торр Д. Спектры регистрировались на фотопластинки на спектрографе ДФС-452 в первом порядке дифракционной решетки 2400 штр/мм с дисперсией ~3,5 Å/мм. В качестве спектра сравнения использовался спектр лампы с полым Fe—Ne-катодом. На рис. 2 приведены микрофотограммы участков спектров М и Д, полученные на микрофотометре ИФО-451. В спектрах обеих молекул наблюдаются довольно слабые широкие полосы, образующие длинные серии. Крайние полосы каждой серии имеют очень малую интенсивность, полосы максимальной интенсивности находятся ближе к центру. Точность измерения полос составляет ~2÷5 $см^{-1}$.

По сравнению с вибронным спектром Ц, исследованным нами ранее [2], спектры молекул *цис*-М и *цис, цис*-Д значительно проще и менее информативны. Однако некоторые выводы могут быть сделаны.

цис,цис-Дициклопропилкетон. В спектре *цис-цис*-Д наблюдаются две серии полос в области 31 953—32 918 $см^{-1}$ (серия I) и 33 324—33 977 $см^{-1}$ (серия II), серия I — более интенсивна. Расстояние между соседними полосами в сериях составляет ~45÷43 $см^{-1}$, расстояние между наиболее интенсивными полосами каждой серии (т. е. расстояние между сериями)

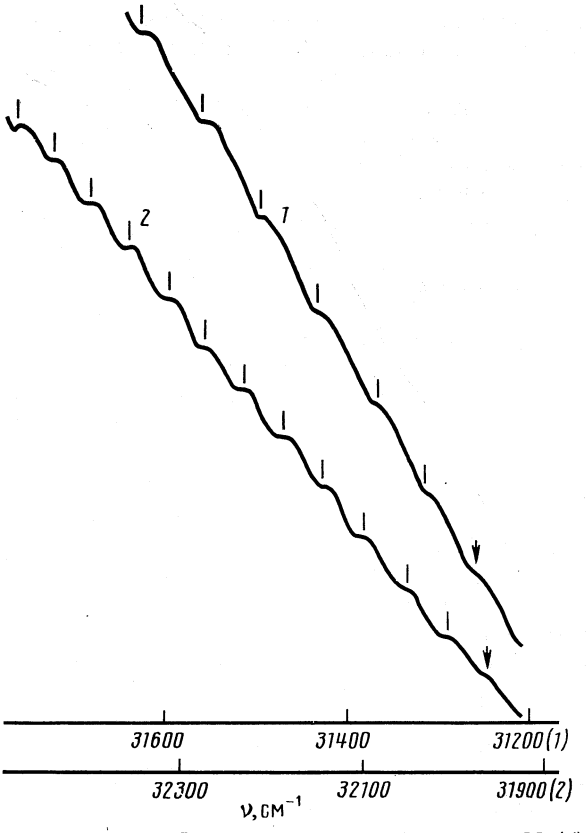


Рис. 2. Участки УФ-спектров поглощения паров М (*1*) и Д (*2*) высокого разрешения в области 0_0^0-переходов; стрелкой показано положение 0_0^0-полос

составляет 1188 см$^{-1}$ (или, возможно, 1188+45=1233 см$^{-1}$). Эта величина может быть отнесена к частоте валентного C=O-колебания в S_1-состоянии, которая очень характерна для молекул карбонильных соединений и составляет ~1200 см$^{-1}$.

Длинную серию интервалов ~45 см$^{-1}$ можно отнести: 1) либо к торсионной прогрессии $T_0^{v'}$ по аналогии с молекулой бензофенона [13—15] (спектры бензофенона получены в условиях сверхзвуковой струи, но качественно очень похожи на наш спектр Д; 2) либо к торсионной секвенции $T_{v''}^{v'}$, так как наличие столь длинной последовательности интервалов (в серии I различаются 22 интервала) свидетельствует о том, что переходы происходят с колебательных уровней S_0-состояния, соответствующих колебанию с очень низкой частотой.

В спектрах бензофенона [13—16] наличие данных торсионных прогрессий объясняется тем, что при электронном возбуждении молекулы происходит заметное уменьшение углов, на которые фенильные кольца вывернуты из плоскости CC(O)C относительно осей внутреннего вращения (но симметрия C_2 сохраняется). Этим же объясняется очень малая интенсивность перехода 0_0^0. Но для молекул Д в газовой фазе в S_0-состоянии найдены только *цис, цис*-конформеры симметрии C_{2v} [10]. Трудно предположить, что при электронном возбуждении молекул *цис, цис*-Д происходит

поворот циклопропановых колец, учитывая также, что для молекул Ц [2], бензофенона [14—16], акролеина [17], метилвинилкетона [18] и ацетона [19—21] величины торсионных частот и, следовательно, потенциальных барьеров внутреннего вращения в S_1-состояниях существенно выше, чем в состояниях S_0. Значительно вероятнее, что при электронном возбуждении конформация *цис, цис*-Д сохраняется и наблюдаемую серию интервалов ~45 см$^{-1}$ следует отнести к торсионной секвенции $T_{v''}^{v'}$. Так как значение торсионной частоты молекулы *цис, цис*-Д в твердой фазе в S_0-состоянии составляет 62 см$^{-1}$ [10], газовой фазе его можно оценить в ~57 см$^{-1}$, тогда значение торсионной частоты в S_1-состоянии составляет ~57+45= =102 см$^{-1}$.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. Наблюдаемый электронный переход молекулы *цис, цис*-Д должен принадлежать к $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$-типу как для молекул ацетона [19—21] и формальдегида [22] и, следовательно, запрещен по симметрии. Поэтому вибронные переходы 0_0^0 («начало» электронного перехода) и $T_{v''}^{v'}$ также запрещены. Серия I наблюдается от «псевдоначала», отнесение которого однозначно установить невозможно. Однако известно, что в равновесной конфигурации молекулы ацетона в S_1-состоянии атом кислорода находится вне плоскости CC(O)C, и сечение поверхности потенциальной энергии по координате инверсии (неплоского C=O-колебания) представляет собой две симметричные ямы, разделенные барьером, а нулевой колебательный уровень расщеплен на две компоненты 0^{0+} и 0^{0-} с расстоянием $0^{0-}-0^{0+}$~6 см$^{-1}$ [21]. Такое же строение было предположено для молекулы *транс*-метилглиоксаля в S_1-состоянии при исследовании вибронного спектра [23—25], причем найденный в спектре интервал 6 см$^{-1}$ может быть отнесен только к расщеплению нулевого колебательного уровня на 0^{0+}- и 0^{0-}-компоненты.

На основании этих данных можно предположить аналогичное строение молекулы *цис, цис*-Д в S_1-состоянии с расстоянием $0^{0-}-0^{0+}$~6 см$^{-1}$. Если это так, то: 1) малая интенсивность первых полос серий объясняется смещением потенциальных ям на поверхностях потенциальной энергии в S_0- и S_1-состояниях по координате инверсии (C=O); 2) группа молекулярной симметрии [26] молекулы *цис, цис*-Д в S_1-состоянии изоморфна точечной группе симметрии C_{2v}. Величину ненаблюдаемого в спектре запрещенного перехода 0_0^{0+} симметрии $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ можно оценить в 31 953−6= =31 947 см$^{-1}$ (хотя нельзя исключить, что истинное значение частоты перехода 0_0^{0+} меньше на $m \cdot 45$ см$^{-1}$, где m — целое число); 3) серия I полос может быть отнесена к переходам $0_0^{0-}-T_{v''}^{v'}$, которые соответствуют типу $\tilde{A}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ и являются разрешенными; 4) полосы, соответствующие переходам $\tilde{A}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$, должны иметь вращательные контуры A-типа.

Для того чтобы проверить последнее следствие, мы для молекулы *цис, цис*-Д провели расчеты вращательных контуров A-, B- и C-типов. Для S_0-состояния были приняты следующие геометрические параметры (рис. 1): $r(C_1C_2)$=1,507 Å, $r(C_2C_3)=r(C_2C_4)$=1,515 Å, $r(C_3C_4)$=1,490 Å, r(CO)=1,222 Å, r(CH)=1,085 Å, $\sphericalangle C_2C_1O$=122°, $\sphericalangle\alpha$=120°, $\sphericalangle C_1C_2H_1$= =117,5°, $\sphericalangle$HCH=116°. Для S_1-состояния приняты такие же параметры, за исключением r'(CO) и $r'(C_1C_2)=r'(C_1C_2')$, для которых рассматривались два варианта: а) r'(CO)=r''(CO)+0,1 Å и б) r'(CO)=r''(CO)+0,1 Å, $r'(C_1C_2)=r'(C_1C_2')=r''(C_1C_2)$−0,1 Å, для обоих вариантов варьировалась величина угла выхода C=O из плоскости $C_2C_1C_2'$.

К сожалению, вращательные контуры полос спектра видны недостаточно четко, поэтому нам не удалось ни надежно выбрать вариант (а) или (б), ни оценить значение угла возможного выхода C=O из плоскости

Величины торсионных частот ν и вращательных постоянных F (в $см^{-1}$), а также потенциальных барьеров $V^{\neq}$ или их нижних ($V^{\neq}_{мин}$) и верхних ($V^{\neq}_{макс}$) границ (в кДж/моль) для *цис* → *транс*-переходов молекул Ц, *цис*-М и *цис, цис*-Д в S_0- и S_1-состояниях

Молекула	Состояние	$\nu_{транс}$	$\nu_{цис}$	$F_{транс}$	$F_{цис}$	$V^{\neq}$	$V^{\neq}_{мин}$	$V^{\neq}_{макс}$
Ц [2]	S_0	126,1	113 [30]	2,3	2,4	21,1 *		
	S_1	201,2	–	2,1	2,2	57,9 *		
цис-М	S_0		61 [7]		0,83	23,0 [9]	13,4	33,1
	S_1		123		0,81		55,9	137,9
цис, цис-Д	S_0		~57		0,60		16,3	40,2
	S_1		~102		0,59		52,8	130,3

* Вычислено по данным [2].

$C_2C_1C_2'$. Однако качественно совпадение контуров экспериментальных полос и рассчитанных для полос A-типа варианта (а) представляется более удовлетворительным. С принятыми геометрическими параметрами были вычислены приведенные моменты инерции $I_{пр}$ для вращения циклопропанового кольца молекулы *цис, цис*-Д в S_0- и S_1-состояниях и обратные им вращательные постоянные $F=h/8\pi^2cI_{пр}$. Зная эти величины и значения торсионных частот ν (57 и 102 $см^{-1}$ для S_0- и S_1-состояний соответственно) можно оценить границы потенциальных барьеров $V^{\neq}$ *гис→транс*-переходов следующим образом. В гармоническом приближении силовые постоянные торсионного колебания можно вычислить по соотношению $k=V''(\varphi)=\nu^2 2F$ [27]. Потенциальная функция внутреннего вращения $V(\varphi)$ может быть представлена: а) либо в виде ряда (1) с учетом $n=2$, когда $V(\varphi)={}^1/_2V_2(1-\cos n\varphi)$, а минимальная граница $V^{\neq}_{мин}=V(\varphi=90°)=V^2=k/2$; б) либо в гармоническом приближении $V(\varphi)={}^1/_2k\varphi^2$ и тогда максимальная граница $V^{\neq}_{макс}=V(\varphi=\pi/2)={}^1/_2k(\pi/2)^2$. Вычисленные значения $V^{\neq}_{мин}$ и $V^{\neq}_{макс}$ для S_0- и S_1-состояний *цис, цис*-Д приведены в таблице. В этой же таблице приведены величины потенциальных барьеров *цис→транс* переходов молекулы ЦПКА в S_0- и S_1-состояниях, которые были вычислены по данным работы [2].

цис-Метилциклопропилкетон. Спектр *цис*-М представляет собой несколько серий широких полос в области [1] 30 560–32 800 $см^{-1}$, расстояние между соседними полосами ~62 $см^{-1}$. Качественно спектр *цис*-М имеет сходство со спектром *цис, цис*-Д, однако отличается тем, что серии полос перекрываются, и определить положения начал серий еще труднее, чем в случае *цис, цис*-Д. Наиболее интенсивная серия в области 31 265–31 885 $см^{-1}$ насчитывает 11 полос, они отнесены к торсионной секвенции $T^{v'}_{v''}$. Аргументы в пользу этого отнесения такие же, как и при отнесении секвенции $T^{v'}_{v''}$ молекулы *цис, цис*-Д. По аналогии с молекулой Ц [2] наблюдаемый электронный переход отнесен к $\tilde{A}^1A''\leftarrow\tilde{X}^1A'$-типу, к вибронному переходу 0_0^0 отнесена полоса 31 265 $см^{-1}$, хотя нельзя исключить, что в действительности частота этого перехода на $m\times62$ $см^{-1}$ меньше. Малую интенсивность 0_0^0-перехода можно объяснить смещением по-

[1] В области 30 452–31 236 $см^{-1}$ наблюдается серия очень слабых полос, расстояние между которыми составляет ~54 $см^{-1}$. Они могут соответствовать либо горячим переходам *цис*-М, либо переходам *транс*-М.

тенциальных ям на поверхностях потенциальной энергии в S_0- и S_1-состояниях по инверсионной (C=O) и торсионной (CH_3) координатам, как в случае молекулы ацетофенона [16, 28, 29]. Следует отметить, однако, что в нашем спектре, полученном при комнатной температуре, не наблюдается полос, которые можно было бы отнести к переходам на торсионные уровни энергии группы CH_3 в S_1-состоянии, в то время как в вибронных спектрах ацетофенона, полученных в условиях сверхзвуковой струи [16, 28, 29], такие полосы наиболее интенсивны.

Учитывая, что в S_0-состоянии молекулы *цис*-М значение торсионной частоты $\nu=61$ см$^{-1}$ [7], можно оценить величину $\nu'=61+62=123$ см$^{-1}$ в S_1-состоянии. Далее, как и для молекулы *цис,цис*-Д, мы оценили значения $V^{\neq}_{\text{мин}}$ и $V^{\neq}_{\text{макс}}$ для *цис→транс*-переходов молекулы *цис*-М (см. таблицу). Значение вращательной постоянной F в S_0-состоянии было вычислено с принятыми геометрическими параметрами (для фрагмента C_3H_5CO – см. рис. 1): $r(C_1C_2)=r(C_1C_{\text{мет}})=1{,}507$ Å, $r(C_2C_3)=r(C_2C_4)=1{,}515$ Å, $r(C_3C_4)=1{,}490$ Å, $r(CO)=1{,}222$ Å, $r(CH)=1{,}085$ Å, $\sphericalangle CCO=122°$, $\sphericalangle\alpha=121°$, $\sphericalangle C_1C_2H_1=117{,}5°$, $\sphericalangle HCH=116°$; эти параметры хорошо воспроизводят экспериментальные значения главных моментов инерции [4], для S_1-состояния принято $r'(CO)=r''(CO)+0{,}1$ Å. Как было упомянуто выше, в работе [7] также оценивалась нижняя граница величины потенциального барьера *цис→транс*-перехода молекулы *цис*-М в S_0-состоянии, однако при этом использовалась величина $F=1{,}56872$ см$^{-1}$, которая в ~2 раза отличается от вычисленной нами (см. таблицу) и представляется явно ошибочной.

Как видно из таблицы: 1) величины $V^{\neq}_{\text{мин}}$ и $V^{\neq}_{\text{макс}}$ хорошо согласуются для соответствующих электронных состояний; 2) для молекулы *цис*-М в S_0-состоянии рассчитанная величина $V^{\neq}=23{,}0$ кДж/моль [9] очень близка к среднему значению между $V^{\neq}_{\text{мин}}$ и $V^{\neq}_{\text{макс}}$ и хорошо согласуется с $V^{\neq}=21{,}1$ кДж/моль для молекулы Ц; 3) в S_1-состояниях значения $V^{\neq}_{\text{макс}}$ совершенно не согласуются с величиной $V^{\neq}$ для Ц, к которой значительно ближе значения $V^{\neq}_{\text{мин}}$. По-видимому, в S_1-состояниях потенциальные функции внутреннего вращения молекул М и Д в достаточно хорошем приближении могут быть описаны с помощью ряда (1) с учетом только коэффициента с $n=2$, это может быть при условии, что разности энергии конформеров исследуемых молекул в S_1-состояниях значительно ниже, чем в состояниях S_0.

Список литературы

1. *Wurrey Ch. J., De Witt J. E., Kalasinsky V. F.* Vibrational Spectra and Structure/ Ed. by J. R. Durig. Amsterdam: Elsevier, 1983. V. 12. Ch. 4.
2. *Годунов И. А., Бадави М., Татевский В. М.* // Деп. ВИНИТИ. 1990. № 1124–В 90.
3. *Bartell L. S., Guillory J. P., Parks A. T.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 65. № 9. P. 3043.
4. *Lee P. L., Schwendeman R. H.* // J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 41. № 1. P. 84.
5. *Penn R. E., Boggs J. E.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. № 11. P. 666.
6. *Powell D. L., Klaboe P., Christensen D. H.* // J. Mol. Struct. 1973. V. 15. № 1. P. 77.
7. *Durig J. R., Bist H. D., Little T. S.* // Ibid. 1984. V. 116. № 3/4. P. 345.
8. *Lewis J. D., Malloy T. B., Chao T. H., Laane J.* // Ibid. 1972. V. 12. № 3. P. 427.
9. *Pelissier M., Serafini A., Devanneaux J., Labarre J.-F.* // Tetrahedron. 1971. V. 27. P. 3271.
10. *Nease A. B., Wurrey C. J.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 16. P. 2135.
11. *Schrumpf G., Alshuth T.* // Spectrochim. Acta. Ser. A. 1987. V. 43A. № 7. P. 939.
12. *Diallo A. O., Waters D. N.* // Ibid. 1988. V. 44A. № 11. P. 1109.
13. *Abe H., Kamei S., Mikami N., Ito M.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 109. № 3. P. 217.
14. *Kamei S., Sato T., Mikami N., Ito M.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 90. № 22. P. 5615.

15. *Holtzclaw K. W., Pratt D. W.* // Ibid. 1986. V. 84. № 8. P. 4713.
16. *Ohmori N., Suzuki T., Ito M.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 5. P. 1086.
17. *Osborne G. A., Ramsay D. A.* // Can. J. Phys. 1973. V. 51. № 11. P. 1170.
18. *Birge R. R., Pringle W. C., Leermakers P. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 25. P. 6715.
19. *Baba M., Hanazaki I.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 103. № 2. P. 93.
20. *Baba M., Hanazaki I., Nagashima U.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 9. P. 3938.
21. *Яковлев Н. Н., Дюмаева И. В., Годунов И. А.* // Деп. ВИНИТИ. 1988. № 9212-В 88.
22. *Moule D. C., Walsh A. D.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 1. P. 67.
23. *Gurnick M., Chaiken J., Benson Th., McDonald J. D.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 1. P. 99.
24. *Chaiken J., McDonald J. D.* // Ibid. 1982. V. 77. № 2. P. 669.
25. *Soulard L., Fillaux F., Millie Ph.* // Chem. Phys. 1984. V. 87. № 1. P. 117.
26. *Банкер Ф.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
27. *Fateley W. G., Harris R. K., Miller F. A., Witkowski R. E.* // Spectrochim. Acta. 1965. V. 21. № 2. P. 231.
28. *Kamei S., Okuyama K., Abe H. et al.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 1. P. 93.
29. *Tomer J. L., Spangler L. H., Pratt D. W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 5. P. 1615.
30. *Durig J. R., Little T. S.* // Croat. Chem. Acta. 1988. V. 61. № 3. P. 529.

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

Поступила в редакцию
21.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.121.536.7:541.183.123

© 1991 г.

Борин Л. Л.

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ АНИОНИТАМИ В СИСТЕМАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ ОДНОГО КОМПЛЕКСНОГО РЕЗИНАТА

Рассмотрена задача определения активностей простого резината RA (анионита в форме аниона A^-) и единственного комплексного резината R_mMA_{n+m} (анионита в форме комплексного аниона MA_{n+m}^{m-}), а также термодинамической константы и энергии Гиббса образования R_mMA_{n+m} в четырехкомпонентной системе с высаливателем KA в водном растворе: $RA - MA_n - KA - H_2O$. Выведены и обсуждены уравнения для расчета указанных величин на основе экспериментальных данных.

Термодинамическое описание гетерогенной химической реакции обмена ионов предполагает определение термодинамических функций, характеризующих реакцию (ΔG°, ΔH°, ΔS°), а также активностей компонентов фазы ионита — резинатов. Такое описание можно сделать на основе строгого термодинамического подхода к процессу ионного обмена, основы которого в наиболее четком виде были сформулированы еще в 30-х годах Б. П. Никольским [1]. В отличие от модельных осмотических теорий ионного обмена, предполагающих наличие давления набухания в фазе ионита, строгий термодинамический подход можно назвать неосмотической теорией этого явления. Уже в уравнении изотермы ионного обмена Никольского заложено представление фазы ионита как раствора, состояние компонентов которого может быть охарактеризовано их активностями.

Методы определения активностей резинатов и термодинамических констант равновесия ионного обмена, основанные на использовании закона действия масс и уравнения Гиббса — Дюгема предложены в 1950 году в работах Аргерзингера и Хегфельдта с сотр. [2, 3]. Дальнейшее развитие эти методы получили в работах Гейнса и Томаса и советских ученых, краткий обзор которых выполнен ранее [4, 5]. Однако в этих исследованиях рассматривались только простые ионообменные равновесия [6], не осложненные побочными процессами (например, процессами комплексообразования), т. е. равновесия с участием простых, а не комплексных ионов.

Строгий термодинамический подход к ионообменному извлечению анионных комплексов металлов развит нами в работах [4, 5, 7, 8]. В книге

[5] он рассмотрен как частный случай общего подхода к строгому термодинамическому описанию гетерогенных химических реакций с участием анионных комплексов металлов. В работах [4, 5] рассмотрено решение наиболее общей задачи термодинамического описания анионообменной системы, в которой образуется несколько металлокомплексных резинатов.

На практике часто встречается анионообменная система с образованием из простого резината RA только одного комплексного резината R_mMA_{n+m}. Обычно используемая для описания такой ионообменной системы реакция обмена в фазе ионита простого аниона A^- на комплексный MA_{m+n}^{m-}

$$mRA+MA_{n+m}^{m-} \rightleftarrows R_mMA_{n+m}+mA^- \qquad (1)$$

термодинамически неотличима от реакции, которая записывается как реакция комплексообразования в фазе ионита

$$mRA+MA_n \rightleftarrows R_mMA_{n+m}. \qquad (2)$$

Практически безразлично, каким из этих уравнений описывать реакцию, так как термодинамическая константа равновесия (1)

$$K'_{a,m} = a_{R_mMA_{n+m}} a^m_{A^-} / a^m_{RA} a_{MA_{n+m}^{m-}} \qquad (3)$$

связана с термодинамической константой равновесия (2)

$$K_{a,m} = a_{R_mMA_{n+m}} / a_{RA}{}^m a_{MA_n} \qquad (4)$$

очевидным соотношением

$$K_{a,m} = K'_{a,m} \beta_{a,n+m}, \qquad (5)$$

где $\beta_{a,\,n+m}$ — общая термодинамическая константа образования комплекса MA_{n+m}^{m-}. При этом учтено, что $a_{MA_n} = a_{M^{n+}} a_{A^-}{}^n$ [5]. Соотношение (5) позволяет легко пересчитывать значение $K_{a,m}$ в $K'_{a,m}$.

Тем не менее имеются причины, по которым более целесообразна запись уравнения реакции в форме (2), а термодинамической константы — в форме (4). Во-первых, подобный подход позволяет рассмотреть с единой точки зрения не только процессы анионообменной сорбции и экстракции металлов, а также осаждения комплексных солей, но и экстракции по сольватному (координационному) механизму [5]. Во-вторых, выбор для термодинамического описания системы не ионных, а незаряженных (молекулярных) компонентов упрощает описание межфазного равновесия (подробнее см. [5, с. 29—31]). Наконец, не имея возможности остановиться на этом здесь более подробно, укажем лишь, что использование нейтральных компонентов, т. е. запись уравнения реакции в виде (2), позволяет более четко выявить роль гидратационно-дегидратационных явлений в термодинамике анионообменной сорбции металлов.

В данной работе описывается решение задачи определения активностей резинатов RA и R_mMA_{n+m} и значения $K_{a,m}$ в четырехкомпонентной гетерогенной системе с высаливателем KA (в частном случае с кислотой HA) в водном растворе: RA — MA_n — KA — H_2O.

Непосредственное измерение активностей компонентов фазы ионита — резинатов RA и R_mMA_{n+m}, к сожалению, невозможно. Однако значения этих активностей можно определить, используя уравнение (4) совместно с уравнением Гиббса — Дюгема для фазы ионита. Уравнение Гиббса —

Дюгема имеет вид

$$\varkappa_{KA}d\ln a_{KA}+\varkappa_{MA_n}d\ln a_{MA_n}+\varkappa_{RA}d\ln a_{RA}+$$

$$+\varkappa_{R_mMA_{n+m}}d\ln a_{R_mMA_{n+m}}+n^{(a)}_{H_2O}d\ln a_{H_2O}=0, \quad (6)$$

где $\varkappa_i$ — количество молей компонента фазы ионита i, приходящееся на 1 г-экв обменной емкости, т. е. $\varkappa_i=n_i/n_R$ (n_i — число молей компонента i, а n_R — число г-экв обменной емкости в рассматриваемом количестве ионита). Только для $\varkappa_{H_2O}$ в уравнении (6) сохранено обычное обозначение $n^{(a)}_{H_2O}$ (эквивалентное влагосодержание ионита). Отметим, что $\varkappa_{KA}$ и $\varkappa_{MA_n}$ отражают необменное поглощение KA и MA_n фазой ионита. Очевидно, что

$$n_R=n_{RA}+mn_{R_mMA_{n+m}}, \quad (7)$$

$$\varkappa_{RA}+m\varkappa_{R_mMA_{n+m}}=n_R/n_R=1. \quad (8)$$

Уравнение (6) представляет собой фундаментальное уравнение фазы для изобарно-изотермических условий, записанное с использованием всех компонентов фазы ионита (а не только независимых). Поскольку это уравнение описывает фазу ионита, находящуюся в равновесии с водной фазой гетерогенной системы, его можно рассматривать как частное уравнение фазы [9]. Это позволяет использовать в записи уравнения (6) активности незаряженных компонентов KA, MA_n и H_2O в водной фазе [5, с. 28—31].

Для совместного решения уравнения (6) с уравнением (4) последнее следует сначала прологарифмировать, а затем продифференцировать

$$\ln K_{a,m}=\ln a_{R_mMA_{n+m}}-m\ln a_{RA}-\ln a_{MA_n}, \quad (9)$$

$$d\ln a_{R_mMA_{n+m}}-md\ln a_{RA}-d\ln a_{MA_n}=0. \quad (10)$$

Исключая из системы уравнений (6) и (10) $d\ln a_{R_mMA_{n+m}}$ путем вычитания уравнения (10), предварительно умноженного на $\varkappa_{R_mMA_{n+m}}$, из уравнения (6) и учитывая соотношение (8), получаем

$$d\ln a_{RA}+(\varkappa_{MA_n}+\varkappa_{R_mMA_{n+m}})d\ln a_{MA_n}+\varkappa_{KA}d\ln a_{KA}+n^{(a)}_{H_2O}d\ln a_{H_2O}=0. \quad (11)$$

Различение необменно поглощенного MA_n и металла в виде резината R_mMA_{n+m}, т. е. раздельное экспериментальное определение величин $\varkappa_{MA_n}$ и $\varkappa_{R_mMA_{n+m}}$ представляет собой достаточно сложную задачу. Поэтому целесообразно ввести величину $\varkappa_M$ — суммарное количество обменно и необменно поглощенных грамм-атомов металла M, приходящееся на 1 г-экв обменной емкости ионита

$$\varkappa_M=\varkappa_{MA_n}+\varkappa_{R_mMA_{n+m}}. \quad (12)$$

С использованием $\varkappa_M$ придаем уравнению (11) более простой вид

$$d\ln a_{RA}=-\varkappa_{KA}d\ln a_{KA}-\varkappa_M\ln a_{MA_n}-n^{(a)}_{H_2O}d\ln a_{H_2O}. \quad (13)$$

Аналогичным образом, решая систему относительно $d\ln a_{R_mMA_{n+m}}$ путем умножения уравнения (10) на $\varkappa_{RA}$, а уравнения (6) на m и суммирования полученных выражений, получим с учетом соотношения (8) следующее уравнение:

$$d\ln a_{R_mMA_{n+m}}=-m\varkappa_{KA}d\ln a_{KA}-(m\varkappa_M-1)d\ln a_{MA_n}-mn^{(a)}_{H_2O}d\ln a_{H_2O}. \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) задают в дифференциальной форме активности резинатов RA и R_mMA_{n+m}. Из них можно получить выражения для активностей резинатов. Интегрируя уравнения (13) и (14) в пределах от стандартного состояния — резинаты RA и R_mMA_{n+m} до некоторого произвольно выбранного состояния Q на изотерме сорбции, получаем

$$\ln a_{RA}(Q)=\int_{RA}^{Q} d\ln a_{RA}=\int_{Q}^{RA}\varkappa_{KA}d\ln a_{KA}+\int_{Q}^{RA}\varkappa_{M}d\ln a_{MA_n}+\int_{Q}^{RA} n^{(s)}_{H_2O}\,d\ln a_{H_2O}, \tag{15}$$

$$\ln a_{R_mMA_{n+m}}(Q)=\int_{R_mMA_{n+m}}^{Q} d\ln a_{R_mMA_{n+m}}=m\int_{Q}^{R_mMA_{n+m}}\varkappa_{KA}d\ln a_{KA}+$$

$$+m\int_{Q}^{R_mMA_{n+m}}\varkappa_{M}d\ln a_{MA_n}+m\int_{Q}^{R_mMA_{n+m}} n^{(s)}_{H_2O}\,d\ln a_{H_2O}+\ln a_{MA_n}(Q)-$$

$$-\ln a_{MA_n}(R_mMA_{n+m}), \tag{16}$$

где $a_{RA}(Q)$, $a_{R_mMA_{n+m}}(Q)$, $a_{MA_n}(Q)$, $a_{MA_n}(R_mMA_{n+m})$ — значения активностей компонентов в точке Q и в точке изотермы обмена, соответствующей получению комплексного резината R_mMA_{n+m}. Уравнения (15) и (16) позволяют рассчитывать по экспериментальным данным активности, а следовательно, и коэффициенты активности резинатов в любой точке изотермы обмена. Подставляя значения $\ln a_{RA}(Q)$ и $\ln a_{R_mMA_{n+m}}(Q)$ из уравнений (15) и (16) в выражение (9), приходим к уравнению, определяющему величину термодинамической константы $K_{a,m}$

$$\ln K_{a,m}=\ln a_{R_mMA_{n+m}}(Q)-m\ln a_{RA}(Q)-\ln a_{MA_n}(Q)=$$

$$=m\int_{RA}^{R_mMA_{n+m}}\varkappa_{KA}d\ln a_{KA}+m\int_{RA}^{R_mMA_{n+m}}\varkappa_{M}d\ln a_{MA_n}+$$

$$+m\int_{RA}^{R_mMA_{n+m}} n^{(s)}_{H_2O}\,d\ln a_{H_2O}-\ln a_{MA_n}(R_mMA_{n+m}). \tag{17}$$

Все величины, входящие в уравнения (15)—(17), могут быть рассчитаны, найдены в литературных источниках или определены экспериментально. Методики соответствующих экспериментов и расчетов подробно рассмотрены ранее [8]. На основе определенного уравнением (17) значения $K_{a,m}$ можно рассчитать стандартную энергию Гиббса ΔG° процесса образования резината R_mMA_{n+m} из RA по уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G^\circ=-RT\ln K_{a,m}. \tag{18}$$

В работах [4, 8] отмечены основные трудности, связанные с реализацией экспериментов и расчетов, основанных на уравнениях (15)—(17). В рассмотренной здесь системе отсутствует затруднение, связанное со сложностью различения образования разных комплексных резинатов R_mMA_{n+m}, отличающихся значением m. Что касается других затруднений, связанных с неполнотой протекания реакций (1) и (2) и необходимостью

учета необменного поглощения анионитом простых и комплексных ионов металла М, то их преодоление связано с использованием описанного ранее термодинамического формализма неполного обмена [5, 10] для случая сорбции анионных комплексов металлов. При этом получаются уравнения, аналогичные выведенным здесь уравнениям (15)—(17), но отличающиеся от них тем, что вместо m в них во всех случаях (в том числе и в формуле комплексного резината R_mMA_{n+m}, и в индексе константы $K_{a,m}$) записывается параметр x. Значение x определяется по максимально достижимому значению $\varkappa_M$, обозначаемому $\varkappa_M^\circ$: $x=1/\varkappa_M^\circ$.

В книге [8] рекомендовано определять значение $\varkappa_M^\circ$ как значение $\varkappa_M$, получаемое в эксперименте при сорбции из раствора соли MA_n с весовой нормальностью, равной 0,1 (т. е. содержащего 0,1 г-экв металла М на 1 кг воды). Такой выбор предельной концентрации MA_n соответствует практически используемым в ионообменной технологии и аналитической химии концентрациям металлов и позволяет исключить необменное поглощение металла ионитом. Получаемое в формализме неполного обмена значение x может быть как целочисленным, так и нецелочисленным. Как показано в работах [5, 10], формула R_xMA_{n+x} может рассматриваться как формула смешанного резината $R_mMA_{n+m}(x-m)RA$, соответствующего неполно прошедшему превращению простого резината RA в комплексный R_mMA_{n+m}. Рассчитанную по уравнению $\Delta G=-RT\ln K_{a,x}$ величину ΔG можно интерпретировать, с одной стороны, как изменение энергии Гиббса системы при неполном образовании реально существующего резината R_mMA_{n+m}, а с другой — как стандартную энергию Гиббса ΔG° образования смешанного резината R_xMA_{n+x} [5, 10].

В заключение остановимся на стандартизации химических потенциалов веществ — участников равновесия (2). Для соли MA_n целесообразно избрать традиционно используемое отсчетное состояние бесконечно разбавленный раствор, что позволяет использовать имеющиеся в литературе значения коэффициентов активности MA_n и констант комплексообразования между ионами соли M^{n+} и A^-. Для резинатов RA, R_mMA_{n+m} и смешанного резината R_xMA_{n+x} можно использовать два стандартных состояния. Одно из них, которое можно назвать ионообменным, представляет собой стандартное состояние «гидратированный резинат» [11]. Другое — абсолютное стандартное состояние «сухой резинат». Более подробное обсуждение этих стандартных и отсчетных состояний и связанных с их выбором путей интегрирования (13) и (14) выполнено в [5].

Список литературы

1. *Никольский Б. П., Парамонова В. И.* // Успехи химии. 1939. Т. 8. № 10. С. 1535.
2. *Argersinger W. J. et al.* // Trans. Kansas. Asad. Sci. 1950. V. 53. P. 404.
3. *Ekedahl E., Högfeldt E., Sillen L. G.* // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. № 4. P. 556.
4. *Борин Л. Л.* // Ионный обмен и ионометрия. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. С. 3.
5. *Борин Л. Л.* Термодинамика гетерогенных процессов с участием анионных комплексов актиноидов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 208 с.
6. *Солдатов В. С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника. 1972.
7. *Борин Л. Л.* // Второй Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена. Минск, 1975. С. 135.
8. *Борин Л. Л., Зозуля В. А., Клейменова Т. И., Конева Л. Г.* Определение термодинамических констант и энергий Гиббса процессов сорбции анионных комплексов металлов. Томск: Изд. ТПИ, 1979. 68 с.
9. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Т. 1. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967.
10. *Борин Л. Л.* // Ионный обмен и ионометрия. Вып. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. С. 13.
11. *Кокотов Ю. А., Пасечник В. А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.I.1989

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 543.422.27

© 1991 г.

Часов В. В., Швец В. А.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ ЭПР НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА SiO_2 И La_2O_3

Методом ЭПР изучена адсорбция стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила на SiO_2 и La_2O_3. Показано, что ширина индивидуальной линии спектра ЭПР линейно зависит от поверхностной концентрации радикалов. Определены численные значения коэффициентов в выражении для этой зависимости. Установлено, что на поверхности La_2O_3 радикалы образуют комплексы с ионами La, обнаруживаемые по наличию неразрешенной СТС от ядер La, влияющей на ширину индивидуальной линии и ее зависимость от концентрации.

Метод спинового зонда, основанный на измерении спектров ЭПР стабильных радикалов, нашел широкое применение в исследованиях различных систем [1, 2], в том числе и поверхности дисперсных твердых тел [3, 4]. Этот метод позволяет наряду с другими характеристиками определить локальную концентрацию радикалов и, следовательно, в случае их взаимодействия с функциональными группами исследуемых систем находить расстояния между этими группами. От расстояния между радикалами зависят различные параметры их спектров ЭПР, например, ширина индивидуальной линии, второй момент, некоторые эмпирические параметры, характеризующие форму спектра [5—8].

При объемном распределении радикалов теория и экспериментальные исследования дают линейную зависимость между шириной индивидуальной линии сигнала ЭПР и их концентрацией [7—10]. Это позволяет определять их локальные концентрации в системах, в которых радикалы характеризуются тем или иным (хаотическое, по узлам решетки и др.) объемным распределением [9, 10].

Вопрос о локальных концентрациях спиновых меток на поверхности различных твердых тел (катализаторы, адсорбенты) является также чрезвычайно важным, однако до настоящего времени в литературе ему не уделялось достаточного внимания. Очевидно, что распределение радикалов на поверхности приведет к зависимостям параметров их спектров ЭПР от концентрации, отличающимся от соответствующих зависимостей для объемного случая. Исследованию этой проблемы и посвящена данная работа, в которой методом ЭПР изучена в широком интервале концентраций адсорбция стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) на SiO_2 и La_2O_3 и проведено сравнение некоторых параметров их спектров ЭПР.

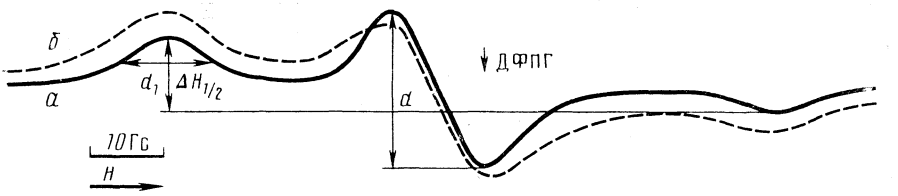


Рис. 1

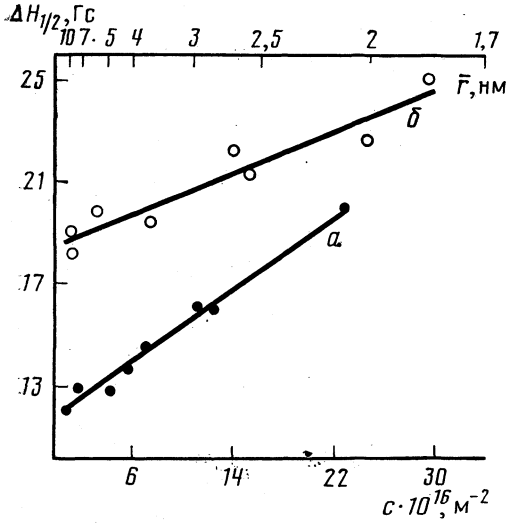


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов ТЕМПО, адсорбированных на SiO_2 (*а*) и La_2O_3 (*б*)

Рис. 2. Зависимости ширины $\Delta H_{1/2}$ от концентрации c и среднего расстояния $\bar{r}$ между радикалами ТЕМПО, адсорбированными на SiO_2 (*а*) и La_2O_3 (*б*)

Экспериментальная часть

Использовали аэросил[1] SiO_2 ($S_{уд}$=200 м^2/г, содержал 5–6 групп SiOH на 100 Å после дегидратации при 200° С), La_2O_3 ($S_{уд}$=3,7 м^2/г) ТУ 48-4-184-72, $S_{уд}$ определяли методом БЭТ по адсорбции Kr при −196° С. Для удаления органических соединений La_2O_3 подвергали прогреву в токе O_2 (5 ч, 700° С). Перед адсорбцией ТЕМПО La_2O_3 окисляли в статических условиях в O_2 (600° С, 10 кПа, 1 ч), периодически откачивая его при высокой температуре, затем понижали температуру до комнатной в O_2 и вакуумировали (10^{-3} Па, 1 ч), а SiO_2 вакуумировали 1 ч при 200° С без окисления в O_2.

Адсорбцию ТЕМПО на образцы, помещенные в специальные кварцевые ампулы, проводили из паров при комнатной температуре и контролировали по изменению давления в системе. Затем ампулы с образцами отпаивали от вакуумной системы и прогревали 30 мин без доступа воздуха при 90–95° С для достижения равномерного распределения радикалов по поверхности. Такая процедура для достижения равномерного распределения радикалов использовалась ранее и в [11].

Спектры ЭПР измеряли на ЭПР-спектрометре «Bruker ESR-220» при −196° С в X-диапазоне. Концентрацию радикалов определяли двойным интегрированием спектров и сравнением с эталоном $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Точность определения ширины линий $\Delta H_{1/2}$ составляла ±0,3 Гс.

Обсуждение результатов

Спектр ЭПР радикалов ТЕМПО, адсорбированных на SiO_2 и La_2O_3 (рис. 1), типичен для нитроксильных радикалов. Его форма при −196° С, когда движения радикалов полностью заморожены, определяется, в первую очередь, сверхтонким взаимодействием на ядре азота радикала, ани-

[1] Аэросил был любезно предоставлен Р. Фике (ЦИФХ АН ГДР).

зотропией g-фактора и шириной индивидуальной линии [1, 2]. Ширину индивидуальной линии ЭПР-спектра ТЕМПО обычно определяют на полувысоте ($\Delta H_{1/2}$) низко- или высокополевой компоненты [2]. Экспериментальная зависимость величины $\Delta H_{1/2}$ от концентрации радикалов в застеклованных растворах имеет вид [6, 9, 10]

$$\Delta H_{1/2}=\Delta H_0+Ac, \qquad (1)$$

где ΔH_0 — ширина индивидуальной линии в отсутствие диполь-дипольного взаимодействия, c — концентрация радикалов, A — коэффициент пропорциональности, равный в случае хаотического расположения радикалов типа ТЕМПО $6{,}2\cdot10^{-26}$ Гс·м^3 [10].

Для ТЕМПО, адсорбированного на SiO_2 и La_2O_3, зависимость $\Delta H_{1/2}$ от концентрации радикалов, как следует из полученных нами данных (рис. 2), также подчиняется уравнению (1), в котором c теперь не объемная, а поверхностная концентрация, причем коэффициенты пропорциональности равны $3{,}5\cdot10^{-17}$ и $2\cdot10^{-17}$ Гс·м^2 для SiO_2 и La_2O_3 соответственно. Естественно, зависимость $\Delta H_{1/2}$ от среднего расстояния $\bar{r}$ между радикалами, определенного как $1/c^{1/2}$, при этом не является линейной (рис. 2).

Для замороженных растворов ТЕМПО экспериментально определяемое в уравнении (1) значение A хорошо согласуется с его теоретическим значением $5{,}8\cdot10^{-26}$ Гс·м^3 для гауссовой формы индивидуальной линии и меньше, чем его теоретическое значение для лоренцевой формы линии $9{,}4\cdot10^{-26}$ Гс·м^3 [7—9]. В нашем случае для аэросила, состоящего из сферических частиц со средним диаметром $\sim$25 нм (данные электронной микроскопии) и, тем более, для La_2O_3 с размером частиц существенно (на $\sim$2 порядка, если исходить из значений их удельных поверхностей) большим, хорошим приближением для теоретических расчетов является, по нашему мнению, модель «порошка» бесконечных хаотически ориентированных в пространстве плоскостей с адсорбированными радикалами, поскольку при больших размерах частиц адсорбента, использованных в нашей работе, кривизной их поверхности можно пренебречь. Это вытекает из того, что вклад диполь-дипольного взаимодействия в величину $\Delta H_{1/2}$ при расстояниях между парамагнитными частицами больше 5 нм пренебрежимо мал ($<$0,5 Гс) по сравнению с шириной, обусловленной другими взаимодействиями (10—20 Гс).

Таким образом, в рамках этой модели для получения теоретического значения коэффициента A уравнения (1) необходимо рассчитать форму линии спектра индивидуальной плоскости, содержащей хаотически расположенные диполь-дипольно взаимодействующие парамагнитные центры, а затем усреднить ее по хаотически расположенным в пространстве невзаимодействующим плоскостям.

Теоретическое решение задачи о форме линии магнитного резонанса в различных системах вызывает значительные трудности, хотя и возможно достаточно строго решить ее в аналитическом виде в некоторых случаях [7, 8]. Однако расчеты для поверхности твердых тем нам не известны, хотя в последнее время появились указания [12, 13] на возможность решения этого вопроса. Проведенные нами оценочные расчеты, аналогично хорошо известным классическим работам [7, 8] для хаотического объемного распределения парамагнитных центров, показали, что для одной бесконечной плоскости фурье-образ формы линии дается выражением

$$g(p)=\exp(-\alpha c|p|^{2/3}), \qquad (2)$$

где α — функция, зависящая только от угла между плоскостью и направлением внешнего магнитного поля, а c — поверхностная концентрация парамагнитных центров. Обратное фурье-преобразование выражения (2) в форму линии привело к громоздкому выражению, содержащему гипергеометрические функции, из которого не удалось в аналитическом виде получить зависимость $\Delta H_{1/2}$ от концентрации. Очевидно, что задача еще более усложнится при усреднении в пространстве хаотически расположенных плоскостей. Здесь следует отметить, что выражение (2) отличается от фурье-образа лоренцевой и гауссовой линий $\exp(-\beta|p|)$ и $\exp(-\gamma p^2)$ (β и γ — постоянные) соответственно, т. е. форма линии спектра ЭПР бесконечной плоскости с адсорбированными радикалами не является ни лоренцевой, ни гауссовой: на краях она спадает медленнее, чем лоренцевая линия.

Таким образом, для радикалов, адсорбированных на непористых порошках с размером частиц более ~25 нм, как следует из вышепроведенного рассмотрения, зависимость $\Delta H_{1/2}$ от концентрации радикалов не удается выразить в аналитическом виде, используя подход, развитый в [7, 8], что не позволяет рассчитать значение коэффициента A в выражении (1). Наблюдаемая экспериментальная зависимость $\Delta H_{1/2}$ от поверхностной концентрации радикалов (рис. 2) свидетельствует о том, что эта зависимость, так же как и в случае хаотического распределения радикалов в объеме, линейна. Численные расчеты на ЭВМ формы линии в модели «порошка» бесконечных плоскостей, по-видимому, позволят в дальнейшем сравнить теоретическое значение коэффициента A с экспериментальным.

Для La_2O_3 зависимость $\Delta H_{1/2}$ от c (рис. 2, *б*) линейна с $A=2\cdot10^{-17}$ Гс·м^2 и $\Delta H_0=18{,}4$ Гс, т. е. ширина индивидуальной линии для La_2O_3 в отсутствие диполь-дипольного взаимодействия больше, чем для SiO_2 (11,7 Гс), а коэффициент A меньше. Хотя для La_2O_3 разброс экспериментальных точек несколько больше (по-видимому, из-за трудности создания равномерного распределения радикалов по поверхности), отличия значений ΔH_0 и A для SiO_2 и La_2O_3 лежат за пределами ошибок эксперимента. Объяснение этих различий заключается, на наш взгляд, в следующем. Большее значение ΔH_0 для La_2O_3 обусловлено наличием ядерного спина у лантана ($I=7/2$, естественное содержание ~100%) и взаимодействием с ним неспаренного электрона ТЕМПО, приводящим к появлению в спектре неразрешенной СТС.

Отметим, что СТС от ядер катионов адсорбента в спектрах ЭПР адсорбированных нитроксильных радикалов возникает, как показано в [3, 4], при образовании радикалами комплексов с этими катионами. Например, константа СТС на ядре Al для радикалов, адсорбированных на γ-Al_2O_3, равна 9,3 Гс [14]. Из-за меньшего ядерного магнитного момента La для La_2O_3 следует ожидать, очевидно, меньшей константы СТС. Наличие неразрешенной СТС и приводит к более широкой индивидуальной линии спектра по сравнению с SiO_2, большинство ядер Si которого не имеют ядерного спина. Форму линии при наличии неразрешенной СТС обычно аппроксимируют гауссовым или прямоугольным распределением [9]. Вследствие этого при диполь-дипольном уширении линии с неразрешенной СТС значение коэффициента A в уравнении (1) отличается от его значения в случае отсутствия СТВ. Этим, скорее всего, и объясняется отличие значений коэффициентов A для SiO_2 и La_2O_3.

Таким образом, сравнение концентрационной зависимости ширины линии спектров ЭПР радикалов ТЕМПО, адсорбированных на SiO_2 и La_2O_3, позволяет сделать вывод о том, что их спектры ЭПР отличаются

наличием в случае La_2O_3 неразрешенной СТС от ядер La. Это свидетельствует о том, что на поверхности термовакуумированного и окисленного La_2O_3 присутствуют в значительной концентрации ($\sim(2-3)\cdot10^{17}$ м$^{-2}$) координационно-ненасыщенные ионы La^{3+}, являющиеся центрами адсорбции радикалов ТЕМПО. При адсорбции радикалы занимают вакантное место в координационной сфере этих ионов и образуют с ними поверхностные комплексы. При адсорбции на SiO_2 вакуумированном при 200° С, такие комплексы с катионами не образуются и радикалы взаимодействуют в основном с поверхностными ОН-группами, концентрация которых достаточно велика (5—6 групп на 100 Å^2).

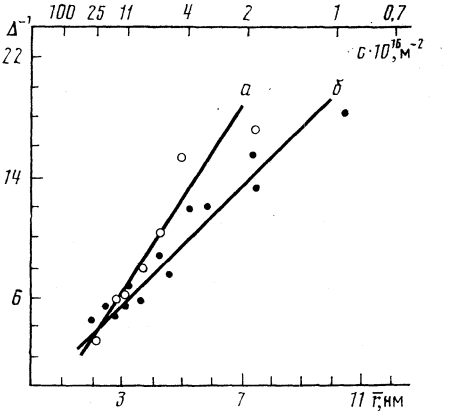


Рис. 3. Зависимости параметра Δ^{-1} от концентрации c и среднего расстояния $\bar{r}$ между радикалами ТЕМПО, адсорбированными на SiO_2 (*а*) и La_2O_3 (*б*)

Наряду с использованием значений $\Delta H_{1/2}$ для определения среднего расстояния между парамагнитными центрами в объеме применяется эмпирический параметр d_1/d, равный отношению суммы интенсивностей внешних компонент спектра к интенсивности его центральной компоненты (рис. 1). Показано [6, 10], что его использование удобно для определения локальной концентрации радикалов в замороженных растворах, полимерах. Как следует из данных, представленных на рис. 3, *а* и 3, *б*, в случае адсорбированного на SiO_2 и La_2O_3 радикала ТЕМПО, так же как и в объемном случае, параметр d_1/d обладает высокой чувствительностью к среднему расстоянию между радикалами. При этом, как и в объеме, зависимость среднего расстояния $\bar{r}$, определенного как $1/c^{1/3}$, приближенно описывается уравнением

$$\bar{r}=r_0+\beta/\Delta, \qquad (3)$$

где $\Delta=d_1/d-(d_1/d)_0$, $(d_1/d)_0$ — значение параметра d_1/d в отсутствие диполь-дипольного взаимодействия, r_0 и β — экспериментально определяемые коэффициенты. Численное значение коэффициентов в уравнении (3), естественно, отличается от таковых для объемного распределения радикалов [10] и равны, как следует из данных рис. 3, r_0=0,9 и 0,2 нм, β=0,3 и 0,5 нм для SiO_2 и La_2O_3 соответственно. Отличия в значениях этих коэффициентов для SiO_2 и La_2O_3 вызваны, очевидно, теми же причинами, обсуждавшимися выше, что и различная для этих образцов зависимость $\Delta H_{1/2}$ от c.

Таким образом, полученные в работе данные показывают, что ширина индивидуальной линии спектров ЭПР стабильных нитроксильных радикалов, адсорбированных на поверхности твердых тел, линейно зависит от их концентрации, причем коэффициент пропорциональности этой зависимости определяется типом поверхностного комплекса, образуемого радикалом. Как ширина $\Delta H_{1/2}$ индивидуальной линии спектра ЭПР, так и эмпирический параметр d_1/d определяются расстоянием между адсорбиро-

ванными радикалами, и, следовательно, при неравномерном распределении радикалов по поверхности значения этих параметров позволяют рассчитать локальные концентрации радикалов.

Список литературы

1. Метод спиновых меток и зондов/Под ред. Л. Берлинера. М.: Мир, 1979.
2. *Кузнецов А. Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
3. *Lozos G. P., Hoffman B. M.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 21. P. 2110.
4. *Голубев В. Б., Лунина Е. В., Селивановский А. К.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 792.
5. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. *Кокорин А. И., Замараев К. И., Григорян Г. Л. и др.* // Биофизика. 1972. Т. 17. № 1. С. 34.
7. *Anderson P. W.* // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 342.
8. *Grant W. J., Strandberg M. W. P.* // Ibid. 1964. V. 135. № 3A. P. A715.
9. *Муромцев В. И., Лебедев Я. С.* ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972.
10. *Кокорин А. И.* // Метод спиновых меток и зондов/Под ред. Н. М. Эмануэля. М.: Наука, 1986. С. 61.
11. *Евреинов В. И., Селивановский А. К., Лунина Е. В., Голубев В. Б.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1217.
12. *Джепаров Ф. С., Лундин А. А., Хазанович Т. Н.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 2. С. 554.
13. *Лундин А. А.*/Тез. докл. V Всесоюз. совещ. «Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела». Черноголовка, 1990. С. 137.
14. *Евреинов В. И., Голубев В. Б., Лунина Е. В.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 1. С. 215.

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

Поступила в редакцию
7.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.12

© 1991 г.

Иванов В. А., Тимофеевская В. Д., Горшков В. И., Елисеева Т. В.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА ИОНОВ Ca^{2+} — Na^{+} НА КАРБОКСИЛЬНЫХ ИОНИТАХ

На карбоксильных ионитах КБ-4, КБ-4П2, КБ-4×16, КБ-2×10, СГ-1, КМД, ВПК, АНКБ-50 изучено влияние температуры на равновесие обмена ионов $Ca^{2+} - Na^{+}$ из раствора состава 2,5 н. NaCl – 0,08 н. $CaCl_2$ при pH=7÷9 в интервале температур – 5÷95° С. Показано, что с ростом температуры селективность ионитов КБ-4, КБ-4П2, КБ-2×10, СГ-1 к иону Ca^{2+} существенно увеличивается, в случае полиамфолитов ВПК и АНКБ-50 – температурный эффект незначителен, промежуточное положение занимают катиониты КБ-4×16 и КМД.

В данной работе продолжено начатое нами ранее [1] исследование влияния температуры на равновесные свойства ионитов с карбоксильными обменными группами. Интерес к таким исследованиям вызван тем, что в ряде случаев температура влияет на равновесные свойства ионитов этого типа значительно более сильно, чем для сульфокатионитов. В то же время имевшаяся ранее в литературе информация крайне ограничена.

Впервые данные, свидетельствующие о значительном увеличении с температурой селективности полиметакрилового катионита Duolite CS-101 к ионам Ca^{2+} при их сорбции из раствора хлоридов натрия и кальция (при суммарной концентрации 1,24 г-экв/л и эквивалентной доле кальция в смеси 0,1), были приведены в работе [2]. Аналогичное поведение ионита этого типа КБ-4 наблюдалось также при обмене ионов $Mg^{2+} - NH_4^{+}$ в работе [3]. Однако должного внимания этим результатам, по-видимому, уделено не было, достаточного развития они не получили и информация в литературе оставалась противоречивой. Так, в работах [4, 5] для обмена разнозарядных ионов на ионитах с карбоксильными группами этого же и других типов отмечалось очень слабое влияние температуры.

В нашем предыдущем сообщении [1] изучено поведение ионита КБ-4 при обмене ионов элементов второй группы (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}) на ион Na^{+} из растворов с высокой концентрацией NaCl (0,5—5,0 г-экв/л) и показано, что при увеличении температуры происходит значительный рост селективности (в 2—4 раза) к двухзарядным ионам, более сильный, чем для сульфокатионитов. Заметим, что нами обнаружено также значительное

влияние температуры на равновесие взаимного обмена ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} на ионитах КБ-4 и АНКБ-50 [6]. В то же время систематических данных о зависимости температурных эффектов при обмене разнозарядных ионов от химической природы ионитов с карбоксильными группами в литературе нет. Эта задача решается в настоящей работе.

Нами исследовались катиониты: полиметакриловый КБ-4, сшитый 6,5% дивинилбензола (ДВБ), его модификации с меньшим — КБ-4П2 и с большим — КБ-4×16 — содержанием ДВБ; полиакриловый — КБ-2×10; СГ-1, получаемый сополимеризацией метакриловой кислоты и триэтиленгликольдиметакрилата; КМД, синтезируемый на основе стиролдивинилбензольной матрицы с содержанием ДВБ — 10%, и полиамфолиты: АНКБ-50 — стиролдивинилбензольный с иминодиацетатными группами и ВПК — с группами α-пиколиновой кислоты (14% ДВБ).

Влияние температуры на равновесные свойства ионитов изучали для растворов смеси NaCl и $CaCl_2$.

Экспериментальная часть

Исследуемый ионит приводили в равновесие с раствором определенного состава в динамических условиях одновременно в трех колонках, причем в параллельных опытах к равновесному состоянию подходили как из Na^+-формы, так и из Ca^{2+}-формы ионита. В термостатируемые колонки диаметром ~1 см помещали по 5 г (в случае СГ-1 — по 3 г) воздушно-сухого ионита в H^+-форме, предварительно набухшего в воде. Медленным пропусканием большого избытка 0,5 н. раствора NaOH переводили ионит в каждой колонке в Na^+-форму. Затем в одной из колонок ионит переводили в Ca^{2+}-форму пропусканием через ионит в Na^+-форме избытка 0,5 н. раствора $CaCl_2$. После проведения подготовительных операций в каждой колонке ионит при термостатировании приводили в равновесие с изучаемым раствором, пропуская его со скоростью 1–2 мл/мин.

Величины pH раствора составляли 7–9 (при этом сорбционная емкость ионита при контакте с изучаемым раствором отличается от максимальной не более чем на 10%). Пропускаемый раствор предварительно термостатировали с точностью ±1 К. Раствор пропускали до совпадения составов выходящего и подаваемого растворов (критерием достижения равновесия служило совпадение результатов для двух различных исходных форм ионита). После этого равновесный раствор удаляли из двух колонок водоструйным насосом. Сорбированные ионы вытесняли из обменника 0,5 н. растворов HCl и анализировали.

Концентрации ионов Ca^{2+} определяли трилонометрическим титрованием с эриохромом черным Т, ионов Na^+ — методом эмиссионной пламенной фотометрии.

В параллельном опыте определяли объем фазы равновесного ионита, для чего стандартную навеску ионита, приведенного в равновесие с изучаемым раствором в третьей из упомянутых колонок, быстро отделяли от раствора на воронке Бюхнера и переносили в калиброванную термостатируемую пробирку с определенным количеством равновесного раствора. По изменению объема содержимого пробирки рассчитывали объем фазы ионита. Его далее использовали для вычисления объемных концентраций в фазе ионита.

Получаемые таким образом количества сорбированных ионов несколько завышены вследствие неполноты отделения раствора от ионита. Поправки, учитывающие количества обмениваемых ионов, задерживающихся при этом на поверхности зерен ионита, на стенках и фильтрах колонок, оценивали в опытах на колонках, заполненных поверхностно-сульфированными гелевыми стиролдивинилбензольными гранулами сферической формы диаметром 0,3–0,5 мм. Методика получения таких ионитов, характеризующихся чрезвычайно низкой обменной емкостью (10^{-3} мг-экв/г) и практически полным отсутствием необменной сорбции была разработана Д. Н. Муравьевым [7]. Она заключается в импрегнировании гелевых стиролдивинилбензольных матриц дидецилнафталинсульфокислотой, которая достаточно прочно удерживается на поверхности зерен, не проникая внутрь. Через колонки, заполненные таким ионитом с известным объемом, при комнатной температуре пропускали раствор NaCl, затем водоструйным насосом удаляли жидкость и промывали колонки водой. В полученном фильтрате определяли содержание ионов Na^+. Полученная в опытах с 2,5 и 5,0 н. растворами NaCl величина удельной задержки равновесного раствора составила 0,028 мл на 1 мл плотного слоя ионита или 0,074 мл на 1 мл фазы ионита.

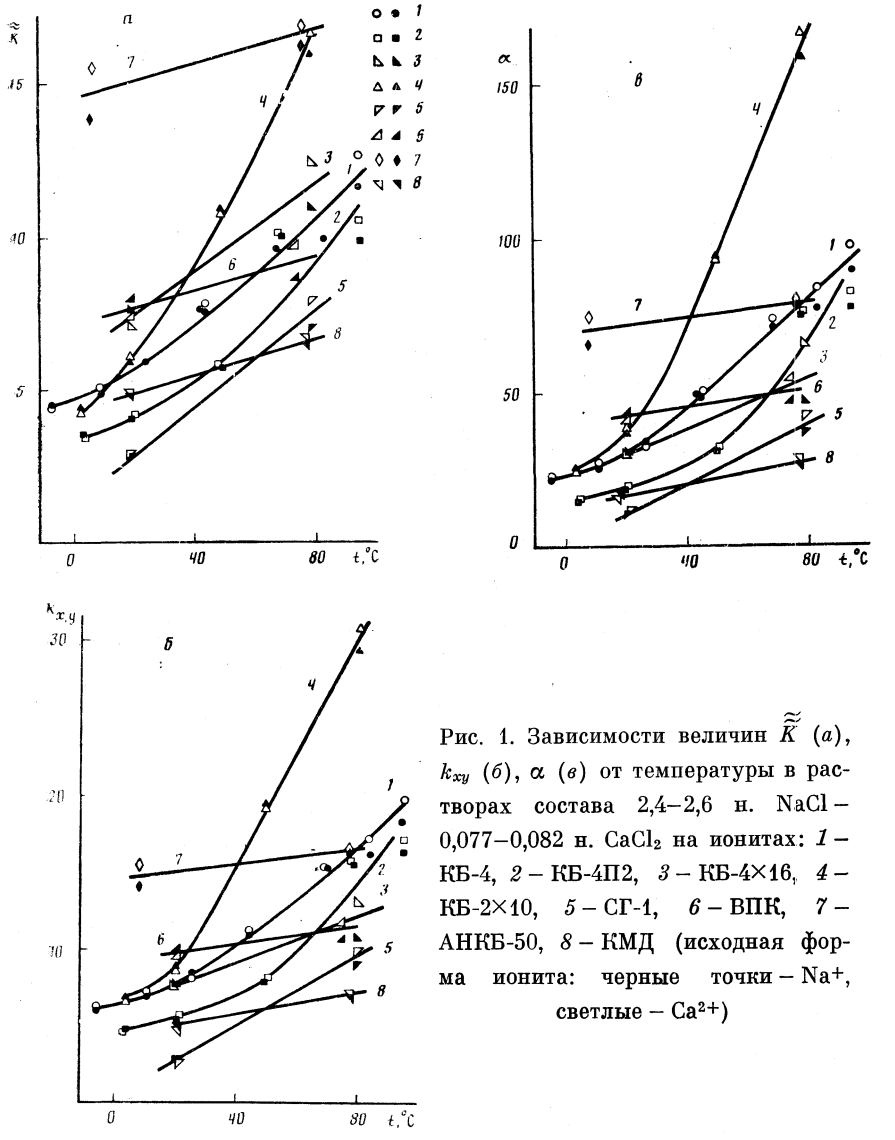


Рис. 1. Зависимости величин $\widetilde{\widetilde{K}}$ (*а*), k_{xy} (*б*), α (*в*) от температуры в растворах состава 2,4–2,6 н. NaCl – 0,077–0,082 н. $CaCl_2$ на ионитах: *1* – КБ-4, *2* – КБ-4П2, *3* – КБ-4×16, *4* – КБ-2×10, *5* – СГ-1, *6* – ВПК, *7* – АНКБ-50, *8* – КМД (исходная форма ионита: черные точки – Na^+, светлые – Ca^{2+})

По результатам опытов с учетом поправок находили эквивалентные доли и эквивалентные концентрации (мг-экв/мл) ионов в равновесном ионите и рассчитывали равновесный коэффициент разделения

$$\alpha = y_{Ca}x_{Na}/y_{Na}x_{Ca},$$

коэффициент избирательности

$$k_{x,y} = y_{Ca}^{1/2}x_{Na}/y_{Na}x_{Ca}^{1/2}$$

и концентрационную константу равновесия

$$\widetilde{\widetilde{K}} = m_{Ca}^{1/2}c_{Na}/m_{Na}c_{Ca}^{1/2},$$

где y и x – эквивалентные доли, m и c – эквивалентные концентрации (г-экв/л) обменивающихся ионов в ионите и растворе соответственно.

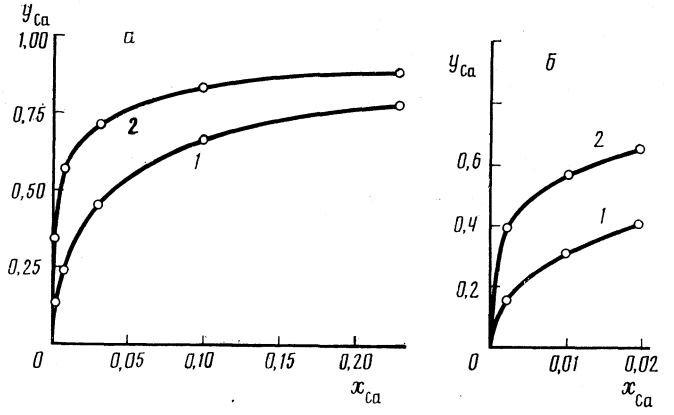


Рис. 2. Изотермы обмена ионов Ca^{2+}—Na^+ на ионите КБ-4 при обмене из раствора хлоридов с суммарной концентрацией ионов: *а* – 2,5–2,6 н. (*1* – 4–6; *2* – 82–84° С); *б* – 4,9–5,1 н. (*1* – 3–5; *2* – 76–77° С)

Результаты опытов представлены на рис. 1 в виде зависимостей α, k_{xy}, $\widetilde{\widetilde{K}}$ от температуры для раствора смеси 2,5 г-экв/л NaCl – 0,08 г-экв/л $CaCl_2$. На рис. 2 показаны изотермы обмена ионов Ca^{2+}—Na^+ на катионите КБ-4. Максимальные погрешности в определении величин α, $k_{x,y}$, $\widetilde{\widetilde{K}}$, рассчитанные по методу накопления ошибок всех аналитических операций, составляли 10–15%.

Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты выявили направление и степень влияния температуры на равновесные характеристики обмена ионов Na^+ и Ca^+ на изученных ионитах (рис. 1). Повышение температуры приводит к значительному увеличению селективности к иону Ca^{2+} слабо- и среднесшитых полиакрилового и полиметакриловых катионитов КБ-2×10, КБ-4, КБ-4П2 и СГ-1. Наиболее сильное влияние наблюдается в случае ионита КБ-2×10. Одновременно повышаются доли емкостей ионитов, занятых ионами Ca^{2+}. Например, в случае ионита КБ-2×10 при изменении температуры от 20 до 80° С величина y_{Ca} увеличивается от 0,54 до 0,83.

При повышении содержания сшивающего агента в ряду ионитов КБ-4П2, КБ-4 и КБ-4×16 влияние температуры на их избирательность ослабевает. На стиролдивинилбензольном катионите КМД зависимость равновесных характеристик от температуры оказалась еще слабее, чем на сильносшитом полиметакриловым катионите КБ-4×16. В случае полиамфолитов ВПК и АНКБ-50 изменение селективности с температурой практически отсутствует. Для полиметакрилового катионита КБ-4 температурный эффект остается достаточно большим и в случае, когда доля ионов Ca^{2+} в равновесном растворе значительна (рис. 2).

При увеличении температуры объем фазы ионита КБ-4 значительно уменьшается не только за счет увеличения содержания ионов Ca^{2+} в ней, но и за счет уменьшения объема ионита в Ca^{2+} — Na^+-форме при фиксированном составе ионита. Последнее следует из представленных на рис. 3 результатов. Дать однозначное объяснение выявленным закономерностям трудно вследствие влияния целого ряда факторов на равновесное распределение обмениваемых ионов между раствором и ионитом. В первом приближении избирательность ионита определяется разностью энергий

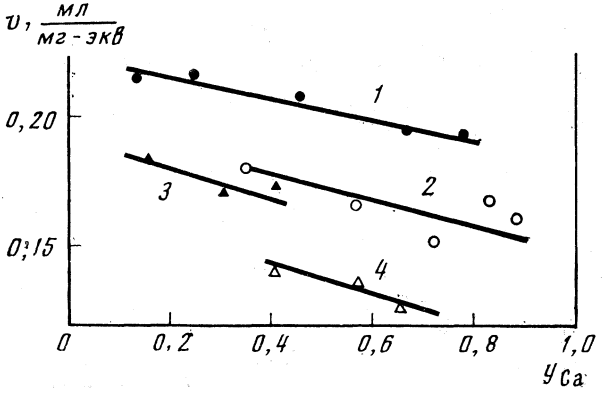


Рис. 3. Зависимости эквивалентного объема ионита КБ-4 при равновесии с раствором NaCl – $CaCl_2$ с суммарной концентрацией 2,4–2,5 н. (*1*, *2*) и 4,9–5,1 н. (*3*, *4*) от y_{Ca} при температурах 4–6 (*1*), 82–84 (*2*), 3–5 (*3*) и 76–77° С (*4*)

взаимодействия обменивающихся ионов с активными группами ионита, с молекулами воды в растворе и ионите, взаимодействия ионов между собой.

Энергии взаимодействий в ионообменных системах должны изменяться при изменении каких-либо параметров ионита (количества сшивающего агента, химической природы матрицы и т. д.), еще большие изменения происходят при переходе от монофункциональных катионитов к полиамфолитам. На все эти взаимодействия оказывает влияние температура и выделить что-то одно, в первую очередь отвечающее за температурные эффекты, сложно.

Данные по влиянию температуры на коэффициенты активности компонентов смешанного раствора NaCl и $CaCl_2$, приведенные в [8], показывают, что относительно слабое температурное изменение их соотношения не может объяснить наблюдаемые закономерности для полиакриловых и полиметакриловых катионитов.

Можно проследить определенную связь между наблюдаемыми температурными зависимостями и природой фиксированных ионов: если иониты с карбоксильными группами могут характеризоваться значительными температурными эффектами, то для полиамфолитов с донорными азотсодержащими группировками влияние температуры на избирательность практически не наблюдается. Такое поведение в определенной степени коррелирует с закономерностями влияния температуры на устойчивость комплексных соединений в растворах [9]. Так, при повышении температуры прочность комплексов Ca^{2+} с ацетат- и формиат-ионами увеличивается [10]. Взаимодействие этих ионов интерпретируется как преимущественно электростатическое. Преимущественно электростатический характер приписывается и взаимодействию иона кальция с обменными группами полиакриловых и полиметакриловых катионитов [11]. Для них, как следует из результатов настоящей работы, прочность связывания ионов Ca^{2+} также возрастает с повышением температуры.

Характер влияния температуры на взаимодействие ионов Ca^{2+} с донорными азотсодержащими реагентами по координационному механизму при комплексообразовании в растворах противоположный — устойчивость комплексов Ca^{2+} с этилендиаминтетрауксусной кислотой и нитрилотриуксусной кислотой при повышении температуры понижается [12, 13].

Список литературы

1. *Тимофеевская В. Д., Иванов В. А., Горшков В. И.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2531.
2. *Klein G., Villena-Blanco M., Vermeulen T.* // Process design and development. 1964. V. 3. № 3. P. 280.
3. *Солдатов В. С., Новицкая Л. В., Беспалько М. С. и др.* // Синтез и свойства ионообменных материалов. М. Наука, 1968. С. 216.
4. *Самсонов Г. В., Москвичев Б. В.* // Коллоидн. журн. 1963. Т. 25. № 3. С. 366.
5. *Leyden D. E., Underwood A. L.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 8. P. 2093.
6. *Иванов В. А., Тимофеевская В. Д., Горшков В. И., Гришенина С. Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1867.
7. *Muraviev D., Högfeldt E.* // React. Polymers. 1988. V. 8. P. 97.
8. *Holmes H. F., Baes C. F., Mesmer R. E.* // J. Chem. Thermod. 1981. V. 13. № 2. P. 101.
9. *Anderegg G.* // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. № 8. P. 1856.
10. *Nancollas G. H.* // J. Chem. Soc. 1956. № 3. P. 744.
11. *Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д.* // Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
12. *Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д.* // Комплексоны. М.: Химия, 1970. 416 с.
13. *Anderegg G.* // Helv. Chim. Acta. 1963. V. 46. № 6. P. 1833.

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

Поступила в редакцию
6.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 533.66.063

© 1991 г.

Гнусин Н. П., Ивина О. П.

ДИФФУЗИЯ ХЛОРИДА НАТРИЯ ЧЕРЕЗ КАТИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ МК-40

На основе принципа обобщенной проводимости и представления о микрогетерогенном строении ионитов проанализирована концентрационная зависимость коэффициентов проницаемости простой соли через ионообменные мембраны. На основе конкретного случая диффузии хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 рассмотрено влияние различных параметров, характеризующих ее свойства, на процесс диффузии.

Диффузионный поток соли через ионообменную мембрану, если материал последней рассматривать как систему, состоящую из фазы геля и межгелевых промежутков, заполненных равновесным раствором, может быть описан дифференциальным уравнением [1]

$$q=-P^{*}\frac{dc}{dx}, \tag{1}$$

в котором q — плотность потока соли, c — концентрация электролита в межгелевых промежутках, P^{*} — обобщенный для неоднородной системы дифференциальный коэффициент проницаемости. Проинтегрировав уравнение (1) в пределах границ мембраны с раствором и учитывая стационарность процесса, получаем выражение

$$(-q)=\frac{1}{d}\int_{c_1}^{c_2}P^{*}\,dc. \tag{2}$$

Дифференциальный коэффициент проницаемости как функция от концентрации равновесного раствора выражается соотношением

$$P^{*}=\frac{RTz_{+}z_{-}(z_{-}-z_{+})L_{+}^{*}L_{-}^{*}}{(z_{+}^{2}L_{+}^{*}+z_{-}^{2}L_{-}^{*})c}. \tag{3}$$

Выражения для коэффициентов проводимости L_{+}^{*} и L_{-}^{*} имеют вид

$$L_i^{*}=[f\bar{L}_i^{\alpha}+(1-f)L_i^{\alpha}]^{1/\alpha}, \tag{4}$$

где f — доля гелевых участков в ионите; α — коэффициент, связанный с соотношением долей последовательного и параллельного соединения проводящих фаз; $\bar{L}_i$ и L_i — коэффициенты проводимостей в индивидуальных фазах геля и межгелевых промежутков [1].

При решении задач по оценке поведения ионообменных мембран в различных процессах возникает проблема рационального выражения $\bar{L}_i$ и L_i через конкретные, доступные для измерения свойства фаз гетерогенного ионита. В принципе, коэффициенты проводимости в любой индивидуаль-

ной фазе могут быть выявлены или через коэффициенты диффузии ионов (D_i), или через индивидуальные удельные электропроводности ($\varkappa_i$), или, наконец, через соответствующие коэффициенты трения движущихся ионов.

При оценке подвижных свойств ионов обоих знаков в растворе (межгелевых промежутках) целесообразно использовать данные по коэффициентам диффузии ионов, содержащихся в широко доступной литературе. С учетом этого для коэффициентов L_+ и L_- можно записать следующие соотношения:

$$L_+=D_+c_+/z_+RT \text{ и } L_-=D_-c_-/z_-RT. \quad (5)$$

Когда оцениваются подвижные свойства противоионов, содержащихся в гелевой фазе ионообменного материала, разумно воспользоваться величиной удельной электропроводности гелевой части ионита, учитывая при этом, что для геля, содержащего коионы в малом количестве, удельная электропроводность не зависит от концентрации равновесного раствора и соответствует значению электропроводности в точке изоэлектропроводности ионита и раствора. Приняв во внимание это применительно к катионообменной мембране для противоионов в гелевой фазе, имеем

$$\bar{L}_+=\varkappa_{\text{изо}}/z_+^2F^2. \quad (6)$$

Электродиффузионная проводимость коионов в гелевой фазе ионита играет решающую роль в формировании диффузионных свойств гетерогенного материала. В силу доннановского исключения содержание коионов в гелевой части невелико, и как было упомянуто выше, не влияет на электропроводность гелия, но оказывает решающее влияние на диффузионные свойства. Учет электродиффузионной проводимости коионов можно реализовать через формулу

$$\bar{L}_+=\bar{D}_-\bar{c}/z_-RT, \quad (7)$$

в которой концентрация коионов $\bar{c}$ может быть заменена через известные соотношения Доннана на концентрацию электролита в равновесном растворе c

$$\bar{c}=\frac{K_D}{(-z_-)E^{-z_-/z_+}}c^{1+(-z_-)/z_+}, \quad (8)$$

что позволяет окончательно записать

$$\bar{L}_-=\frac{G}{RT}c^{(1+(-z_-)/z_+)} \quad (9)$$

На выделенный здесь параметр G, равный

$$G=\frac{\bar{D}_-K_D}{(-z_-)E^{-z_-/z_+}}, \quad (10)$$

следует обратить особое внимание. Он представляет собой комплекс, в состав которого включены: коэффициент диффузии коионов $\bar{D}_-$, характеризующий их подвижность, константа Доннана K_D, влияющая на содержание коионов в зависимости от концентрации раствора, и величина обменной емкости геля E, препятствующая внедрению коионов в гель.

С физической точки зрения комплекс G характеризует гелевую часть ионообменного материала в отношении степени влияния содержащихся в нем коионов на кинетические процессы. В предельном случае, когда в

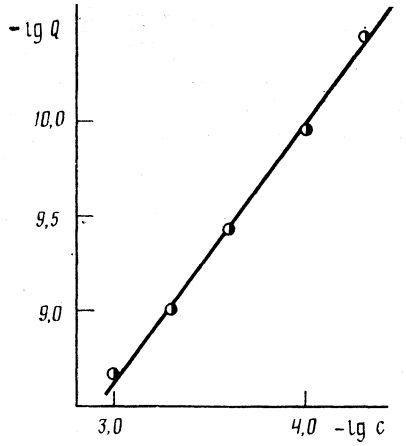


Рис. 1

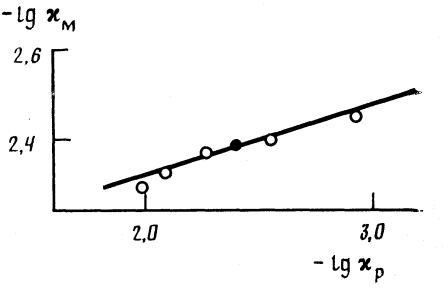


Рис. 2

Рис. 1. Билогарифмическая зависимость диффузионного потока через ионообменную мембрану МК-40 из раствора NaCl с концентрацией c в воду

Рис. 2. Билогарифмическая зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 от удельной электропроводности равновесного раствора NaCl

область геля коионы не проникают ($\bar{c}_-=0$) или после внедрения ведут себя как фиксированные группы ($\bar{D}_-=0$), по своей величине этот комплекс оказывается равным нулю.

Изложенная точка зрения для системных коэффициентов в двухфазной ионообменной модели (применительно к катионитовой мембране) с учетом соотношений (4)—(9) позволяет окончательно написать следующие расчетные выражения:

$$L_+^* = \left[f \left(\frac{\varkappa_{изо}}{z_+^2 F^2} \right)^\alpha + (1-f) \left(\frac{D_+ c}{z_+ RT} \right)^\alpha \right]^{1/\alpha}, \qquad (11)$$

$$L_-^* = \left[f \left(\frac{G}{RT} \right)^\alpha c^{(1+(z_-)/z_+)\alpha} + (1-f) \left(\frac{D-c}{(-z_-)RT} \right)^\alpha \right]^{1/\alpha}. \qquad (12)$$

На приведенные соотношения следует обратить внимание с точки зрения использования четырех параметров $\varkappa_{изо}$, f, G и α, которые совместно с коэффициентами диффузии ионов в растворе D_+ и D_- позволяют полностью оценить системные проводимости L_+^* и L_-^* и с помощью формул (1) и (3) однозначно описать диффузионные явления в системе ионит — раствор электролита. Воспользуемся такой возможностью и сделаем попытку рассчитать для системы ионообменная мембрана МК-40 — раствор NaCl значения действующих потоков соли и коэффициента ее проницаемости от содержания в растворе диффундирующей соли во всем теоретически возможном диапазоне концентраций.

Обратимся к экспериментальным данным по диффузии через мембрану МК-40 в растворе хлорида натрия и попытаемся оценить ее диффузионные характеристики, используя доступную для эксперимента область концентраций от 0,05 до 1 М. Процесс диффузии соли через мембрану изучался в условиях эксперимента, описанного в ряде работ [2—4]. Мембрана помещалась в ячейку, состоящую из двух полукамер, в одной из

которых находился раствор электролита с заданной концентрацией, в другой — дистиллированная вода, причем в обеих камерах осуществлялось интенсивное перемешивание. Диффузионный поток соли направлялся из первой полукамеры во вторую и оценивался после установления стационарного состояния путем измерения электропроводности раствора в приемной камере. Результаты измерений величины потока в зависимости от концентрации в отдающей камере в билогарифмических координатах нанесены в виде точек на график (рис. 1), из которого видно, что экспериментальные точки располагаются на прямой, отвечая известной в литературе [5, 6] экспериментальной зависимости

$$-q=Kc^{\beta}, \tag{13}$$

где K и β — эмпирические коэффициенты. Параметр β, рассчитанный из полученных данных, оказался равным $\beta=1{,}36$.

Для того чтобы иметь возможность более полно использовать результаты дополнительно измерялась ртутно-контактным методом концентрационная зависимость электропроводности мембраны (рис. 2), позволившая установить значения параметра $f=0{,}83$ и $\varkappa_{изо}=4{,}05\cdot10^{-3}$ См·см$^{-1}$ [7, 8]. Полученные величины f и $\varkappa_{изо}$ совместно со справочными данными по диффузии ионов в растворах хлорида натрия $D_+=1{,}34\cdot10^{-9}$ м$^2\cdot$с$^{-1}$ и $D_-=2{,}04\cdot10^{-9}$ м$^2\cdot$с$^{-1}$ с помощью соотношений (2), (3), (11), (12) позволили вычислить $\alpha=0{,}21$ и $G=6{,}3\cdot10^{-6}$ см$^5\cdot$Дж$^{-1}\cdot$с$^{-1}$.

На графике рис. 3 в билогарифмических координатах приведены данные зависимости системного коэффициента проницаемости от концентрации равновесного раствора, полученные на основании формул (3), (11), (12). Соответствующая кривая графика в средней части концентраций имеет четко выраженный максимум и горизонтальные участки при стремлении концентрации к нулю и к бесконечности. Этим горизонтальным участкам при $c\to0$ отвечает

$$P^*|_{c\to0}=\lg\left[\frac{z_+-z_-}{z_+}(1-f)^{1/\alpha}D_-\right], \tag{14}$$

а при $c\to\infty$

$$P^*|_{c\to\infty}=\lg\left[\frac{z_+-z_-}{z_+}(1-f)^{1/\alpha}D_+\right]. \tag{15}$$

Из соотношений (3), (11), (12) может быть найдена соответствующая производная в билогарифмических координатах $\gamma=d\lg P^*/d\lg c$, характеризующая наклон кривой (рис. 3, кривая *2*), а именно

$$\gamma=\frac{f}{1/A+1/B}\left(\frac{(-z_-)G^{\alpha}c^{\alpha(-z_-)/z_+}}{z_+A^{1+\alpha}}-\frac{Q^{\alpha}}{B^{1+\alpha}c^{\alpha}}\right), \tag{16}$$

где $A=\dfrac{RT}{c}z_-^2L_-^*$, $B=\dfrac{RT}{c}z_+^2L_+^*$, а

$$Q=\frac{RT}{F^2}\varkappa_{изо}.$$

Путем приравнивания друг к другу членов выражения (16), заключенных в скобки, извлекается выражение

$$c^{\alpha(1-z_-/z_+)}=\left[-\frac{z_-}{z_+}\right]^{1/\alpha}\left(\frac{A}{B}\right)^{(1+\alpha)/\alpha}\frac{Q}{G}, \tag{17}$$

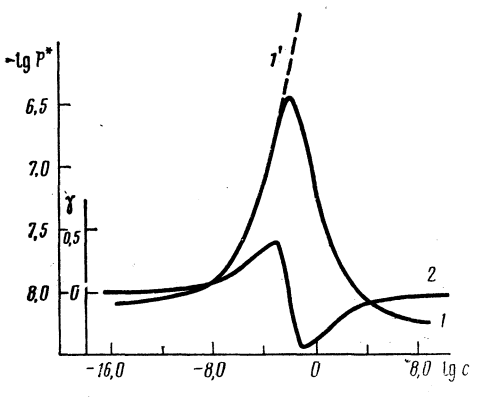


Рис. 3

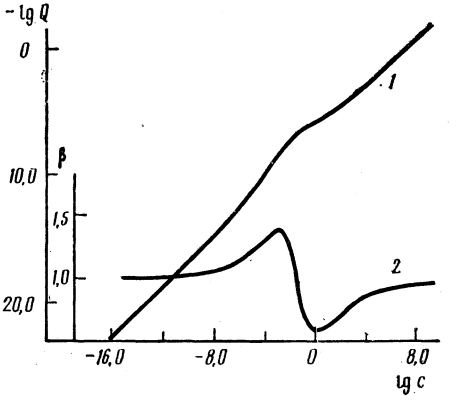


Рис. 4

Рис. 3. Билогарифмическая связь между дифференциальным коэффициентом проницаемости и концентрацией равновесного раствора для гетерогенной ионообменной мембраны: *1* – общий случай, *1'* – при $L_+^*=\infty$, *2* – соответствующая производная γ этой зависимости

Рис. 4. Билогарифмическая связь между потоком (*1*) и его производной β (*2*) и концентрацией равновесного раствора для образца мембраны МК-40

из которого можно найти концентрацию, отвечающую максимуму на кривой, а затем с помощью формулы (3) получить и максимальное значение коэффициента проницаемости.

Билогарифмический угловой коэффициент $\gamma=d\lg P^*/d\lg c$, как видно из рис. 3, по мере возрастания концентрации раствора растет от нуля и достигает максимума, потом падает и далее, проходя через нуль, становится отрицательным. Затем после достижения минимума при бесконечно большой концентрации снова устремляется к нулю. Такое поведение коэффициента проницаемости свидетельствует о том, что иногда встречающееся в литературе возможное представление P^* в виде степенной функции от концентрации по формуле

$$P^*\sim c^\gamma \qquad (18)$$

должно быть воспринято весьма условно и оговорено месторасположением и шириной изучаемой зоны концентрации.

Следует отметить также, что если ранее усилия исследователей были направлены на объяснение причин возрастания проницаемости с концентрацией, а причины ее снижения связывались только с ситуацией, аналогичной той, которая имеет место в растворах электролитов, то из представленных данных следует, что не только повышение P^*, но и возможное понижение с концентрацией может быть связано с одной причиной: неоднородным строением ионита.

Теперь обратимся к концентрационной зависимости величины диффузионного потока в соответствии с соотношением (2). При рассмотрении диффузии через мембрану из раствора с концентрацией $c_2=c$ получим выражение потока, которое будет являться только функцией c. Соответствующая функциональная зависимость диффузионного потока и его производной, полученная путем интегрирования (2) в условиях, когда подынтегральная функция определяется равенствами (3), (11), (12), представлена на рис. 4. Из этого рисунка видно, что зависимость лога-

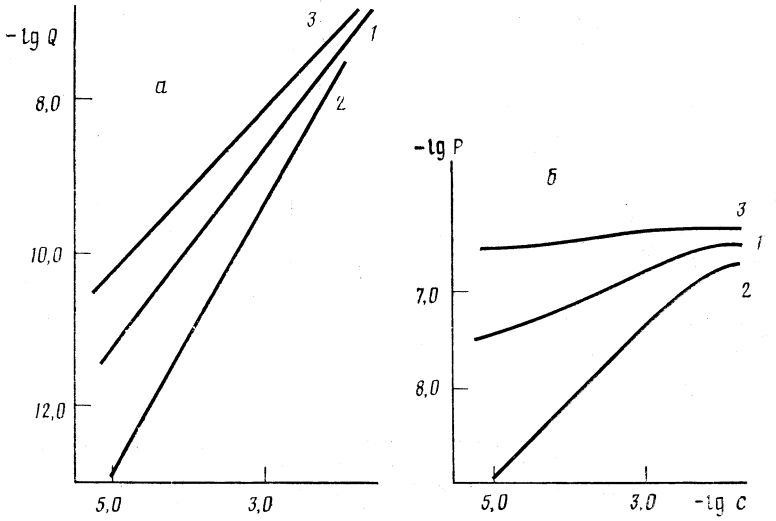


Рис. 5. Влияние на диффузионный поток (*а*) и проницаемость мембраны (*б*) параметра α: α=0,21 (*1*), 10^{-3} (*2*), 0,35 (*3*)

рифма потока от логарифма концентрации представляет собою возрастающую функцию с нарушенной линейностью в средней части оси логарифма концентраций. Угловой коэффициент $\beta = d\lg(-q)/d\lg c$ претерпевает при этом изменения, аналогичные колебаниям параметра γ, сместившись по величине во всем диапазоне концентраций в положительную область. Строго говоря, зависимость $\lg(-q)-\lg c$ не является линейной, но тем не менее ограниченный диапазон концентраций в пределах от 0,05—1 М раствора, которым можно воспользоваться на опыте, столь узок, что фактически отклонения от линейности в этой зоне будут существенно перекрываться ошибками опыта и экспериментатор всегда будет видеть прямую линию. В связи с этим соответствующее значение наклона β можно относить лишь к средней точке измеряемого диапазона концентраций.

На рис. 3 пунктиром проведена кривая *1′*, являющаяся продолжением левой ветви кривой *1*. Эта ветвь с продолжением по пунктиру представляет результат расчета при условии, что коэффициент подвижности противоионов берется очень большим. Условие $L_+^* = \infty$ означает, что противоионы не ограничивают диффузионный процесс соли, который в этом случае определяется затруднениями, связанными лишь с коионами, т. е. с величиной системной подвижности коионов L_-^*. Возрастающий ход пунктирной кривой указывает на то, что максимум на кривой дифференциальной проницаемости P^* обязан появлению тенденции возрастающего влияния затруднений диффузии, вызванных влиянием противоионов.

На серии рисунков 5—7 изображены результаты расчета по соотношениям (2)—(6). В качестве опорных кривых зависимостей выбраны кривые, относящиеся к исследованному образцу мембраны. На рис. 5 отражено влияние параметра α на процесс диффузии. Из данных следует, что увеличение α ведет к увеличению диффузионного потока $(-q)$, но одновременно способствует уменьшению степени изменения его с концентрацией. Коэффициент проницаемости при этом также возрастает, но его за-

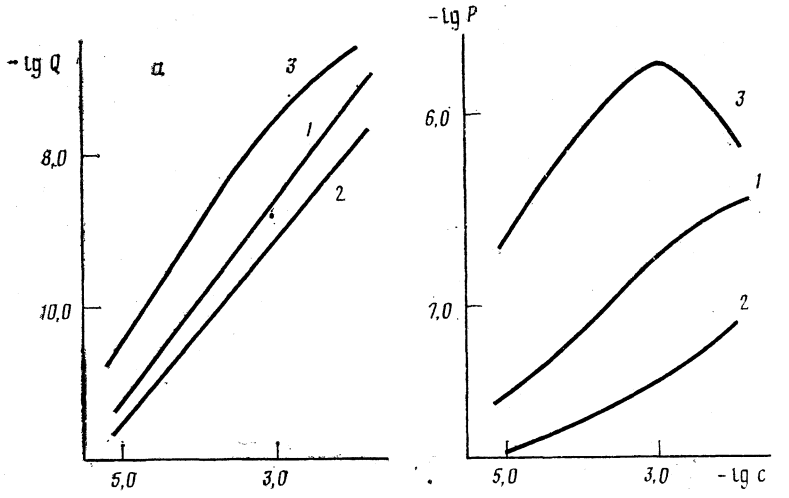


Рис. 6. Влияние на диффузионный поток (*а*) и проницаемость мембраны (*б*) параметра G: G=0,63·10^{-5} (*1*), 10^{-7} (*2*), 10^{-3} (*3*)

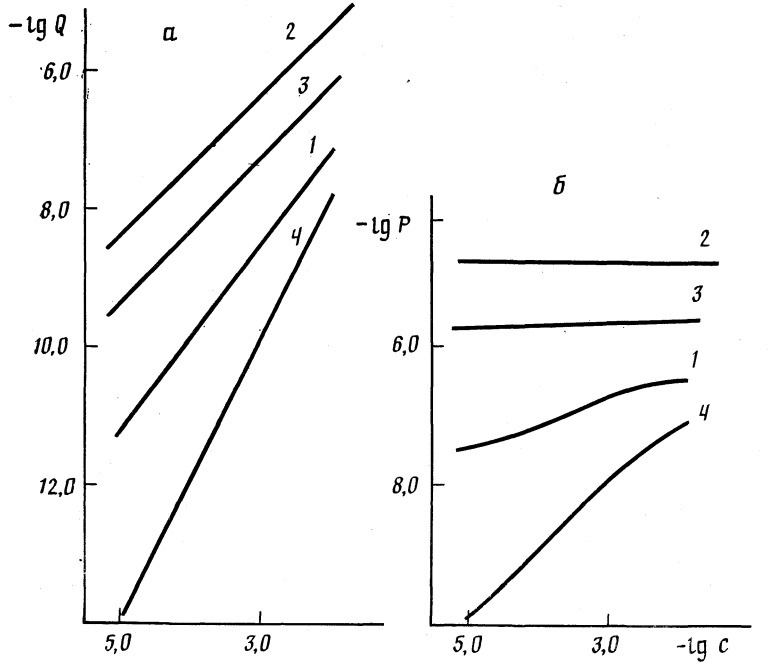


Рис. 7. Влияние на диффузионный поток (*а*) и проницаемость мембраны (*б*) параметра f: f=0,83 (*1*), 0 (*2*), 0,5 (*3*), 1,0 (*4*)

висимость от концентрации сглаживается. На рис. 5 представлена кривая *2*, полученная при $\alpha=0$, наклон которой может быть вычислен из соотношения для P^* в предположении $\alpha\to 0$, а именно (для $-z_-=z_+=1$)

$$P^*=2(Gc)^f D_-^{(1-f)}, \qquad (19)$$

из которого следует, что билогарифмический угловой коэффициент прони-

цаемости $\gamma=f$, а учитывая (2), можно обнаружить, что угловой коэффициент при диффузионном потоке $\beta=f+1$.

Влияние комплекса G, как показано на рис. 6, отражается главным образом на смещении максимума на кривой $\lg P^*$ в сторону меньших концентраций раствора. В случае, когда этот максимум оказывается в зоне экспериментальных значений концентраций, в зависимости потока от концентрации в билогарифмических координатах становится заметным отклонение от линейности (рис. 6, кривая *2*).

Увеличение параметра f, характеризующего долю гелевой части материала мембраны, приводит к снижению наклона кривых как для $\lg(-q)$, так и для $\lg P^*$ (рис. 7, *б*). Все кривые, относящиеся к различным значениям f, заключены между двумя кривыми, а именно кривой при $f=0$ и кривой при $f=1$. Для $-z_-=z_+=1$ соответствующие значения могут быть вычислены из (2)–(6). Так, при $f=0$ получается, что $P^*=2D$, $\gamma=0$, $-q=c/d$, $\beta=1$; а если $f=1$, то $P^*=2Gc$, $\gamma=1$, $-q=c^2/d$, $\beta=2$.

В заключение следует отметить, что введение в расчетные формулы по диффузии электролита через ионообменную мембрану значения изоэлектропроводности в изоэлектрической точке и параметра G, отражающего кинетические свойства коионов в гелевой части ионита, позволило во всем, теоретически возможном диапазоне концентраций, проанализировать явление диффузии через диффузионный поток и коэффициент диффузионной проницаемости при заданных параметрах $\varkappa_{изо}$, f, G, α, D_+, D_-, характеризующих систему мембрана – раствор. Для выбранного примера диффузии хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 подтвердилась возможность придать параметру α особую роль в явлениях диффузии в соответствии с версией авторов [6, 9], оставляя надежду на пригодность рассмотренного подхода для других примеров диффузии в ионообменных системах.

Автор выражает благодарность Н. П. Березиной за идею публикации работы и полезное обсуждение результатов.

Список литературы

1. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Мешечков А. И.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1518.
2. *Бекетова В. П.* Влияние неоднородности ионитов на явления переноса в гетерогенных мембранах. Дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 1977. 173 с.
3. *Гнусин Н. П., Березина Н. П., Томсон Р. и др.* // Изв. АН ЭССР. Сер. хим. 1981. Т. 30. № 3. С. 213.
4. *Suhara M., Oda I.* // Annalidi chimia. 1986. V. 36. P. 57.
5. *Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В.* Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. 200 с.
6. *Заболоцкий В. И., Лебедев К. А.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 7. С. 913.
7. *Гнусин Н. П., Демина О. А., Мешечков А. И., Турьян И. Я.* // Там же. 1985. Т. 21. № 11. С. 1525.
8. *Гнусин Н. П., Демина О. А., Березина Н. П., Мешечков А. И.* // Там же. 1988. Т. 24. № 3. С. 364.
9. *Заболоцкий В. И., Лебедев К. А.* // Там же. 1989. Т. 25. № 7. С. 905.

Кубанский государственный университет
Краснодар

Поступила в редакцию
14.VIII.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 539.192

© 1991 г.

Кирш Ю. Э., Тимашев С. Ф.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И КОНСТРУИРОВАНИЯ МЕМБРАН ДЛЯ ОБРАТНОГО ОСМОСА

Проведена систематизация имеющихся данных по всем типам обратноосмотических мембран. Проанализирована природа процесса обратного осмоса при наиболее общих условиях его реализации с целью выявления основных факторов, определяющих производительность и селективность обратноосмотических мембран.

Несмотря на определенные успехи в создании обратноосмотических (ОС) мембран для решения крупномасштабных проблем обессоливания и выделения целевых компонентов из сточных вод промышленных производств, дальнейший прогресс в этой области связан с разработкой мембран новых поколений. Применительно к задачам деминерализации солоноватых и морских вод проблемы стоят в уменьшении рабочих давлений до 1,5—3 МПа при обеспечении производительности ОС-мембран (1÷2) $м^3/м^2 \cdot сут$. При создании ОС-мембран для отработки промышленных стоков с целью недопущения загрязнения окружающей среды и возвращения воды в производственные циклы приоритеты отдаются химической и термической стойкости мембран и устойчивости их к действию окислителей [1].

Соответствующие разработки новых типов ОС-мембран отчасти сдерживаются отсутствием, на наш взгляд, адекватных моделей процессов обратного осмоса. При этом до сих пор открытыми остаются (по крайней мере для понимания на количественном уровне) вопросы, связанные: 1) с выявлением роли химической структуры и морфологии используемых полимерных материалов для ОС-мембран, 2) с влиянием изменения структуры селективного слоя мембран по толщине, 3) с установлением связи параметров структуры селективного слоя и области межфазной границы исходный раствор — ОС-мембрана и особенностей переноса воды и ионов соли в ОС-мембранах [2].

Весьма полезными для понимания указанных комплексов вопросов могли бы стать численные расчеты процессов массопереноса с использованием расширенных методов молекулярной динамики [3, 4]. Однако даже для постановки таких расчетов в настоящее время нет адекватных представлений. Следует отметить, что развиваемые в последнее время теоретические модели так называемого низконапорного обратного осмоса для слабоминерализованных вод [5] не могут быть основой соответствующих расчетов применительно к существующим и широко используемым высокоэффективным и высокоселективным ОС-мембранам различных типов.

Попытаемся проанализировать природу процесса обратного осмоса при наиболее общих условиях его реализации (концентрированные растворы, стандартные рабочие давления p=5÷10 МПа) с целью выявления основных факторов, определяющих производительность и селективность

ОС-мембран. Проведем вначале систематизацию имеющихся данных по всем типам ОС-мембран, включая природу используемых полимерных материалов, особенности формования асимметричных и композитных мембран и их показатели по проницаемости и селективности. Перечень полимерных материалов для ОС-мембран является весьма длинным в связи с огромным числом работ в этих областях [1—22]. Основное внимание при выборе полимерных материалов уделено мембранным системам с высокими показателями по проницаемости и селективности, а также с высокой химической стойкостью.

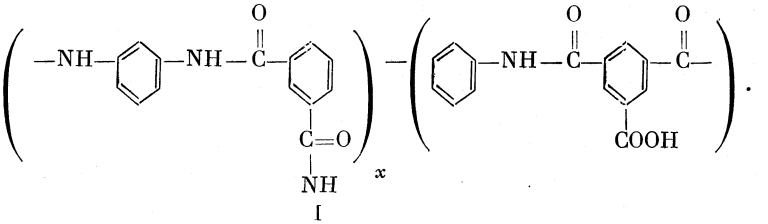
В качестве основы барьерного слоя асимметричных и композитных ОС-мембран используется самый широкий спектр полимеров разнообразного строения (ароматические полиамиды, полиэфиры, сульфосодержащие полимеры и др.). В случае асимметричных ОС-мембран, как известно [11], барьерный слой создается путем фазового превращения полимера переводом его из раствора в осадок при формовании пленки. Это достигается путем полива концентрированным раствором полимера с последующим выдерживанием пленки на воздухе и внесением в осадитель (воду). Такими материалами для асимметричных мембран являются, например, ароматический полиамид из *м*-фенилендиамина (ФД) и смеси изофталевого и терефталевого хлорангидридов (7 : 3) (99,8% солезадержание и производительность 10 л/м²·ч для 3,5% раствора NaCl при 10 МПа) [11], поли-1,2,3-оксадиазол (99,0% солезадержанием и 20—25 л/м²·ч для 1% NaCl при 10 МПа) [12]. В случае композитных мембран общепринято нанесение активных компонентов (низкомолекулярных или высокомолекулярных) на поверхность подложки, которая представляет собой ультрафильтр (обычно из полисульфона), с последующей термической обработкой. Поверхностный слой получают, например, путем реакции термической поликонденсации фурилового спирта и полиоксиэтилена с H_2SO_4 [6] (показатели мембраны: 99,9% солезадержание и 33 л/м²·ч для 3,5% раствора NaCl при 6,9 МПа) или фурилового спирта и 1,3,5-*трис*(оксиэтил)-изоциануровой кислоты с H_2SO_4 [8, 9] (показатели: 99,9%, 17 л/м²·ч для 3,5% раствора NaCl при 5,5 МПа), термической обработкой сульфированного полисульфона [9] (показатели: 98%, 2,5 л/м²·ч для 3,0% раствора NaCl при 6,9 МПа), межфазной поликонденсацией хлорангидридов ароматических кислот и ароматических и алифатических диаминов (полиэтиленимин + изофталоилхлорид, показатели: 99,0%, 30 л/м²·ч для 3,5% раствора NaCl при 10 МПа [9]), тримезоилхлорид + *м*-фенилендиамин (мембрана FT-30, показатели: 99,2%, 40 л/м²·ч для 3,5% раствора NaCl при 5,5 МПа [9]).

Формирование барьерного слоя и пористости. На поверхности ультрафильтра при изготовлении асимметричных и композитных ОС-мембран создается слой, который имеет другое морфологическое строение, чем основная часть мембраны [9, 11]. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что при получении асимметричных мембран, например, из ароматического полиамидгидразида, на поверхности образуется слой из плотноупакованных полимерных «глобул» с диаметром 40—60 нм [11]. Толщина плотного барьерного слоя в асимметричной мембране из ацетата целлюлозы (39,2% ацетатных групп), как установлено методом диэлектрической релаксации [14], составляет 26 нм. Барьерный слой композитной мембраны, получаемый в процессе поликонденсации тримезоилхлорида (ТХМ) и *м*-фенилендиамина (ФД) [9] (мембрана FT-30), состоит из нескольких слоев различной плотности с общей глубиной ~200 нм.

Методом адсорбции — десорбции газов CO_2 (при 217 К) и N_2 (при 77 К) определены средний радиус d пор в мембране FT-30 и распределение пор по размерам [15]. Величина d составляет 1,01 нм, а бóльшая часть пор имеет радиус r в интервале от 0,8 до 1,4 нм. Однако к настоящему времени отсутствуют представления о протяженности этих пор и морфологии полимерных образований, в которых эти поры находятся.

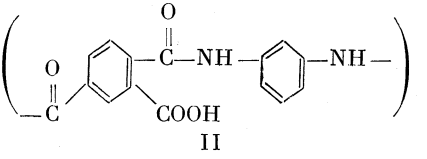
Общей особенностью химических реакций, формирующих материал барьерного слоя, является то обстоятельство, что в процессе протекания реакции имеет место выделение низкомолекулярного продукта (молекул H_2O при термической поликонденсации [9], молекул HCl при межфазной поликонденсации [9]) с одновременным образованием межмолекулярных связей (сшивок). В таком процессе выделение малых молекул способствует формированию пор (или пустот) в слое, а сшивка между цепями закрепляет их геометрический размер. Таким образом создается жесткий каркас с пустотами (или порами), который обеспечивает стабильные геометрические размеры в системе и уменьшает локальные перемещения звеньев. Полученные системы характеризуются высокой селективностью (99,0%).

Так, в случае синтеза барьерного слоя мембраны FT-30, как показано методом ЭСХА [10], полимерный материал этого слоя содержит 72% сшитых и разветвленных форм (x)



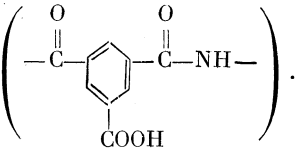
I

В случае, если материал не содержит сшивок, селективность слоя резко снижается [9]. Существенно более низкой селективностью (60—80% против 99,2% для FT-30) обладает барьерный слой, полученный из хлорангидрида тримелитового ангидрида с ФД



II

и из частично гидролизованного тримезоилхлорида с ФД (III)



III

При плазменной полимеризации 4-винилпиридина [13] имеет место образование мелкодисперсных частиц различного размера в зоне разряда с последующим осаждением на поверхность микрофильтра. Размеры полимерных сфер [13] составляют от 70 до 100 нм в диаметре. В процессе полимеризации в плазме происходят одновременно реакции сшивания и

реакции с выделением газообразных продуктов (водорода) [16]. Вероятно, эти реакции формируют поры в материале барьерного слоя, полученного плазменной полимеризацией. Однако в этом случае не удается достичь высокой степени задержки солей (селективность до 90—95%).

В асимметричных ОС-мембранах поры формируются при погружении частично подсушенной пленки (полимер с растворителем) в холодную воду [11]. Барьерный слой может быть образован также на границе раствор полимера — металлическая зеркальная поверхность, когда испарение растворителя происходит в атмосфере с высокой влажностью [12].

Существенно отметить, что основными материалами для асимметричных ОС-мембран служат жесткоцепные полимеры типа ароматических полиамидов [9, 11], поли-1,2,3-оксадиазола [12] или полибензимидазолона [17]. Жесткость каркаса пор полимера обусловлена сильными диполь-дипольными взаимодействиями между амидными группами, а в случае полиамидов дополнительно и межмолекулярными водородными связями.

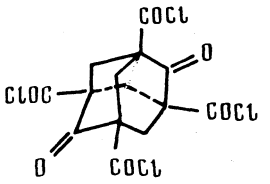
Однако при фазовом превращении все же имеется возможность для осуществления равновесных конформационных перегруппировок цепи, что может уменьшить общую пористость барьерного слоя. Так, при сравнительном испытании асимметричных и композитных мембран (5,6 МПа, 3,5% раствор NaCl, 25° С) обнаружено [18], что все известные до сих пор асимметричные мембраны обладают несколько меньшей проницаемостью по воде (в 2—4 раза) по сравнению с композитными при одинаковых условиях испытания. При формировании последних реакции образования полимерных цепей и сшивок между цепями и выделение малых молекул, «распирающих цепи», происходят одновременно.

Локальная плотность атомов или групп, образующих водородные связи. Несмотря на большое разнообразие полимерных материалов, используемых для приготовления барьерного слоя, можно выделить некоторую общность в их химическом строении. Она заключается в том, что полимерный материал барьерного слоя, обладающего высокой селективностью и проницаемостью, содержит высокую мольную долю групп или атомов, способных к образованию водородных связей с атомами водорода молекул воды. Содержание атомов кислорода и азота в звене для широкого круга применяемых материалов составляет от 14 до 20 масс.%. К группам, которые способны к образованию водородных связей с молекулами воды, следует отнести фурановое кольцо, амидные группы, карбоксильные и сульфогруппы и пиридиновые кольца [16—19].

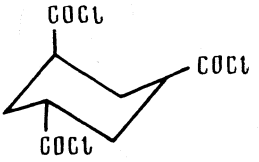
Высокая мольная доля таких групп в звене полимеров предопределяет высокую локальную плотность атомов кислорода и азота на стенках пор, в которых осуществляется перенос молекул воды под давлением. Полагаем, что создаваемая в процессе формирования локальная плотность этих атомов может быть одним из основных факторов, влияющих на селективность переноса молекул воды по сравнению с переносом ионов соли. В процессе формирования пористой структуры барьерного слоя эта локальная плотность может быть неоднородной и более повышенной вблизи «стенок» пор по сравнению со средней в гомогенном слое, а также несущественно отличаться для полимерных материалов различной природы, создающих барьерный слой со степенью задерживания NaCl более 98%.

В этой связи становится понятным, что попытка использования вместо тримезоилхлорида хлорангидридов различного строения, таких как адамантан-2,6-дион-1,3,5,7-тетракарбонилхлорид (IV) или 1,3,5-циклогексан

трикарбонилхлорид (V) [19]



IV

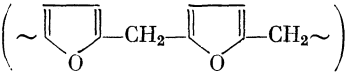


V

которые в процессе межфазной поликонденсации с *м*-фенилендиамином изменяют конфигурацию цепей полиамида, практически не отражается на показателях барьерного слоя композитной ОС-мембраны. Эти показатели остаются близкими к соответствующим данным для FT-30. Содержание атомов кислорода в звене полиамидов из IV+ФД, V+ФД и FT-30 составляет 24,0, ~18,0 и 18,1% соответственно. Локальные плотности атомов кислорода в барьерном слое трех полиамидов, способных к образованию водородных связей с молекулами воды, вероятно, слабо различаются друг от друга и создают одинаковые условия переноса молекул воды через мембрану.

Высокая локальная плотность жесткозакрепленных в матрице атомов, склонных к образованию водородных связей с водой, способствует предпочтительной адсорбции молекул воды из водно-солевого раствора поверхностью мембраны, а также облегчает перенос молекул воды через барьерный слой.

Помимо фактора локальной плотности атомов кислорода или азота, влияющих на селективность, важным обстоятельством является также характер расположения атомов кислорода в звеньях полимерной молекулы. Полимерный сшитый материал из полифурилового спирта, получаемый при процессе кислотной конденсации фурилового спирта с добавками, обладает 99,2—99,9% задержанием соли [6—8]. При высоком содержании атомов кислорода в макромолекуле полифурилового спирта



VI

атомы кислорода находятся на более близком расстоянии (4 связи) по цепи по сравнению с их расстоянием в цепи ароматических полиамидов (6 связей). Поэтому появляется возможность стерического соответствия для образования одновременно двух водородных связей одной молекулой воды с двумя атомами кислорода цепи.

Все эти факторы (локальная плотность атомов и их соответствующее геометрическое расположение в цепи, предпочтительное для образования водородных связей) увеличивают поверхностные силы притяжения мембраной молекул воды. Полуколичественная теория, учитывающая связь между поверхностными силами и селективностью ОС-мембран, развита Сурираджаном [20, 21].

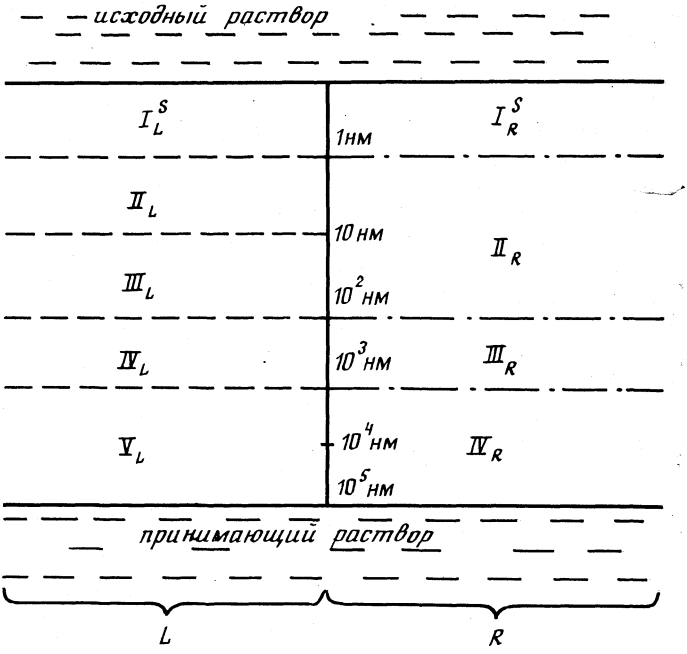
О механизме обратноосмотического разделения. При обсуждении механизма ОС-разделения необходимо подчеркнуть условность используемого представления о поре ОС-мембраны. Селективный слой формируется в условиях интенсивного удаления в направлении от поверхности вглубь мембраны низкомолекулярных компонентов — либо растворителя (при

формировании ОС-мембран из растворов полимеров), либо низкомолекулярных продуктов поликонденсации, например, при межфазной поликонденсации. В этих условиях, когда происходит потеря подвижности фрагментов цепей и полимер переходит в стеклообразное состояние, низкомолекулярные компоненты формируют «пути своего выхода» из системы, влияя на укладку полимерных цепей. При этом реализуется настройка селективного слоя на пропускание молекул определенного размера и определенной химической природы. Такой процесс происходит наиболее эффективно при достаточно высоких концентрациях функциональных групп в полимере, содержащих атомы O и N.

В используемых в настоящее время для СО-мембран полимерных материалах содержание атомов O или N составляет 14—20 масс.%. Эта величина согласуется с ожидаемой из представлений о перколяционном переносе низкомолекулярных компонентов, осуществляющих перескоки между центрами локализации.

Из анализа кинетики химических реакций, приводящих к синтезу полимерного материала и формирующих архитектуру селективного слоя, следует, что его структура асимметрична и изменяется по толщине с уменьшением средней плотности упаковки полимерных цепей (при увеличении степени пористости) в глубь мембраны. Укладка в селективном слое полимерных цепей и локализация функциональных фрагментов, содержащих кислород или азот, должны обеспечивать возможность проникновения молекул воды в пространство между полимерными цепями (среднее расстояние между ними ~1,6—2,8 нм [15]) с локализацией молекул воды вблизи функциональных групп с атомами O и N. В указанных условиях вероятнее всего реализуется перескоковый механизм переноса отдельных молекул воды между такими фрагментами, а формирующиеся траектории пространственно характеризуют систему «пор» для индивидуальных молекул воды в селективном слое. Из сказанного следует, что селективный слой — это скорее всего ветвящаяся фрактальная система в приповерхностной области ОС-мембраны со стороны солевого раствора (область высокого давления) с толщиной ~10 нм. О малой глубине этого слоя по сравнению с общей толщиной барьерного слоя (50—200 нм) может свидетельствовать высокая чувствительность показателей ОС-мембраны к поверхностным модификациям. Так, незначительное [10] увеличение концентрации молекулярного хлора в водном растворе, приводящее к частичной деструкции лишь приповерхностного слоя мембраны (по данным ЭСХА [22], фиксирующем изменения в слое ~1,5—5 нм), приводит к резкому увеличению водопроницаемости и снижению солезадержания ОС-мембран из полиамидных материалов [10].

На толщинах слоя, больших 10 нм, система пор, формируемая отходящей низкомолекулярной компонентой, становится в большей степени разветвленной, так что длина корреляции, характеризующая масштаб неоднородности при переносе паровой компоненты в этой области, уменьшается, и можно говорить о бародиффузионном транспорте молекул воды. По-видимому, такая ситуация реализуется при 10 нм$<L<$100 нм. По мере увеличения расстояния от поверхности в глубь мембраны, где формируются поры большого размера, создаются условия для кластеризации молекул воды вплоть до образования связных областей водных кластеров. В области толщин от 100 до 1000 нм имеет место фрактальный перенос конденсированной водной фазы, а затем при большей глубине — и конвективный перенос растворителя под действием градиента давления (см. приведенную схему).



Поперечный разрез ОС-мембраны (гипотетическая схема) с указанием областей, характеризующихся различными механизмами переноса воды (растворителя) и ионов соли

На левой (L) части рисунка указаны области с различным характером переноса воды; на правой (R) — с различным характером переноса соли; $I_L{}^s$ и $I_R{}^s$ — соответственно области межфазной границы для переноса молекул воды и ионов соли; II_L и II_R — соответственно области фрактального переноса паровой компоненты и ионов соли под воздействием молекулярного «ветра» (молекул воды); III_L — область диффузионного переноса паровой компоненты; IV_L и III_R — соответственно области фрактального переноса водной фазы и ионов соли под воздействием конвективных потоков воды в системе пор; V_L — область конвективного переноса водной фазы; IV_R — область диффузионно-дрейфового переноса ионов соли в конвективных потоках воды.

Растворенные в исходной смеси ионы также могут внедряться в приповерхностную область ОС-мембраны (трансмембранный мольный поток ионов соли для высокоселективных ОС-мембран составляет $\sim 10^{-2}$ долю от мольного потока растворителя — воды). Это может быть следствием неоднородного распределения пор приповерхностного слоя по размерам. Для обеспечения полной задержки ионов объем жесткофиксированных пор должен быть таким, чтобы вблизи функциональной группы могли располагаться лишь одна-две молекулы воды. Это достаточно для реализации диффузионных перескоков молекул воды между смежными функциональными группами и в то же время исключает ионный перенос. В порах большего размера, где функциональные группы гидратированы более чем тремя-четырьмя молекулами воды, могут локализоваться частично дегидратированные ионы соли. От условий синтеза зависит, бу-

дут ли такие «дефектные поры» образовывать протекательные для ионов соли траектории.

Обычно степень проницаемости ионов через селективный слой связывают с радиусами гидратации. В рассматриваемом случае определяющими избирательность переноса оказываются анионы: селективность падает в ряду от Cl^- к CNS^- [21] и практически не зависит от вида катионов (Na^+, K^+). Хотя, в соответствии с этой закономерностью, гидратированный ион CNS^-, имеющий меньший размер, чем ион Cl^-, должен лучше проникать через мембрану, чисто ситовый эффект вряд ли имеет здесь место. Действительно, размер гидратированного иона Na^+ превосходит соответствующую величину для аниона Cl^-, и можно было бы ожидать проявление селективности в соответствии с гидратированными радиусами катионов, что не наблюдается для мембран на основе ароматических полиамидов.

Поэтому для понимания специфики переноса соли через селективный слой с высокой локальной концентрацией амидных групп (в частности, для мембран FT-30) можно привлечь данные, полученные в модельных условиях — при изучении комплексообразования поли-N-винилпирролидона (ПВП) (водорастворимый полимер с высокой локальной концентрацией амидных групп) с ионами соли в водном растворе методом гетероядерного магнитного резонанса. Согласно [24, 25], при добавлении ПВП в водные растворы KCNS, KI, KBr, KCl наблюдается значительное уширение линий спектров ЯМР, отвечающих ядрам ^{127}I, ^{81}Br, ^{35}Cl, ^{14}N. При этом спектры ЯМР ядра ^{41}K (аналогичные данные есть также для солей с ^{23}Na) практически не изменяются. Константы связывания анионов макромолекулы ПВП при концентрации соли 1 М падают в ряду: K_{CNS} (12,2 м$^{-1}$) > K_{I^-} (2,1 м$^{-1}$) > K_{Br^-} (1,1 м$^{-1}$) > $K_{NO_3^-}$ (1,05 м$^{-1}$) > K_{Cl^-} (0,7 м$^{-1}$). Комплексообразование аниона с ПВП происходит с участием 10—15 звеньев цепи через поляризованные молекулы воды, связанные с амидными группами [24]. При этом, как показано методом спин-решеточной релаксации ядер ^2H воды [22], подвижность молекул воды в комплексе ограничена.

Указанный ряд по константам связывания анионов соответствует ряду селективности ОС-мембран, содержащих амидные группы, по анионам [21]. Поэтому естественно представить наибольшую проницаемость иона KCNS через селективный слой как следствие реализации повышенной равновесной растворимости этого аниона в полиамидах. Очевидно, что сорбция анионов вблизи амидных групп полимера, происходящая в присутствии молекул воды, обратима, это дает основание предполагать сохранение указанного равновесного распределения сорбированных в селективном слое анионов в течение всего времени проведения процесса. При этом катион проникает в каналы селективного слоя за счет электростатического притяжения со стороны вошедшего в пору аниона. Присутствие пор с большим числом молекул воды в приповерхностном слое, как отмечалось выше, будет снижать селективность мембран.

При моделировании процесса переноса молекул воды и ионов через селективные слои ОС-мембран необходимо анализировать все возможные стадии и механизмы транспорта. Очевидно, что наибольшим удельным сопротивлением для прохождения молекул воды обладают наиболее плотные приповерхностные слои мембраны. В сопротивлении таких слоев (их протяженность для воды может составлять 10—20 нм, для ионов — на порядок больше) следует выделять вклад, определяемый межфазной границей раствор — мембрана. В этой области с характерным размером

~1 нм реализуется переход молекул воды из состояния в объеме водной фазы в состояния отдельных молекул или кластеров, координирующихся около центров N и O, которые способны образовывать водородные связи с атомами водорода молекул воды. Гидратация центров N и O, как отмечалось выше, способствует и внедрению ионов соли (при их частичной дегидратации) в приповерхностный слой ОС-мембраны.

Кинетика переноса молекулы через межфазную границу с такой модели описывается при введении граничных условий [26], которые анализируются совместно с уравнениями массо- и электромассопереноса в системе пор селективного слоя. Простейший случай такой задачи проанализирован в [27], где, в частности, найдены скачок гидростатического давления и скачок электрического потенциала в области межфазной границы, которые оказались в значительной мере зависящими от параметров граничных условий. В [27] было обращено внимание на принципиальную возможность анализа массопереноса через границу раствор — мембрана как лимитирующей стадии процесса обратного осмоса в целом. Очевидно, что необходима постановка специальных экспериментов, которые бы позволили выявить относительный вклад в гидродинамическое сопротивление ОС-мембраны межфазной границы, приповерхностного слоя с ветвящейся системой пор и крупнопористых дренажных слоев. Тем не менее из того факта, что обычно процессы ОС с использованием мембран разнообразных типов при достижении характерных потоков 0,2—0,6 $м^3/м^2 \cdot сут$ реализуются при рабочих давлениях 5 МПа [18], можно сделать заключение о лимитирующем характере стадии переноса через область межфазной границы и приповерхностного селективного слоя, толщина которого для ОС-мембран из полимерных материалов различного строения отличается несущественно.

Эвристический характер предложенной выше структуры поверхностного слоя ОС-мембраны, модельных представлений о массо- и электромассопереносе через ОС-мембраны позволяет не только продумать серию экспериментов по выявлению определяющих массоперенос факторов, но и представить пути повышения производительности и избирательности ОС-мембран. Очевидно, что для повышения степени задержки ионов необходимо создавать условия, исключающие реализацию режима протекания ионов в селективном слое. Этого можно добиться при выборе функциональных групп с меньшей гидратируемостью, при уменьшении их концентрации, при увеличении степени дегидратации входящих в «поры» ОС-мембраны ионов. Заметим также, что толщина такого слоя (относительно слабо гидратированного) может составлять не более 10 нм. Этот слой может обладать также достаточно высоким гидродинамическим сопротивлением, однако его удельная (на единицу толщины) задерживающая способность для молекул воды заведомо меньше соответствующей величины для ионов.

Важно отметить, что проницаемость субтонких слоев в условиях ниже порога протекания частиц (в массивном образце в этих условиях не образуются бесконечные кластеры) экспоненциальным образом падает с увеличением толщины слоя [28]. С учетом сделанных замечаний о различиях в проницаемости слоев по молекулам воды и ионам соли можно заключить, что существует принципиальная возможность достижения практически полного солезадержания при создании совершенных (бездефектных) субтонких приповерхностных слоев с толщинами 10 нм, которые в то же время, несмотря на высокое удельное сопротивление для переноса молекул воды, позволяют достигать высоких абсолютных зна-

чений проницаемости по воде. По-видимому, теоретические оценки типа [27] и специально поставленные экспериментальные исследования позволяют найти требуемую структуру, необходимую концентрацию функциональных групп и оптимальные толщины субтонких слоев, позволяющие реализовать процессы обратного осмоса для решений разнообразных практических задач при относительно малых энергозатратах и низких (1—2 МПа) рабочих давлениях.

Список литературы

1. *Кирш Ю. Э., Попков Ю. М.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1001.
2. *Тимашев С. Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. С. 237.
3. *Voter A. F., Doll J. D.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 80.
4. *Tough R. J. A., Pusey P. N. et al.* // Molec. Phys. 1986. V. 59. P. 595.
5. *Духин С. С., Чураев Н. В., Шилов В. Н., Старов В. М.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1010.
6. *Cadotte J. E.* Патент США № 3926798, 1975.
7. *Kurihara M., Wataba T., Inoue T.* Патент США № 4366062, 1982.
8. *Nakagawa Y., Edogawa K., Kurihara M., Tonomura T.* // Reverse Osmosis and Ultrafiltration/Eds by S. Sourirajan, T. Matsuura. ACS Symposium Series 281. Washington, 1985. P. 187.
9. *Cadotte J. E.* // Materials Science of Synthetic Membranes/Ed. by D. R. Lloyd. ACS. Symposium Series 269. Washington, 1985. P. 273.
10. *Koo J.-Y., Petersen R. J., Cadotte J. E.* // The 1987 International Congress on membranes and membrane process (ICOM'87). Tokyo, Japan. P. 350.
11. *Hoehn H. H.* // Materials Science of Synthetic Membranes/Ed. by D. R. Lloyd. ACS Symposium Series 269. Washington, 1985. P. 81.
12. *Салдадзе К. М., Гоциридзе Р. С., Улбабянц В. А.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранно-сорбционным процессам разделения. Черкассы, 1988. С. 72.
13. *Suzuki S., Ogawa T., Hitotsuyanagi N.* // Reverse osmosis and Ultrafiltration/Ed. by S. Sourirajan, T. Matsuura. ACS Symposium Series 281. Washington, 1985. P. 69.
14. *Asaka K., Hanai T.* // ICOM'87. Tokyo, Japan. P. 342.
15. *Bhattacharyya D., Jevtitch M.* // Ibid. P. 287.
16. *Ясуда Х.* Плазменная полимеризация. М.: Мир, 1988. С. 376.
17. *Goldsmith R. L., Wechsler B. H., Hara S. et al.* // Desalination. 1977. V. 22. P. 311.
18. *Chen J. Y., Kurihara M., Pusch W.* // Ibid. 1983. V. 46. P. 379.
19. *Arthur S. D.* // II Annual National meeting of the North American Membrane Society. Suracuse. N. Y., 1988. P. 125.
20. *Sourirajan S.* / Ind. Eng. Chem. Fundam. 1963. V. 2. P. 51.
21. *Sourirajan S.* Reverse Osmosis. N. Y.: Acad. Press, 1970. P. 120.
22. *Penn D. R.* // J. El. Spec. Pel. Phen. 1976. V. 9. № 1. P. 29.
23. *Якимов С. А., Кирш Ю. Э., Сибельдина Л. А., Карапутадзе Т. М.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3350.
24. *Кирш Ю. Э., Якимов С. А., Сибельдина Л. А., Карапутадзе Т. М.* // Там же. 1988. Т. 62. № 2. С. 347.
25. *Kirsch Yu. E.* // Progress Pol. Sci. 1985. V. 11. P. 283.
26. *Ovchinnikov A. A., Timashev S. F., Belyy A. A.* Kinetics of Diffusion Controlled Chemical Processes. USA: Nova S. P., 227 p.
27. *Тимашев С. Ф., Попков Ю. М., Слесарев Ю. И.* // Теорет. основы. хим. технологии. 1984. Т. 18. № 2. С. 165.
28. *Бурлацкий С. Ф., Ошанин Г. С., Тимашев С. Ф.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 9. С. 1283.

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

Поступила в редакцию
23.X.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.130+541.183.03

© 1991 г.

Гавронская Ю. Ю., Буркат Т. М., Пак В. Н.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

Рассмотрена специфика электропроводности в мембране из пористого стекла, находящегося в равновесии с водными растворами H_2SO_4 и KCl (10^{-1}–10^{-5} г-экв/л). Во всех случаях установлено наличие избыточной поверхностной проводимости $\tilde{\varkappa}_s$, практически не зависящей от типа и концентрации электролита. Показано, что уменьшение среднего радиуса пор ПС (r=20÷2 нм) сопровождается ростом коэффициента эффективности протонного переноса α; выполняется гиперболическая зависимость электропроводности порового раствора $\varkappa_s$ от r. Установлено, что коэффициент удельной поверхностной электропроводности изменяется в узких пределах $K_s=7\cdot10^{-11}\div9{,}6\cdot10^{-11}$ Ом$^{-1}$ и, по всей видимости, является характерным для гидратированной поверхности SiO_2.

Определение соотношений объемной и поверхностной составляющих электропроводности в гетерогенных системах твердое тело – раствор электролита составляет предмет ряда работ [1, 2]. Как правило, информацию о величине удельной поверхностной электропроводности $\varkappa_s$ в этих случаях получают, сравнивая таковую для электролита $\varkappa_V$ и насыщенной им мембраны, либо приготовленной на его основе суспензии дисперсного непроводящего вещества $\tilde{\varkappa}$. При этом вклад величин $\varkappa_s$ и $\tilde{\varkappa}$ гетерогенной системы зависит от концентрации электролита и совокупности взаимосвязанных пространственных (геометрических) характеристик твердой фазы – размера и формы частиц, объема и радиуса пор, величины доступной поверхности, а также ее состава и строения, определяющих специфику взаимодействия с электролитом.

Представляется достаточно сложным распределение указанных факторов по степени их влияния на электропроводность. Можно, однако, приблизиться к решению этой задачи в результате измерений величин $\varkappa$ электролитов в пористых стеклах (ПС), целесообразность выбора которых определяется рядом обстоятельств.

Во-первых, ПС обладают достаточно однородно пористой структурой с возможностью регулирования радиусов пор в области относительно малых значений r=2÷20 нм, а сопутствующих им объемов пор и удельных поверхностей – в интервалах V=0,2÷0,6 см^3/см^3 и $S_{уд}$=100÷200 м^2/г. Во-вторых, поверхность ПС представляет собой гидроксилированную по-

верхность чистого кремнезема [3], для которой имеются наиболее подробные сведения об особенностях электропереноса [4—6]; кроме того, строение и свойства ряда ПС весьма близки и, таким образом, при рассмотрении изменений величин $\varkappa_s$ можно учитывать лишь роль геометрических факторов. В-третьих, указанный ряд ПС может быть получен в виде массивных мембран (пластин, дисков), обладающих сквозной пористостью; измерение параметров $\varkappa$ введенных в них электролитов позволяет избежать суспензионных эффектов.

В соответствии со сказанным в данной работе осуществлено исследование электропроводности в системах ПС — электролит; с целью сопоставления результатов в качестве электролитов выбраны растворы KCl и H_2SO_4.

Экспериментальная часть

Серия ПС в виде пластин размером 10×10×1 мм была получена выщелачиванием натриевоборосиликатного стекла ДВ-1. Различные варианты структурных параметров обеспечивались режимами предварительной термообработки исходного стекла, условиями последующих обработок кислотой и, в ряде случаев, дополнительно щелочью. Радиусы пор r соответствовали максимумам сравнительно узких распределений, полученных методом ртутной порометрии или по параметрам петли гистерезиса изотерм адсорбции воды. Объем пор V и кажущуюся плотность $d_{каж}$ определяли методом тройного взвешивания; удельную поверхность $S_{уд}$ — по низкотемпературной адсорбции аргона [7]. Электрическое сопротивление ПС в равновесии с растворами электролитов KCl, H_2SO_4 измеряли при 18° С разностным кондуктометрическим методом в ячейке с гладкими платиновыми электродами площадью 1 см^2 на переменном токе с частотой 1050 Гц, постоянная измерительной ячейки $K_{яч}$=0,202 см$^{-1}$. Пористые стекла приводили в равновесие с рабочими растворами электролитов путем насыщения сухих мембран под вакуумом; о заполнении пространства пор электролитом судили по достижению стационарных значений сопротивления.

Обсуждение результатов

Остановимся вначале на поведении мембраны r=4,1 нм, в общих чертах типичном и для остальных ПС. Полученные значения удельных электропроводностей растворов KCl и H_2SO_4($\varkappa_V$) и заполненной ими мембраны $\tilde{\varkappa}$ приведены в табл. 1, а их зависимости от концентрации (c, г-экв/л) —

Таблица 1

Изменение удельных электропроводностей (см·см$^{-1}$) и коэффициента эффективности в интервале концентраций электролитов 10^{-1}—10^{-5} г-экв/л. Эффективный радиус пор пористого стекла r =4,1 мм

c	$\varkappa_V \cdot 10^4$	$\tilde{\varkappa} \cdot 10^4$	α	$\tilde{\varkappa}_V \cdot 10^4$	$\tilde{\varkappa}_s \cdot 10^4$
			H_2SO_4		
10^{-1}	251,25	59,68	1,00	(59,68)	—
10^{-2}	33,68	9,08	1,14	8,00	1,08
10^{-3}	3,311	1,85	2,35	0,79	1,06
10^{-4}	0,338	0,93	11,58	0,08	0,85
10^{-5}	0,034	0,82	101,8	0,01	0,81
			KCl		
10^{-1}	112,03	26,72	1,00	(26,72)	—
10^{-2}	12,24	3,96	1,36	2,91	1,05
10^{-3}	1,273	1,17	3,86	0,30	0,87
10^{-4}	0,129	0,92	29,95	0,03	0,89
10^{-5}	0,013	0,83	268,20	0,003	0,83

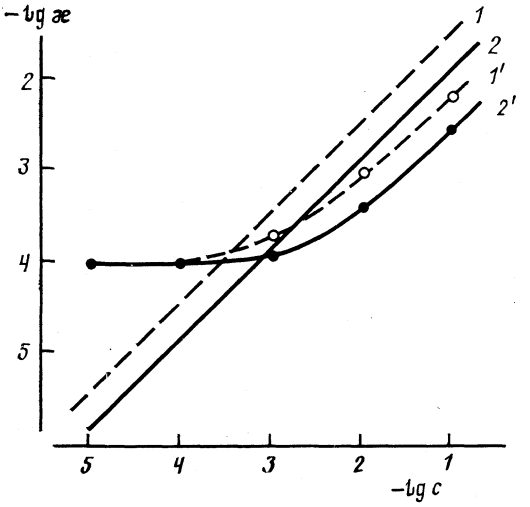


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (æ, См·см$^{-1}$) раствор H_2SO_4 (*1*), KCl (*2*) и насыщенного ими пористого (*r*= =4,1 нм) стекла (*1′*) и (*2′*) соответственно

на рис. 1. Хорошо видно, что в области низких значений *c* величина $\tilde{æ}$ мало меняется и, таким образом, существенно превышает $æ_V$. Определенные графические точки изоэлектропроводности $c_{из}$, отвечающие условию $\tilde{æ}=æ_V$, близки и составляют $c_{из}=4{,}4\times10^{-4}$ и $8{,}5\times10^{-4}$ г-экв/л для ПС в равновесии с растворами H_2SO_4 и KCl соответственно.

Таким образом, при $c<c_{из}$ наблюдается отчетливый эффект избыточной капиллярной электропроводности, одинаково хорошо выраженный для обоих электролитов. Следуя [2], воспользуемся соотношением между величинами $æ_V$ раствора и $\tilde{æ}$ равновесной с ним мембраны

$$æ_V/\tilde{æ}=\beta/\alpha, \qquad (1)$$

где β — коэффициент структурного сопротивления (форм-фактор), характеризующий снижение æ системы, вызванное «заменой» части раствора непроводящим каркасом стекла, а α — коэффициент эффективности, отражающий вклад поверхностной составляющей удельной электропроводности мембраны $\tilde{æ}_s$ в $\tilde{æ}$. Определение β возможно в следующем приближении: при концентрациях раствора $c\geqslant0{,}1$ г-экв/л значение $\tilde{æ}_s$ не превышает нескольких процентов от соответствующей величины $\tilde{æ}$, что позволяет пренебречь ею, т. е. принять $\alpha=1$, и оценить форм-фактор $\beta=æ_V/\tilde{æ}$. Полученные таким образом величины β, как и следовало ожидать, практически совпали в результате определений с растворами H_2SO_4 ($\beta=4{,}21$), KCl ($\beta=4{,}19$) и были использованы в дальнейшем для нахождения значений α при $c<0{,}1$ г-экв/л (табл. 1).

Проведем оценку объемной $\tilde{æ}_V$ и поверхностной $\tilde{æ}_s$ составляющей величины $\tilde{æ}$ мембраны. При этом $\tilde{æ}_V$ представляет собой [2] электропроводность электролита с поправкой на структурное сопротивление каркаса стекла $\tilde{æ}_V=æ_V/\beta$, $\tilde{æ}_s=\tilde{æ}-æ_V/\beta$ соответственно.

Полученные и сведенные в табл. 1 значения $\tilde{æ}_s$ позволяют обнаружить пренебрежимо слабую их зависимость от концентрации и, что еще более

Таблица 2

Параметры пористой структуры и электропроводности в системах ПС – электролит

V, см³/см³	$d_{каж}$, г/см³	r, нм	$S_{уд}$, м²/г	β	α ($c=10^{-5}$)		$c_{из}\cdot10^3$, г-экв/л	$c_{из}\cdot10^3$, г-экв/л
					H_2SO_4	KCl	H_2SO_4	KCl
0,241	1,64	2,5	218	4,37	174,5	453,6	0,85	1,91
0,246	1,64	4,1	136	4,20	101,8	268,2	0,44	0,89
0,283	1,58	3,6	132	2,92	125,4	325,4	0,66	1,70
0,415	1,29	17,9	39	1,62	28,7	70,2	1,12	1,17
0,507	1,07	8,2	110	1,57	54,2	144,2	1,20	2,82
0,621	0,83	10,5	124	1,31	39,4	98,3	1,59	2,19

характерно, — типа электролита. В связи с этим понятен наблюдаемый по мере снижения концентрации резкий рост коэффициента эффективности α (табл. 1), поскольку при $c\leqslant10^{-3}$ г-экв/л полная электропроводность мембраны в значительной степени определяется поверхностной составляющей. Близость достаточно высоких значений $\tilde{\varkappa}_s$ (табл. 1) позволяет предположить единый (для растворов H_2SO_4 и KCl) механизм поверхностной электропроводности в ПС, состоящий в эстафетном переносе протонов в упорядоченном приповерхностном слое воды. При этом, по всей видимости, ионы K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, обладая относительно низкой подвижностью, дают весьма малый вклад в поверхностную электропроводность, «шунтируемый» высокоэффективным переносом протонов в поверхностных каналах проводимости — ориентированных водородными связями цепочках молекул адсорбированной воды [1, 4—6].

Характерна в связи с этим заметно более резкая зависимость параметра α от c (табл. 1) для системы ПС — KCl, поскольку в этом случае доля поверхностной (протонной) составляющей $\tilde{\varkappa}_s$ заметно выше по сравнению с объемной (в основном ионной) $\tilde{\varkappa}_V$, чем в случае системы ПС — H_2SO_4. Важно отметить еще одно обстоятельство — примерное постоянство уровня $\tilde{\varkappa}_s$, сохраняемое в широком интервале концентраций протонов (H_2SO_4), свидетельствует, по всей видимости, об ограничении $\varkappa$ в целом числом и «пропускной» способностью реализующихся на поверхности ПС цепочек эстафетного переноса. Последние факторы, в свою очередь, определяются числом, равномерностью распределения и кислотноосновными свойствами специфических центров адсорбции ОН-групп на поверхности SiO_2.

В результате аналогичных измерений массивы данных ($\tilde{\varkappa}$, β, α, $\tilde{\varkappa}_s$, $\tilde{\varkappa}_V$) получены для ряда стекол с эффективными радиусами пор от 2,5 до 17,9 нм, содержащих электролиты H_2SO_4 и KCl. Во всех случаях формфактор β практически совпадал при определении по H_2SO_4 и KCl. В первом приближении можно было ожидать близких к линейным зависимостей между β и связанными с ним параметрами ПС — объемом пор V и кажущейся плотностью $d_{каж}$; однако наблюдалось (табл. 2) лишь качественное согласие в их изменении. В связи с этим, очевидно, следует считать, что β не является величиной, жестко задаваемой значением объемной пористости ПС. В самом деле, коэффициент структурного сопротивления отражает влияние на $\tilde{\varkappa}$ не только относительной массы стекла, но и пространственной структуры его каркаса, в которую входят такие трудно определяемые параметры как соотношение числа «тупиковых» и сквоз-

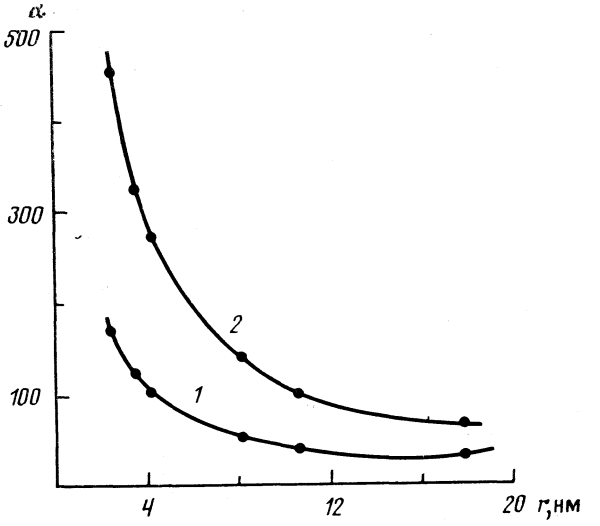


Рис. 2. Зависимости коэффициента эффективности от радиуса пор в системах ПС – H_2SO_4 (*1*) и ПС – KCl (*2*) при концентрации электролитов $c=10^{-5}$ г-экв/л

ных пор, их размер, форма, извилистость, число пересечений. В связи с этим следует обратить внимание и на отсутствие корреляции объемов пор и плотности ПС с величинами r (табл. 2).

Тем более характерным, как нам представляется, следует считать проявление согласованности в изменении β и параметров V, $d_{\text{каж}}$. По-видимому, с нивелирующим действием совокупности указанных выше факторов связаны также относительная близость значений и отсутствие корреляции точек изоэлектропроводности $c_{\text{из}}$ со структурными параметрами ПС (r, V, $d_{\text{каж}}$, $S_{\text{уд}}$) — табл. 2. При этом, однако, можно отметить, что для всех стекол (и особенно, с малыми r) величины $c_{\text{из}}$ заметно выше в случаях растворов KCl по сравнению с H_2SO_4, что, по всей видимости, отражает происходящий при больших концентрациях «переход» от объемной ионной к поверхностной (протонной) электропроводности.

Наиболее ярким оказывается проявление зависимостей коэффициента эффективности α от радиуса пор (табл. 2, рис. 2), выраженных тем резче, чем ниже концентрация раствора. Характерно, что как сами величины α, так и их рост при снижении r заметно больше в случае систем ПС – KCl, что связано с упомянутым выше различием носителей в случае $\varkappa_V$ и $\varkappa_s$.

Таким образом, уменьшение среднего радиуса пор способствует улучшению условий поверхностного протонного электропереноса. В связи с этим представляет безусловный интерес количественное соотношение в ряду ПС величин $\varkappa_s$ и r. При этом, однако, следует учесть индивидуальность пространственного строения каждого из исследованных стекол; это можно сделать [2], преобразовав величину $\varkappa_s$ в удельную поверхностную электропроводность собственно электролита, заполняющего мембрану (так называемого «порового раствора»), $\varkappa_s=\varkappa_s\cdot\beta$ — табл. 3. В соответствии с [8], для величины $\varkappa_s$ можно ожидать выполнения справедливой для случая цилиндрических пор гиперболической зависимости

$$\varkappa_s=2K_s/r, \qquad (2)$$

Таблица 3

Поверхностная составляющая электропроводности порового раствора при $r = 2{,}5 \div 17{,}9$ нм и значения K_s изученных мембран $\varkappa_s \cdot 10^4$ См·см$^{-1}$

с, г-экв/л	2,5 нм	3,6 нм	4,1 нм	8,2 нм	10,6 нм	17,9 нм	K_s, Ом$^{-1}$
			H_2SO_4				
10^{-2}	7,63	5,21	4,54	2,60	2,06	1,30	9,00
10^{-3}	7,28	5,15	4,46	2,42	1,89	1,03	8,95
10^{-4}	5,97	4,72	3,59	1,91	1,51	0,92	7,33
10^{-5}	5,87	4,22	3,39	1,31	1,31	0,94	7,30
			KCl				
10^{-2}	7,59	5,26	4,40	2,07	1,57	0,96	9,25
10^{-3}	5,91	4,20	3,63	3,34	1,38	0,92	7,13
10^{-4}	5,87	4,15	3,73	1,94	1,22	0,94	7,34
10^{-5}	5,58	4,21	3,46	1,86	1,26	0,90	7,35

где K_s — коэффициент удельной поверхностной электропроводности. Обработка экспериментальных данных (табл. 3) показывает, что величины $\varkappa_s$ для всех концентраций поровых растворов в интервале 10^{-2}—10^{-5} г-экв/л подчиняются уравнению (2) и при снижении радиусов пор стекол от 17,9 до 2,5 нм возрастают в несколько раз. При этом важно подчеркнуть, что указанное влияние радиуса r на величину $\varkappa_s$ оказывается несравненно более значительным, чем изменение концентрации поровых растворов на три порядка (табл. 3).

Обработка линеаризованных зависимостей $\varkappa_s$ от $(1/r)$ методом наименьших квадратов приводит к значениям K_s, изменяющимся в относительно узких пределах как в случае ПС — KCl, так и ПС — H_2SO_4. Добавим к этому, что ранее [9] в результате электрометрического исследования воды, адсорбированной пористыми стеклами, нами была получена величина $K_s = 8{,}0 \cdot 10^{-11}$ Ом$^{-1}$, хорошо согласующаяся с определяемыми в данной работе. Таким образом, в целом подтверждается протонная природа поверхностной электропроводности в пористых стеклах. При этом не исключено, что значение $K_s \simeq 10^{-10}$ Ом$^{-1}$ можно считать характеристическим для гидратированной поверхности аморфного кремнезема.

Список литературы

1. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах/Под ред. Е. Д. Щукина. М.: Изд-во МГУ, 1988. 279 с.
2. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
3. *Молчанова О. С.* Натриевоборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз, 1961. 162 с.
4. *Пак В. Н., Вентов Н. Г.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 491.
5. *Пак В. Н., Вентов Н. Г.* // Там же. 1982. Т. 56. № 10. С. 2573.
6. *Голуб Т. П., Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А. и др.* // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 428.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 306 с.
8. *Антонченко В. Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. Киев: Наук. думка, 1983. 160 с.
9. *Гавронская Ю. Ю., Буркат Т. М., Пак В. Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1650.

Ленинградский государственный педагогический институт им. А. И. Герцена

Поступила в редакцию 31.X.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 537.533

© 1991 г.

Туриев А. М., Каражаев В. Д., Крылова И. В

ЭКЗОЭМИССИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ВЫЗВАННЫЕ ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

Представлены результаты наблюдений задержанной во времени эмиссии электронов с полупроводника GaAs и диэлектрика α-Al_2O_3, вызванной действием одиночного импульса лазерного излучения. Анализ данных, полученных с высоким временным разрешением регистрирующей схемы, проведен с позиций физико-химического механизма экзоэмиссии.

При действии лазерного излучения на металлы, полупроводники и диэлектрики происходит эмиссия электронов, отрицательных, положительных ионов и десорбция нейтральных частиц [1—4]. Эмиссию заряженных частиц, вызванную лазерным воздействием, исследуют обычно с использованием времяпролетной методики, позволяющей регистрировать десорбированные частицы (или эмиттированные заряды) без дополнительной ионизации ионным источником масс-спектрометра.

Для выяснения механизма эмиссионных явлений наибольший интерес представляет изучение формы импульсов токов эмиссии при действии на твердое тело одиночного импульса лазерного излучения (ЛИ). В [3] впервые было обнаружено явление временного запаздывания эмиссии электронов и положительных ионов с кристаллов LiF после окончания действия одиночного импульса рубинового лазера. Авторы [1—4] предполагают, что временная задержка объясняется наличием градиента концентрации поглощающих центров по толщине образца. Время задержки определяется скоростью распространения тепловой волны от поглощающих центров до места поверхности, где располагаются десорбирующиеся частицы и локализованные электроны. В работе [5] причиной задержки эмиссии считают термоупругие напряжения, возникающие вокруг центра поглощения энергии с последующим распространением образующихся трещин к поверхности. Предложенные механизмы, однако, не объясняют всю совокупность наблюдаемых явлений. Полученные в данной работе результаты позволяют отнести задержанную во времени послеэмиссию, вызванную действием одиночного лазерного импульса, к явлениям экзоэмиссии электронов и ионов [6] и рассматривать ее с единых позиций физико-химического механизма экзоэмиссии, разработанного в [7].

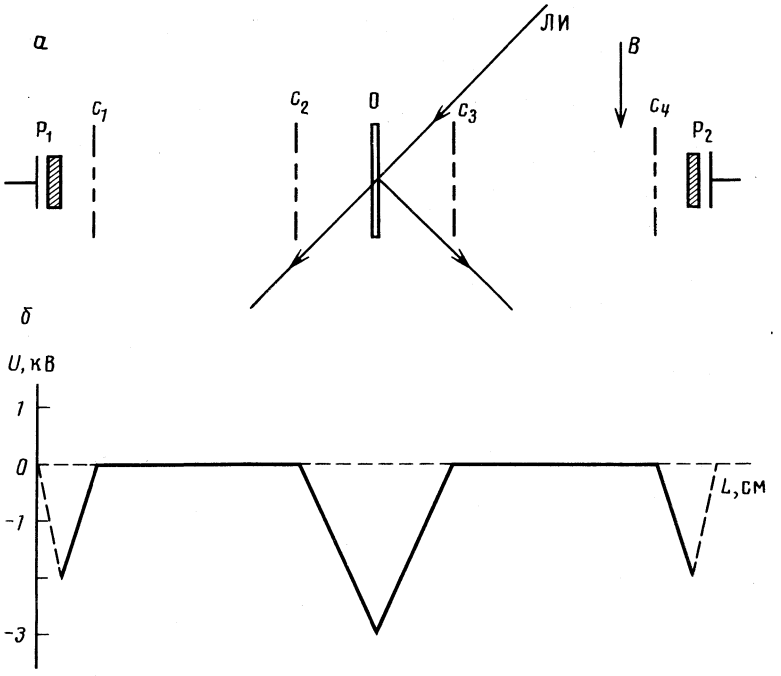


Рис. 1. Расположение электродов (*а*) и ход потенциала между ними (*б*): О – образец, P_1 и P_2 – вторично-электронные умножители ВЭУ-7, c_1c_2 и c_3c_4 – пространства дрейфа масс-спектрометров, *В* – поперечное магнитное поле

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись монокристаллы полупроводника GaAs и диэлектрика α-Al_2O_3. Регистрацию эмиссии электронов проводили на разработанной в работе [8] установке, принцип действия которой изображен на рис. 1. Исследуемый образец (О) помещали в центр цельнометаллической прогреваемой камеры, в которой сверхвысокий вакуум $\sim 10^{-7}$ Па создавали безмасляными средствами откачки. По периметру камеры на металлических фланцах смонтированы два времяпролетных масс-спектрометра для анализа отрицательно и положительно заряженных частиц (*1*, *2*). Источниками лазерного излучения являлись неодимовый лазер прибора ЛТИПЧ-7 с длиной волны излучения $\lambda = 1{,}06 - 0{,}503$ мкм, длительностью импульса $\tau = 10$ нс и рубиновый лазер на основе прибора УИГ-22 с $\lambda = 0{,}694$ мкм, $\tau = 50$ нс. Лазерное излучение падает на образец (О) под углом 45°. В камеру вмонтированы три окна, которые служат для ввода ЛИ, регистрации отраженного и проходящего световых импульсов. Амплитудно-временные характеристики световых импульсов контролировали прибором для измерения параметров импульса ИЧ-3 и вакуумным фотоэлементом. Сигнал фотоэлемента синхронизировал работу регистрирующих систем с лазерным импульсом.

Заряженные частицы, эмиттированные при действии ЛИ, полем, приложенным к образцу (рис. 1, *б*), ускоряются и попадают в поле пространства дрейфа (c_1c_2 и c_3c_4) времяпролетного масс-спектрометра. Разделение по массам происходит при изменении значения ускоряющего потенциала *U*. Время прохождения расстояния от образца до детектора (пространство дрейфа) связано с ускоряющим потенциалом и массой выражением

$$t = K(M/U)^{1/2},$$

где *K* – постоянная масс-спектрометра. Длина пространства дрейфа составляла $L = 0{,}45$ м. Для детектирования заряженных частиц использовали детекторы ($Д_1$ и $Д_2$), смонтированные на базе микроканальных пластин МКП-34-10, работающие с временным разрешением 3,5 нс. Большой диаметр входного окна детектора повысил его чувствительность и разрешающую способность, что позволило наблюдать особен-

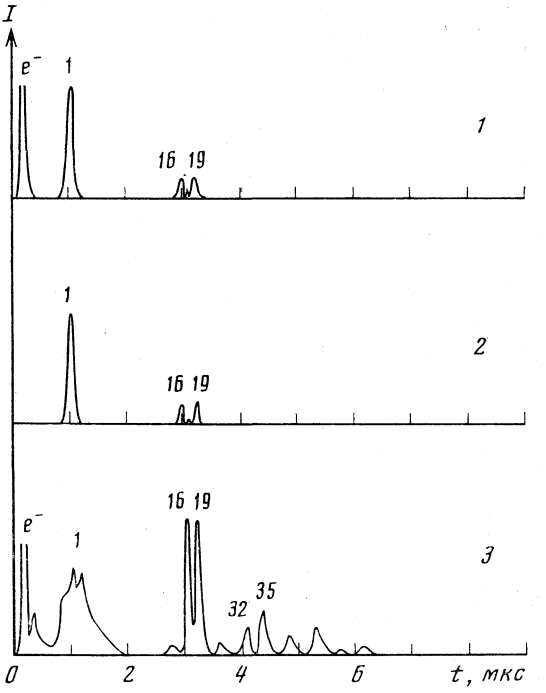


Рис. 2. Спектр масс отрицательно заряженных частиц, эмиттированных металлической мишенью (*1*, *2*) и монокристаллом GaAs (*3*) при облучении импульсом неодимового лазера. Спектр *2* получен при наложении магнитного поля. Массы 1, 16, 19, 32 и 35 относятся к ионам H^-, O^-, F^-, O_2^-, Cl^- соответственно

ности в кинетике эмиссии электронов, не описанные ранее, а также объяснить кажущуюся невоспроизводимость кинетики послеэмиссии в [3].

Возможность одновременной регистрации эмиссии зарядов с фронтальной и тыльной стороны образца позволяла при введении магнитного поля B в пространство дрейфа U в одном эксперименте различать и регистрировать электроны и отрицательные ионы. Специальное фокусирующее устройство направляло электронную компоненту на экран запоминающего осциллографа. Все описанные ниже эксперименты проводили при малых плотностях мощности лазерного излучения, меньших порога оптического пробоя q^*. При этом не происходило заметного нагрева образца, и энергия падающих квантов была недостаточной для возбуждения фотоэмиссии.

В данной работе приведены результаты измерений эмиссии электронной компоненты и отрицательных ионов.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены осциллограммы импульсов тока отрицательно заряженных частиц при действии ЛИ на металлическую мишень — нержавеющую сталь (*1*, *2*) и монокристалл GaAs (*3*). Из рис. 1 следует, что первый пик, не наблюдаемый при наложении магнитного поля, относится к импульсу электронного тока. Наблюдение более сложной структуры этого и других импульсов тока, полученных для полупроводника по сравнению с металлом, стимулировало более подробные исследования формы импульсов и кинетики послеэмиссии с полупроводников и диэлектриков.

На рис. 3 приведена осциллограмма импульсов тока задержанной электронной эмиссии с кристалла GaAs в наносекундном диапазоне.

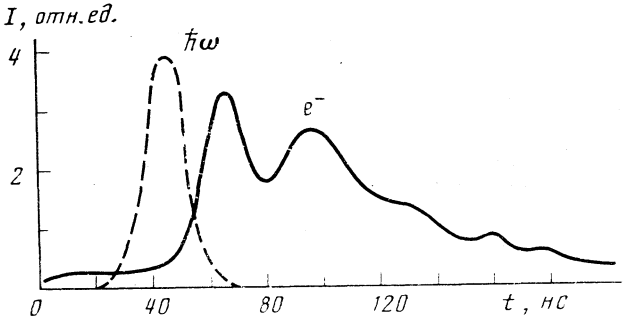


Рис. 3. Форма лазерного импульса $\hbar\omega$ и возбужденных им импульсов электронной послеэмиссии с поверхности кристалла GaAs. Возбуждение импульсом неодимового лазера

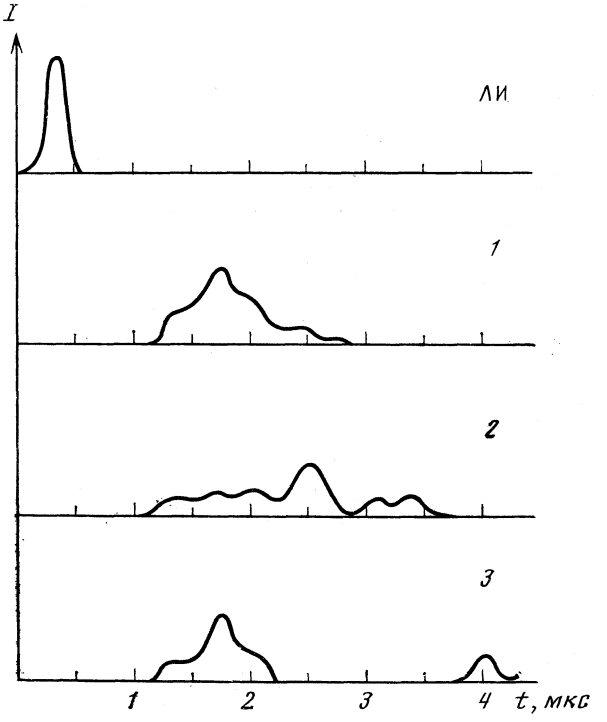


Рис. 4. Форма импульсов тока электронной эмиссии с кристалла α-Al_2O_3 и их положение на временной оси относительно ЛИ рубинового лазера. Импульсы (*1–3*) получены с различных точек поверхности при временном разрешении регистрирующей семы τ=50 нс, плотность мощности ЛИ составляла 2 МВт/см^2

Импульс $\hbar\omega$ здесь совпадает по времени с ЛИ и обусловлен его тепловым и световым воздействием (термо- и фотоэмиссией). Видно, что импульс тока задержанной эмиссии имеет сложную полиэкстремальную структуру, и интенсивность тока постепенно спадает во времени. Длительность послеэмиссии (ПЭ) составляет ~150 нс.

Для диэлектрика α-Al_2O_3 импульсы тока задержанной эмиссии спадающей во времени, приведены на рис. 4 и 5. На рис. 4 представлены результаты, полученные для разных точек поверхности кристалла при

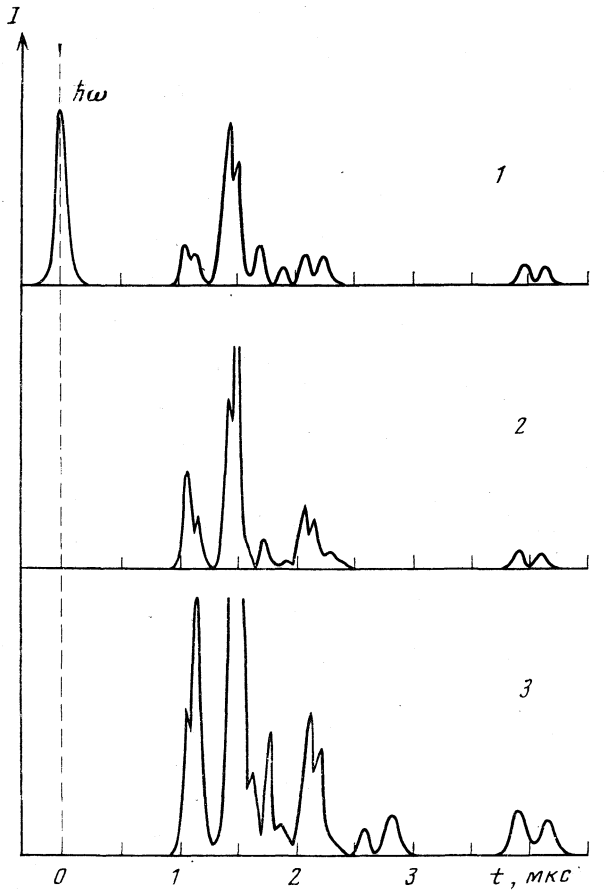


Рис. 5. Форма импульсов тока электронной эмиссии с кристалла α-Al_2O_3 при нарастающей плотности мощности ЛИ, равной 0,32 (*1*), 0,8 (*2*), 2 МВт/см^2 (*3*), и временном разрешении τ=3,5 нс (излучение рубинового лазера)

временном разрешении регистрирующей схемы 50 нс и одной и той же мощности дозы $P_{ли}$=2 МВт/см^2. Сложная форма импульсов тока электронной эмиссии рис. 4 совпадает с приведенной в работе [3] для кристалла LiF при сравнимых условиях возбуждения и регистрации. Повышенная разрешающая способность разработанной в данном исследовании схемы регистрации (3,5 нс) позволила получить характерную флуктуационную картину всплесков эмиссионного тока, изображенную на рис. 5. Всплески эмиссии проявляются через 1,5 мкс после окончания действия лазерного импульса; общая длительность затухающей во времени эмиссии составляет τ=5,6 мкс. Максимальная длительность эмиссии, которую удалось наблюдать, повышая чувствительность регистрирующей схемы, составляла десятки мкс.

Из сравнения результатов, полученных для полупроводника и диэлектрика α-Al_2O_3, следует, что при одних и тех же параметрах регистрирующей схемы в случае диэлектрика длительность послеэмиссии выше на два порядка величины, соответственно больше и число всплесков эмиссион-

ного тока. Описанная выше эмиссия электронов, вызванная действием лазерного импульса, обладает всеми основными признаками экзоэлектронной эмиссии. Характеристики протекающей после действия ЛИ эмиссии электронов совпадают с основными параметрами и определениями экзоэмиссии [6].

1. Эмиссия, вызванная действием лазерного импульса, происходит после прекращения воздействий (возбуждения) и обладает заметной инерционностью. Послеэмиссия спадает во времени.

2. Импульсы эмиссионного тока имеют флуктуационный характер, обусловленный локальными явлениями микропробоев [9].

3. Многократное воздействие ЛИ на образец вызывает ослабление интенсивности эмиссии вплоть до ее полного исчезновения [4]. Это согласуется с известными результатами экзоэмиссионных исследований: очистка поверхности металлов, полупроводников, некоторых диэлектриков от сорбционных и других поверхностных соединений снижает интенсивность экзоэмиссии и, в определенных условиях эксперимента, полностью уничтожает эмиссионную способность.

4. Эмиссия под действием ЛИ, как и экзоэмиссия, происходит при мощности ниже порога возбуждения термо- и фотоэмиссии; плотность мощности возбуждающего импульса при этом меньше порога оптического пробоя.

В соответствии с определениями [6], экзоэмиссия происходит после окончания воздействий на твердое тело и обладает инерционностью, обусловленной релаксацией возбужденных состояний. На основании физико-химической концепции экзоэмиссии [6] можно предположить, что быстропротекающие релаксационные процессы в микросекундном диапазоне обусловлены реакциями рекомбинации радикалов (оборванных связей) и зарядов. Разрыв химических связей при действии ЛИ приводит к образованию активных частиц: радикалов, ионов, электронов с последующим разделением зарядов. Запаздывание эмиссии обусловлено явлениями диффузии образовавшихся активных частиц в приповерхностном нарушенном слое к активным центрам (медленный процесс). Последующая рекомбинация радикалов и зарядов, происходящая с выделением энергии, сопровождается эмиссией электронов, локализованных вблизи центров рекомбинации. Центры рекомбинации представляют места, энергетически изолированные от решетки, так что выделяющаяся энергия не рассеивается в виде фононов, но расходуется на выход зарядов [7].

Излучение лазера вызывает локальное возбуждение адсорбированного на поверхности или координационно-ненасыщенного входящего в состав поверхностного оксида кислорода. Десорбция в газовую фазу частиц (атомов, молекул, радикалов), адсорбированных на поверхности или входящих в ее структуру, является, как известно, одним из процессов, стимулируемых лазерным воздействием. При возбуждении импульсами неодимового или рубинового лазера малой мощности, используемыми в данной работе, процессы фотостимулированной лазерной десорбции являются преобладающими. Из рассмотрения спектра масс, приведенного на рис. 2, следует, что основными продуктами, десорбирующимися с монокристалла GaAs, являются отрицательные ионы H^-, O^-, F^-, O_2^- и Cl^-. Продукты десорбции представляют ионы примесей, адсорбированных на поверхности вследствие технологической обработки, и ионы (ион-радикалы) кислорода, образующиеся в результате фотодеструкции оксидного слоя. Регистрация десорбирующихся нейтралей в задачу настоящей работы не входила.

На примере кислорода, обнаруженного нами в продуктах десорбции, рассмотрим физико-химические процессы превращения возбужденных лазерным излучением частиц

$$^{*}O^{-}_{пов} \rightarrow O_{адс} + e_{лок} + Q_{рел}, \quad (1)$$

$$O_{адс} + O^{-}_{пов} \rightarrow Q_{рек} + O^{-}_{2\,дес}, \quad (2)$$

$$O^{-}_{пов} + Q_{рек} \rightarrow O^{-}_{дес}, \quad (3)$$

$$2O_{адс} \rightarrow O_{2адс} \rightarrow Q_{рек} + O_{2дес}, \quad (4)$$

$$e_{лок} + Q_{рек} \rightarrow e\uparrow. \quad (5)$$

Таким образом, энергия релаксации (реакция (1)) возбужденных лазерным излучением поверхностных координационно-ненасыщенных или адсорбированных частиц и энергия их поверхностной рекомбинации с определенной вероятностью переходит в кинетическую энергию электронов и ионов при выходе их за пределы кристалла (процессы (2)—(5)). Предложенный здесь механизм основан на физико-химической концепции экзоэмиссии, развитой одним из авторов настоящей работы [7].

Возникновение в приповерхностной области локализованных электронов и дырок, появляющихся вследствие образования кислородных вакансий при десорбции, приводит к разделению зарядов: при этом возможно образование разноименно заряженных микрообластей эмиттера. Вероятность рекомбинации зарядов определяется диэлектрическими свойствами поверхностных слоев. Рекомбинация зарядов при одновременном локальном газовыделении (десорбции ионов, нейтралей) приводит к явлениям микропробоев, отражающихся в виде флуктуаций токов эмиссии, изображенных на рис. 5. Ранее флуктуационный характер экзоэмиссионного тока, подобный представленному на рис. 5, мы наблюдали после различных воздействий на диэлектрики и оксидированные металлы. В [9] одним из авторов подробно рассмотрены возможные механизмы возникновения микропробоев, обусловливающих пилообразный характер кривых послеэмиссии. Необходимым условием появления микропробоев является возникновение сильных локальных электрических полей и, одновременно, локального газовыделения. Эти условия выполняются при действии на диэлектрический материал одиночного лазерного импульса.

Выше было показано, что время протекания послеэмиссии электронов с диэлектриков более чем на два порядка величины превышает время послеэмиссии с полупроводников (ср. рис. 3 и 5). Это согласуется с предложенным нами механизмом диффузии и рекомбинации зарядов, скорость которых зависит от диэлектрических свойств материала. Увеличение мощности импульсов лазерного излучения повышает степень разрушения и глубину нарушенного слоя, т. е. увеличивает количество электронов и ионов, слабо связанных с решеткой и способных испускаться с поверхности твердого тела. Из рис. 5 следует, что при этом увеличивается интенсивность эмиссионных пиков, хотя их положение на временной оси сохраняется.

Проведенный анализ физико-химических процессов, обусловливающих лазерно-стимулированную десорбцию и эмиссию отрицательных зарядов (электронов, ионов), находится в согласии с физико-химической концепцией экзоэмиссии, развитой одним из авторов данной работы в [7]. Действие лазерного импульса является одним из способов возбуждения «за-

паздывающей» экзоэмиссии электронов и ионов наряду с известными ранее радиационными, механическими и физико-химическими способами воздействия. Предложенный физико-химический механизм согласуется с механизмами фотостимулированной лазерной десорбции кислорода, исследованной в работе [10].

Список литературы

1. *Logethetis E. M., Hartman P. L.* // Phys. Rev. 1969. V. 187. P. 460.
2. *Schmid A., Bräunlich P., Rol P. K.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1382.
3. *Быкова Т. Т., Ефимов Ю. П., Тютиков А. М.* Журн. техн. физики. 1979. Т. 49. № 4. С. 885.
4. *Крутякова В. П., Смирнов В. Н.* // Там же. 1979. Т. 49. № 9. С. 1928.
5. *Смирнов В. Н., Смирнов Вл. Н.* // Там же. 1978. Т. 48. № 4. С. 860.
6. *Крылова И. В.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 12. С. 2138.
7. *Крылова И. В.* О физико-химической природе экзоэлектронной эмиссии: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1973. 30 с.
8. *Бугулов М. Е., Туриев А. М., Хубаев Х. М.* // Тез. докл. республ. совещ. «Экзоэмиссия с поверхности полупроводников, в том числе экзоэмиссия». Львов, 1989. С. 111.
9. *Крылова И. В.* // Поверхность. 1990. № 2. С. 40.
10. *Моисеенко И. Ф., Лисаченко А. А.* // Там же. 1989. № 7. С. 150.

Поступила в редакцию
14.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64:517.1

© 1991 г.

Агеев Е. П., Вершубский А. В.

ОСЦИЛЛЯЦИИ ПРОНИЦАЕМОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА. УЧЕТ РЕЛАКСАЦИИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Предложена математическая модель, описывающая динамику изменения размеров микропор с учетом релаксации запасенных в мембране внутренних напряжений. Обсуждены различные варианты уменьшения величины внутренних напряжений как с ростом радиуса поры, так и с течением времени. На основе экспериментальных данных построены кинетические кривые, отражающие изменение радиуса микропор в реальном времени.

В предыдущей работе [1] была предложена модель, которая позволяет оценить средние размеры микропоры, возникающей в активном слое асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) под действием трех сил: растягивающей силы внутреннего напряжения, силы когезии и силы капиллярного давления. Эта модель позволила, непосредственно используя имеющиеся экспериментальные данные, получить динамику пористости, измеренную в реальных физических единицах (ангстремах).

Однако внутренние напряжения, инициирующие процесс образования микропор, полагались зависящими только от радиуса и не зависящими от времени. С одной стороны, такое допущение можно считать правомерным, так как в модели применен квазиравновесный подход (т. е. в каждой точке все силы уравновешивают друг друга), а с другой — в реальной ситуации запасенные в мембране внутренние напряжения не только расходуются на структурные перестройки в полимере, но и частично диссипируют. Вследствие этого в модели, вообще говоря, пору нельзя считать стационарной, так как из-за необратимых процессов диссипации внутренних напряжений баланс сил может нарушаться.

Цель данной работы состоит в расчете динамики пористости с учетом релаксации внутренних напряжений. Сложность сформулированной задачи заключается в том, что квазиравновесный подход своей сутью исключает временную зависимость параметров. Поэтому в данной работе сделана попытка при расчете динамики пористости с помощью применения различных шкал времени ввести такую зависимость опосредованно.

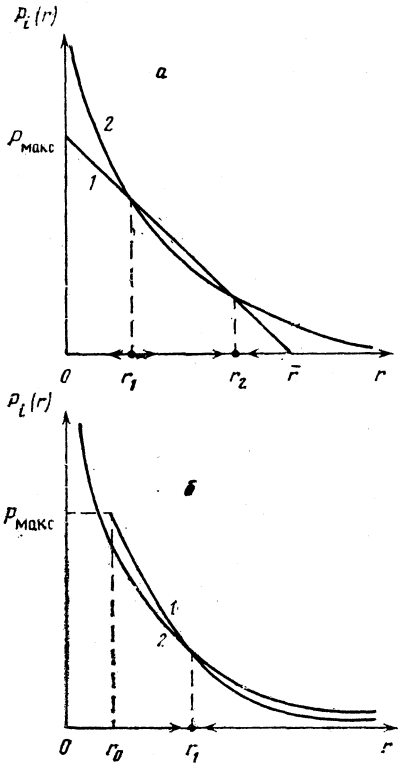


Рис. 1. Эпюры напряжений $P_i(r)$, учтенных в модели, в случае линейной ($а$) и степенной ($б$) зависимостей $P_1(r)$. Кривая *1* соответствует $P_1(r)$, кривая *2* соответствует $P_2(r)+P_3(r)$; r_1, r_2 – точки полной взаимной компенсации напряжений, $P_{макс}$ – максимальное значение запасенных внутренних напряжений в мембране

Прежде чем перейти к учету диссипации внутренних напряжений $P_1(r)$, обсудим закон изменения последних от радиуса. В [1] зависимость $P_1(r)$ была выбрана линейной, а зависимость капиллярного давления и сил когезии от радиуса имела вид: $P_2(r)+P_3(r)=(2\sigma_{SV}-\sigma_{SL})/r$. В результате для радиуса стационарной поры получались два значения, одно из которых отбрасывали по признаку несовпадения порядка величины с размерами микропоры. Для прояснения ситуации изобразим эпюры напряжений согласно предложенной зависимости от радиуса (рис. 1, $а$). Из рисунка видно, что, действительно имеются две точки полной взаимной компенсации напряжений, причем в области реальных размеров микропор лежит лишь первая точка [1]. Однако, как следует из рис. 1, $а$, эта точка не может быть достигнута ростом поры из нулевого значения, поскольку при $r<r_1$ напряжения, ведущие к схлопыванию поры, превалируют. Эта точка также не может быть достигнута путем сжатия поры большего радиуса, так как при $r>r_1$ превалируют растягивающие пору напряжения. Таким образом, предыстория образования стационарной поры с радиусом r_1 под действием учтенных в модели давлений (напряжений) остается проблематичной. Все же следует отметить, что предложенная в рамках модели линейная зависимость $P_1(r)$ и последующие расчеты являются корректными, поскольку при квазиравновесном подходе предыстория образования стационарной поры не играет никакой роли.

Учитывая сказанное, на наш взгляд, представляется более удачной степенная зависимость спада внутренних напряжений от радиуса. В [2] на основе изучения вращательной подвижности различных по размеру спиновых зондов было показано, что в структуре ПВТМС при температурах ниже температуры стеклования имеются микрополости ~ 200 Å^3.

Разумно предположить, что внутренние растягивающие напряжения, порождающие микропору, локализованы по периметру микрополостей, т. е. они являются зародышами возникающих микропор, которые растут от начального радиуса r_0 до r. Тогда степенная зависимость уменьшения P_1 с ростом радиуса будет иметь вид

$$P_1(r)=P_{\text{макс}}(r_0/r)^n, \tag{1}$$

где n — некоторое число. В этом случае (см. рис. 1, *б*) существует лишь единственная точка полной взаимной компенсации напряжений, соответствующая радиусу стационарной микропоры, и эта точка может быть достигнута при приближении к ней по оси абсцисс с любой стороны.

Теперь введем зависимость, учитывающую уменьшение величины внутренних напряжений не только с увеличением радиуса поры, но и с течением времени. Естественно выбрать экспоненциальный закон диссипации внутренних напряжений $P_1(r)$. Можно предложить два варианта зависимости этих напряжений от времени, которые отражают соответственно две возможных динамики их уменьшения: замедляющаяся и ускоряющаяся релаксация $P_1(t)$. Тогда, с учетом (1), полное выражение для внутренних напряжений в этих случаях будет иметь вид

$$\begin{aligned} P_{1,1}(r,t)&=P_{\text{макс}}\exp(-k_1\tau)(r_0/r)^n,\\ P_{1,2}(r,t)&=P_{\text{макс}}[2-\exp(k_2\tau)](r_0/r)^n, \end{aligned} \tag{2}$$

где k_1, k_2 — безразмерные коэффициенты, характеризующие степень диссипации внутренних напряжений; τ — относительное безразмерное время, шкала которого определяется из конкретной экспериментальной кинетической кривой.

С учетом изложенного, основные формулы баланса напряжений (получающиеся аналогично формуле (4) работы [1]) будут иметь вид

$$\begin{aligned} P_{\text{макс}}\exp(-k_1\tau)(r_0/r)^n&=(2\sigma_{SV}-\sigma_{SL})/r,\\ P_{\text{макс}}[2-\exp(k_2\tau)](r_0/r)^n&=(2\sigma_{SV}-\sigma_{SL})/r. \end{aligned} \tag{3}$$

После преобразований получим искомые формулы для радиуса поры в логарифмическом виде

$$\begin{aligned} \ln r&=(n-1)^{-1}[\ln P_{\text{макс}}+n\ln r_0-\ln(2\sigma_{SV}-\sigma_{SL})-k_1\tau],\\ \ln r&=(n-1)^{-1}[\ln P_{\text{макс}}+n\ln r_0-\ln(2\sigma_{SV}-\sigma_{SL})+\ln(e^{0,69}-e^{k_2\tau})]. \end{aligned} \tag{4}$$

Логарифмический вид формул для радиуса поры очень удобен для практических расчетов, так как численные значения величин, входящих в качестве слагаемых, в сопоставимых физических единицах могут различаться на 20 порядков (например, $P_{\text{макс}}\sim 10^{10}$, $r_0\sim 10^{-10}$ [1]). Важно также отметить, что в отличие от соответствующей формулы для расчета радиуса поры в работе [1] соотношения (4) обладают большой общностью, поскольку описывают различные степени спада внутренних напряжений как с увеличением радиуса поры, так и с течением времени. Как следует из анализа (4), в зависимости внутренних напряжений от радиуса исключается значение $n=1$, так как при этом все учтенные в модели напряжения (давления) спадают синхронно с ростом поры и соответственно ни одной точки полной взаимной компенсации напряжений быть не может.

Для обоснования выбора параметров расчетных уравнений исследуем зависимость радиуса поры от величин, входящих в формулы (4). На рис. 2 изображена зависимость r от начального радиуса r_0 при различных значениях параметра n. Из рисунка видно, что лишь в области малых значений n наблюдается существенный рост поры по сравнению с начальными размерами. При увеличении величины n изменение размера поры в процессе пропускания через мембрану модифицирующих ПВТМС растворов становится все более незначительным. При $n \to \infty$, как очевидно следует из формул (4), $\ln r \to \ln r_0$, т. е. $r \to r_0$. Этот результат легко объясним, так как если растягивающие пору внутренние напряжения уменьшаются с ростом радиуса в значительно большей степени, чем схлопывающие пору силы капиллярного давления и когезии, то пора, естественно, не может увеличивать свой радиус. Отметим также, что, хотя формулы (4) применимы и при $n<1$, но получающийся результат $r<r_0$ не имеет физического смысла, поскольку в этом случае точки полной взаимной компенсации действующих сил быть не может (случай неограниченного роста поры).

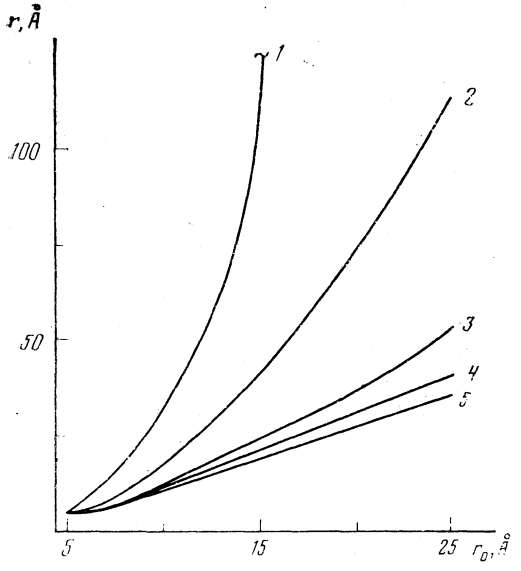


Рис. 2. Зависимость радиуса установившейся поры r от начального радиуса r_0 при различных значениях параметра n: *1* – 1,5, *2* – 2, *3* – 3, *4* – 4, *5* – 5

Перейдем теперь к расчету динамики пористости, используя экспериментальные кинетические кривые. Как и в работе [1], непосредственно применить формулы (4), зная зависимости $\sigma_{SL}(c)$ и $c(t)$ не представляется возможным по тем же основаниям. Поэтому, как и в [1], в качестве промежуточного результата получаем относительную динамику пористости на основе динамики парциальной плотности потока немодифицирующего полимер компонента. Однако в отличие от [1] в нашем случае сшить эту динамику непосредственно с реперной точкой не представляется возможным, так как ввиду диссипации внутренних напряжений сама реперная точка эволюционирует с течением времени. Это обстоятельство представляет наибольшую трудность при расчетах.

В данной работе применен следующий алгоритм. Совместим шкалы времени экспериментальной кинетики концентрации $c(t)$ и относительной парциальной плотности потока немодифицирующего полимер компонента $I_2^{1/2}(\tau)$. Представим относительное безразмерное время как $\tau = t/t_r$, где t_r – точка времени на экспериментальной кривой $c(t)$, при которой концентрация выходит на стационарный режим. Считаем в модели эту точку конечным пунктом релаксации внутренних напряжений и относительно нее вычисляем безразмерное время τ. Теперь, совмещая шкалы времени $c(t)$ и $I_2^{1/2}(\tau)$, мы можем проградуировать время τ на кривой $I_2^{1/2}(\tau)$ в безразмерных единицах. Далее, для каждой точки кривой $I_2^{1/2}(\tau)$,

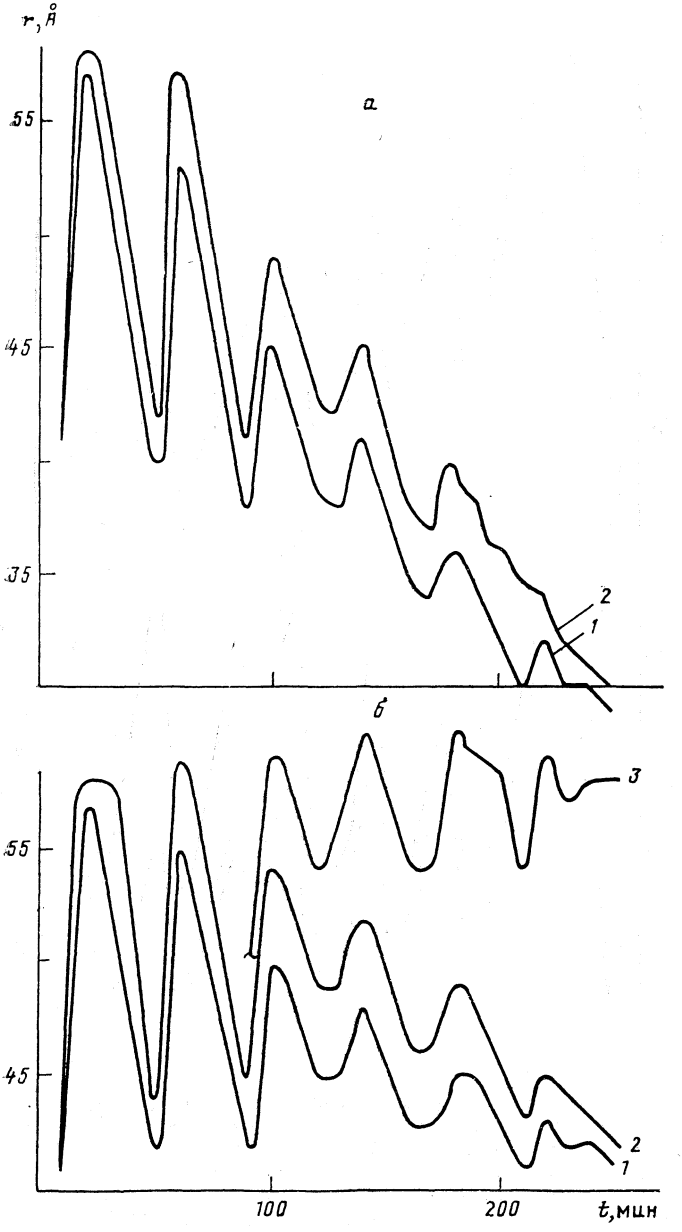


Рис. 3. Колебательная кинетика пористости $r(t)$ при испарении эквиобъемного раствора изопропанол – вода через асимметричную мембрану из ПВТМС, ориентированную относительно исходного раствора активным слоем при двух типах релаксации внутренних напряжений: кривая *1* соответствует верхней зависимости (2), кривая *2* – нижней. Кривая *3* соответствует колебаниям без релаксации внутренних напряжений ($k_1=0$, $k_2=0$)

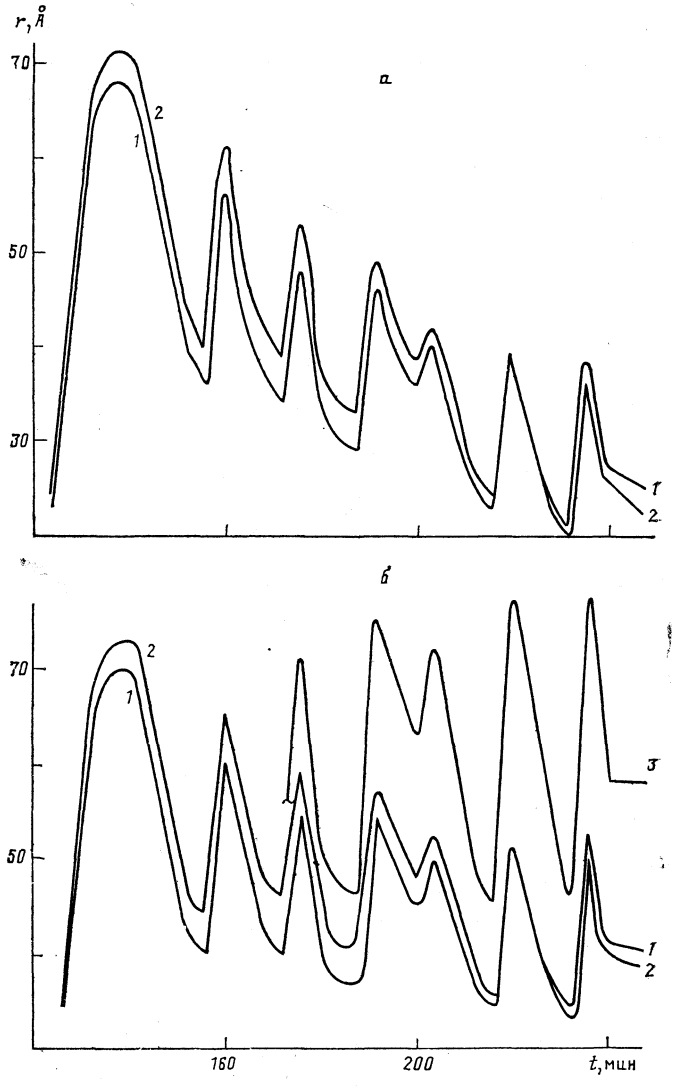


Рис. 4. Колебательная кинетика пористости $r(t)$ при испарении эквиобъемного раствора изопропанол – вода через асимметричную мембрану из ПВТМС, ориентированную относительно исходного раствора макропористой подложкой при двух типах релаксации внутренних напряжений: кривая *1* соответствует верхней зависимости (2), кривая *2* – нижней. Кривая *3* соответствует колебаниям без релаксации внутренних напряжений ($k_1=0$, $k_2=0$)

зная значение τ и используя расчетные формулы (4), находим свою реперную точку, выраженную в ангстремах (метод определения реперной точки с помощью формул для радиуса поры аналогичен предложенному в работе [1]). После этого, сшивая каждую точку относительно динамики $I_2^{1/2}(\tau)$ с соответствующей ей реперной точкой, выраженной в ангстремах, получаем динамику пористости, также измеренную непосредственно в ангстремах. Таким образом, как и в работе [1], при расчетах формулы (4)

применялись лишь опосредованно, чтобы получить кривые $r(t)$ в реальных размерах.

На рис. 3 и 4 показаны колебательные кинетики пористости при испарении эквиобъемного раствора изопропанол — вода через асимметричную мембрану из ПВТМС, ориентированную относительно исходного раствора соответственно активным слоем и макропористой подложкой. Исходные экспериментальные данные, использованные в расчетах, приведены на рис. 1, 2 работы [3]. Расчет проводили при следующих значениях параметров формул (4): $n=1{,}5$; $r_0=12$ Å; $k_1=0{,}7$; $k_2=0{,}4$; $k_1=0{,}186$; $k_2=0{,}121$ (рис. 3, *а*, 4, *а* и 3, *б*, 4, *б* соответственно); $P_{\text{макс}}=10^7$ Н/м^2 [4]; $\sigma_{SV}=0{,}03$ Н/м [4].

В первом случае (рис. 3, *а* и 4, *а*) коэффициенты k_i были выбраны с таким расчетом, чтобы по завершении осцилляций в конечном состоянии внутренние напряжения релаксировали примерно в два раза по сравнению с начальной величиной $P_{\text{макс}}$, т. е. полагалось, согласно (2), $P_{1,i}(r, \tau=1)=0{,}5\,P_{\text{макс}}(r_0/r)^n$. При этом, как видно из рис. 3, *а* и 4, *а*, происходит резкое уменьшение среднего радиуса поры за период осцилляций, а в случае ориентации мембраны активным слоем относительно исходного раствора даже превышающее амплитуду осцилляций. Однако полученный результат плохо согласуется с экспериментальными данными, поскольку такое поведение динамики пор должно приводить к увеличению средней концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) с каждым периодом, что в действительности не наблюдается. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что средний размер осциллирующих пор не должен существенно уменьшаться за все время эволюции колебаний, или по крайней мере изменение размера пор за счет амплитуды колебаний должно быть преобладающим:

$$r_{\text{макс}}(\tau)-r_{\text{мин}}(\tau)>r(\tau_1)-r(\tau_2).$$

Подобной ситуации отвечают кинетические кривые, изображенные на рис. 3, *б* и 4, *б*. Однако при этом, согласно формуле (2), уменьшение величины внутренних напряжений за все время осцилляций составляет всего около 15%, что позволяет сделать вывод о незначительной релаксации внутренних напряжений в процессе осцилляций пористости в рамках квазиравновесного подхода. Сравнивая рис. 3 и рис. 4, следует отметить, что при ориентации мембраны макропористой подложкой к исходному раствору, осцилляции пористости выражены сильнее, обладают большей амплитудой, а их преобладание над процессами релаксации проявляется в более явном виде. Это объясняется тем, что при такой ориентации затруднено набухание активного слоя мембраны, следовательно, созданы неблагоприятные условия для релаксации напряжений, что снижает эффект влияния последних.

В заключение с точки зрения явлений релаксации внутренних напряжений сопоставим модель, предложенную в данной работе, с моделью кинетических режимов массопереноса через структурно-неустойчивые полимерные мембраны, исследованной нами ранее [5, 6]. Математически учет процессов такого рода приводит к эволюции во времени некоторых ключевых параметров, вводимых в модель. Таким образом, в последней появляется время в качестве дополнительной переменной расчета, а также характерные декременты затухания эволюционирующих параметров. С этой стороны математическое описание таких процессов в обеих моделях показывает сходные черты. Общим результатом является также вы-

ход расчетных кинетических кривых на стационарный режим скачком, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Однако в исследованной ранее модели кинетических режимов математическое описание процесса носит формальный характер и это отражается на учете явлений релаксации. Дело в том, что величина внутренних напряжений не входит непосредственно в модель в качестве параметра, динамика пористости рассчитана не в реальных единицах, а относительно неопределенных минимальных и максимальных устойчивых ее значений. Поэтому приходится вводить эволюцию экспериментально неизвестных параметров, таких, например, как константа скорости структурных перестроек: критические значения концентрации поверхностно-активного компонента в мембране, связанные с физически реальными внутренними напряжениями лишь опосредованно. Это наряду с качественным характером модельных кривых позволяет делать лишь общие заключения о направлении и динамике эволюции системы.

Модель, рассмотренная в данной статье, содержит конкретные физические параметры, отражающие специфику трансмембранного масопереноса. Поэтому эволюцию величины внутренних напряжений возможно непосредственно учитывать во времени, что наряду с общим направлением эволюции системы позволяет получить также численные оценки степени релаксации внутренних напряжений в каждый момент времени. Такой результат представляется важным, так как позволяет выявить количественную связь между средним текущим размером микропоры в реальных физических единицах и степенью релаксации напряжений в мембране. Эта связь открывает принципиальную возможность оценки в каждом случае абсолютного значения запасенных внутренних напряжений в мембране с помощью кинетических кривых, полученных в различных экспериментах.

Список литературы

1. *Агеев Е. П., Вершубский А. В., Смирнов В. С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1345.
2. *Ямпольский Ю. П., Вассерман А. М., Коварский А. Я. и др.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 1. С. 150.
3. *Агеев Е. П., Смирнов В. С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1081.
4. *Агеев Е. П., Смирнов В. С.* // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1090.
5. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 4. С. 349.
6. *Агеев Е. П., Вершубский А. В.* // Там же. 1988. Т. 29. № 5. С. 483.

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

Поступила в редакцию
11.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 621.3.011.5

© 1991 г.

Федотов А. Н., Исаева Е. С., Гольдштейн И. П.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕН ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ОДНОЧАСТОТНОЙ СВЧ-ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ

Предложен новый метод расчета времен вращательной релаксации (τ) и дипольных моментов (μ) молекул по результатам измерения диэлектрической проницаемости (ε') и коэффициента диэлектрических потерь (ε'') серии растворов исследуемого вещества на одной фиксированной частоте в СВЧ-диапазоне радиоволн. Определены величины τ и μ хлорбензола, 1-хлорнафталина, ацетонитрила и бензонитрила в серии растворителей с различными значениями ε' и ε''. Корректность предложенного метода подтверждена достаточно хорошим согласием полученных данных с результатами определения тех же параметров традиционными методами (τ – из частотной зависимости ε' и ε'', μ – на основе измерения статической диэлектрической проницаемости). Установлено наличие линейной корреляции между $\ln\tau$ и энергией образования полости в растворителе молекулами растворенного вещества, которая подтверждает адекватность моделей диэлектрической релаксации, рассматривающих вращение молекул в полости, лишенной растворителя.

Диэлектрометрия как метод определения дипольных моментов (μ) и времен вращательной релаксации (τ) молекул находит в настоящее время все более широкое применение в изучении электронной структуры и динамики молекул в жидких средах [1–3]. Если при определении μ обычно используют методы, основанные на измерении статической диэлектрической проницаемости (ε_s) растворов при одной фиксированной частоте $f<10^8$ Гц, то для достаточно строгого определения всего спектра времен релаксации изучаемой системы возникает необходимость измерения частотной зависимости диэлектрической проницаемости (ε') и коэффициента диэлектрических потерь (ε'') в области аномальной дисперсии, охватывающей диапазон f от 10^7 до 10^{12} Гц. Практическая реализация такого подхода весьма ограничена, так как требует использования набора диэлектрических установок, каждая из которых работает в определенной области частот. Поэтому в изучении полярных молекул обычных размеров с одним временем релаксации получили распространение одночастотные методы одновременного определения τ и μ на основе измерения ε' и ε'' серии растворов с различной концентрацией исследуемого вещества на одной фиксированной частоте, лежащей, как правило, в СВЧ-диапазоне радиоволн (чаще всего $f\simeq10^{10}$ ГГц). Все эти методы основаны на использовании соотношений теории поляризации диэлектриков, связывающих измеряемые характеристики растворов с молекулярными параметрами компонентов.

Взаимосвязь диэлектрических характеристик раствора с мольной поляризацией P_j растворителя ($j=1$) и растворенного вещества ($j=2$) в предположении аддитивности вкладов компонентов раствора можно

представить в общем виде:

$$F(\varepsilon^*)=P_1^* c_1+P_2^* c_2, \quad (1)$$

где c_1 и c_2 — концентрации компонентов в моль/см³. В модели диэлектриков Дебая [4] функция $F(\varepsilon^*)$ комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon'' \quad (2)$$

имеет вид:

$$F(\varepsilon^*)=(\varepsilon^*-1)/(\varepsilon^*+2). \quad (3)$$

Исходя из уравнений (2) и (3), $F(\varepsilon^*)$ можно представить как

$$F(\varepsilon^*)=X+iY, \quad (4)$$

где

$$X=(\varepsilon'^2+\varepsilon'+\varepsilon''^2-2)/[(\varepsilon'+2)^2+\varepsilon''^2], \quad (5)$$

$$Y=-3\varepsilon''/[(\varepsilon'+2)^2+\varepsilon''^2]. \quad (6)$$

Поляризация j-го компонента связана с его дипольным моментом μ_j и временем диэлектрической релаксации τ_j соотношением:

$$P_j^* = P_{дj}+\frac{4\pi N_A}{9kT}\frac{\mu_j^2}{1+i\omega\tau_j}, \quad (7)$$

где N_A — число Авогадро, $\omega=2\pi f$ — угловая частота измерения, $P_{дj}$ — деформационная мольная составляющая поляризации.

Наиболее широкое распространение получил одночастотный метод определения τ_2 и μ_2 Гопала — Кришны [5], применимый к растворам исследуемых веществ в неполярных растворителях. Автор этого метода исходя из уравнений (1)—(7) в приближении бездипольности растворителя ($\mu_1=0$) и независимости деформационной составляющей $P_д=P_{д1}c_1+P_{д2}c_2=\text{const}$ от концентрации раствора, получил выражение вида:

$$X=P_д+\frac{1}{\omega\tau_2}Y, \quad (8)$$

$$X=P_д+\frac{4\pi N_A\rho_1}{9kTM_2}\frac{\mu_2^2}{1+\omega^2\tau_2^2}W_2, \quad (9)$$

где ρ_1 — плотность растворителя, M_2 и W_2 — молекулярная масса и массовая доля растворенного вещества, X и Y соответствуют уравнениям (5) и (6). Согласно уравнениям (8) и (9), зависимости X—Y и X—W_2 при $P_д=\text{const}$ должны быть линейны. По тангенсам углов наклона этих зависимостей, построенных на основе экспериментально найденных значений ε' и ε'' серии растворов с различными W_2 находят τ_2 и μ_2.

Методу Гопала — Кришны присущи два недостатка — он не учитывает, во-первых, возможности диэлектрических потерь у растворителя, обладающего существенно отличным от нуля дипольным моментом, и, во-вторых, концентрационную зависимость P_2^*, обусловленную взаимодействием молекул растворенного вещества. Последнее обстоятельство требует экстраполяции P_2^* к бесконечному разведению. Хотя такая экстраполяция осуществлена в предположенном позже методе Джори [6], в нем сохраняется первый из указанных недостатков метода Гопала — Кришны.

В настоящей работе предлагается более строгий метод обработки данных одночастотной СВЧ-диэлектрометрии, в котором наряду с экстраполяцией P_2^* к бесконечному разведению учитывается также собственное

диэлектрическое поглощение растворителя, что существенно расширяет круг исследуемых систем, позволяя проводить измерения в достаточно полярных растворителях (исключая сильно взаимодействующие с растворенным веществом). Получить выражения для поляризации растворенного вещества при бесконечном разведении $P_{2\infty}^*$ можно путем дифференцирования уравнения (1) по c_2 с последующим отысканием предела при $c_2 \to 0$. Для приведения уравнения (1) к удобному для дифференцирования виду концентрацию растворителя c_1 можно выразить через c_2:

$$c_1 = (\rho - c_2 M_2)/M_1, \tag{10}$$

где ρ — плотность раствора, M_1 — молекулярная масса растворителя. Подставляя (10) в (1), получаем

$$F(\varepsilon^*) = P_1^*(\rho - c_2 M_2)/M_1 + P_2^* c_2. \tag{11}$$

Дифференцирование уравнения (11) по c_2 дает

$$\frac{dF(\varepsilon^*)}{dc_2} = \frac{P_1^*}{M_1}\frac{d\rho}{dc_2} + \rho\frac{dP_1^*}{M_1 dc_2} - \frac{M_2 P_1^*}{M_1} - \frac{M_2 c_2 dP_1^*}{M_1 dc_2} + P_2^* + c_2\frac{dP_2^*}{dc_2}. \tag{12}$$

Решение уравнения (12) относительно P_2^* в приближении независимости поляризации растворителя от концентрации растворенного вещества ($dP_1^*/dc_2 = 0$) после отыскания предела $(P_2^*)_{c_2 \to 0} = P_{2\infty}^*$ дает

$$P_2^* = \frac{dF(\varepsilon^*)}{dc_2}\Big|_{c_2 \to 0} + \frac{P_1^*}{M_1}\left(M_2 - \frac{d\rho}{dc_2}\right). \tag{13}$$

Дифференцирование уравнений (4)—(6) с учетом того, что при $c_2 \to 0$ диэлектрические характеристики ε' и ε'' соответствуют чистому растворителю, позволяет представить первый член правой части уравнения (13) в виде:

$$dF(\varepsilon^*)/dc_2|_{c_2 \to 0} = A\alpha' + B\alpha'' + i(B\alpha' - A\alpha''), \tag{14}$$

где

$$A = 3[(\varepsilon_1 + 2)^2 - \varepsilon_1''^2]/[(\varepsilon_1' + 2)^2 + \varepsilon_1''^2]^2, \tag{15}$$

$$B = 6\varepsilon_1''(\varepsilon_1' + 2)/[(\varepsilon_1' + 2)^2 + \varepsilon_1''^2]^2, \tag{16}$$

$$\alpha' = d\varepsilon'/dc_2|_{c_2 \to 0}, \tag{17}$$

$$\alpha'' = d\varepsilon''/dc_2|_{c_2 \to 0}. \tag{18}$$

Производная $d\rho/dc_2$ во втором члене правой части уравнения (13) непосредственно связана с мольным объемом растворенного вещества V_2, что легко показать, используя соотношения:

$$V_1 c_1 + V_2 c_2 = 1, \tag{19}$$

где $V_1 = M_1/\rho_1$ — мольный объем растворителя;

$$\rho = \rho_1 + \beta c_2, \tag{20}$$

где $\beta = d\rho/dc_2$. Совместное решение уравнений (10), (19) и (20) дает

$$V_2 = \frac{1}{\rho_1}\left(M_2 - \frac{d\rho}{dc_2}\right). \tag{21}$$

Исходя из уравнений (1) и (4), мольную поляризацию растворителя мож-

но выразить как

$$P_1^*=F(\varepsilon_1^*)M_1/\rho_1=(X_1+iY_1)M_1/\rho_1. \quad (22)$$

Подставляя (14), (21) и (22) в уравнение (13), получаем

$$P_{2\infty}^*=A\alpha'+B\alpha''-i(A\alpha''-B\alpha')+(X_1+iY_1)V_2. \quad (23)$$

Полученное выражение для поляризации растворенного вещества в условиях бесконечного разведения, т. е. в отсутствие межмолекулярного взаимодействия может быть подставлено в уравнение Дебая (7), что после разделения на действительную и мнимую составляющие дает

$$P_{д2}+K\frac{\mu_2^2}{1+\omega^2\tau_2^2}=A\alpha'+B\alpha''+X_1V_2, \quad (24)$$

$$K\mu_2^2\omega^2\tau_2^2/(1+\omega^2\tau_2^2)=A\alpha''-B\alpha'-Y_1V_2, \quad (25)$$

где $K=4\pi N_A/9kT$. Решение уравнений (24) и (25) относительно τ_2 и μ_2 приводит к выражениям:

$$\tau_2=(A\alpha''-B\alpha'-Y_1V_2)/\omega(A\alpha'+B\alpha''+X_1V_2-P_{д2}), \quad (26)$$

$$\mu_2=[(A\alpha_1'+B\alpha''+X_1V_2-P_{д2})(1+\omega^2\tau_2^2)/K]^{1/2}. \quad (27)$$

Уравнения (26) и (27) позволяют рассчитать время релаксации и дипольный момент молекулы исследуемого вещества. В разбавленных растворах при наличии линейных зависимостей $\varepsilon'-c_2$ и $\varepsilon''-c_2$ величины α' и α'' находят, исходя из тангенсов угла наклона экспериментально определенных зависимостей:

$$\varepsilon'=\varepsilon_1'+\alpha' c_2, \quad (28)$$

$$\varepsilon''=\varepsilon_1''+\alpha'' c_2. \quad (29)$$

Необходимую для расчета τ_2 и μ_2 величину деформационной поляризации исследуемого вещества $P_{д2}$ можно принять равной его молекулярной рефракции, которую обычно рассчитывают по аддитивной схеме или определяют в отдельном эксперименте на основе измерения показателя преломления. Корректное определение V_2, как видно из уравнения (21), требует определения концентрационной зависимости плотности растворов (как правило, линейной), по тангенсу угла наклона которой находят $d\rho/dc_2$. Эту трудоемкую операцию в случае исследования жидких веществ можно заменить измерением их плотности ρ_2 и определять величину V_2 по соотношению:

$$V_2=M_2/\rho_2. \quad (30)$$

О корректности данного подхода свидетельствует практическое совпадение величин V_2 хлорбензола и ацетонитрила, рассчитанных по уравнению (30) и определенных нами в независимом эксперименте (измерение концентрационных зависимостей плотностей их растворов в CCl_4 и расчет по уравнению (21)), которые составляют соответственно 103 и 102 $см^3$ — для первого и 54 и 53 $см^3$ — для второго вещества.

Для проверки применимости и корректности предложенного метода в настоящей работе определены времена диэлектрической релаксации и дипольные моменты ряда жестких молекул разного размера, включая хлорбензол, 1-хлорнафталин, ацетонитрил и бензонитрил, в серии представленных в табл. 1 растворителей с различными диэлектрическими характеристиками ε_s и ε'', вязкостью η и плотностью ρ. В табл. 2 даны экспери-

Таблица 1

Используемые в работе растворители и их характеристики

№ п.п.	Растворитель	ρ, г/см³	η, сП	ε′	ε″	ε_s (25° С)	δ^2, кДж/моль
1	Пентан	0,618	0,210	1,8359	0,0000	1,8430	207
2	Гептан	0,677	0,374	1,9193	0,0000	1,9267	228
3	Октан	0,696	0,491	1,9416	0,0000	1,9462	235
4	Циклогексан	0,771	0,840	2,0257	0,0000	2,0199	282
5	Бензол	0,871	0,559	2,3106	0,0000	2,2747	350
6	Мезитилен	0,865	0,664	2,2842	0,0032	2,2749	324
7	*транс*-Декалин	0,864	2,72	2,1441	0,0000	2,1780	323
8	1,4-Диоксан	1,025	1,136	2,2228	0,0017	2,2090	419
9	Четыреххлористый углерод	1,576	0,866	2,2365	0,0000	2,2287	314
10	Толуол	0,860	0,527	2,3759	0,0308	2,3661	336
11	Диэтиловый эфир	0,704	0,209	4,2542	0,2087	4,2650	241
12	Октанол	0,820	6,5	2,5754	0,2906	9,8500	444
13	Гептанол	0,822	5,23	2,6328	0,2925	11,4500	435
14	Хлороформ	1,474	0,512	4,4547	0,8109	4,7230	361

ментально найденные значения коэфициентов α' и α'' уравнений (28) и (29) и рассчитанные на их основе с помощью уравнений (26) и (27) величины дипольных моментов и времен релаксации исследованных соединений. Здесь же для сравнения приведены значения τ_2 и μ_2, полученные в результате расчета по методам Гопала — Кришны. Как видно, для растворителей с $\varepsilon''=0$ данные, полученные обоими методами, практически совпадают; для растворителей с величинами ε'', существенно отличными от нуля, наблюдаются заметные расхождения.

Основным критерием справедливости предпосылок, положенных в основу вывода уравнений (26) и (27), определяющих применимость предлагаемого метода, следует считать согласие полученных с его помощью значений τ_2 и μ_2 с результатами измерений этих параметров традиционными методами диэлектрометрии. Для дипольных моментов такой метод основывается на измерениях ε_s в ВЧ-диапазоне частот, где диэлектрическая релаксация обычных молекул, как правило, отсутствует. Измерения, проведенные в настоящей работе, на частоте 1 МГц для растворов хлорбензола и ацетонитрила в четыреххлористом углероде с обработкой результатов эксперимента по методу Хедестранда [7], привели к значениям μ_2 для C_6H_5Cl и CH_3CN соответственно равным 1,5±0,1 и 3,2±0,1D, которые хорошо согласуются с полученными одночастотным методом СВЧ-диэлектрометрии (см. табл. 2, системы I—9 и III—9). Наиболее строгим методом определения τ_2 является исследование частотной зависимости ε' и ε'' в области аномальной дисперсии. Результаты наших измерений величин τ_2 на одной частоте (~10 ГГц) хлорбензола, ацетонитрила и бензонитрила в бензоле (табл. 2, системы I—5, III—5, IV—5) хорошо согласуются с найденными из частотной зависимости, которые для указанных систем при 30° С составляют соответственно 7,7 [8], 2,1 [9] и 12,8 пс [9]. Таким образом, можно сделать вывод о надежности данных, полученных с помощью предлагаемого метода, что позволяет использовать их для анализа влияния свойств растворителя на подвижность и электронную структуру исследованных молекул.

Особый интерес представляет анализ полученного набора значений τ_2 изученных систем с позиций существующих теоретических представле-

Таблица 2

Коэффициенты уравнений (28) и (29) и рассчитанные на их основе времена диэлектрической релаксации τ_2 (пс) и дипольные моменты молекул μ_2 (D)

Растворитель	α'	α''	(26), (27)		(8), (9)		$\tau_{мол}$, пс
			τ_2	μ_2	τ_2	μ_2	
I, хлорбензол, R=31,2 см³, V=102 см³/моль							
1	0,3374	0,0440	2,6	1,7	2,4	1,8	2,6
2	0,2714	0,0568	4,3	1,5	3,6	1,6	4,3
3	0,2685	0,0599	4,5	1,5	3,9	1,6	4,5
4	0,2465	0,0730	5,9	1,5	5,2	1,6	5,9
5	0,2904	0,1127	6,8	1,6	6,7	1,6	6,8
6	0,2345	0,0988	7,5	1,5	7,4	1,5	7,5
7	0,2368	0,0943	7,5	1,5	7,0	1,5	7,5
8	0,2116	0,1137	9,9	1,5	9,4	1,5	9,9
9	0,2004	0,1002	9,2	1,4	8,7	1,4	9,2
10	0,2146	0,1019	8,1	1,4	8,4	1,4	8,1
11	0,1629	0,1152	4,8	1,4	10,7	0,9	3,4
12	0,1970	0,1523	11,2	1,6	10,2	1,4	8,2
13	0,2352	0,1275	7,8	1,5	7,3	1,4	5,7
14	0,0333	0,2037	11,3	1,4	39,5	1,3	8,0
II, 1-хлорнафталин, R=46,5 см³, V=139 см³/моль							
1	0,3003	0,0642	5,1	1,8	3,8	1,8	5,1
3	0,2687	0,0783	6,9	1,5	5,1	1,7	6,9
5	0,2178	0,0983	9,2	1,4	7,9	1,5	9,2
7	0,1957	0,0887	10,4	1,3	7,9	1,4	10,4
8	0,1831	0,0986	12,0	1,3	9,4	1,4	12,0
9	0,1779	0,0899	11,2	1,3	8,8	1,4	11,2
10	0,1689	0,0972	11,6	1,3	9,8	1,3	11,6
13	0,1089	0,0988	15,6	1,3	12,4	1,1	11,3
III, ацетонитрил, R=11,3 см³, V=53 см³/моль							
1	1,0461	0,1127	1,9	3,3	1,6	3,0	1,9
3	1,0770	0,0886	1,4	3,2	1,4	3,2	1,4
4	1,1296	0,1160	1,8	3,2	1,8	3,2	1,8
5	1,2965	0,2323	3,1	3,3	3,1	3,2	3,1
7	1,1038	0,1475	2,3	3,1	2,3	3,1	2,3
8	1,0891	0,3285	5,2	3,2	5,1	3,1	5,2
9	1,1749	0,2298	3,4	3,2	3,2	3,0	3,4
10	1,2420	0,2082	2,7	3,2	2,3	2,9	2,7
11	1,7488	0,3710	2,4	2,8	2,5	2,6	1,7
13	0,6931	0,3974	7,1	2,5	7,1	2,4	5,2
IV, бензонитрил, R=31,0 см³, V=103 см³/моль							
1	1,6547	0,3931	4,3	4,1	4,1	4,2	4,3
5	1,1395	0,7479	11,5	3,6	11,5	3,6	11,5
8	0,9021	0,6676	13,1	3,4	13,0	3,4	13,1
9	0,2298	0,9082	14,0	3,5	13,7	3,5	14,0
13	0,5385	0,5981	15,0	2,8	14,9	2,7	10,9

Примечание. Нумерация растворителей соответствует табл. 1.

ний о природе диэлектрической релаксации молекул в жидкой среде. При этом параметрами, характеризующими подвижность молекул в растворах, являются так называемые «молекулярные» или «микроскопические» времена релаксации $\tau_{мол}$, которые определяются, исходя из τ_2 с учетом эффективного внутреннего поля в диэлектрике. В табл. 2 приведены значе-

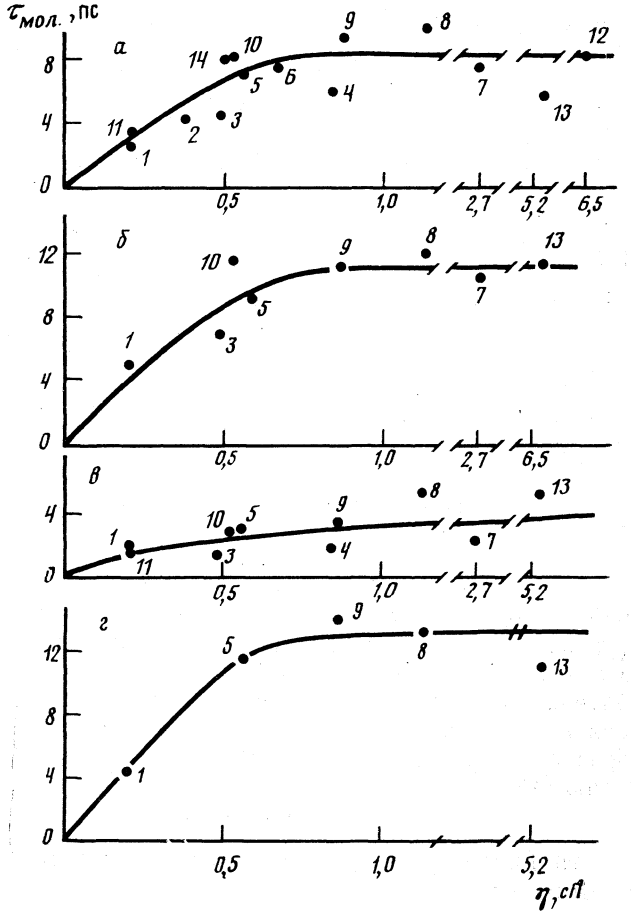


Рис. 1. Зависимости молекулярных времен релаксации растворенных веществ от вязкости растворителя: *а* – хлорбензол, *б* – 1-хлорнафталин, *в* – ацетонитрил, *г* – бензонитрил. Нумерация растворителей соответствует табл. 1

ния $\tau_{мол}$, рассчитанные по предложенному Паульсом соотношению [10]:

$$\tau_{мол}=(2\varepsilon_{s1}+n_1^2)/3\varepsilon_{s1}. \qquad (31)$$

Как видно, величины $\tau_{мол}$ заметно отличаются от τ_2 лишь в достаточно полярных растворителях с существенно отличными от нуля потерями ε'' (табл. 1 и 2, растворители 10—14). Согласно гидродинамической теории Дебая, основанной на представлении о вращении ориентирующихся во внешнем электрическом поле полярных молекул как жестких сфер радиуса a в вязкой среде, величина $\tau_{мол}$ непосредственно связана с вязкостью растворителя и растворенного вещества соотношением:

$$\tau_{мол}=\frac{4\pi a^3}{kT}\eta_1. \qquad (32)$$

В соответствии с уравнением (32) следует ожидать наличия линейной зависимости между временами релаксации молекулы растворенного вещест-

ва данного размера и вязкостью растворителей. Однако, как видно из рис. 1, зависимости $\tau_{мол}-\eta_1$ для всех исследованных молекул носят приблизительно линейный характер лишь в растворителях с малой вязкостью (<1 сП), а на участке кривых с $\eta>1$ сП наблюдается своего рода насыщение — практическая независимость от вязкости растворителя. Корреляционный анализ линейных участков кривых $\tau_{мол}-\eta_1$ также не дал удовлетворительных результатов: получены линейные соотношения с весьма низкими коэффициентами корреляции ($r<0{,}9$).

О неудовлетворительном описании диэлектрической релаксации молекул на основе гидродинамической теории Дебая свидетельствуют также радиусы молекул a, рассчитанные с помощью уравнения (32), которые существенно ниже реальных размеров молекул. Длины молекул, рассчитанные в направлении наибольшей оси с использованием ковалентных ($\Sigma r_{ков}$) или ван-дер-ваальсовских радиусов ($\Sigma r_{вдв}$) атомов в ~2 или 3 раза превышают средние из всех найденных по уравнению (32) величин $2a$, хотя последние и изменяются симбатно с размерами исследованного ряда молекул:

Молекулы	IV	II	I	III
$2a$	3,4	3,4	3,3	2,4
$\Sigma r_{ков}$	6,6	6,7	5,7	3,0
$\Sigma r_{вдв}$	9,4	9,1	8,7	5,7

В ряде работ (см., например, [11]) получили развитие модели вращательной диффузии, основанные на представлении о вращении молекул растворенного вещества в образованной ими полости, свободной от молекул растворителя. В пользу адекватности этих моделей свидетельствует установленная в настоящей работе линейная корреляция между $\ln \tau_{мол}$ и энергией образования полости $\Delta E_{пол}$, величина которой рассчитывалась по соотношению [12]:

$$\Delta E_{пол}=\delta^2 V_2, \qquad (33)$$

где δ — параметр Гильдебранда (плотность энергии когезии) растворителя, определяемый как

$$\delta^2=\frac{\Delta H_{исп}-RT}{M_1}\rho_1=\frac{\Delta H_{исп}-RT}{V_1}, \qquad (34)$$

где $\Delta H_{исп}$ — энтальпия испарения растворителя. Величины δ взяты из справочника [13]. Как видно из рис. 2, данные практически всех исследованных систем достаточно хорошо укладываются на одну общую прямую $\ln \tau_{мол}-\Delta E_{пол}$. Заметное отклонение наблюдается для растворов исследованных соединений в спиртах (табл. 2, №№ 12, 13), что, по-видимому, обусловлено недостаточной корректностью расчета τ_2 по уравнению (26) для структурированных за счет межмолекулярных Н-связей растворителей, каковыми являются спирты. Об этом свидетельствуют также заниженные значения μ_2, полученные в указанных средах. Данные, представленные на рис. 2, исключая спиртовые растворы, как показал проведенный с помощью метода наименьших квадратов анализ, с достаточно хорошим коэффициентом корреляции описываются уравнением прямой:

$$\ln \tau_{мол},\ [пс]=0{,}189+0{,}0000512\Delta E_{пол}\ (r=0{,}91). \qquad (35)$$

Наличие линейной зависимости между $\ln \tau_{мол}$ и $\Delta E_{пол}$ можно объяснить, основываясь на модели вращательной диффузии, согласно которой, молекула может изменить свое направление, лишь изменив скачком место (полость) вращения, преодолевая при этом потенциальный барьер. По-види-

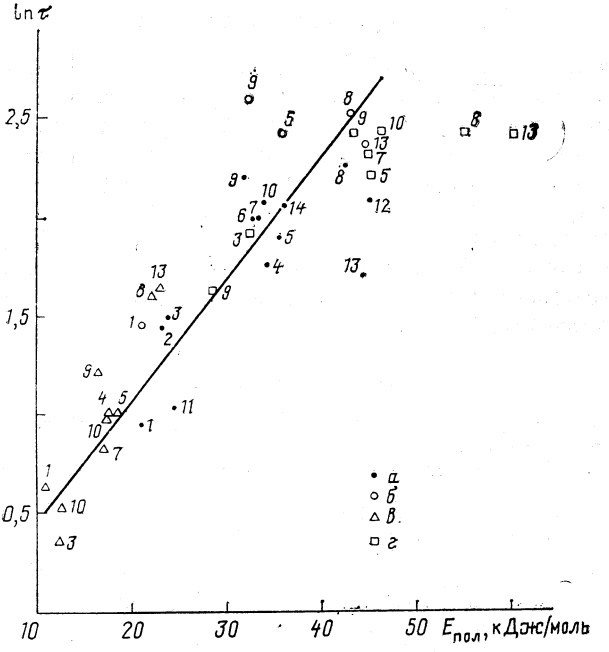


Рис. 2. Зависимость логарифмов молекулярных времен релаксации растворенных веществ (*а–г* – см. рис. 1) от энергии образования полости в растворителе; нумерация растворителей соответствует табл. 1

мому, высота этого барьера или энергия активации процесса релаксации включает энергию образования полости. Гидродинамическая теория Дебая, как отмечают авторы многих работ [1], удовлетворительно описывает лишь те системы, в которых размер молекул растворенного вещества существенно превышает размер молекул растворителя ($V_2 \gg V_1$), что ограничивает возможность его применения к анализу систем, где это условие не соблюдается.

Установленная нами зависимость между временем вращательной релаксации молекул растворенного вещества от энергии, затрачиваемой на образование ими полости в растворителе, позволяет получить соотношение, связывающее $\ln \tau_{мол}$ с мольными объемами обоих компонентов раствора. Исходя из уравнений (33)–(35) это соотношение в общем виде можно представить как

$$\ln \tau_{мол}, [пс] = a + b(\Delta H_{исп} - RT) V_2/V_1, \qquad (36)$$

где a и b – константы, равные коэффициентам уравнения (35). Анализ уравнения (36) позволяет сделать следующий вывод: время релаксации данной молекулы возрастает с ростом энтальпии испарения и уменьшением мольного объема растворителя, т. е. тем выше, чем сильнее взаимодействие между молекулами растворителя и плотнее их упаковка.

Экспериментальная часть

Исследуемые вещества и растворители (см. табл. 1) очищали по стандартным методикам [14]. Измерения диэлектрической проницаемости и потерь растворов производили на частоте 9,05 ГГц резонаторным методом с частичным заполнением на установке, аналогичной описанной в работе [15], снабженной системой внешнего приготовления растворов. Чувствительность аппаратуры по ε' и ε'' составляла $1 \cdot 10^{-4}$. Определение дипольных моментов на основе измерения ε_s проводили на приборе Ш2-8, работающем на частоте 1 МГц. Во всех случаях измерения проводили при 28° С для пяти-шести растворов с концентрациями растворенного вещества, не превышающими 0,1 моль/л.

Список литературы

1. *Смит К.* // Молекулярные взаимодействия/Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 306–343.
2. *Боровиков Ю. Я.* Диэлектрометрия в органической химии. Киев: Наук. думка, 1987. 215 с.
3. *Boettcher C. J. F., Bordewijc P.* Theory of electric polarization. V. 2. Amsterdam; Oxford; N. Y.: Elsevier Sci. Publ. Comp., 1978. 560 p.
4. *Дебай П.* Полярные молекулы. М.; Л.: ГИТИ, 1931. 247 с.
5. *Gopala Krishna K. V.* // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. № 6. P. 767.
6. *Johri G. K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. № 2. P. 802.
7. *Hedestrand G.* // Z. Phys. Chem. 1929. B. B2. S. 428.
8. *Hanna F. F., Abd-El-Nour K. N.* // Z. Phys. Chem. Leipzig. 1971. B. 246. № 3. S. 168.
9. *Madan M. P.* // Canad. J. Phys. 1987. V. 65. P. 1573.
10. *Powles J. G.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 633.
11. *Dote J. L., Kivelson D., Schwartz R.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2169.
12. *Hildebrand J. H., Scott R. L.* The solubility of nonelectrolytes. 3 ed. N. Y.: Dover, 1964.
13. *Макитра Р. Г., Пириг Я. Н., Кивелюк П. Б.* Важнейшие характеристики растворителей, применяемых в уравнениях ЛСЭ. Львов: Ин-т геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР, 1986. 33 с.
14. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
15. *Потапов А. А., Войтов С. И.* // ПТЭ. 1984. № 1. С. 203.

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

Поступила в редакцию
20.IX.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

УДК 532.783

© 1991 г.

Герасимов А. А.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕЛИНЕЙНОСТЕЙ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНЫХ МЕЗОМОРФНЫХ СИСТЕМ

Предложена модель концентрационной нелинейности макроскопических параметров бинарных мезоморфных систем, основанная на учете взаимодействия конформационных состояний молекул компонентов. Показано, что полученные выражения представляют собой микроскопический аналог известных феноменологических уравнений и позволяют учитывать структуру конформационного спектра молекул. Подробно рассмотрена концентрационная зависимость обратного шага холестерической спирали для соединений различного типа.

Значительный интерес к исследованию многокомпонентных мезоморфных систем обусловлен возможностью в широких пределах варьировать значения физических характеристик композиционных материалов. Несмотря на определенный приоритет микроскопического рассмотрения, изучение закономерностей концентрационного изменения макроскопических параметров композиционных мезоморфных материалов в целом носит эмпирический характер. Весьма распространенным является предположение о линейности концентрационной зависимости параметров бинарных мезоморфных систем (БМС) в отсутствие специфических межмолекулярных взаимодействий, когда соответствующие параметры рассматриваются как мольно-аддитивное свойство с необходимыми поправками на различия в молекулярных размерах и особенностях упаковки молекул [1—5]. В то же время известные экспериментальные данные обнаруживают концентрационные нелинейности макроскопических параметров БМС [6—9].

Микроскопические модели в большинстве случаев исходят из приближения идеального или регулярного раствора [10—12], а наблюдаемые концентрационные нелинейности трактуются как проявление специфических межмолекулярных взаимодействий или влияние энтропийного фактора при смешении разнородных компонентов. Более последовательные подходы учитывают многочастичный характер межмолекулярного взаимодействия, его неаддитивность, вклад от высших членов вириального разложения термодинамического потенциала и т. п. [13, 14]. При этом во всех известных моделях предполагается неизменность стереохимической конфигурации молекул компонентов и соответственно вне рассмотрения остаются эффекты, обусловленные низкой, сравнимой с энергией межмолекулярного взаимодействия, энергетикой внутримолекулярных конформационных степеней свободы. В результате взаимодействия конформеров молекул компонентов могут изменяться уровни заполнения соответствующих конформационных состояний, что и приводит к зависящей от концентрации перенормировке усредненных по конформационному составу макроскопических параметров, относящихся к компонентам смеси, и проявлению на фазовых диаграммах концентрационных нелинейно-

стей. Существенно, что описываемый конформационный механизм реализуется уже в простейшем варианте статистического описания — приближении регулярного раствора.

Рассмотрим свободную энергию единицы объема БМС

$$F=\frac{1}{2}\sum_i a_{ii}n_{Ai}^2+\frac{1}{2}\sum_i b_{ii}n_{Bi}^2+\sum_{i\neq k} a_{ik}n_{Ai}n_{Ak}+\sum_{i\neq k} b_{ik}n_{Bi}n_{Bk}+$$
$$+\sum_{i,k} c_{ik}n_{Ai}n_{Bk}+T\left(\sum_i n_{Ai}\ln n_{Ai}+\sum_i n_{Bi}\ln n_{Bi}\right), \qquad (1)$$

где i, k — индексы конформационных состояний молекул компонентов; a_{ii}, b_{ii}, a_{ik}, b_{ik}, c_{ik} — энергетические параметры взаимодействия; $n_A+n_B=n$ — полная концентрация молекул компонентов; $n_A=\sum_i n_{Ai}=n_A\sum_i \nu_{Ai}$ — концентрация молекул компонента А; ν_{Ai} — числа заполнения конформационных состояний. Не нарушая общности, далее ограничимся случаем двухуровневого конформационного спектра молекул обоих компонентов, допускающим аналитическое рассмотрение.

В отсутствие взаимодействия между конформерами молекул компонентов числа заполнения соответствующих конформационных состояний определяются больцмановской статистикой с энергетическим параметром в показателе экспоненты определяемым структурой невозмущенного конформационного спектра

$$\nu_{A1}^{(0)}=\frac{1}{1+\exp(-\Delta E_A/T)},\quad \nu_{A2}^{(0)}=\frac{\exp(-\Delta E_A/T)}{1+\exp(-\Delta E_A/T)}. \qquad (2)$$

Предполагая возмущение конформационного спектра малым ($\nu_{Ai}=\nu_{Ai}^{(0)}+\Delta\nu_{Ai}$, $\Delta\nu_{Ai}\ll\nu_{Ai}^{(0)}$), линеаризуем систему уравнения для определения равновесных значений $\Delta\nu_{Ai}$, $\Delta\nu_{Bi}$

$$\frac{\partial F}{\partial(\Delta\nu_{Ai})}=0,\quad \frac{\partial F}{\partial(\Delta\nu_{Bi})}=0 \qquad (3)$$

с учетом условия

$$\sum_{i=1,2}\Delta\nu_{Ai}=\sum_{i=1,2}\Delta\nu_{Bi}=0. \qquad (4)$$

После простых, но громоздких преобразований решение линеаризованной системы уравнений (3) может быть представлено в виде

$$\Delta\nu_A=\frac{1}{x_A}\frac{T_{AB}(x_B\theta_B+x_A\theta_{BA}-\Delta E_B)-(T_B-T/x_B\nu_{B1}^{(0)}\nu_{B2}^{(0)})(x_A\theta_A+x_B\theta_{AB}-\Delta E_A)}{(T_A-T/x_A\nu_{A1}^{(0)}\nu_{A2}^{(0)})(T_B-T/x_B\nu_{B1}^{(0)}\nu_{B2}^{(0)})}, \qquad (5)$$

$$\Delta\nu_A=\frac{1}{x_B}\frac{T_{BA}(x_A\theta_A+x_B\theta_{AB}-\Delta E_A)-(T_A-T/x_A\nu_{A1}^{(0)}\nu_{A2}^{(0)})(x_B\theta_B+x_A\theta_{BA}-\Delta E_B)}{(T_A-T/x_A\nu_{A1}^{(0)}\nu_{A2}^{(0)})(T_B-T/x_B\nu_{B1}^{(0)}\nu_{B2}^{(0)})},$$

где введены энергетические параметры

$$\theta_A=-n[(a_{11}-a_{12})\nu_{A1}^{(0)}+(a_{12}-a_{22})\nu_{A2}^{(0)}],$$

$$\theta_B=-n[(b_{11}-b_{12})\nu_{B1}^{(0)}+(b_{12}-b_{22})\nu_{B2}^{(0)}],$$
$$\theta_{AB}=-n[(c_{11}-c_{21})\nu_{B1}^{(0)}+(c_{12}-c_{22})\nu_{B2}^{(0)}], \quad (6)$$
$$\theta_{BA}=-n[(c_{11}-c_{21})\nu_{A1}^{(0)}+(c_{12}-c_{22})\nu_{A2}^{(0)}],$$
$$T_A=-n(a_{11}-2a_{12}+a_{22}),$$
$$T_B=-n(b_{11}-2b_{12}+b_{22}),$$
$$T_{AB}=T_{BA}=-n(c_{11}-c_{12}-c_{21}+c_{22})$$

и относительные концентрации компонентов $x_A=n_A/n$, $x_B=n_B/n$ $(x_A+x_B=1)$.

Произвольный макроскопический мольно-аддитивный параметр бинарной системы может быть представлен в виде

$$M=x_A[M_A^{(0)}+\Delta\nu_A(M_{A1}-M_{A2})]+ \\ +x_B[M_B^{(0)}+\Delta\nu_B(M_{B1}-M_{B2})], \quad (7)$$

где

$$M_A^{(0)}=M_{A1}\nu_{A1}^{(0)}+M_{A2}\nu_{A2}^{(0)} \quad (8)$$

— усредненное по равновесному конформационному составу значение макроскопического параметра, отнесенное к мезофазе, образованной компонентом А, M_{A1} — значение макроскопического параметра, отнесенное к мезофазе, образованной 1 конформером молекул компонента А. Уравнения (7), (8) совместно с (5), (6) определяют концентрационную зависимость макроскопического мольно-аддитивного параметра мезоморфной системы.

Энергетические параметры взаимодействия конформеров (6) могут быть разделены на три группы, различающиеся по природе влияния на возмущение конформационного спектра. К первой группе (θ_A, θ_B, T_A, T_B) могут быть отнесены параметры, определяемые взаимодействием конформеров, принадлежащих молекулам одного компонента. Существующие экспериментальные методики не позволяют выделить вклад от соответствующих слагаемых и остается лишь возможность качественной оценки самосогласованного искажения конформационного спектра молекул. Вторая группа параметров (θ_{AB}, θ_{BA}, T_{AB}) связана с взаимодействием конформеров молекул, относящихся к различным компонентам и определяет нелинейность концентрационных зависимостей. Значения величин рассмотренных параметров являются эмпирическими постоянными модели и, в принципе, могут быть определены из экспериментальных данных. Количественная оценка их, по аналогии с [15, 16], позволяет принять для дальнейшего исследования, что θ_A, θ_B, T_A, T_B, θ_{AB}, θ_{BA}, $T_{AB}<T$. К третьей группе (ΔE_A, ΔE_B) относятся параметры, определяемые структурой конформационного спектра молекул компонентов. Соотношение величин $\Delta E_{A(B)}$ и T может быть произвольным, хотя отметим, что в случае $\Delta E_{A(B)}\gg T$ в уравнениях (5) проявляются экспоненциально малые множители и нелинейность концентрационных зависимостей становится несущественной. Кроме того, в рассматриваемом случае вызывает сомнение возможность использования равновесной статистики, так как характерные времена релаксации уже не пренебрежимо малы. Эти соображения позволяют рассматривать соотношение параметров $\Delta E_{A(B)}\leqslant T$, как наиболее реальное для описания сравнительно низкоэнергетических конформационных переходов.

С учетом сделанных выше предположений формула (7) может быть переписана в виде

$$M=x_A\{M_A^{(0)}+[(x_A\theta_A-\Delta E_A)/T]\nu_{A1}^{(0)}\nu_{A2}^{(0)}(M_{A1}-M_{A2})\}+$$

$$+x_B\{M_B^{(0)}+[(x_B\theta_B-\Delta E_B)/T]\nu_{B1}^{(0)}\nu_{B2}^{(0)}(M_{B1}-M_{B2})\}+$$

$$+x_Ax_B\{[\theta_{AB}\nu_{A1}^{(0)}\nu_{A2}^{(0)}(M_{A1}-M_{A2})+\theta_{BA}\nu_{B1}^{(0)}\nu_{B2}^{(0)}(M_{B1}-M_{B2})]/T\}. \quad (9)$$

Концентрационная нелинейность возникает уже в первых слагаемых и обусловлена возмущением конформационного спектра в результате взаимодействия конформеров молекул отдельных компонентов. По причинам, приведенным выше и связанным с недоступностью общепринятых экспериментальных методик, возможные эффекты едва ли могут быть выделены и будут рассмотрены отдельно. Последнее слагаемое в (9) определяет основной вклад в нелинейность концентрационных зависимостей и будет являться основным объектом дальнейшего рассмотрения.

При исследовании бинарных холестерических систем концентрационная зависимость обратного шага спирали описывается феноменологическим уравнением Адамса – Хааса [9], по структуре совпадающим с (9). Таким образом, все известные типы зависимости $\beta(x)$ ($x_B=x$, $x_A=1-x$) могут быть получены из (9) соответствующим подбором параметров модели. Отметим, что конкретизация микроскопического механизма, приводящего к нелинейности зависимости $\beta(x)$, позволяет учитывать индивидуальные особенности строения молекул компонентов.

Прежде всего, как было отмечено ранее, в случае ΔE_A, $\Delta E_B \gg T$ нелинейность экспоненциально мала. Действительно в смесях сравнительно конформационно стабильных производных холестерина зависимость $\beta(x)$ практически линейна (рис. 1). Исключения связаны с проявлением трансляционного упорядочения в случае смектогенности одного из компонентов.

Значительно разнообразней становится зависимость $\beta(x)$ в случае низкоэнергетических конформационных переходов, когда параметры модели по величине близки. Кривизна концентрационной зависимости шага спирали

$$\beta''=-\{[\theta_{AB}(\beta_{A1}-\beta_{A2})+\theta_{BA}(\beta_{B1}-\beta_{B2})]/2T\}$$

может быть весьма значительной, а в ряде случаев и отличаться по знаку. К сожалению, отсутствие достаточного экспериментального материала по исследованию зависимостей $\beta(x)$ в смесях хиральных нематиков не позволяет подробно исследовать взаимосвязь нелинейностей концентрационных зависимостей и особенностей строения молекул. С этой точки зрения наиболее доступен для исследования промежуточный случай – смеси холестериков (стероидных) и хиральных нематиков. Здесь

$$\beta''=-\theta_{AB}(\beta_{A1}-\beta_{A2})/2T$$

и возможен простой анализ экспериментальных зависимостей (рис. 2). Переход к описанию зависимости $\beta(x)$ в нематохолестерических смесях может быть осуществлен тривиальным образом, если рассматривать молекулы нематического компонента как статистический рацемат двух конформеров, различающихся знаком собственного шага спирали $\beta_{A1}=\beta_l$, $\beta_{A2}=\beta_d$, $\beta_l=-\beta_d$ [15, 16]. Так, для случая смеси нематиков с производными холестерина $\beta''=-(\theta_{AB}/T)/\beta_l$ и знак кривизны $\beta(x)$ может изменяться в зависимости от знака параметра θ_{AB}.

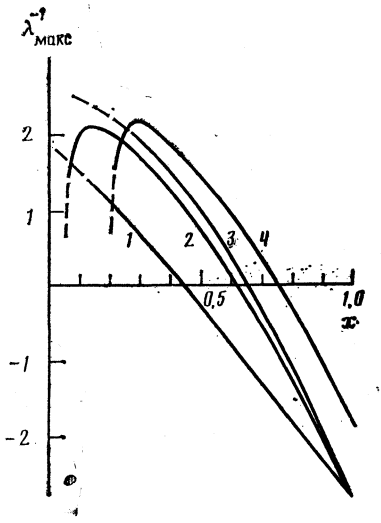


Рис. 1

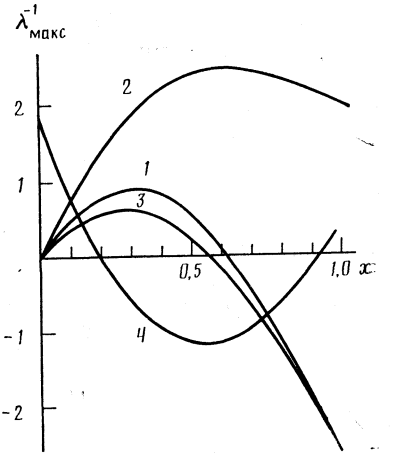


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости обратного шага холестерической спирали ($\lambda^{-1}_{макс}$, мкм$^{-1}=\bar{n}^{-1}\beta$, где $\bar{n}$ – средний показатель преломления; x – мол. доли компонента II): *1* – холестерил пропионат (I) – холестерил хлорид (II), *2* – холестерил пеларгонат (I) – холестерил хлорид (II), *3* – холестерил лаурат (I) – холестерил хлорид (II), *4* – холестерил лаурат (I) – холестерил бромид (II)

Рис. 2. Концентрационные зависимости обратного шага холестерической спирали: *1* – *p*-этоксибензилиденбутиланилин (I) – холестерил хлорид (II), *2* – *p*-этоксибензилиденбутиланилин (I) – холестерил пропионат (II), *3* – *p*-метоксибензилиденбутиланилин (I) – холестерил хлорид (II), *4* – *p*-амил-*n*-(4-цианобензилиденамино) циннамат (I) – холестерил-2-(2 - этоксиэтокси) этилкарбонат (II)

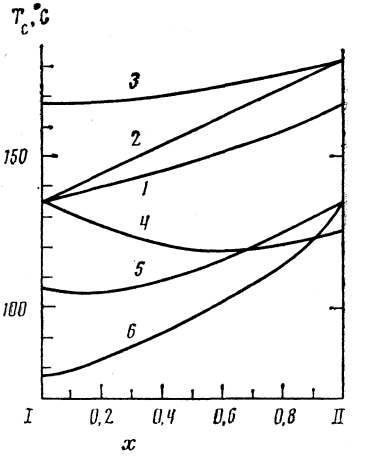


Рис. 3. Концентрационные зависимости температур нематико-изотропного перехода: *1* – *p*-азоксианизол (I) – *p*-азоксифенетол (II), *2* – *p*-азоксианизол (I) – *p*-анизальдазин (II), *3* – *p*-азоксифенетол (I) – *p*-анизальдазин (II), *4* – *p*-азоксианизол (I) – *p*-азоксиамилоксибензол (II), *5* – *p* - [(*p* - метоксибензилиден) - амино]фенилацетат (I) – *p*-азоксианизол (II), *6* – N-(*p*-этоксибензилиден)-*p*-бутиланилин (I) – *p*-азоксианизол (II)

Концентрационная зависимость температуры просветления БМС также определяется уравнением типа (9) [10, 11]. В смесях близких по строению мезогенов, когда приближение регулярного раствора справедливо, нелинейность зависимости $T_c(x)$

$$T_c'' = -[\theta_{AB}(T_{cA1}-T_{cA2})+\theta_{BA}(T_{cB1}-T_{cB2})]/2T$$

становится существенной при условии развитого конформационного спектра молекул компонентов и значительного отличия температур просветления, отнесенных к мезофазам, образуемым конформерами молекул компонентов, т. е. в конечном итоге, при значительном отличии анизотропии конформеров. Когда стереохимическая конфигурация молекул не удовлетворяет последнему условию в смесях наблюдается близкая к линейной зависимость $T_c(x)$ (рис. 3). Отметим, что фактором, способствующим проявлениям нелинейности, является наличие диазо-, азометиновых-, карбонильных- и т. п. мостиковых групп, нарушающих линейную конфигурацию молекул.

Знак кривизны зависимости $T_c(x)$, как и в случае $\beta(x)$, определяется знаком θ_{AB}, θ_{BA}. В силу анизотропного характера мезофазы конформации, соответствующие большей анизотропии взаимодействия, являются преимуществами, т. е. $T_{cA(B)1} > T_{cA(B)2}$. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что в отсутствие аномалий межмолекулярного взаимодействия (θ_{AB}, $\theta_{BA} > 0$) кривизна $T_c(x)$ отрицательна. Экспериментальные данные, действительно, обнаруживают отрицательные наклонения $T_c(x)$ от линейной зависимости, а известные исключения связаны с проявлениями специфических межмолекулярных взаимодействий [17].

Конформационный механизм концентрационной нелинейности макроскопических параметров в бинарных мезоморфных системах является достаточно универсальным и в то же время позволяет учитывать индивидуальные особенности строения мезогенных молекул. Таким образом, при поиске мезогенных соединений, образующих смеси с заданными свойствами, перспективным направлением является использование особенностей конформационного спектра мезогенных молекул.

Список литературы

1. *Пирогов А. И.* // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 218.
2. *Беляков В. А., Сонин А. С.* Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1982. 360 с.
3. *Park J. W., Bak C. S., Labes M. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 15. P. 4398.
4. *Osman H. A., Schad Hp., Zeller M. R.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 2. P. 906.
5. *Nakagava M., Akahane T.* // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. № 2. P. 399.
6. *Nakagava M., Akahane T.* / Ibid. 1983. V. 52. № 8. P. 2659.
7. *Kozawaguchi H., Wada M.* // Japan J. Appl. Phys. 1975. V. 14. № 5. P. 657.
8. *Zhang S.-L., Zhou H.-T., Song Z.-F. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 70. № 1–4. P. 183.
9. *Adams J., Haas W.* // Ibid. 1975. V. 30. № 1–2. P. 1.
10. *Humphries R. L., Luckhurst G. R.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 23. № 4. P. 567.
11. *Humphries R. L., Luckhurst G. R.* // Proc. Roy. Soc. London. 1976. V. A352. P. 41.
12. *Schad Hp., Osman M. A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 11. P. 5710.
13. *Захлевных А. Н., Соснин П. А.* // Исследования механических и реологических свойств материалов и жидких кристаллов. Свердловск. Изд. УПИ, 1988. С. 3.
14. *Соколова Е. П., Туманян Н. П., Стародубцев А. М.* // Вестн. ЛГУ. 1984. № 22. С. 98.
15. *Зельдович Я. Б.* // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 12. С. 2357.
16. *Герасимов А. А., Шияновский С. В.* // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 10. С. 527.
17. *Лисецкий Л. Н., Диденко К. И., Паникарская В. Д.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 5. С. 822.

Поступила в редакцию
10.X.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. 65 1991 № 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.12

© 1991 г.

Борин Л. Л.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА НЕПОЛНОГО ИОННОГО ОБМЕНА

Рассмотрен термодинамический цикл, позволяющий рассчитать энергию Гиббса неполного обмена на основе строгого термодинамического подхода с использованием полученных ранее выражений. Выведено расчетное уравнение. Выяснена роль энтропии смешения резинатов.

В предыдущих работах автора [1, 2] рассмотрены имеющиеся в литературе варианты подхода к термодинамическому описанию неполного ионного обмена, сделана попытка проанализировать математическую природу и физико-химический смысл интегралов неполного обмена. При этом были получены новые аргументы в пользу использования в выражениях для константы ионообменного равновесия мольных долей x_i в фазе ионита. Предложено разделение кажущихся констант ионообменного равновесия

$$\bar{K}=x_1^{z_2}a_2^{z_1}/(x_2^{z_1}a_1^{z_2})$$

на два сомножителя $K_и=x_1^{z_2}/x_2^{z_1}$ и $K_в=a_2^{z_1}/a_1^{z_2}$, каждый из которых содержит концентрации или активности только одной из равновесных фаз. При этом интеграл $I=\int \ln \bar{K} d\theta_1$ представляется в виде суммы

$$I=\int \ln \bar{K}\, d\theta_1=\int \ln K_и\, d\theta_1+\int \ln K_в\, d\theta_1=I_и+I_в, \qquad (1)$$

где θ_1 – эквивалентная доля сорбируемого иона. Показано, что в термодинамике неполного обмена особую роль играют определенные интегралы вида (1) с пределами интегрирования от 0 до a, от a до b и от b до 1 (интегралы неполного ионного обмена).

Из полученных ранее результатов [2] для настоящей работы наиболее важны выражения для идеальной энтропии смешения резинатов в точке изотермы обмена, соответствующей $\theta_1=a$,

$$\Delta S_{ид}(a)=-R[z_2 a \ln x_1(a)+z_1(1-a)\ln x_2(a)] \qquad (2)$$

и для интеграла неполного обмена

$$I_и(a\to b)=\int_a^b \ln \frac{x_1^{z_2}}{(1-x_1)^{z_1}}\, d\theta_1=\frac{1}{R}[\Delta S_{ид}(a)-\Delta S_{ид}(b)]=\frac{\Delta S_{ид}(a\to b)}{R}. \qquad (3)$$

Из уравнения (3) очевидно, что $I_и$ отражает изменение идеальной энтропии смешения резинатов в процессе неполного обмена. Получим из уравнения (3) следствия, необходимые для данной работы. При полном ионном обмене начальное и конечное

состояния представляют собой чистые моноформы резинатов и идеальная энтропия смешения резинатов отсутствует: $\Delta S_{\text{ид}}(0\to 1)=0$. Соответственно для полного обмена

$$I_{\text{и}} = \int_0^1 \ln K_{\text{и}}\, d\theta_1 = 0. \tag{4}$$

С учетом этого уравнение (1) для полного обмена примет вид

$$I = \int_0^1 \ln \bar{K}\, d\theta_1 = \int_0^1 \ln K_{\text{в}}\, d\theta_1. \tag{5}$$

В качестве частных случаев уравнения (3) для пределов неполного обмена от 0 до a и от a до 1 получаем

$$I_{\text{и}} = (0\to a) = \int_0^a \ln K_{\text{и}}\, d\theta_1 = -\frac{\Delta S_{\text{ид}}(a)}{R} = \frac{\Delta S_{\text{ид}}(0\to a)}{R}, \tag{6}$$

$$I_{\text{и}}(a\to 1) = \int_a^1 \ln K_{\text{и}}\, d\theta_1 = \frac{\Delta S_{\text{ид}}(a)}{R}\,\frac{\Delta S_{\text{ид}}(a\to 1)}{R}. \tag{7}$$

Отметим, что из уравнений (6) и (7) также легко получить уравнение (4).

В данной статье рассматривается один из намеченных в предыдущей работе [2] теоретических подходов к термодинамике неполного обмена, основанный на использовании метода термодинамических циклов. Рассмотрим, например, реакцию катионного обмена

$$z_1 R_{z_2} M_2 + z_2 M_1^{z_1+} \rightleftharpoons z_2 R_{z_1} M_1 + z_1 M_2^{z_2+}. \tag{8}$$

Покажем, как можно рассчитать энергию Гиббса неполного обмена $\Delta G^\circ(0\to a)$ для самого важного случая обмена в пределах изменения θ_1 от 0 до a с использованием следующего термодинамического цикла:

$$\begin{array}{ccc}
az_1R_{z_2}M_2 + (1-a)\,z_1R_{z_2}M_2 & \xrightarrow{\Delta G_{\text{см}}=0} & z_1R_{z_2}M_2 \\
+ & & + \\
az_2M_1^{z_1+} & & az_2M_1^{z_1+} \\
\downarrow a\Delta G^\circ & & \downarrow \Delta G^\circ(0\to a) \\
az_2R_{z_1}M_1 + (1-a)\,z_1R_{z_2}M_2 & \xrightarrow{\Delta G_{\text{см}}} & az_2R_{z_1}M_1\,(1-a)\,z_1R_{z_2}M_2 \\
+ & & + \\
az_1M_2^{z_2+} & & az_1M_2^{z_2+}.
\end{array}$$

В этом цикле с правой стороны проводим реакцию неполного обмена в пределах $0-a$ с энергией Гиббса $\Delta G^\circ(0\to a)$. С левой же стороны проводим полный обмен с участием az_1 молей исходного резината $R_{z_2}M_2$ и получением az_2 молей конечного резината $R_{z_1}M_1$. При полном ионном обмене по уравнению (8) стандартная энергия Гиббса процесса составит ΔG°, а при превращении az_1 молей $R_{z_2}M_2$ в рассматриваемом цикле составит величину $a\Delta G^\circ$. В верхней строчке цикла смешивает один и тот же резинат $R_{z_2}M_2$ ($\Delta G_{\text{см}}=0$). В нижней же строчке смешиваем различные резинаты (исходный $R_{z_2}M_2$ и конечный $R_{z_1}M_1$) с энергией Гиббса смешения $\Delta G_{\text{см}}$. Изменения в водной фазе одинаковы при обоих путях получения смешанного резината $az_2R_{z_1}(1-a)z_1R_{z_2}M_2$.

Из цикла энергия Гиббса неполного ионного обмена

$$\Delta G^\circ(0\to a) = a\Delta G^\circ + \Delta G_{\text{см}}. \tag{9}$$

Полученное уравнение устанавливает связь между энергиями Гиббса неполного и полного ионного обмена. Величина $\Delta G_{\text{см}}$ характеризует только фазу ионита. Выразим

$\Delta G_{см}$ через химические потенциалы и активности резинатов 1 и 2, учитывая соотношение (2),

$$\Delta G_{см}/RT = az_2(\mu_1-\mu_1^\circ)/RT + (1-a)z_1(\mu_2-\mu_2^\circ)/RT =$$
$$= az_2 \ln a_1 + (1-a)z_1 \ln a_2 = az_2 \ln x_1 + (1-a)z_1 \ln x_2 +$$
$$+ az_2 \ln f_1 + (1-a)z_1 \ln f_2 = -\Delta S_{ид}(a)/R + az_2 \ln f_1 + (1-a)z_1 \ln f_2. \quad (10)$$

Уравнение (10) можно получить и другим способом, разбивая величину $\Delta G_{см}$ на идеальную $\Delta G_{ид}(a) = -T\Delta S_{ид}(a)$ и неидеальную (избыточную) часть $\Delta G_{изб}(a) = RTaz_2 \ln f_1 + RT(1-a)z_1 \ln f_2$.

При выбранной здесь форме записи уравнений реакции ионного обмена (8) и кажущейся константы равновесия выражения для коэффициентов активности резинатов f_1 и f_2 в случае использования концентрационной шкалы x_i в фазе ионита имеют вид [3]

$$z_2 \ln f_1(a) = -(1-a)\ln \bar{K}(a) + \int_a^1 \ln \bar{K}\, d\theta_1, \quad (11)$$

$$z_1 \ln f_2(a) = a \ln \bar{K}(a) - \int_0^a \ln \bar{K}\, d\theta_1. \quad (12)$$

Преобразуем их, используя уравнения (2), (6) и (7),

$$z_2 \ln f_1(a) = -(1-a)\ln \bar{K}(a) + \frac{\Delta S_{ид}(a)}{R} + \int_a^1 \ln K_в\, d\theta_1, \quad (13)$$

$$z_1 \ln f_2(a) = a \ln \bar{K}(a) + \frac{\Delta S_{ид}(a)}{R} \int_0^a \ln K_в\, d\theta_1. \quad (14)$$

Отсюда ясно значение интегралов неполного обмена и $\Delta S_{ид}$ для расчета и интерпретации коэффициентов активности резинатов.

Выразим ΔG° учитывая соотношение (5),

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a = -RT \int_0^1 \ln \bar{K}\, d\theta_1 = -RT \int_0^1 \ln K_в\, d\theta_1. \quad (15)$$

Подставляя в уравнение (9) уравнения (10), (13)–(15), получаем

$$\Delta G^\circ(0 \to a) = -RT \int_0^a \ln K_в\, d\theta_1. \quad (16)$$

Для интервала обмена $a \to b$ получается аналогичное выражение

$$\Delta G^\circ(a \to b) = -RT \int_a^b \ln K_в\, d\theta_1. \quad (17)$$

И наконец, для последнего интервала обмена $b \to 1$ получим

$$\Delta G^\circ(b \to 1) = -RT \int_b^1 \ln K_в\, d\theta_1. \quad (18)$$

Полученные результаты полезны при решении вопроса об аддитивности интегралов неполного обмена. Подход к неполному ионному обмену, основанный на адди-

тивности ΔG° по частичным интервалам обмена, намечен в статье [1]. В ней указывалось, что приведенные там уравнения для энергии Гиббса неполного обмена не учитывают в явном виде идеальную энтропию смешения резинатов и что связь этих энергий Гиббса с термодинамическими константами неполного ионного обмена и роль величины $\Delta S_{\text{ид}}$ будут рассмотрены в последующих сообщениях. Эта программа выполнена нами в статье [2], докладах [4, 5] и в настоящей работе.

Учет идеальной энтропии смешения приводит к уточнению представления об аддитивности интегралов неполного обмена. Аддитивными должны быть не полные интегралы неполного ионного обмена I, а их составляющие, отражающие водную фазу, $I_{\text{в}}$. Действительно, в соответствии с уравнениями (15)–(18) из очевидной аддитивности ΔG° по частичным интервалам ионного обмена с неизбежностью следует аддитивность

$$I_{\text{в}} = \int \ln K_{\text{в}}\, d\theta_1.$$

Аддитивность же вторых составляющих полного интеграла неполного ионного обмена $I_{\text{и}}$ связана с математической природой этих интегралов, рассмотренной в статье [2], и вытекает из очевидной аддитивности идеальной энтропии смешения резинатов. Последнее ясно из уравнений (3)–(7). Как следует из уравнений (15)–(18), для расчета стандартных энергий Гиббса неполного обмена должны использоваться только интегралы $I_{\text{в}}$, отражающие активности компонентов водной фазы. К такому выводу приводит рассмотрение приведенного выше термодинамического цикла и учет идеальных энтропий смешения резинатов.

Список литературы

1. *Борин Л. Л.* // Неорганические ионообменные материалы. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. С. 18.
2. *Борин Л. Л.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1195.
3. *Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. И.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. С. 183.
4. *Борин Л. Л.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Неорганические ионообменные материалы». Л.: Радиевый ин-т, 1980. С. 9.
5. *Борин Л. Л.* // Тез. докл. X Всесоюз. семинара «Химия и технология неорганических сорбентов». Душанбе: ТаджГУ, 1986. С. 36.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.I.1989

УДК 541.5

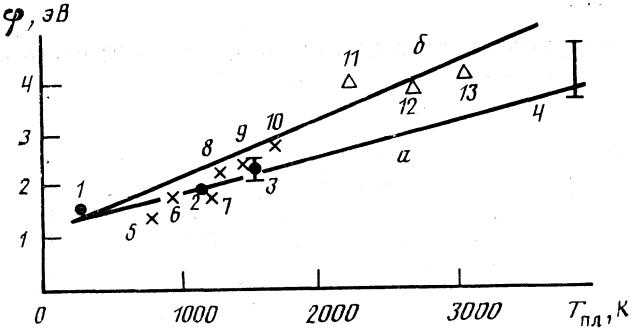
© 1991 г.

Кулиш У. М.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ АТОМОВ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{III}B^{V}$ И $A^{II}B^{VI}$

Сопоставлены энергия активации роста кристаллов из расплава с температурой плавления некоторых кристаллизующихся веществ. Установлено, что между энергией активации и температурой имеется нежесткая корреляция, которая позволяет прогнозировать энергию активации ряда веществ – соединений типа A^NB^{8-N}.

При решении ряда задач, связанных со статистической теорией кристаллов, кинетической кристаллизацией слоев и т. д., часто бывают необходимы сведения о таких параметрах, как средние частоты нормальных колебаний атомов, температура Дебая Θ_D, энергия связи атомов φ и т. д. В литературе имеется сравнительно большое число данных об энергии связей в глубине кристалла, о распределении объемных частот колебаний, величин Θ_D для моноатомных веществ. Для многих более сложных веществ такие сведения отсутствуют [1]. Оценка величины φ квантово-хи-



Зависимость между температурой плавления и энергией связи для элементарных и бинарных полупроводников; *а* – α-Sn (*1*), Ge (*2*), Si (*3*), C (алмаз) (*4*), соединения $A^{III}B^{V}$ (*5* – InSb, *6* – GaSb, *7* – InAs, *8* – InP, *9* – GaAs, *10* – GaP); *б* – соединения $A^{II}B^{VI}$ (*11* – ZnO, *12* – CdO, *13* – MgO

мическими методами встречает большие трудности вследствие сложности расчетов и отсутствия количественных характеристик структуры поверхности для многих веществ. Это делает полезными различного рода эмпирические оценки указанных параметров как для моноатомных веществ [2], так и для отдельных бинарных соединений [3].

В данной работе рассматривается возможность эмпирической оценки энергии связи атомов полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$.

Сведения о величине φ для моноатомных и сложных веществ могут быть получены на основе анализа различных физических процессов, связанных с отделением (и присоединением) атомов (молекул), составляющих рассматриваемое вещество. Такими процессами могут быть термическая диссоциация соединений [2] (данные о зависимости давления насыщенных паров от температуры веществ в твердом состоянии [4]), процессы роста и эпитаксии [4–7]. Согласно молекулярно-кинетической теории роста (например, Гиббса – Фольмера – Френкеля) процессы роста, связанные с образованием двумерных зародышей при росте слоев из конденсированной жидкой фазы зависят от условий, определяющих возникновение таких зародышей. Если к идеальной поверхности присоединяется одной связью одиночный атом для моноатомных веществ или простейший «кластер», образовавшийся в жидкой фазе [7], то этот процесс будет самым затрудненным энергетически [5, 6]. В первом приближении можно считать энергию, приходящуюся на такую поверхностную связь, близкой к энергии одной связи φ в глубине кристалла; в общем случае эти энергии могут заметно отличаться. Энергия активации перехода растворенных атомов полупроводника от жидкой фазы к зародышу (U [6], ΔE в [7]), будет иметь физический смысл, если принять, что она близка к величине $\varphi(\Delta E \simeq \varphi)$. Сравнивая экспериментальные зависимости скорости роста эпитаксиальных слоев полупроводников от температуры осаждения из раствора с расчетными зависимостями $v_р = f(T_{эп})$ в случае наилучшего совпадения можно косвенным образом оценить величину $\Delta E \simeq \varphi$.

В работах [2, 5] приводятся значения φ для кристаллов Ge, Si, C (алмаз) в области температур, близких к температурам плавления веществ, которые хорошо согласуются с данными [8].

На связь энергии кристаллической решетки с температурой плавления и на применимость корреляционных отношений для многоатомных веществ указывал уже Уббелоде [9]. На основании данных [8–10], можно ожидать существование определенной корреляции между значениями параметра φ и температурой плавления и для полупроводниковых веществ.

Сопоставление значений φ [2, 5] и ΔE [7] с температурой плавления кристаллизующихся полупроводниковых веществ показывает, что между рассматриваемыми параметрами такая корреляция имеет место (рисунок). Это позволяет прогнозировать значения энергии активации процесса роста для ряда еще неисследованных в этом отношении соединений типа $A^{III}B^{V}$. Следует отметить, что наблюдаемая корреляция является нежесткой, так как коэффициент парной корреляции $R_к$, характеризующий степень отклонения связи между параметрами x_i и y_i от линейной, больше единицы – с учетом разброса значений $\varphi(\Delta E)$ для различных веществ (Ge, Si, C (алмаз) и т. д.) величина $R_к$ колеблется от ~1,8 до ~4. (Значение $R_к$ оценивали по

Таблица 1

Энергия связи, приходящаяся на одну связь в кристалле, эВ

Вещество	φ	$\Delta E \simeq \varphi$
C (алмаз)	4,63 [2]; 3,66 [5]; 3,68 [8]	2,1 [12]
Si	2,38 [2]; 2,377 [5]; 2,21–2,46 [8]	2,1 [12]
Ge	1,93 [2]; 1,924 [5]; 1,93 [8]	2,0 [7]
α-Sn	1,55 [2]	–

формуле

$$R_к = \left[\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i\right] \Big/ \left[\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2\right]^{1/2} \times$$

$$\times \left[\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2\right]^{1/2},$$

Таблица 2

Энергия φ, приходящаяся на одну связь в кристаллах A^{IV}, $A^{III}B^{V}$

Соединения	$T_{пл}$, К	⟨N⟩	φ, эВ
C (алмаз)	3900	6	3,66–4,7 [2, 5]
Si	1593	14	2,1–2,4 [2, 5, 12]
Ge	1213	32	1,92–2,0 [2, 5, 7]
α-Sn	260–273	50	1,55 [1, 2, 8]
BN (сфал.)	3300	6	~3,25
AlN	2500	10	~2,75
GaN	1800	19	~2,3
InN	1500	28	~2,1–2,2
BP	2800	10	~3,0
AlP	2100	14	~2,5
GaP	1743	23	~2,3–2,8 [14]
InP	1330	32	~2,2 [14, 15]
BAs	2300	19	~2,6
AlAs	2000	23	~2,45
GaAs	1510	32	~2,2–2,4 [7]
InAs	1215	41	~1,9 [13, 15]
AlSb	1320	32	~2,0
GaSb	985	41	~1,7 [16]
InSb	800	50	~1,4–1,6 [15]

Примечание. Значение $T_{пл}$ для AlN указано при ~4 атм, для GaP — при давлении паров фосфора ~35 атм; ⟨N⟩ — средний атомный номер.

где n – число пар значений x_i и y_i [11].)

Зависимость, представленная на рисунке, строилась с использованием значений φ для Ge, Si, α-Sn, C (алмаз) (табл. 1) и данных о величинах $\Delta E(\simeq\varphi)$ для изученных экспериментально систем Ga – GaAs, Ga – GaP, Ga – GaSb, In – InSb, In – InAs, In – InP [7, 13–16]. Эта зависимость позволяет (хотя и с невысокой точностью из-за нежесткой корреляции) оценить значения φ и $\Delta E(\simeq\varphi)$ для ряда соединений типа $A^{III}B^{V}$ (табл. 2).

Зависимость, подобная приведенной на рисунке (*а*) отмечается и при использовании других параметров указанных соединений, например, среднего атомного номера ⟨N⟩: чем выше ⟨N⟩, тем ниже величина φ (табл. 2). Можно, видимо, также предполагать существование определенной корреляции между φ и $T_{пл}$ и для других двой-

Таблица 3

Соединение	$T_{пл}$, К	φ, эВ	Соединение	$T_{пл}$, К	φ, эВ
BeO	2793	4,0	ZnS	2133	~3,3
MgO	3073	4,09 [1]	CdS	2023 *	~3,2
		4,12 [3]	BeSe	2103	~3,3
CaO	2858	~4,0	ZnSe	1788 *	~2,9
ZnO	2273	4,22 [1]	CdSe	1511 *	~2,6
		4,27 [3]	HgSe	1073	~2,2
SrO	2703	~3,9	ZnTe	1512	~2,6
CdO	2700	4,0 [1]	CdTe	1318	~2,5
		3,9 [3]	HgTe	943	~2,0
BaO	2200	~3,4			

* Вюртцит (под давлением).

ных соединений, например типа $A^{II}B^{VI}$ (рисунок, *б*). Зависимость *б* была построена следующим образом: в качестве вещества-«аналога» с наименьшей температурой плавления среди соединений типа $A^{II}B^{VI}$ было принято α-Sn, и значения φ для уже изученных веществ с наибольшей температурой плавления (окислы элементов II группы) взяты из экспериментальной [1] и расчетной [3] работ. Оценочные значения энергии связи для неисследованных еще соединений типа $A^{II}B^{VI}$, полученные с помощью зависимости *б*, приведены в табл. 3.

Таким образом, между величиной энергии φ, приходящейся на одну связь в элементарных полупроводниках и их кристаллохимических аналогах (полупроводниковых соединениях типа $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$) и температурой плавления (средним атомным номером) наблюдается определенная корреляция, которая позволяет прогнозировать значения φ для неизученных еще в этом отношении соединений.

Список литературы

1. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1967. С. 57.
2. *Боровинский Л. А., Самолюк Н. П., Воронцова Р. П.* // Кристаллизация и свойства кристаллов и тонких пленок. Л.: ЛГПИ, 1977. С. 16–23.
3. *Боровинский Л. А., Самолюк Н. П.* // Там же. С. 42–46.
4. *Куликов И. С.* Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия; 1969.
5. *Боровинский Л. А., Воронцова Р. П.* // Кристаллизация и свойства кристаллов и тонких пленок. Л.: ЛГПИ, 1977. С. 3–16.
6. *Александров Л. Н.* Кинетика образования и структуры твердых слоев. Новосибирск, 1972. 227 с.
7. *Кулиш У. М.* Рост и электрофизические свойства пленок полупроводников (жидкофазовая эпитаксия). Элиста: КГУ, 1976. 206 с.
8. *Ормонт Б. Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк., 1968.
9. *Уббелоде А. Р.* Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.
10. *Регель А. Р., Глазов В. М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 309 с.
11. *Дьяконов В. П.* Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука, 1987. С. 137.
12. *Кулиш У. М.* // Электронная техника. Материалы. 1976. Вып. 10. С. 28.
13. *Кулиш У. М., Улюмджиева Ц. С.* // Физика полупроводниковых соединений сложного состава. Элиста: КГУ, 1974. С. 51–54.
14. *Кулиш У. М.* // Там же. С. 122–127.
15. *Кулиш У. М.* // Эпитаксиальные пленки и их использование. Элиста: КГУ, 1973. С. 16–21.
16. *Кулиш У. М., Сусляков Ю. В.* // Исследование свойств полупроводниковых пленок и методов обработки информации. Элиста: КГУ, 1972. С. 22–28.

Калмыцкий государственный университет
Элиста

Поступила в редакцию
4.X.1989

УДК 532.783

© 1991 г.

Паникарская В. Д., Лисецкий Л. Н., Батраченко Л. А.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕЗОФАЗЕ: ИНДУЦИРОВАННОЕ СПИРАЛЬНОЕ ЗАКРУЧИВАНИЕ В БИНАРНОЙ НЕМАТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

В индуцированных холестерических системах с нематической матрицей на основе азометинов и мезогенных карбоновых кислот отмечено аномальное возрастание закручивающей способности по сравнению с соответствующими однокомпонентными матрицами. Показано, что избыточное закручивание не зависит от природы оптически активной добавки и коррелирует с существенно неидеальной концентрационной зависимостью термостабильности мезофазы матричной смеси. Обсужден возможный характер межмолекулярного взаимодействия в системе.

Существенную роль в определении свойств жидкокристаллических систем, включающих компоненты различной химической природы, играют специфические межмолекулярные взаимодействия. Примером макроскопических проявлений этих взаимодействий могут служить образование индуцированных смектических фаз в смесях нематиков [1] и другие концентрационные аномалии ряда физических свойств [2, 3].

Выяснение для конкретной жидкокристаллической системы характера межмолекулярного взаимодействия компонентов часто сталкивается с существенными затруднениями. Образующиеся в системе ассоциаты и комплексы часто являются слабыми и не проявляются достаточно определенно в традиционных методах ИК- и электронной спектроскопии. Применение других методов (рентгеноструктурный анализ, диэлькометрия, волюмометрия) требует сложного аппаратурного оформления, большого расхода исследуемых веществ и т. д.

Ранее нами был предложен метод исследования межмолекулярных взаимодействий в мезофазе, который можно назвать спектроскопией селективного отражения. Метод основан на весьма высокой чувствительности к особенностям молекулярной и надмолекулярной структуры шага холестерической спирали, определяемого из спектров селективного отражения (пропускания) плоской текстуры. В одном из вариантов метода использовано изменение шага спирали холестерической смеси при введении немезогенных и квазимезогенных добавок вследствие специфического стерического отталкивания [4–6] и диполь-дипольного взаимодействия [7, 8] молекул матрицы и добавки. В другом варианте [9, 10] в холестерическую матрицу вводят нематическую смесь, разнородные компоненты которой склонны к образованию между собой межмолекулярных комплексов (квазибинарные нематические системы в холестерическом растворителе). В данной работе в исследуемую нематическую смесь вводили оптически активную добавку (ОАД) для индуцирования спирального закручивания.

В качестве компонентов нематической матрицы использовали, с одной стороны, азометины и салицилиденанилины, а с другой – алкоксибензойные и алкилциклогексанкарбоновые кислоты. Для индуцирования спирали применяли ОАД двух типов – стероидные (холестерилпеларгонат) и нестероидные (4-фенилбензилиден-*n*-ментан-3-он [11]). Спектры селективного пропускания плоской текстуры получали аналогично [9] на спектрофотометре «Hitachi-330». Значения закручивающей способности p_0^{-1} определяли по экстраполяции линейных участков зависимости $\lambda_{макс}^{-1}$ от концентрации добавки. Кроме того для исследованных систем были определены температуры фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости температур изотропного перехода для двух систем – 4-этоксибензилиден-4′-бутиланилин (ЭББА) – 4-бутил-*транс*-циклогексанкарбоновая кислота (4ЦГК) и Н-8 (смесь ЭББА и его метокси-гомолога МББА)–4ЦГК в сравнении с рассчитанными в предположении линейности по массовым концентрациям [5, 12] и в приближении идеальных растворов [2, 13]. Фазовая диаграмма системы 4-гексилоксисалицилиден-4′-октиланилин (ГОСОА) – 4-нонилоксибензойная кислота (НОБК) приведена на рис. 2, соответствующие отклонения температур изотропного перехода $T_и$ показаны на рис. 3. Концентрационные зависимости величин p_0^{-1} приведены на рис. 4. Характерным при этом является нали-

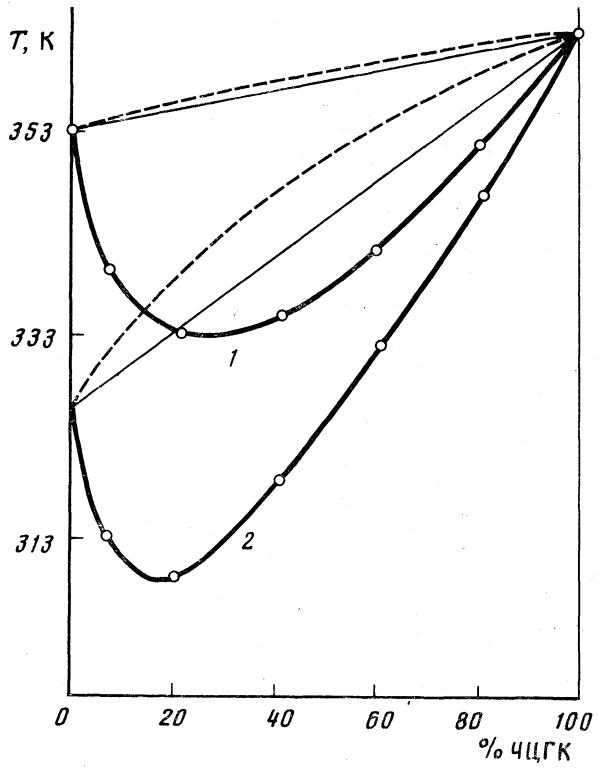


Рис. 1. Зависимости температуры изотропного перехода от концентрации в системах ЭББА – 4ЦГК (*1*) и Н-8 – 4ЦГК (*2*). Пунктиром обозначены зависимости, рассчитанные по теории идеальных растворов

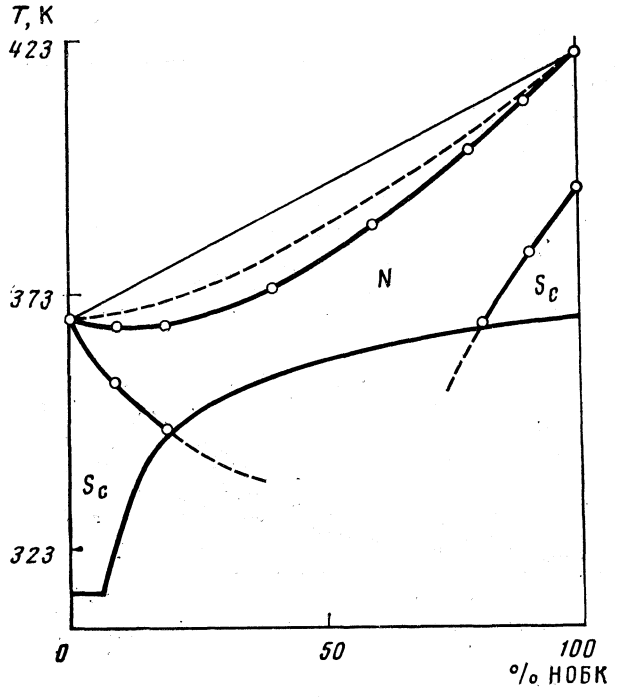


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ГОСОА – НОБК. Пунктиром обозначена концентрационная зависимость температуры изотропного перехода, рассчитанная по теории идеальных растворов

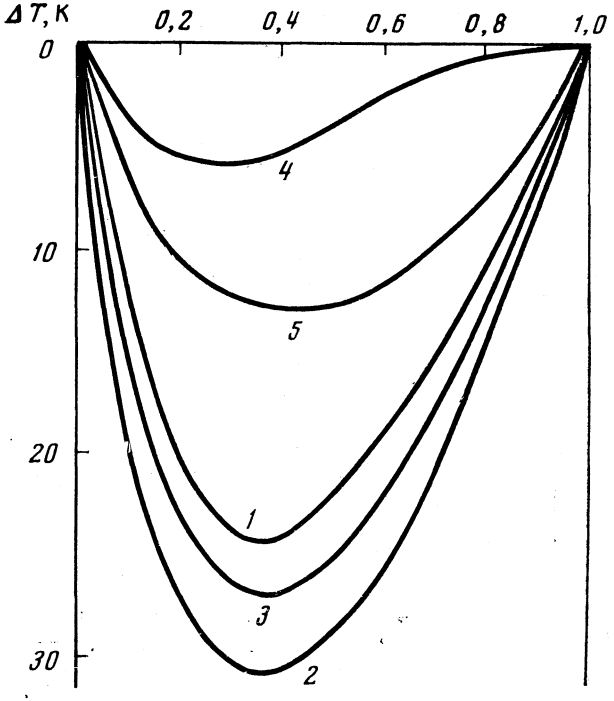


Рис. 3. Отклонения температур изотропного перехода $\Delta T_и$ в системах ЭББА – 4ЦГК (*1*), Н-8 – 4ЦГК (*2, 3*), ГОСОА – НОБК (*4, 5*) от значений, рассчитанных по теории идеальных растворов (*1, 2, 4*) и как псевдомольного свойства в предположении массовой аддитивности (*3, 5*)

чие избыточного закручивания, возникающего в смешанной матрице. Отклонения значений p_0^{-1} от аддитивности, а также величина относительного изменения шага спирали с температурой $(1/p_0)(dp_0/dT)$ показаны на рис. 5.

Качественный характер зависимостей не меняется при анализе изотерм p_0^{-1} при постоянных абсолютных температурах и при постоянных приведенных температурах ($T=T_и-10$ К). Возникновение избыточного закручивания имеет место как для стероидных, так и для нестероидных ОАД (отметим, что нестероидная добавка – 2-(4′-фенилбензилиден)-*n*-ментан-3-он, как и один из компонентов матрицы, также содержит азометиновый фрагмент). Это, по-видимому, позволяет исключить возможность того, что избыточное закручивание связано со специфическими взаимодействиями между молекулами ОАД и матрицы. Можно предположить, что в нематической матрице вследствие специфического взаимодействия компонентов, помимо $T_и$, претерпевают аномалии и другие физические свойства (константы упругости, параметр ориентационного порядка и т. д.), влияющие на спиральное закручивание.

С целью получения дальнейшей информации о межмолекулярных взаимодействиях в нематической матрице были исследованы ИК-спектры системы МББА (4-метоксибензилиден-4′-бутиланилин) – 4ЦГК с соотношением компонентов 1 : 1. Спектры индивидуальных веществ и смеси записывали в жидкокристаллическом и изотропном состояниях в диапазоне волн 400–4000 $см^{-1}$ в кювете из KBr на приборе «Specord M-80». В спектре смеси сохраняются все полосы индивидуальных веществ. Новые полосы не были обнаружены. Замечено незначительное уширение (полуширина полосы увеличилась на 5 $см^{-1}$) и изменение формы полосы $\nu=1628$ $см^{-1}$, связанной с валентными колебаниями связи C=N азометина, а также изменение формы и интенсивности полосы $\nu=1312$ $см^{-1}$, связанной с деформационными колебаниями группы $\diagdown\!\!\diagup$C—H. Изменений, связанных с характеристическими полосами

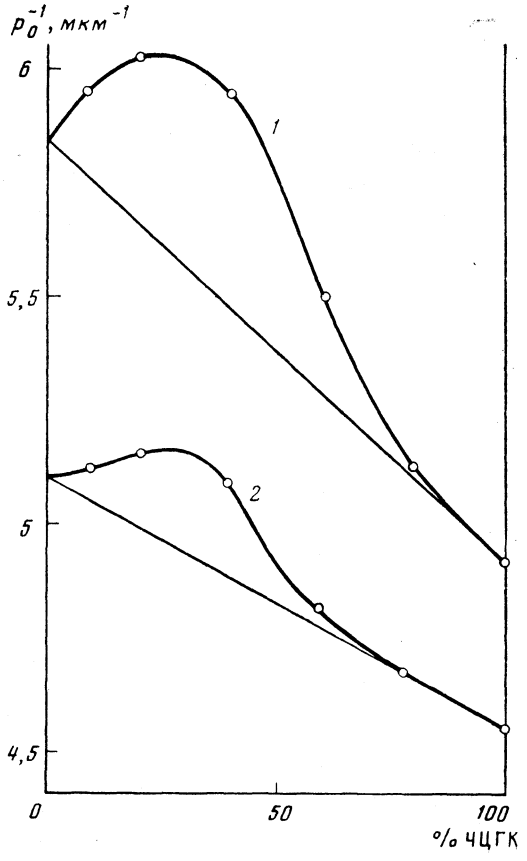


Рис. 4

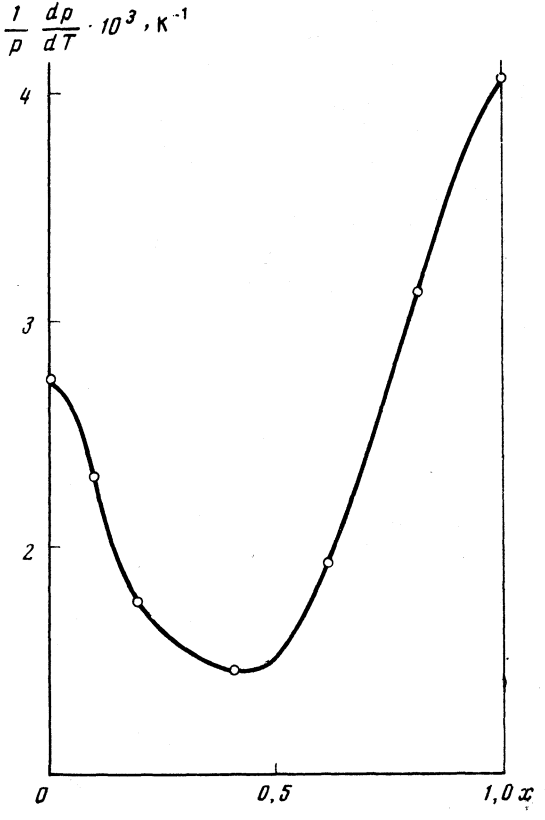
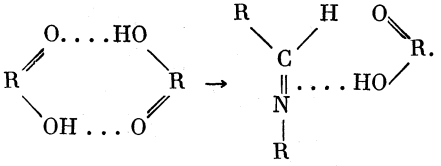


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости закручивающей способности от состава нематической матрицы: *1* – 2-(4′-фенилбензилиден)-*n*-ментан-3-он в Н-8 – 4ЦГК, *2* – холестерилпеларгонат в ЭББА – 4ЦГК

Рис. 5. Относительные изменения шага спирали с температурой в системе 80% ЭББА – 4ЦГК – 20% холестерилпеларгоната

кислоты, не было найдено. Полученные спектральные данные согласуются с предположением [14] для системы МББА – уксусная кислота о возможности частичного распада димеров кислоты с последующим взаимодействием мономерных молекул с азометином по связи C=N с образованием слабого комплекса



Каких-либо свидетельств возможного распада молекул азометинов под воздействием кислотной среды не обнаружено.

Можно предположить, что молекулы кислоты, взаимодействуя с молекулами азометина, ориентируются по отношению к длинным осям последних таким образом, что возникающая надмолекулярная структура обладает существенно меньшей анизотропией по сравнению с исходной. Это приводит к снижению параметра ориентационного порядка и, как следствие. к изменению связанных с ним характеристик – снижению температуры нематико-изотропного перехода и возрастанию спирального закручивания. Аналогичная картина, хотя и в более слабой степени, по-видимому, имеет место и для салицилиденанилинов (рис. 2, рис. 3, кривые *4*, *5*), отличающихся от азометинов наличием гидроксильной группы в *о*-положении; при этом образование ассоциатов с молекулами кислоты конкурирует с образованием внутримолекулярной водородной связи.

Отметим, что кривые отклонений от идеальности рис. 3–5 имеют экстремум, соответствующий мольной доле кислоты ~0,4, т. е. не вполне соответствует стехиометрии ассоциатов азометина и кислоты состава 1 : 1.

Поскольку образование ассоциатов состава 2 : 1, исходя из молекулярных структур, едва ли возможно, объясняется это несоответствие, по-видимому, двухстадийностью процесса (распад димеров – образование ассоциатов). При малых концентрациях азометина кислота остается практически полностью димеризованной; с ростом концентрации азометинов растет и концентрация мономеров, что и приводит к смещению максимума отклонения от идеальности. Отметим, что проявления образования ассоциатов типа мономер карбоновой кислоты – мезоген отмечались ранее для систем алкоксибензойная кислота – эфир холестерина [13].

Таким образом, спектроскопия селективного отражения, как и в случаях, описанных ранее [4–10], наряду с другими методами физико-химического анализа позволяет получать дополнительную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия и возникающих надмолекулярных структурах в анизотропных органических средах.

Список литературы

1. *Engelen B., Heppke G., Hoph R., Schneider F.* // Ann. Phys. 1978. V. 3. No. 2/4. P. 403.
2. *Schad Hp., Osman M. A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 73. No. 11. P. 5710.
3. *Чилая Г. С., Лисецкий Л. Н.* // Успехи физ. наук. 1981. Т. 134. № 2. С. 279.
4. *Паникарская В. Д., Тищенко В. Г., Лисецкий Л. Н.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 5. С. 1147.
5. *Лисецкий Л. Н., Антонян Т. П.* // Там же. 1980. Т. 54. № 5. С. 1151.
6. *Паникарская В. Д., Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.* // Там же. 1982. Т. 56. № 11. С. 2861.
7. *Антонян Т. П., Лисецкий Л. Н.* // Там же. 1981. Т. 55. № 5. С. 1169.
8. *Тищенко В. Г., Лисецкий Л. Н., Васильева О. Д.* // Укр. физ. журн. 1979. Т. 24. № 6. С. 758.
9. *Лисецкий Л. Н. Диденко К. И., Паникарская В. Д.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 822.
10. *Lisetski L. N., Tolmachev A. V.* // Liquid Crystals. 1989. V. 5. No. 3. P. 877.
11. *Немченок И. Б., Толмачев А. В., Кутуля Л. А., Тищенко В. Г.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 635.
12. *Chilaya G. S., Lisetski L. N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 140. No. 2/4. P. 243.
13. *Паникарская В. Д., Лисецкий Л. Н., Тищенко В. Г.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2978.
14. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // Там же. 1988. Т. 62. № 4. С. 967.

Поступила в редакцию
29.V.1990

УДК 541.183

© 1991 г.

Рахлевская М. Н., Родзивилова И. С., Рябухова Т. О.

РАСЧЕТ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Исследована совместная адсорбция спиртов и этилацетата из трехкомпонентных растворов этилацетат – пропиловый спирт – *н*-декан на цеолитах CaX при 293–353 К. Получены уравнения, адекватно описывающие адсорбцию компонентов в трехкомпонентных растворах, на основе которых проведен расчет парциальных изотерм адсорбции. Показана возможность применения теории объемного заполнения микропор для описания трехкомпонентных систем на основе характеристических кривых и линейности парциальных изотерм адсорбции в интервале 293–353 К.

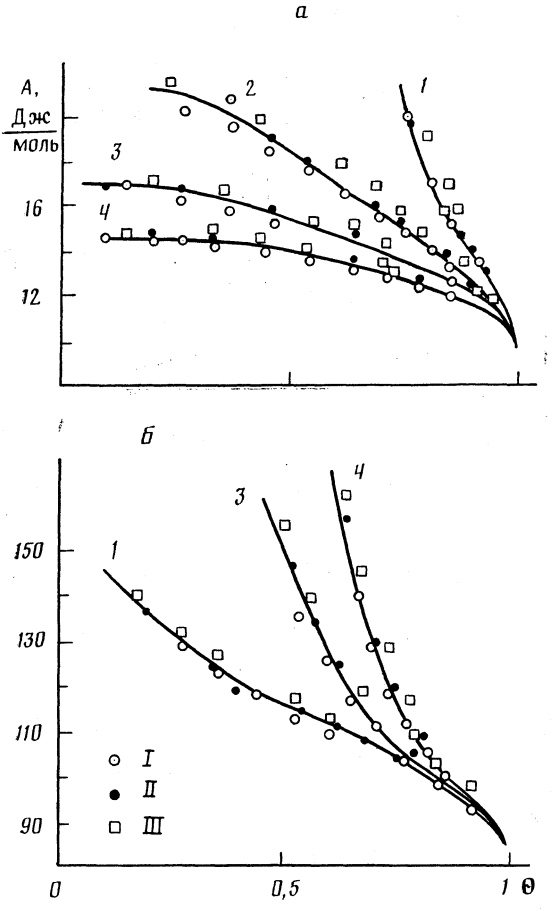


Рис. 1. Парциальные характеристические кривые пропилового спирта (*а*), этилацетата (*б*) в трехкомпонентных системах при различных постоянных концентрациях второго компонента (*1* – 88, *2* – 300, *3* – 450, *4* – 512 ммоль/л) и температурах (I – 298, II – 323, III – 343 К)

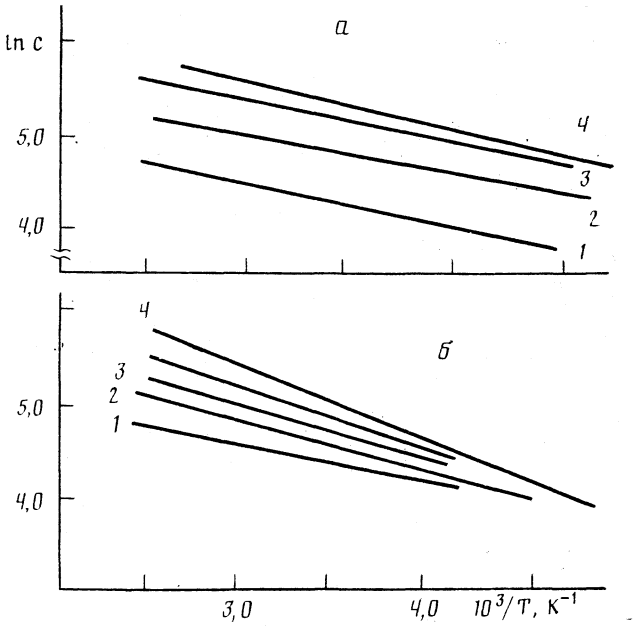


Рис. 2. Линейные изостеры адсорбции для системы этилацетат – пропиловый спирт – бутиловый спирт – цеолит CaX при c_2^0=88 (*а*) и 450 ммоль/л (*б*); *а* – n_i^s=1,25 (*1*), 1,50 (*2*), 1,75 (*3*), 2,00 ммоль/г (*4*); *б* – n_i^s=2,00 (*1*), 2,25 (*2*), 2,50 (*3*), 2,75 ммоль/г (*4*)

В работах [1, 2] показано, что наибольшие успехи достигнуты при априорных расчетах адсорбционных равновесий на основе использования свойств температурной инвариантности и подобия характеристических кривых индивидуальных веществ. Ранее [3, 4] нами рассмотрена возможность применения основного уравнения ТОЗМ [5] к описанию адсорбции из бинарных растворов, показана возможность расчета равновесной адсорбции при одной температуре в интервале 293–353 К на основании значений при другой температуре и установлено, что основное уравнение ТОЗМ лучше описывает экспериментальные изотермы адсорбции при n=2.

В данной работе рассматривается возможность применения ТОЗМ к описанию изотерм адсорбции трехкомпонентных растворов и проводится априорный расчет адсорбционных равновесий на основе свойства температурной инвариантности и линейности изостер адсорбции.

Адсорбция в этих системах изучалась с применением метода планирования эксперимента [6]. На основе экспериментальных данных получены уравнения, адекватно описывающие адсорбцию спиртов и этилацетата из трехкомпонентных растворов, по которым рассчитаны парциальные изостеры избыточной адсорбции каждого компонента трехкомпонентного раствора при постоянных концентрациях одного из них.

Основной термодинамической функцией в ТОЗМ является дифференциальная максимальная работа адсорбции

$$A=RT \ln (c_s/c),$$

где c_s – концентрация при насыщении, c – равновесная концентрация, ммоль/л.

На рис. 1 представлены парциальные характеристические кривые пропилового спирта и этилацетата в трехкомпонентных системах в интервале 293–323 К. Из этих и полученных ранее [4] данных следует, что для трехкомпонентных систем принцип температурной инвариантности выполняется. Это дает возможность утверждать, что параметр n основного уравнения ТОЗМ [5] не зависит от температуры и в более сложных системах.

Для вычисления парциальных изостер адсорбции в интервале 293–353 использовали уравнение

$$\alpha = -\frac{1}{a_0}\frac{da_0}{dT} = -\frac{d\ln a_0}{dT} \quad (1)$$

где α – термический коэффициент адсорбции, a_0 – величина полного содержания. Из уравнения (1)

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T-T_0)], \quad (2)$$

где a_0^0 – предельная величина адсорбции при $T=T_0$ ммоль/г. С помощью соотношения (2) рассчитывали величины адсорбции в трехкомпонентных системах при различных температурах.

На рис. 2 представлены парциальные линейные изостеры адсорбции этилацетата из системы этилацетат – пропиловый спирт – бутиловый спирт – цеолит CaX при различных постоянных концентрациях второго компонента (88, 150, 300, 450 ммоль/л) в интервале 293–353 К. Аналогичное семейство изостер получено для системы пропиловый спирт – бутиловый спирт – *н*-декан – цеолит CaX. Из рис. 2 следует, что в данном интервале температур выполняется условие линейности парциальных изостер адсорбции. Сопоставление этих данных с полученными нами ранее [4] свидетельствует о том, что принцип линейности изостер адсорбции выполняется не только в бинарных системах, но и в трехкомпонентных.

Список литературы

1. *Серпинский В. В.* // Адсорбция и адсорбенты. М.: Наука, 1987. С. 5–10.
2. *Толмачев А. М., Артюшина Г. Г., Белоусова М. Е.* // Там же. С. 33–36.
3. *Рахлевская М. Н., Родзивилова И. С.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 56. С. 1251.
4. *Родзивилова И. С., Рахлевская М. Н., Рябухова Т. О.* // Там же. 1989. Т. 63. С. 2789.
5. *Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Радушкевич Л. В.* // Там же. 1947. Т. 21. С. 1351.
6. *Адлер Ю. П.* Введение в планирование эксперимента. М.: Металлургия, 1969. С. 97.

Саратовский политехнический институт

Поступила в редакцию 21.VI.1990

УДК 548.73:54–145.2

© 1991 г.

Виноградов Е. В., Тростин В. Н., Крестов Г. А.

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ Na_2WO_4 ИЗ ДАННЫХ ПО ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Рентгеновским методом изучены водные растворы вольфрамата натрия с концентрационными соотношениями соль : вода, равными 1 : 25, 1 : 40 и 1 : 100 при 298,15 К. Рассчитаны и обсуждены функции радиального распределения атомно-электронной плотности в изученных системах. С использованием модельного подхода установлены наиболее вероятные модели гидратного окружения ионов и влияние концентрации на формирование структуры растворов.

В литературе практически отсутствуют данные о гидратации ионов в водных растворах вольфраматов, а опубликованные результаты исследований достаточно противоречивы. В работе [1] из данных по теплоемкости и плотности водных растворов K_2WO_4 рассчитана величина стандартного мольного объема, а исходя из нее – возможное координационное число аниона, оказавшееся равным 12. Авторы [2] нейтронографическим методом исследовали гидратацию WO_4^{2-}-иона в 2,2*m* растворе Na_2WO_4. Показано, что 12 молекул в его гидратной оболочке расположены на среднем расстоянии 0,406 нм от атома вольфрама, причем каждый атом кислорода аниона взаимодействует с тремя молекулами H_2O.

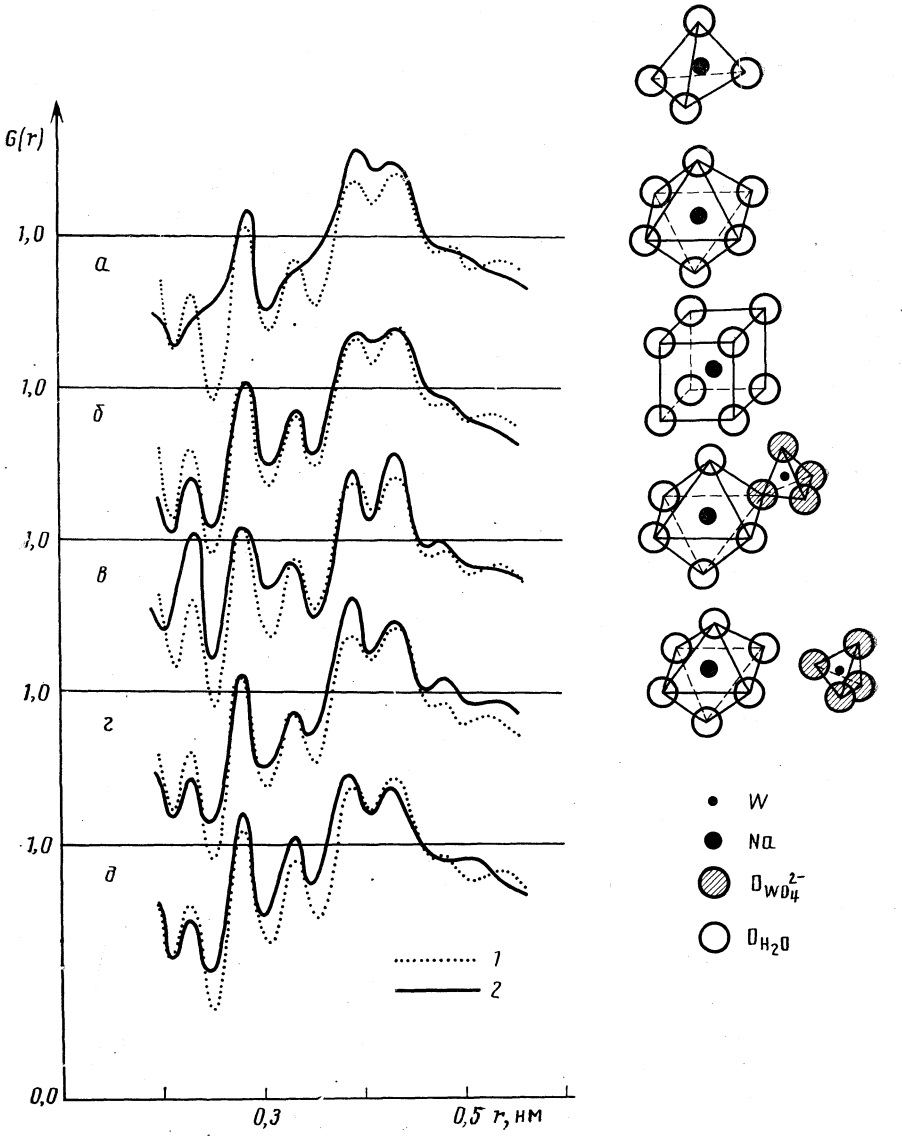


Рис. 1. Экспериментальные (*1*) и теоретические (*2*) нормированные корреляционные функции различных моделей Д-структуры раствора $Na_2WO_4 \cdot 25H_2O$; R=24,4 (*а*), 11,8 (*б*), 19,4 (*в*), 26,7 (*г*) и 24,5% (*д*)

В настоящей работе исследованы водные растворы вольфрамата натрия, в которых на одну молекулу Na_2WO_4 приходится 25, 40 и 100 молекул растворителя. Рентгенодифракционный эксперимент проводился при 298,15 К с использованием θ—θ-дифрактометра [3], предназначенного для изучения жидких систем. Методики съемки кривых интенсивности рассеяния и расчета из оригинальных дифракционных данных структурных функций и функций радиального распределения представлены в работе [4]. Кривые интенсивности и структурные функции обсуждены ранее [5], поэтому мы рассмотрим лишь функции радиального распределения (нормированные корреляционные функции $G(r)$. При анализе функций $G(r)$ было выделено шесть основных групп пиков, а расстояния, им соответствующие, сведены в табл. 1.

Отнесение максимумов нормированных корреляционных функций к конкретным типам межчастичных взаимодействий проводилось с использованием имеющихся литературных данных и справочных значений радиусов ионов (по Полингу) [6]. Пики, формирующиеся при $r_1=0{,}226\div0{,}233$ нм, обусловлены взаимодействием катиона с молекулами воды, входящими в его область ближней гидратации. Вторая и шестая группы пиков характерны для чистой воды и являются следствием тетраэдрической координации молекул в ее собственной структуре. Кроме того, в пики, формирующиеся при $r_2=0{,}278\div0{,}283$ нм, вносят вклад и другие взаимодействия типа кислород – кислород, в том числе и внутримолекулярные взаимодействия в вольфрамат-ионе. Четвертая и пятая группы максимумов $G(r)$, очевидно, характеризуют гидратные образования WO_4^{2-}-иона, причем, вероятно, часть молекул воды расположена на расстоянии r_4 от атома W, а другая часть – на расстоянии r_5. В формировании пятой группы пиков также могут принимать участие взаимодействия между катионом и молекулами его второй сферы гидратации. Увеличением доли этих взаимодействий с разбавлением можно объяснить смещение пятого максимума в сторону меньших r. Наконец, третья группа максимумов атомно-электронной плотности, вероятнее всего, обусловлена как взаимодействиями между молекулами воды, входящими в первую координационную сферу иона Na^+ (при условии ее октаэдрической конфигурации), так и взаимодействиями между молекулами свободного растворителя, не участвующими в построении тетраэдрической сетки водородных связей.

В целях более детального определения состава и структуры гидратных образований ионов в исследуемых системах был применен модельный подход, заключающийся в расчете для различных трехмерных моделей гидратации ионов теоретических структурных и корреляционных функций с последующим сравнением последних с экспериментальными [7]. Бо́льшая или ме́ньшая вероятность модельных структур оценивалась по значениям среднеквадратичного отклонения теоретических структурных функций от экспериментальных (R-фактор).

Исходя из данных эксперимента для раствора Na_2WO_4 мольного состава 1 : 25 был апробирован ряд моделей диффузионно-усредненной структуры. (Теоретические и экспериментальные нормированные корреляционные функции, соответствующие этим моделям, и значения R-фактора приведены на рис. 1).

Таблица 1

Расстояния, соответствующие максимумам нормированных корреляционных функций растворов $Na_2WO_4\cdot n\,H_2O$ (нм)

n	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
25	0,236	0,278	0,329	0,386	0,435	0,473
40	0,227	0,279	0,327	0,385	0,428	0,479
100	0,231	0,283	0,324	0,385	0,429	0,482

Таблица 2

Параметры оптимальных структурных моделей водных растворов $Na_2WO_4\cdot nH_2O$

Взаимодействие	$n=25$		$n=40$		$n=100$	
	r	N	r	N	r	N
$W_{WO_4^{2-}} - O_{WO_4^{2-}}$	0,177	4	0,177	4	0,177	4
$O_{WO_4^{2-}} - O_{WO_4^{2-}}$	0,289	6	0,289	6	0,289	6
$Na^+ - H_2O_I$	0,230	6	0,231	6	0,236	6
$Na^+ - H_2O_{II}$	–	–	0,419	6	0,422	6
$W_{WO_4^{2-}} - H_2O_A'$	0,375	6	0,375	6	0,375	6
$W_{WO_4^{2-}} - H_2O_A''$	0,424	6	0,424	6	0,424	6
$H_2O - H_2O$	0,278	47	0,278	48	0,282	72
$H_2O - H_2O$	–	–	0,472	28	0,475	44

Обозначения: N — число взаимодействий, происходящих на расстоянии r.

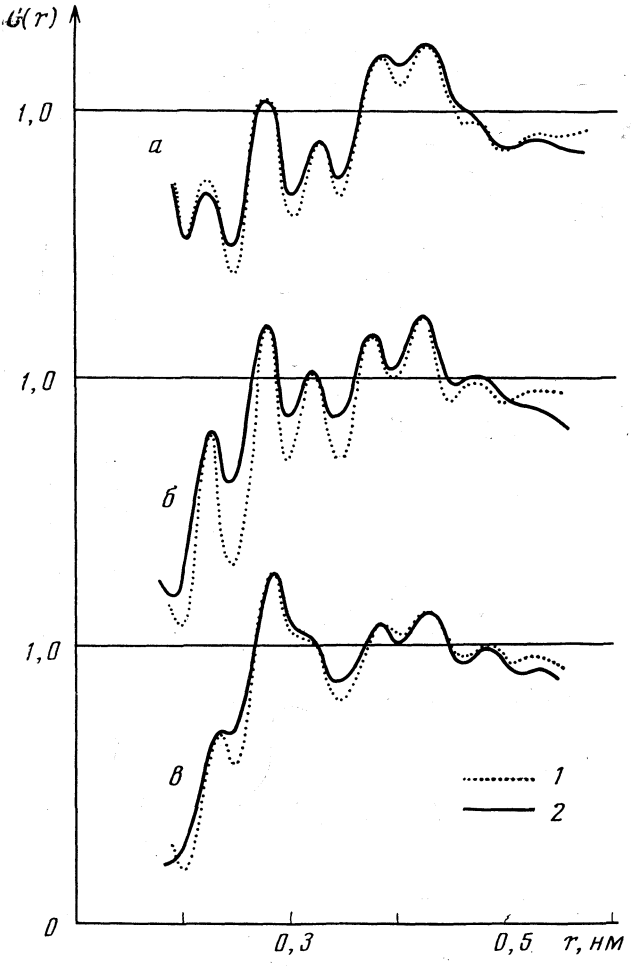


Рис. 2. Экспериментальные (1) и теоретические (2) нормированные корреляционные функции оптимальных моделей Д-структуры водных растворов Na_2WO_4 мольного состава 1 : 25 (*1*), 1 : 40 (*2*) и 1 : 100 (*3*); R=10,1 (*а*), 10,4 (*б*) и 8,8% (*в*)

При разработке моделей *а*, *б* и *в* предполагалось, что ионы Na^+ и WO_4^{2-} гидратированы независимо друг от друга. Координационное число иона натрия принималось равным четырем (модель *а*), шести (модель *б*) и восьми (модель *в*), причем первая сфера гидратации катиона имеет конфигурацию соответственно тетраэдра, октаэдра и куба. Анион в первых трех вариантах предполагался гидратированным 12 молекулами растворителя, шесть из которых расположены на расстоянии 0,385 нм от атома вольфрама, а шесть других – на расстоянии 0,430 нм. Также была проверена возможность ассоциации ионов с образованием контактных (модель *г*) и гидраторазделенных (модель *д*) ионных пар. Расстояния $Na^+—H_2O_I$ и $Na^+—H_2O_{II}$ в первом случае составили 0,230 и 0,385 нм, а во втором – 0,430 и 0,570 нм.

Как видно из рис. 1, наилучшая сходимость теоретических функций $G(r)$ с экспериментальными наблюдается для модели *б*. Детальная доработка и уточнение параметров этой модели позволили описать Д-структуру раствора $Na_2WO_4 \cdot 25H_2O$ следующим образом. Катион имеет лишь ближнее окружение из шести молекул воды, октаэдрически координированных на расстоянии 0,230 нм. Вольфрамат-ион гидратирован шестью молекулами воды на среднем расстоянии 0,375 нм

и шестью – на среднем расстоянии 0,424 нм. Образование ионных пар для данной системы нехарактерно.

В табл. 2 сведены численные значения структурных параметров гидратации ионов в изученных системах, а теоретические и экспериментальные нормированные корреляционные функции, соответствующие оптимальным моделям, представлены на рис. 2. Анализ полученных результатов показал, что изменение концентрации электролита в исследованных пределах не вызывает заметных структурных перестроек ближнего окружения ионов, способных отразиться на функциях $G(r)$, однако в растворах мольных составов 1 : 40 и 1 : 100 отмечено формирование второй сферы гидратации иона Na^+ включающей соответственно шесть и десять молекул растворителя, расположенных на расстояниях 0,419 и 0,422 нм.

Список литературы

1. *Василев В. А. и др.* Современные проблемы термодинамики растворов/Тр. МХТИ. 1985. № 136. С. 36–39.
2. *Johansson G., Caminiti R.* // Z. Naturforsch. 1986. B. 41A. S. 1325.
3. *Кузнецов В. В. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1522.
4. *Кузнецов В. В., Тростин В. Н., Крестов Г. А.* // Там же. 1982. Т. 24. № 6. С. 709.
5. *Виноградов Е. В., Трестин В. Н., Петрунькин С. П.* Особенности дифракции рентгеновских лучей на водных растворах вольфрамата натрия. Черкассы, 1989.– Деп. в ОНИИТЭХим. 10.01.89. № 98.
6. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. Н., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974. 991 с.
7. *Валеев А. Х. и др.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 4. С. 911.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
12.VII.1990

УДК 536.23

© 1991 г.

Минин О. В.

ВАРИАЦИОННАЯ ВЕРСИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Показано, что экстремалью флуктуационного функционала является решение нелинейного уравнения теплопроводности.

Попытки найти наиболее адекватную вариационную интерпретацию нелинейной теплопроводности предпринимались неоднократно. Укажем лишь на некоторые работы из всего многообразия, посвященные этой проблеме: [1–5]. Впечатляющие статьи [6, 7] стимулировали автора [8] пересмотреть структуру и свойства выведенного там флуктуационного функционала (21)

$$\Delta D' = J(T) = \int_t \int_x \left(\rho c_V T \frac{\partial T}{\partial t} + \lambda (\nabla T)^2 \right) dX\, dt - \int_t \int_s \lambda T \nabla_n T\, dS\, dt. \qquad (1)$$

При его обосновании, как следует из выкладок (12)–(20) в [8], было принято допущение о независимости ρc_V от времени и координат в области $X=\{x, y, z\}$, ограниченной поверхностью S. Что касается закона Фурье, использованного в (19′), предположение о постоянстве коэффициента теплопроводности λ не делалось. В таком случае есть основание подозревать, что флуктуационный функционал с включением внутреннего источника с зависимостью его от X и t должен иметь в качестве экстремали решение неоднородного нелинейного уравнения. Это утверждение в ослабленной форме доказано в [9].

Покажем, что для функционала (1) с учетом физической нелинейности и включением источника справедлива оценка (10), (11) [8] для накопленной флуктуации ΔD^1 за конечное время процесса. В соответствии с методом, неоднократно использованном в [10], можем представить гамильтониан системы в виде $H(p, q)+H_t{}^1(p, q)$, а плотность гамильтониана соответственно в форме $\mathscr{H}(p, q, X)+\mathscr{H}_t{}^1(p, q, X)$, где $H_t{}^1$ и $\mathscr{H}_t{}^1$ – слагаемые, зависящие от внешнего возмущения (в данном случае – источника в системе). Выкладки (4)–(10), приведенные в [8], остаются справедливыми и в этом более общем случае. Поскольку последующие доказательства сохраняют силу, мажорантная оценка (11) для ΔD^1 также остается верной

$$\Delta D^1 \leqslant k_{\text{Б}} \max_{X,t} T^2 \sim k_{\text{Б}} T^2. \tag{2}$$

Далее, при преобразованиях (12)–(15) в [8] с учетом (4) и (4′) появится дополнительное слагаемое в (14):

$$I=-\int_{\Omega}\left(\int_{X}\frac{\partial \mathscr{H}_t{}^1(p, q, X)}{\partial t}\rho_e(X, t)\,dX\right)f_e(p, q, t)\,d\Omega. \tag{3}$$

Это выражение содержит $\partial\mathscr{H}_t{}^1/\partial t$ в качестве динамической переменной мощности. Видно, что величина

$$I=-\int_{X} w(X, t)\,\rho c_V T(X, t)\,dX$$

действительно появляется со знаком минус. По аналогии с оптикой можно рассматривать I как «интерференционное» слагаемое в статистическом толковании. С нашей точки зрения, этот момент является ключевым для многого в дальнейшем.

Покажем, что вариация флуктуационного функционала

$$J(T)=\Delta D^1=\left|\int_t\int_X\left[\rho c_V T\frac{\partial T}{\partial t}+\lambda(T)\,(\nabla T)^2-w(X, t)\,T\right]dX\,dt-\right.$$

$$\left.-\int_t\int_S\lambda(T)\,T\nabla_n T\,dS\,dt\right|\leqslant\frac{1}{2}k_{\text{Б}}T^2 \tag{4}$$

обращается в нуль на экстремали, соответствующей решению нелинейного уравнения Фурье

$$\delta J=\delta J'+\delta J''=\left|\left\{\int_t\int_X\left[\rho c_V\delta T\frac{\partial T}{\partial t}+\lambda(T)\,\delta[(\nabla T)^2]-\delta T w\right]dX\,dt-\right.\right.$$

$$-\int_t\int_S\lambda(T)\,\delta\left(\frac{1}{2}\nabla_n T^2\right)dS\,dt\Bigg\}+\left\{\int_t\int_X\left[\rho c_V T\frac{\partial\delta T}{\partial t}+\delta\lambda(T)\,[\nabla T]^2-T\delta w\right]dX\,dt-\right.$$

$$\left.\left.-\int_t\int_S\delta\lambda(T)\frac{1}{2}\nabla_n T^2\,dS\,dt\right\}\right|\leqslant\frac{1}{2}k_{\text{Б}}T\delta T+\frac{1}{2}k_{\text{Б}}T\delta T. \tag{5}$$

Учтем, что

$$\int_t\int_X\lambda(T)\,\delta[(\nabla T)^2]\,dX\,dt=\int_t\int_X\lambda(T)\frac{d}{d\mu}[\nabla(T+\mu\delta T)]^2\,dX\,dt=$$

$$=\int_t\int_X\lambda(T)\,2\nabla T\nabla\delta T\,dX\,dt=\int_t\int_X[\lambda(T)\,\nabla T\nabla\delta T+\lambda(T)\,\nabla T\nabla\delta T]\,dX\,dt. \tag{6}$$

А также

$$\delta\lambda(T)=\frac{d}{d\mu}[\lambda(T+\mu\delta T)]=\frac{\partial\lambda}{\partial T}\delta T, \tag{7}$$

$$\delta\left(\frac{1}{2}\nabla_n T^2\right)=\nabla_n T\delta T+T\nabla_n\delta T. \tag{8}$$

Применяя к двум слагаемым в последнем выражении в (6) интегральную формулу Грина, теорему Остраградского – Гаусса, учитывая (7) и (8) в (5), после группировки и преобразований получим

$$\int_t\int_X\left[\delta T\left(\rho c_V\frac{\partial T}{\partial t}-\lambda(T)\nabla^2 T-\frac{\partial\lambda}{\partial T}(\nabla T)^2-w\right)\right]dX\,dt\leqslant\delta J'=$$

$$=\int_t\int_X\left[\delta T\left(\rho c_V\frac{\partial T}{\partial t}-\lambda(T)\nabla^2 T+\frac{\partial\lambda}{\partial T}(\nabla T)^2-w\right)\right]dX\,dt\lessapprox\frac{1}{2}k_{\text{Б}}T\delta T. \tag{9}$$

$$\delta J''=\int_t\int_X T\left[\rho c_V\frac{\partial\delta T}{\partial t}-\lambda(T)\nabla^2\delta T-\delta w\right]dX\,dt-\int_t\int_s\frac{\partial\lambda}{\partial T}T\nabla_n T\delta T\,dS\,dt\lessapprox\frac{1}{2}k_{\text{Б}}T\delta T.$$

Из неравенств (9) получаем условие минимума

$$\rho c_V\frac{\partial T}{\partial t}-\nabla(\lambda(T)\nabla T)-w(X,t)=0,$$

т. е. нелинейное уравнение теплопроводности.

Если использовать представление $\bar{T}=\alpha T_1+(1-\alpha)T_2$ $\alpha\in[0,1]$ и потребовать, чтобы $\lambda(T)$ являлась монотонной функцией, то функционал (4) остается односторонне выпуклым вниз на любых функциях $\bar{T}(X,t)$, представимых в виде разложения

$$\bar{T}(X,t)=\sum_{k=(n,m,s)=1}^{N}a_k(t)\Psi_k(X),\quad k=\{n,m,s\},$$

где $\Psi_k(X)$ – ортогональные собственные функции соответствующего сходного дифференциального оператора

$$L=\rho c_V\frac{\partial}{\partial t}-\lambda\nabla^2,\qquad\lambda=\text{const}.$$

Можем отметить, что к свойствам Лоренц- и калибровочной инвариантности флуктуационного функционала (4) добавляется важный признак – справедливость минимальности $\Delta D^1(T,w)$ на истинной траектории в области физической нелинейности (в гидродинамической стадии) с тем же характером вырожденности, или экстремальности [9].

Необходимо подчеркнуть, что в слагаемом $T(X,t)w(X,t)$ не только температура $T(X,t)$ находится в «референтной позиции» по отношению к $w(X,t)$, но и функция источника выступает с тем же признаком модальности по отношению к $T(X,t)$, если задача обращается, т. е. $w(X,t)$ становится искомой функцией. Это свойство приводит к эффекту обратной связи, который отчетливо проявился в задаче о термостабилизации с рядом ограничений [11].

Постановка на обсуждение функционирования обратных связей в неравновесных системах [12] опирается на потоково-силовой формализм Онсагера с учетом перекрестных эффектов и нелинейную версию И. Дьярмати. Вскрытый в [11] и в данной работе механизм образования обратной связи заметно отличается от подхода авторов [12], однако первый тип формирования вполне соответствует той особенности этих связей, которую авторы [12] подчеркивают неоднократно (С. 13, 29–32, 67–69 и далее).

Список литературы

1. *Biot M.* Variational Principles in Heat Transfer. Oxford: Univers. Press, 1970. 243 p.
2. *Sawada Y.* // Progr. Theor. Phys. 1981. V. 66. № 1. P. 68.

3. *Sawada Y.* // J. Statist. Phys. 1984. V. 34. № 5–6.
4. *Sienintyez S.* // J. Non-Equilibr. Thermod. 1984. V. 9. № 1. P. 61.
5. *Tonti E.* // Int. J. Engng. Sci. 1984. V. 22. № 11/12. P. 1343.
6. *Nettelton R.* // Physica. 1985. V. 132A. № 1. P. 143.
7. *Nettelton R., Fridkin B.* // Ibid. 1989. V. 158A. № 2. P. 672.
8. *Minin O. V.* / J. Phys. Math. Gen. 1987. V. 20. P. 5379.
9. *Минин О. В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 2003.
10. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
11. *Минин О. В.* // Изв. вузов. Приборостроение. 1989. Т. 32. № 8. С. 82.
12. *Быстрый Г. П., Пивоваров Д. В.* Неравновесные системы: устойчивость, эффективность, надежность. Свердловск: Изд. Уральск. гос. ун-та. 1989. 192 с.

Ленинградский институт
точной механики и оптики

Поступила в редакцию
12.VII.1990

УДК 541.11

© 1991 г.

Васильев В. П.

КАЖУЩАЯСЯ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КАЖУЩАЯСЯ МОЛЯРНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРА

Выведено уравнение для расчета кажущейся и относительной кажущейся молярной энергии Гиббса образования раствора. Введены понятия «энергия Гиббса стандартизации раствора» и «коэффициент стандартизации раствора» и показано их значение и место в термодинамике растворов.

Кажущиеся молярные свойства довольно широко используются в термохимии растворов. Например, стандартная энтальпия образования вещества в состоянии раствора конечной концентрации является, в сущности, кажущейся величиной, поскольку включает в себя не только энтальпию образования собственно растворенного вещества, но и изменение энтальпии растворителя при переходе его из чистого состояния в состояние компонента раствора.

Кажущуюся молярную энергию Гиббса образования раствора можно найти на основании следующих соображений. Энергия Гиббса образования раствора электролита $M_{\nu_к}A_{\nu_а}$ моляльности m, содержащего $1000/M_р$ моль растворителя, из элементов равна

$$\Delta_f G(M_{\nu_к}A_{\nu_а}, \text{р-р}, T) = \frac{1000}{M_р}\left[\Delta_f G^\circ(\text{р-ль, ж}, T) - RT\frac{\nu m\varphi M_р}{1000}\right] +$$

$$+ m[\Delta_f G^\circ(M_{\nu_к}A_{\nu_а}, \text{р-р, станд. с.}, T) + RT\nu\ln[(\nu_к^{\nu_к}\nu_а^{\nu_а})^{1/\nu}m\gamma_\pm], \quad (1)$$

где $M_р$ – молярная масса растворителя; ν – общее число ионов, $\nu=\nu_к+\nu_а$, $\nu_к$ – число катионов, $\nu_а$ – число анионов, образующих молекулу электролита; φ – осмотический коэффициент; $\gamma_\pm$ – средний коэффициент активности электролита.

Для перехода к кажущейся молярной энергии Гиббса образования вычитаем стандартную энергию Гиббса образования жидкого растворителя и относим величину $\Delta_f G$ к молю растворенного вещества. После незначительных упрощений получаем

$$\Delta_f G^\circ(M_{\nu_к}A_{\nu_а}, \text{р-р}, n, T) = \Delta_f G^\circ(M_{\nu_к}A_{\nu_а}, \text{р-р, станд. с.}, T) - RT\nu\varphi + RT\nu\ln[(\nu_к^{\nu_к}\nu_а^{\nu_а})^{1/\nu}m\gamma_\pm], \quad (2)$$

где параметр n обозначает разведение, т. е. число молей растворителя на моль растворенного вещества, а T – температура.

Существенное значение в термохимии растворов имеют относительные кажущиеся величины, характеризующие разницу между величиной кажущегося свой-

ства вещества в растворе данной концентрации и в бесконечно разбавленном растворе. В соответствии с этим определением относительная кажущаяся молярная энтальпия (ОКМЭ) φ_L только знаком отличается от изменения энтальпии при разбавлении раствора конечной концентрации до бесконечного разведения [1, 2]. Соответствующее изменение энергии Гиббса в этом процессе не рассчитывается, так как в бесконечно разбавленном растворе энергия Гиббса растворенного вещества равна отрицательной бесконечности.

Однако постановку вопроса можно несколько изменить, учитывая, что принятый в термодинамике растворов электролитов в качестве стандартного гипотетический одномоляльный раствор обладает в термохимическом отношении свойствами бесконечно разбавленного. Другими словами, энтальпия разбавления раствора данной концентрации до состояния гипотетического стандартного раствора и до бесконечного разведения будет одной и той же величиной.

Изменение энергии Гиббса при разбавлении данного раствора до состояния гипотетического одномоляльного уже может быть легко рассчитано. Полученной таким образом величине целесообразно присвоить название «энергия Гиббса стандартизации раствора» и символ $\Delta_{ст}G$ или $\Delta_{st}G$.

В соответствии с данным определением

$$\Delta_{ст}G=\Delta_fG^\circ(M_{\nu_к}A_{\nu_a}, \text{р-р, станд. с., } T)-\Delta_fG^\circ(M_{\nu_к}A_{\nu_a}, \text{р-р, } n, T)-RT\nu\varphi^\circ, \qquad (3)$$

где φ^0 – осмотический коэффициент стандартного раствора.

После подстановки в (3) уравнения (2) и упрощения получаем

$$\Delta_{ст}G=RT\nu(\varphi-\varphi^\circ)-RT\nu\ln[(\nu_к^{\nu_к}\nu_a^{\nu_a})^{1/\nu}m\gamma_\pm]. \qquad (4)$$

Это соотношение позволяет ввести понятие о коэффициенте стандартизации раствора как обобщенной интегральной характеристике раствора в целом, отнесенной к растворенному веществу

$$\Delta_{ст}G=-RT\nu\ln(\nu_к^{\nu_к}\nu_a^{\nu_a})^{1/\nu}m\gamma_\pm(ст), \qquad (5)$$

где $\nu_\pm(ст)$ (или $\gamma_\pm(st)$ – коэффициент стандартизации раствора.

При сочетании (4) и (5) получаем

$$\ln\gamma_\pm(ст)=\lg\gamma_\pm-\frac{\varphi-\varphi^\circ}{\ln 10}. \qquad (6)$$

Уравнение (6) в известной степени обосновывает необходимость использования растворов с постоянной ионной силой при проведении экспериментальных работ по изучению ионных равновесий. При постоянной ионной силе, создаваемой достаточным избытком фонового электролита по сравнению с концентрацией участников реакции, второе слагаемое правой части уравнения (6) остается практически постоянным и не зависящим от свойств участников реакции, обеспечивая постоянство вклада растворителя в изменение энергии Гиббса при протекании реакции.

Это же уравнение можно привлечь для объяснения причин, по которым при одном и том же значении ионной силы раствора, создаваемой разными фоновыми электролитами, получаются разные значения констант равновесия. Ответственным за это в основном является, по-видимому, второе слагаемое правой части уравнения (6), в явном виде отражающее индивидуальность раствора фонового электролита.

Список литературы

1. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
2. *Васильев В. П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
26.XII.1990

УДК 541.14
© 1991 г.

Борисов А. В., Цивенко В. И., Мясников И. А.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА НАНЕСЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНАХ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ

Исследовано взаимодействие синглетного кислорода $^1O_2$ со слоями нанесенных тетрафенилпорфинов и их металлокомплексов (Zn^{2+}, VO^{2+}). Измерены коэффициенты гетерогенной гибели γ синглетного кислорода на поверхности нанесенных тетрафенилпорфинов. Установлено, что дезактивация $^1O_2$ идет преимущественно по механизму «физического» тушения и не сопровождается необратимыми химическими изменениями слоев тетрафенилпорфинов.

Взаимодействие синглетного кислорода $^1O_2$ с тетрафенилпорфинами (ТФП) подробно исследовалось в растворах [1]. В частности, было установлено, что ТФП является достаточно сильными тушителями $^1O_2$, причем преобладающим механизмом дезактивации $^1O_2$ является «физическое» тушение [1]. Аналогичной информации о взаимодействии $^1O_2$ из газовой фазы с нанесенными на твердые подложки слоями ТФП практически нет. В связи с этим в предлагаемой работе была исследована дезактивация $^1O_2$ на поверхности ряда ТФП с целью установить особенности гибели $^1O_2$ на поверхности ТФП.

В качестве объектов исследования были взяты: тетрафенилпорфин (H_2ТФП), тетра(метабутилфенил)порфин (H_2ТМБФП), тетрафенилпорфин цинка (ZnТФП), тетрафенилпорфин ванадила (VOТФП). Свойства ТФП по отношению к синглетному кислороду в растворах хорошо изучены [1]. В работе были проведены две серии экспериментов: 1) исследовано химическое взаимодействие $^1O_2$ с ТФП и 2) измерены коэффициенты дезактивации $^1O_2$ на этих поверхностях.

Для оценки эффективности химического взаимодействия $^1O_2$ со слоями ТФП были применены методы пьезокварцевого микровзвешивания и масс-спектрометрии, которые ранее [2] были успешно применены при исследовании взаимодействия $^1O_2$ с поверхностью антрацена и нафталина. В работе [2] по сдвигу частоты пьезокварцевого резонатора были обнаружены «захват» $^1O_2$ на поверхности антрацена и десорбция продуктов его окисления, а по масс-спектрам доказано образование продуктов окисления, т. е. четко зафиксировано химическое взаимодействие $^1O_2$ со слоями антрацена. В данной работе эта методика была применена для слоев ТФП.

Эксперимент проводили следующим образом. Слои хроматографически очищенного ТФП наносили на кварцевый резонатор из раствора в бензоле или ацетоне в количестве $1\cdot10^{-6}$ г (чувствительность весов $1\cdot10^{-10}$ г). Далее резонатор откачивали до стабилизации частоты при давлении остаточных газов $2\cdot10^{-7}$ Торр. Термостатируемый резонатор (293–370 К) с нанесенным ТФП при давлении кислорода 0,2 Торр подвергали действию синглетного кислорода ($\sim10^{10}$ молек. $^1O_2/см^3$). Синглетный кислород получали по реакции

$$HgO + O \rightarrow Hg + {}^1O_2,$$

где источником атомов кислорода являлась раскаленная платиновая нить. Мы предполагаем, что в случае интенсивного химического взаимодействия $^1O_2$ со слоями ТФП (образование эндопероксидов, деструктивное окисление до пирролов) данные процессы должны сопровождаться изменением массы вещества, нанесенного на кварцевый резонатор. Однако никаких изменений частоты резонатора обнаружено не было. Очевидно, интенсивного химического взаимодействия $^1O_2$ со слоями ТФП не происходит. Этот вывод был подтвержден другими экспериментами. Масс-спектрометрический анализ состава газовой фазы в этих опытах указал на отсутствие в газовой фазе изменения содержания CO_2 и H_2O – предполагаемых продуктов глубокого окисления, что еще раз указывает на слабую эффективность окисления ТФП под действием $^1O_2$. Кроме того, были проведены опыты, в которых измерялись ИК-спектры слоев ТФП до и после их обработки синглетным кислородом в течение десятков часов. Заметной разницы обоих образцов не отмечено. Использование для сравнения более жесткого окислителя – атомарного кислорода приводит к изменениям в ИК-спектрах.

Таким образом, тремя независимыми методами было установлено, что при взаимодействии $^1O_2$ со слоями ТФП не образуется в заметной концентрации продуктов

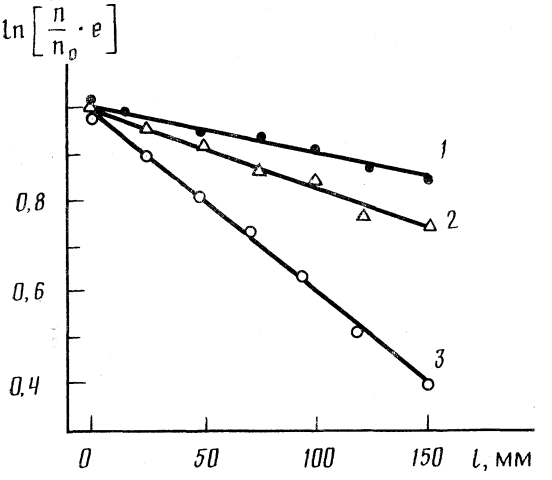


Рис. 1. Зависимости относительной концентрации синглетного кислорода (p_{O_2}=0,1 Торр, 293 К) от расстояния до источника $^1O_2$ для H_2ТФП (*1*), УОТФП (*2*), ZnТФП (*3*)

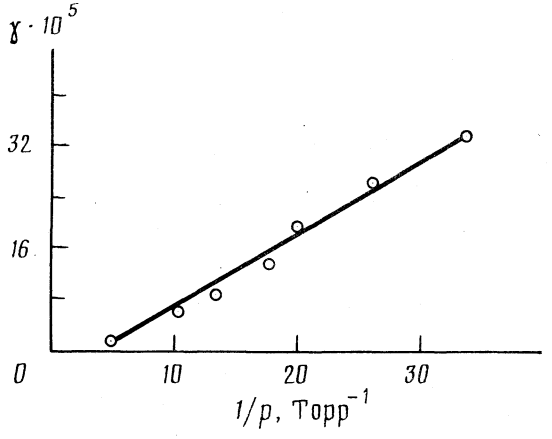


Рис. 2. Зависимость величины γ синглетного кислорода на поверхности слоя H_2ТМБФП от давления кислорода (293 К)

окисления ТФП, т. е. химическое взаимодействие $^1O_2$ с ТФП не является эффективным. Очевидно, гибель $^1O_2$ на этих слоях идет по механизму «физического» тушения [1].

Для оценки эффективности такого тушения были проведены измерения коэффициентов дезактивации γ синглетного кислорода на поверхности тетрафенилпорфинов. Заметим, что параметр γ является важной характеристикой поверхности в отношении гибели на ней активных частиц. Величина γ синглетного кислорода известна для многих неорганических поверхностей [3], однако для твердых органических веществ значение γ практически не измерялось. В одной из немногих работ [4] с помощью полупроводниковых детекторов на $^1O_2$ было измерено значение γ на поверхности красителя – трипафлавина ($\gamma=10^{-3}\div10^{-2}$); определены также зависимости величины γ от давления кислорода и температуры. Методика работы [4] была использована нами.

Измерения коэффициентов γ проводились в интервале давлений кислорода $3\cdot10^{-2}$–$2\cdot10^{-1}$ Торр и температур 293–370 К. Регистрация $^1O_2$ в газовой фазе про-

изводилась методом полупроводниковых детекторов. Коэффициент γ синглетного кислорода определялся на основании градиента концентрации $^1O_2$ вдоль трубки из стекла пирекс (в диффузионном режиме), на которую был нанесен исследуемый порфин путем испарения его раствора в бензоле или ацетоне. Расчетная толщина полученных таким образом покрытий составляла несколько сот монослоев. Расчет величины γ произведен по методу Смита применительно к методу полупроводниковых детекторов [5]. Синглетный кислород получали как описано выше.

На рис. 1 приведены зависимости относительной концентрации $^1O_2$ в газовой фазе от расстояния до источника $^1O_2$ при 293 К и давлении кислорода $1\cdot10^{-1}$ Торр. Вычисленные из наклона прямых значения γ при этих условиях составляют: $1\cdot10^{-5}$ (H_2ТФП), $3\cdot10^{-5}$ (VOТФП), $1{,}6\cdot10^{-4}$ (ZnТФП). Для всех этих веществ γ не зависит от давления кислорода в интервале $3\cdot10^{-2}$–$2\cdot10^{-1}$ Торр и практически не изменяется с ростом температуры (293–370 К). Из этих данных следует, что эти ТФП являются слабыми тушителями синглетного кислорода. Отсутствие зависимости коэффициента γ синглетного кислорода от давления O_2 и температуры подтверждает наш вывод о том, что дезактивация $^1O_2$ на поверхностях этих ТФП идет преимущественно по «физическому» пути [1]. Обращает на себя внимание различие на порядок величин γ для H_2ТФП и ZnТФП. Этот результат коррелирует с данными по дезактивации $^1O_2$ при взаимодействии его с молекулами ТФП в растворах [1].

Несколько иные результаты были получены для слоев H_2ТМБФП. Для этого порфирина $\gamma=2\cdot10^{-5}$ ($1\cdot10^{-1}$ Торр, 293 К), т. е. тоже очень мала. Однако в отличие от других порфиринов для него характерно падение величины γ с ростом давления кислорода (рис. 2). Аналогичная зависимость была получена ранее для трипафлавина [4] и объясняется адсорбционной моделью дезактивации, в частности тождеством центров хемосорбции $^1O_2$ и $^3O_2$ на трипафлавине. По-видимому, и в случае H_2ТМБФП адсорбция $^1O_2$ и $^3O_2$ происходит на одинаковых центрах поверхности. Поэтому с ростом давления O_2, т. е. увеличением заполнения по кислороду, число центров адсорбции, и, соответственно, эффективность дезактивации $^1O_2$ падают, величина γ должна уменьшаться, что наблюдается на опыте. Дальнейшее изучение температурной зависимости величин γ позволит уточнить механизм гибели $^1O_2$ на поверхности H_2ТМБФП.

Как уже отмечалось, ТФП являются достаточно сильными тушителями $^1O_2$ в растворах. Согласно данным [1], в растворах тушение $^1O_2$, для выбранных нами ТФП, протекает по механизму, включающего образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) [6]

$$D+{}^1O_2 \rightleftharpoons [D^+ \ldots O_2^-]^1 \rightleftharpoons [D^+ \ldots O_2^-]^3 \rightleftharpoons D+{}^3O_2,$$

где D – молекула тушителя. То есть для дезактивации молекулы $^1O_2$ необходимо образование КПЗ что может быть затруднено в наших условиях. Этим, по-видимому, можно объяснить низкие значения γ синглетного кислорода на поверхности исследованных нами ТФП.

Основной вывод проделанной работы состоит в том, что дезактивация $^1O_2$ на поверхности слоев ТФП происходит с малой эффективностью (низкие значения γ) и не сопровождается необратимыми химическими изменениями слоя ТФП.

Авторы выражают благодарность Е. А. Венедиктову за предоставление образцов тетрафенилпорфинов и обсуждение результатов работы.

Список литературы

1. *Венедиктов Е. А., Красновский А. А. мл.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 4. С. 395.
2. *Завьялов С. А., Мясников И. А., Завьялова Л. М.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1245.
3. *Мясников И. А., Григорьев Е. И., Цивенко В. И.* // Успехи химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 161.
4. *Григорьев Е. И., Мясников И. А., Цивенко В. И.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2907.
5. *Мясников И. А.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1975. Т. 20. № 1. С. 19.
6. *Chistopher S.* // Singlet Oxygen. N. Y.: Acad. Press Inc., 1979. P. 139–171.

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

Поступила в редакцию
22.II.1991

УДК 541.128.13:546.74:541.128.023.4

© 1991 г.

Салова О. В., Михаленко Н. Н., Серов Ю. М., Грязнов В. М.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СО НА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКАХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

II. СРАВНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИСПАРЕНИЯ – КОНДЕНСАЦИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА

Показано, что удельная каталитическая активность по синтезу парафинов C_1–C_3 порошка никеля со средним размером частиц 20 нм, полученного методом испарения – конденсации, в 15 раз выше, чем у аналогичного порошка, полученного электрическим взрывом. В отличие от последнего, при варьировании среднего размера частиц от 20 до 60 нм не обнаружено образование олефинов C_2–C_3, а удельная каталитическая активность по парафинам растет в этом ряду без изменений селективности.

Ранее [1] нами было показано, что с увеличением среднего размера частиц ультрадисперсных порошков (УДП) никеля, полученных методом электрического взрыва никелевой проволоки в аргоне, растет удельная каталитическая активность (УКА) по синтезу парафинов C_1–C_3, а селективность по этилену и пропилену наибольшая при среднем размере частиц 20 нм.

Цель данной работы – сопоставление каталитических свойств порошков никеля с одинаковым средним размером частиц, полученных методами испарения – конденсации (И–К) и электрического взрыва (Э–В), в реакции гидрогенизации СО.

Характеристики порошков, полученных методом Э–В, описаны в [1]. Исследованные в данной работе УДП никеля были получены из проволоки никеля с содержанием примесей менее 0,1% методом испарения – конденсации в потоке гелия [2]. По данным [3], получаемые методом И–К частицы с диаметром больше 20 нм имеют кристаллическую огранку. Частицы порошка имели характерную для этого метода сферическую форму, что было подтверждено анализом данных электронной микроскопии, использованных для расчета средних размеров частиц. В работе были исследованы УДП никеля со средними размерами 20, 40 и 60 нм (образцы 1, 2 и 3 соответственно). Их удельная поверхность по данным о среднем размере частиц составляет 33,7; 16,8; 11,2 $м^2/г$.

Рентгенографическим методом было установлено, что УДП никеля являются поликристаллическими и свободны от объемных оксидных фаз. По данным РФЭС, поверхностный слой катализаторов содержит NiO. Изучение гидрогенизации СО на образцах 1, 2, 3 проводили по методике, описанной в [1]. Продуктами реакции в интервале температур 473–613 К были метан, этан, пропан, вода и диоксид углерода.

Реакцию гидрогенизации монооксида углерода начинали без предварительной активации УДП никеля. Восстановление приповерхностного окисного слоя происходит при контакте со смесью СО и H_2. Предварительно с использованием методики температурно-программированного восстановления (ТПВ) было установлено, что поглощение водорода начинается при температуре ниже температур каталитических опытов. Сопоставление кривых ТПВ образцов 1, 2 и 3 позволяет предположить, что мелкие частицы восстанавливаются при более низких температурах, чем крупные. Восстановление порошка оксида никеля с размерами частиц 2–5 микрон начинается при более высокой температуре и кривая ТПВ имеет не два пика, как для образцов 1 и 2, а один пик, аналогичный по форме и положению максимума скорости поглощения водорода, полученному в [4] при ТПВ оксида никеля.

Удельная каталитическая активность и селективность ультрадисперсных порошков никеля определяли после достижения стационарного состояния, которое устанавливалось через несколько часов после начала реакции. Величину УКА определяли как количество молей углеводородных продуктов, образующихся на 1 $м^2$ поверхности порошков за один час, а селективность рассчитывали по формуле 100 $(n_iA_i/\Sigma n_iA_i)$, где n_i – число атомов С в молекуле углеводорода i, A_i – число молей продукта i.

Образцы разной дисперсности имели одинаковый характер зависимости как УКА, так и селективности от температуры. В качестве примера на рис. 2 представлена температурная зависимость селективности превращения СО в углеводороды

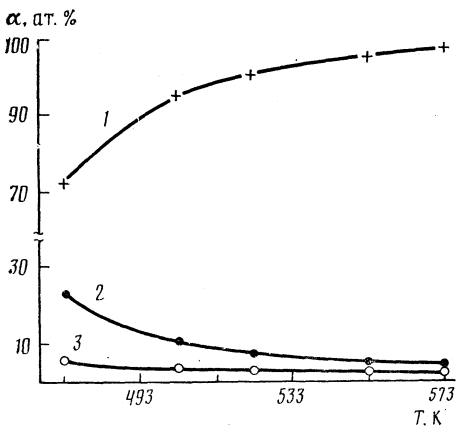


Рис. 1. Температурные зависимости селективности гидрогенизации CO на образце 1 (кривые *1*, *2*, *3* – метан, этан, пропан соответственно)

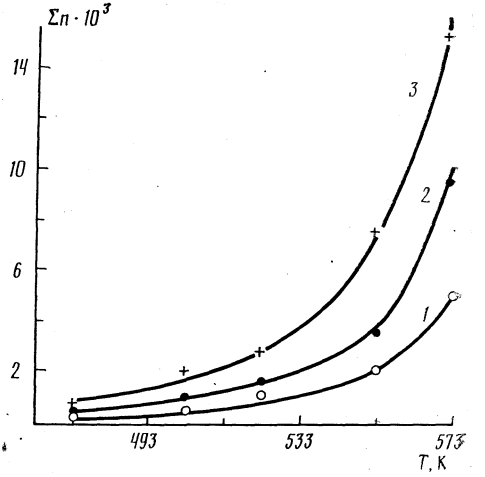


Рис. 2. Температурные зависимости выхода углеводородов (Σn, моль·м$^{-2}$ч$^{-1}$) при гидрогенизации CO на образцах 1, 2, 3 (кривые *1*, *2*, *3* соответственно)

на образце 1. Из рисунка видно, что с ростом температуры увеличивается селективность по метану, а по этану и пропану – уменьшается. На рис. 2 показана температурная зависимость суммарного выхода углеводородных продуктов реакции для трех изученных катализаторов. На всех образцах образовывалось незначительное количество диоксида углерода. Из рисунка видно, что с увеличением размера частиц возрастает выход продуктов реакции тем больше, чем выше температура: при 473 К выход продуктов на образце 3 в три раза выше по сравнению с образцом 1, а при 573 К – в четыре раза.

Кажущиеся энергии активации, рассчитанные из температурной зависимости скорости превращения CO в углеводороды, имели близкие значения от 71,2±5,0 до 73,5±3,9 кДж/моль для трех катализаторов. Это может свидетельствовать об одинаковой природе активных центров на поверхности порошков разной дисперсности, на что указывает и одинаковая селективность катализаторов по углеводородам. Число таких активных центров на единицу поверхности, очевидно, увеличивается с ростом среднего размера частиц, что и приводит к возрастанию в этом ряду УКА катализаторов.

При температурах выше 573 К основным углеводородным продуктом гидрогенизации CO на всех образцах был метан, доля этана и пропана составляла менее 2%. Почти такую же селективность при этих температурах имел и УДП никеля со средним размером частиц 39 нм, полученный методом Э–В. Порошки с размерами 20 нм, полученные методом Э–В, гидрировали CO не только до метана, но и с высокой селективностью в углеводороды $C_2 - C_3$.

Каталитические свойства УДП никеля, полученных двумя названными методами, приведены в таблице. Из таблицы следует, что УКА порошков, полученных

Каталитические свойства УДП никеля при 603 К

Метод	$d_{ср}$, нм	α, ат.%			Σn, ммоль·м$^{-2}$·ч$^{-1}$
		I	II	III	
Э – В	20	33	18	49	0,8
И – К	20	98	2	–	11,8
Э – В	39	98	2	–	4,6
И – К	40	98	2	–	23,0

Обозначения. α — селективность: I — метан, II — парафины C_2—C_3, III — олефины C_2—C_3; Σn — превращение CO в углеводороды.

методом И–К, значительно выше, чем у полученных методом Э–В, особенно для порошков со средним размером частиц 20 нм. При переходе от этих УДП к образцам со средним размером частиц 40 нм каталитические свойства сильнее изменяются для УДП, полученных методом Э–В. Например, УКА возрастает в 6 раз, а для полученных методом И–К – только в 2 раза. На обоих катализаторах, полученных методом И–К, образуются только предельные углеводороды, и селективность по ним практически не зависит от размеров частиц УДП. Напротив, состав продуктов гидрирования СО на катализаторах, полученных методом Э–В, существенно зависит от размера частиц. Возможно, поверхность порошков, полученных методом И–К, не имеет кристаллографических плоскостей, на которых реакция гидрогенизации СО протекает с преимущественным образованием олефинов.

Список литературы

1. *Салова О. В., Михаленко Н. Н., Серов Ю. М., Грязнов В. М.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 81.
2. *Андреев Ю. Г., Бурханов А. В., Ермолаев А. Г. и др.* // Поверхность. 1986. № 10. С. 47.
3. *Abe A.* // National Technical Report. 1976. V. 2. P. 853.
4. *Robertson S. D., McNicol B. D., de Baas J. H. et al.* // J. Catal. 1975. V. 37. P. 424.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы
Москва

Поступила в редакцию
26.III.1991

УДК 541.11

© 1991 г.

Намазов И. Э., Розно А. Г., Громов В. В.

КРИТИЧЕСКИЙ ТОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ Y — Ba — Cu — O, ОБЛУЧЕННОЙ ЭЛЕКТРОНАМИ

Исследовано влияние облучения электронами с энергией 5,5 МэВ на критический ток высокотемпературной сверхпроводящей керамики Y–Ba–Cu–O. Облучение проводили при плотности потока электронов $3{,}3 \cdot 10^{10}$ $см^{-2} \cdot с^{-1}$ и мощности дозы 14 $Гр \cdot с^{-1}$; максимальная доза облучения ~80 кГр, максимальный поток – $2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$. Установлено, что в результате облучения при 77 К основное изменение – снижение критического тока на 30–80% (для различных образцов) происходит при дозе ~10 кГр; в дальнейшем с ростом дозы облучения критический ток изменяется незначительно. Показано, что эффект связан с радиационно-химическим взаимодействием примесей, сорбированных образцом в период, предшествующий облучению, с поверхностью зерен керамики.

Действие ионизирующего излучения на характеристики высокотемпературных керамических сверхпроводников связано не только с образованием радиационных дефектов в матрице [1–3], но и с радиационно-химическим взаимодействием материалов с компонентами внешней среды [4–7]. Вероятно, различием условий облучения и качества материала объясняется широкий диапазон дозы (10^{-2} – 10 МГр) и потока (10^{14} – 10^{18} $см^{-2}$) для корпускулярного излучения, которые в различных экспериментах были необходимы для существенного изменения свойств сверхпроводящей керамики [8–11]. Установлено, что облучение на воздухе при ~300 К приводит к полному исчезновению сверхпроводимости в керамике Y – Ba – Cu – O при дозе γ-облучения менее 0,1 МГр [7], когда существенный вклад кристаллографических дефектов отсутствует. Очевидно, что для исследования непосредственного воздействия излучения на сверхпроводник необходима достоверная оценка влияния радиационно-химического взаимодействия материала со средой при минимальности последнего.

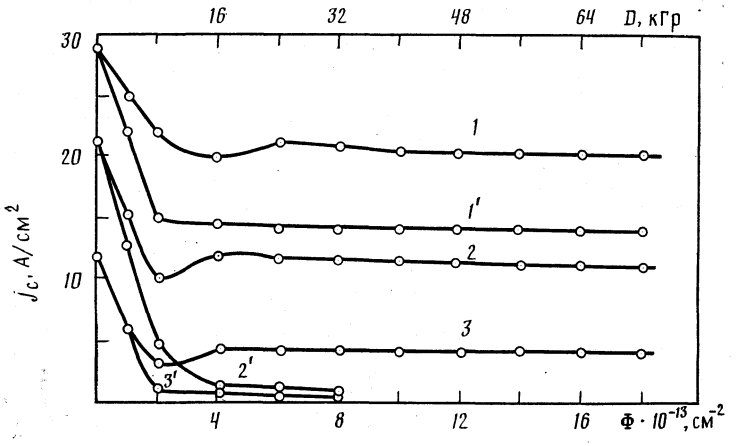


Рис. 1. Зависимости критического тока образцов, измеренного при 77 К, от потока и дозы электронного облучения: *1*, *2*, *3* – образцы, полученные при 77 К в жидком азоте; *1′*, *2′*, *3′* – при 300 К на воздухе

Одним из средств снижения данного взаимодействия является облучение при низкой температуре; кроме того облучение при 77К, т. е. в условиях практической эксплуатации материала, позволяет непосредственно оценить его радиационную стойкость.

Экспериментальная часть. Основной задачей работы было исследование влияния облучения на критический ток высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики при 77 К. Эта величина наиболее чувствительна к химическим воздействиям, так как определяется процессами на поверхности зерен. Дополнительно проводили измерение проводимости в диапазоне температуры 77–100 К с целью определения температуры T_c. Измерения проводили четырехзондовым методом при чувствительности измерительных зондов 10^{-6} В. При измерениях проводимости ток составлял 0,1 от критического. Контакты изготовляли из индия и имели сопротивление при 77 К менее 1 Ом. Образцы имели размер 3×3×5 мм^3; некоторые их характеристики приведены в таблице (ρ – плотность, j – критический ток, τ – время хранения после изготовления).

Для облучения использовали электроны с энергией 5,5 МэВ при плотности тока $5 \cdot 10^{-9}$ А/см^2 (поток $3{,}3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2} \cdot$с$^{-1}$), мощность дозы составляла 14 Гр/с. Облучение образцов 1, 2, 3 проводили в жидком азоте, образцов 1′, 2′, 3′ – на воздухе.

Результаты эксперимента. Для образцов 1, 2, 3 и 1′ во всем диапазоне облучения (доза 84 кГр, поток $2 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$) величина T_c (93 К с точностью 1 К) не изменялась; для образцов 2′ и 3′ она также сохранялась до дозы ~25 кГр, когда они перешли в несверхпроводящее состояние. Зависимость плотности критического тока от дозы и потока представлена на рис. 1.

Необходимо отметить следующие особенности:

– для всех образцов наблюдается значительное снижение критического тока на начальном этапе облучения (до дозы 8–10 кГр);

– для образцов 1, 2, 3, облученных при 77 К, вслед за начальным снижением наблюдается некоторый рост плотности критического тока с дозой;

– при дозе более 20 кГр критический ток образцов 1, 2, 3 и 1′ (облучен при 300 К) стабилизируется и в дальнейшем не меняется во всем диапазоне дозы облучения; критический ток образцов 2′ и 3′ монотонно снижается и при дозе ~25 кГр они теряют сверхпроводимость;

Образец	ρ, г/см^3	j, А/см^2	τ, сут
1,1′	5,2	30	0
2,2′	4,1	18	50
3,3′	4,1	11	200

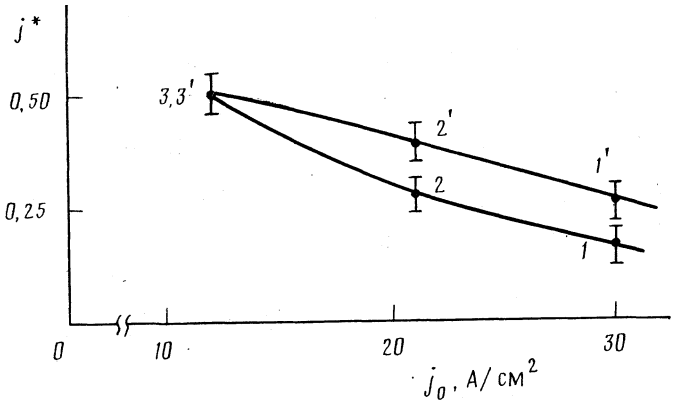


Рис. 2. Зависимости относительного падения критического тока $j^*=(j_0-j_D)/j_0$ при D=4 кГр ($\Phi=10^{13}$ см$^{-2}$) от величины критического тока необлученных образцов: *1*, *2*, *3* – образцы, облученные в жидком азоте при 77 К; *1′*, *2′*, *3′* – на воздухе при 300 К

– величина падения критического тока на начальном этапе облучения коррелирует с величиной критического тока исходных образцов (рис. 2).

Обсуждение результатов. Для интерпретации полученных данных необходимо прежде всего оценить вероятный вклад непосредственного воздействия облучения на кристаллическую матрицу. Расчет числа смещений проводился в соответствии с [12–14]; рассчитанное сечение составило $1{,}33\cdot10^{-2}$ см^2, что при максимальном потоке $2\cdot10^{14}$ см$^{-22}$ дает относительную концентрацию смещенных атомов $\sim3\cdot10^{-8}$, а с учетом каскадов – 10^{-5}. Очевидно, что данный механизм радиационного повреждения для реального материала роли не играет.

С другой стороны практически все особенности полученных результатов указывают на «радиационно-химический» механизм деградации сверхпроводника:

– неизменность величины T_c связана с отсутствием существенных изменений матрицы, следовательно, процессы протекают на поверхности и сводятся к изменению свойств межзеренных контактов (в частности, с уменьшением площади джозефсоновских контактов);

– быстрое падение критического тока на начальном участке кривой и выход на «насыщение» в дальнейшем объясняется тем, что сверхпроводник взаимодействует с примесями (в частности, газами), содержавшимися в образце до облучения;

– при 77 К основную роль играют примеси, локализованные непосредственно на межзеренных границах; местами локализации являются макроскопические дефекты, уменьшающие эффективную площадь сверхпроводящих контактов. Более высокое качество (плотность критического тока) исходного образца соответствует меньшему относительному заполнению примесями контактных поверхностей и меньшей деградации при облучении;

– в образцах, облученных на воздухе, определенную роль играет диффузия в межзеренном пространстве, что для образцов 2′ и 3′ приводит к полной потере сверхпроводимости. Однако основную роль играют примеси, локализованные вблизи сверхпроводящих контактов, что приводит к снижению падения критического тока с ростом дозы, а для образца 1′ – к стабилизации.

В рамках данной модели не нашло объяснения увеличение критического тока в образцах 1, 2, 3 на одном из этапов облучения, однако для поставленной задачи – выявления основного механизма радиационного повреждения ВТСП керамики при малых (~10 кГр) дозах облучения – определение механизма, ответственного за этот эффект, не является необходимым и может быть проведено в дальнейших исследованиях.

Основным результатом данной работы является подтверждение решающего значения макроскопической структуры и состава ВТСП керамики для ее радиационной стойкости. Главную же роль в радиационном повреждении ВТСП материалов при дозе $10^{-2}-10^{-1}$ МГр играют процессы радиационно-химического взаимодействия с примесями.

Список литературы

1. *Matsui Y., Ochiai H., Maysutera J. et al.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 2. P. 936.
2. *Adem L., Martinez J., Richads E. et al.* // J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 5. P. 807.
3. *Nastasi M., Parkin D. M., Zoeco T. G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 14. P. 1326.
4. *Гармаш В. М., Ермаков Г. А., Константинов Ю. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 564.
5. *Головашкин А. И., Левченко И. С., Мотулевич Г. П. и др.* // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 8. С. 2520.
6. *Bachtler M., Lorenz W. J., Schindler W. et al.* / Modern Phys. Lett. B. 1988. V. 2. № 6. P. 819.
7. *Громов В. В., Карасева Л. Г., Козлов В. А. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 4. С. 1081.
8. *Болховитин Е. А., Мышкин В. Е., Подмарков С. Ю. и др.* Действие излучений на высокотемпературные сверхпроводники. 1989. 42 с.– Деп. в ВИНИТИ 25.09.89, № 5994-В89.
9. *Гашицкий Б. Н., Воронин В. И., Давыдов С. А. и др.* // Тез. докл. 2 Всесоюз. конф. по высокотемпературной сверхпроводимости. 1988. Т. 3. С. 15.
10. *Kensuke S., Hirosti I., Osamu Y.* // Jap. J. Appl. Phys. 1988. Pt. 2. V. 27. № 12. L. 2239.
11. *Yoshitake N., Seuchiro T., Kohi Y.* // Phys. Lett. A. 1989. V. 141. № 5–6. P. 294.
12. *Маклецов А. А.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 5. С. 900.
13. *McKinley W. A., Fesehbach H.* // Phys. Rev. 1948. V. 74. P. 1759.
14. *Томпсон М.* Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
29.III.1991

УДК 539.19–577.122.36

© 1991 г.

Дорофеев В. Э., Мазур А. К.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРОВ С ВНУТРЕННИМИ ФИКСАЦИЯМИ. ВЫБОР МОДЕЛЕЙ И МЕТОДОВ

Указано, что компьютерное моделирование медленных движений в макромолекулах и молекулярных жидкостях связано с необходимостью фиксации быстрых внутримолекулярных степеней свободы. Рассмотрено влияние вида модели молекулы на размер шага при моделировании молекулярной динамики во внутренних координатах. Конформация описана с помощью внутренних координат, т. е. длин связей, валентных и торсионных углов. В качестве объекта тестирования использованы две модели олигопептида Ala_9 в конформации α-спирали. Показано, что 1) для уравнений молекулярной динамики во внутренних координатах линейные многошаговые методы обычно неустойчивы, однако эту неустойчивость можно подавлять, 2) выбор оптимального метода интегрирования зависит от вида модели, 3) фиксация валентных и некоторых торсионных углов позволяет в 10 раз увеличить шаг интегрирования уравнений движения.

В работах [1–3] был предложен способ описания динамики полимеров, использующий внутренние координаты, т. е. длины связей, валентные и торсионные углы. Этот метод позволяет получить систему уравнений движения для молекул с произвольным образом зафиксированной внутренней структурой и, таким образом, освобождаться от быстрых степеней свободы, ограничивающих шаг при численном ин-

тегрировании и, следовательно, увеличивать временной масштаб процессов, доступных для моделирования.

В данной работе представлены результаты поиска оптимальных численных алгоритмов для решения систем уравнений динамики полимеров во внутренних координатах [1–3]. Необходимость довольно широкого поиска и сравнительного изучения методов связана с тем, что форма этих уравнений принципиально отличается от ньютоновой, широко используемой в настоящее время. Поэтому, хотя проблемы численного моделирования молекулярной динамики (МД) тщательно изучены [4, 5], результаты этих исследований в нашем случае обычно неприменимы.

Метод МД в декартовых координатах в сочетании с алгоритмами «замораживания» элементов химической структуры молекулы путем фиксации атом-атомных расстояний [6, 7] долгое время считался единственно приемлемым для исследований полимерных молекул. В последние годы, однако, предпринимаются попытки найти способ моделирования динамики гибких молекул, использующий естественные координаты, что могло бы снять ограничения, присущие применяемым подходам [8, 9]. Предложено два различных универсальных метода описания движения полимеров с любой длиной цепи [1–3, 9]. Оба этих метода пока на практике не применялись, за исключением небольших тестов [9, 10], и возможность применения тех или иных численных алгоритмов не исследовалась.

Методика расчета. Система уравнений движения для гибких молекул во внутренних координатах имеет следующий общий вид [1, 2]:

$$\sum_{i}^{n} a_{ki}\ddot{\theta}_i = \frac{\partial U}{\partial \theta_k} - \sum_{i}^{n}\sum_{m}^{n} b_{kim}\dot{\theta}_i\dot{\theta}_m, \qquad (1)$$

где θ_i, $\dot{\theta}_i$, $\ddot{\theta}_i$ – внутренние координаты, их первые и вторые производные по времени соответственно, n – число переменных, U – обобщенный потенциал, a_{ki} и b_{kim} – коэффициенты, зависящие от координат. Как известно, метод Верлета [11] или схема с перешагиванием [4] для интегрирования системы (1) непосредственно неприменимы. Трудоемкость расчета вторых производных координат по времени ограничивает круг возможных алгоритмов линейными многошаговыми методами [12]. В данной работе мы использовали конечно-разностные схемы Бимана для расчета обобщенных координат [13] и три типа методов для решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка и обновления скоростей: явные формулы Адамса, предиктор-корректор с коэффициентами Адамса и Гира [14]. Порядок метода, определенный как порядок погрешности аппроксимации, менялся от 3 до 7 для методов Адамса и от 3 до 6 для методов Гира, а число коррекций варьировалось от 1 до 5. Для решения линейной алгебраической системы (1) относительно $\ddot{\theta}_i$ использовали алгоритм разложения Холецкого. При этом коррекция обобщенных скоростей не требует пересчета сил и дополнительного обращения матрицы a_{ki} в левой части системы (1).

Все тесты проводились для следующих двух моделей олигопептида Ala_9 в вакууме: 1) в первой модели все атомы рассматриваются явно и варьируются только торсионные углы (42 переменных); 2) во второй модели фиксированы наиболее быстрые степени свободы молекулярного движения в торсионных углах: углы χ аланинов (замена метильных групп на «объединенные» атомы) и угол ω, вращающий атом водорода в карбоксильной группе (32 переменных).

Обе модели соответствуют таким степеням фиксации, которые невозможны в настоящее время для моделирования в декартовых координатах. Время, требуемое на один шаг молекулярной динамики, составляло 1,1 и 0,8 с для двух моделей соответственно, на компьютере ЕС-1061. Для сравнения методов интегрирования проводили расчет траекторий длиной 3 пс для каждой модели из одной стартовой точки, полученной после минимизации и уравновешивания при 300 К α-спирали Ala_9 [10]. Во всех расчетах использовалась система эмпирических потенциалов ECEPP [15, 16].

На рис. 1 показаны первые шесть переменных, ориентирующих молекулу в пространстве, согласно методу [1, 2]. Очевидно, что, когда либо виртуальная связь $\theta_3=0$, либо плоские углы θ_2 и θ_5 проходят через 0 или π, этот набор координат вырождается. Чтобы избежать этого, мы проверяли значения θ_2, θ_3 и θ_5 на каждом шаге и при необходимости перемещали начало координат. Эта коррекция не требует много вычислений, но она возможна лишь для одной молекулы.

Известно, что при численном интегрировании уравнений подобных системе (1) методами высокого порядка следует ожидать появления неустойчивостей [4]. Мы обнаружили явные неустойчивости в нескольких тестах и, вероятно, ни один из

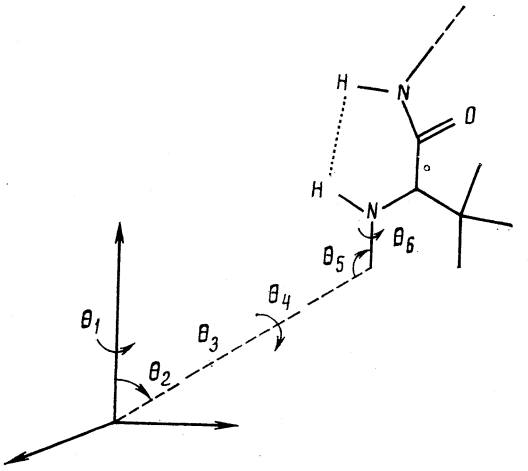


Рис. 1. Основание БКС-дерева молекулы [1]. Выделены первые шесть обобщенных координат: $\theta_1-\theta_6$. Виртуальная связь, соответствующая переменной θ_3, показана пунктирной линией. Два водородных атома, участвующих в быстрых соударениях, показаны точками

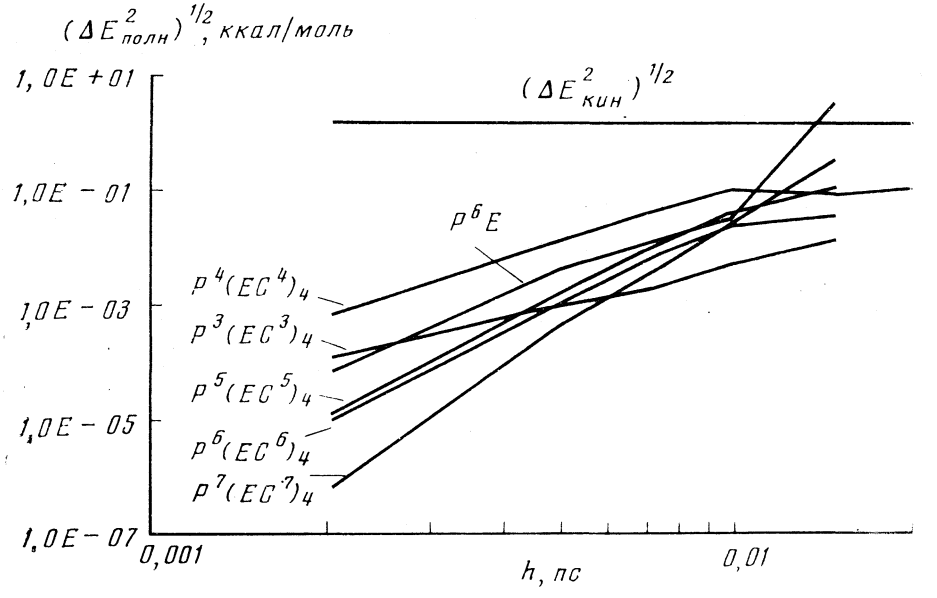


Рис. 2. Результаты моделирования трехпикосекундной траектории для первой модели Ala_9 явным и неявными методами. Вычислительная процедура на каждом шаге интегрирования неявным методом записывается в виде $P^k(EC^q)_m$, где P^k и C^q обозначают предиктор и корректор k-го и q-го порядка погрешности аппроксимации соответственно, E означает вычисление $\dot{\theta}_i$ из уравнения (1), m – число коррекций. Явный метод k-го порядка записывается в виде P^kE

используемых здесь алгоритмов нельзя считать устойчивым применительно к системе уравнений движения (1). Оказалось, однако, что неустойчивость сравнительно легко подавляется, если использовать сохранение полного импульса и момента импульса молекулы для расчета обобщенных скоростей, соответствующих первым шести координатам, показанным на рис. 1. Этот способ подавления численной неустойчивости применялся во всех наших тестах, однако он возможен только для молекулярной динамики одной изолированной молекулы.

Обсуждение результатов. На рис. 2 представлены наиболее характерные результаты, полученные при расчете трехпикосекундной траектории для первой модели молекулы. Прежде всего следует отметить, что неявные алгоритмы с итерационной

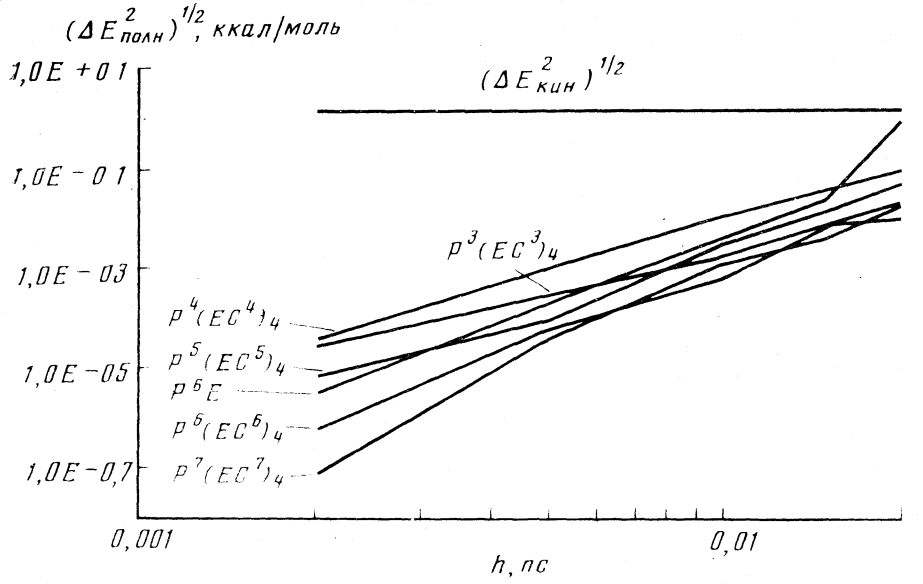


Рис. 3. Результаты моделирования трехпикосекундной траектории для второй модели Ala_9 явным и неявными методами. Обозначения как на рис. 2

коррекцией обобщенных скоростей в целом оказались заметно предпочтительнее явных методов. Для методов низкого порядка при больших шагах интегрирования использование коррекций дает уменьшение флуктуации полной энергии молекулы больше чем на порядок. Такое влияние является следствием наличия обобщенных скоростей в правой части уравнений (1), поскольку для МД в декартовых координатах это не наблюдается [13]. С другой стороны, в зависимости от порядка алгоритмы ведут себя примерно так же, как и для МД в декартовых координатах [12]. Методы более высокого порядка дают лучшую точность при малых шагах, но с ростом шага флуктуация полной энергии для этих методов растет быстрее. При максимальных шагах наилучшие результаты дает метод третьего порядка.

Примерно такая же картина наблюдается и в численных экспериментах со второй моделью α-спирали, для которой мы ожидали получить большие значения возможных шагов интегрирования. Как следует из рис. 3, в данном случае при максимальных шагах алгоритмы шестого и седьмого порядков показывают близкие результаты. При шаге 0,02 пс метод $P^6(EC^6)_2$ дает очень высокую точность интегрирования $\delta = \langle \Delta E^2_{kin} \rangle^{1/2} / \langle \Delta E^2_{tot} \rangle^{1/2} \approx 400$. При этом требуется всего 150 шагов для расчета трехпикосекундной траектории, что недостаточно для подтверждения устойчивости. Однако дополнительный тест в 300 шагов (6 пс) привел лишь к незначительному (20%) уменьшению отношения δ.

Следует отметить, что исключение быстрых гармонических осцилляций из спектра моделируемых внутримолекулярных движений делает их более похожими на динамику ван-дер-ваальсовых жидкостей. Например, для второй модели шаг интегрирования лимитируется не какой-то определенной степенью свободы, а случайными быстрыми столкновениями, например, NH_2-группы на N-конце с водородом в Ala_2 (см. рис. 1). Аналогичные особенности хорошо известны в МД жидкостей [4]. Данный пример показывает, что при построении оптимальной модели полимера для МД во внутренних координатах играет роль не только исключение быстрых степеней свободы, но и относительная масса возникающих при фиксациях твердых тел.

Представленные результаты показывают, что шаг интегрирования уравнений движения при моделировании во внутренних координатах может быть значительно увеличен по сравнению с доступным в настоящее время (0,002 пс при фиксации длин связей [12]) за счет изменения модели молекулы. Этот вывод противоречит оценкам, сделанным ранее на основании расчетов МД в декартовых координатах [17]. Мы объясняем это низкой доступной точностью фиксации валентных углов,

отмечавшейся авторами работы [17], а также отсутствием у них возможности фиксировать другие быстрые степени свободы. По-видимому, полученные здесь оценки возможных шагов интегрирования будут верны и для более крупных молекулярных систем, хотя необходимы дополнительные численные эксперименты для учета таких специфических проблем, как влияние радиуса отсечения для межатомных взаимодействий.

Список литературы

1. *Мазур А. К., Абагян Р. А., Еляков Г. Б.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 456.
2. *Mazur A. K., Abagyan R. A.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 1989. V. 6. N 4. P. 815.
3. *Abagyan R. A., Mazur A. K.* // Ibid. 1989. V. 6. N 4. P. 833.
4. *Хокни Р., Иствуд Дж.* Численное моделирование методом частиц. М.: Мир, 1987. Гл. 4.
5. *Allen M. P., Tildesley D. T.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. Chapter 3.
6. *Ciccotti G., Ryckaert J. P.* // Comput. Phys. Reports. 1986. V. 4. N 6. P. 345.
7. *Andersen H. C.* // J. Comput. Phys. 1983. V. 52. N 1. P. 24.
8. *Refson K., Pawley G. S.* // Mol. Phys. 1987. V. 61. N 3. P. 669.
9. *Perram J. W., Petersen H. G.* // Ibid. 1988. V. 65. N 4. P. 861.
10. *Mazur A. K., Dorofeyev V. E., Abagyan R. A.* // J. Comput. Phys. 1991. V. 92. N 2. P. 261.
11. *Verlet L.* // Phys. Rev. 1967. V. 159. N 1. P. 98.
12. *van Gunsteren W. F., Berendsen H. J. C.* // Mol. Phys. 1977. V. 34. N 5. P. 1311.
13. *Beeman D.* // J. Comput. Phys. 1976. V. 20. N 2. P. 130.
14. *Gear C. W.* Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. N .Y.: Prentice-Hall, 1971. Chapters 7, 8.
15. *Momany F. A., McGuire R. F., Burgess A. W., Scheraga H. A.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N 12. P. 2361.
16. *Nemethy G., Pottie M. S., Scheraga H. A.* // Ibid. 1983. V. 87. N 11. P. 1183.
17. *van Gunsteren W. F., Karplus M.* // Macromolecules. 1982. V. 15. N 9. P. 1528.

Академия наук СССР
Дальневосточное отделение
Тихоокеанский институт биоорганической химии
Владивосток

Поступила в редакцию
23.X.1990

УДК 536.7

© 1991 г.

Федоров Б. М.

ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОРИСТОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ТЕЛ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Показано, что необходимым условием появления экстремумов на зависимости относительной пористости дисперсного тела от температуры является изменение истинной плотности скелета, происходящее при изменении его химического состава или при фазовом переходе. Сделанные выводы экспериментально подтверждены детальным исследованием характеристик пористой структуры оксида алюминия вблизи температуры фазового перехода $\theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ (при 1100–1200° С).

Известно, что для пористого тела имеют место следующие соотношения [1]:

$$\varepsilon = V\rho_к, \quad (1)$$

$$\varepsilon = 1 - \rho_к/\rho_и, \quad (2)$$

$$V = 1/\rho_к - 1/\rho_и, \quad (3)$$

связывающие относительную пористость ε, удельный объем пор V, кажущуюся $\rho_к$ плотность пористого тела и истинную плотность $\rho_и$ его скелета (при условии отсутствия в структуре тела замкнутых пор). В реальных пористых телах (гидроксидах, оксидах, различных солях металлов и др.), в зависимости от их природы и условий термообработки могут протекать следующие процессы.

1. Изменение химического состава (термическое разложение солей, дигидратация кристаллогидратов, гидроксидов и поверхностная дегидратация оксидов, удаление физически сорбированной воды и т. д.).

2. Полиморфные превращения без изменения химического состава (фазовые переходы).

3. Спекание пористой структуры (по механизмам поверхностной диффузии или вязкого течения [2]).

Протекание всех этих процессов приводит к изменению величин V, $\rho_к$, ε, а двух первых из них — и величины $\rho_и$. Интенсивность процессов определяется кинетикой соответствующих реакций (в большинстве случаев твердофазных), так что в общем случае в уравнениях (1)—(3) необходимо рассматривать характеризующие пористую структуру параметры Pi как

$$\mathrm{Pi}=\mathrm{Pi}(T,\ \tau). \tag{4}$$

Пусть для простоты $\tau=\mathrm{const}$, т. е.

$$\varepsilon=\varepsilon(T),\quad V=V(T),\quad \rho_к=\rho_к(T),\quad \rho_и=\rho_и(T). \tag{5}$$

Тогда, выражая $\varepsilon(T)$ из (1)—(3) через соответствующие пары переменных из набора (5), имеем

$$\frac{\partial\varepsilon(T)}{\partial T}=\frac{\partial V(T)}{\partial T}\rho_к(T)+\frac{\partial\rho_к(T)}{\partial T}V(T), \tag{6}$$

$$\frac{\partial\varepsilon(T)}{\partial T}=[\rho_и(T)]^{-2}\left[\frac{\partial\rho_и(T)}{\partial T}\rho_к(T)-\frac{\partial\rho_к(T)}{\partial T}\rho_и(T)\right], \tag{7}$$

$$\frac{\partial\varepsilon(T)}{\partial T}=[1+V(T)\rho_и(T)]^{-2}\left[\frac{\partial V(T)}{\partial T}\rho_и(T)+\frac{\partial\rho_и(T)}{\partial T}V(T)\right]. \tag{8}$$

Следует отметить, что выражения для $\partial\varepsilon(T)/\partial T$ типа (6)—(8) формально можно выписать для любого параметра из набора (5), пользуясь соответствующими выражениями (1)—(3). Однако экспериментальным путем, как правило, определяют величины удельного объема пор, кажущейся и истинной плотностей, из которых по (1)—(3) рассчитывают относительную пористость. Это является обоснованием выбора переменных в этих уравнениях.

Из уравнений (6)—(8) следует, что условие

$$\partial\varepsilon(T)/\partial T=0 \tag{9}$$

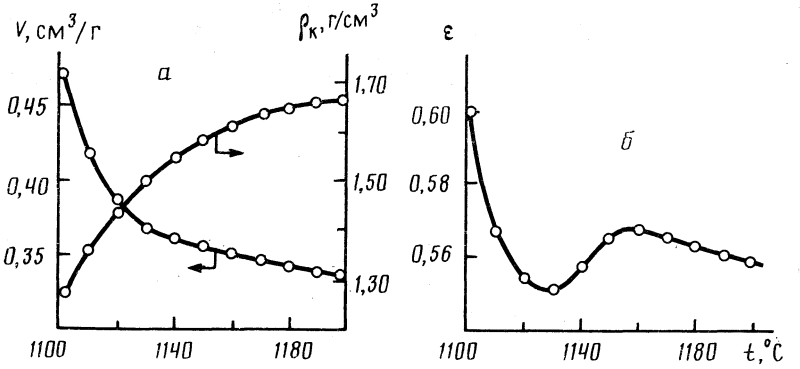
будет выполняться, если

$$\frac{\partial V(T)}{\partial T}\rho_к(T)+\frac{\partial\rho_к(T)}{\partial T}V(T)=0, \tag{10}$$

$$\frac{\partial\rho_к(T)}{\partial T}\rho_и(T)-\frac{\partial\rho_и(T)}{\partial T}\rho_к(T)=0, \tag{11}$$

$$\frac{\partial V(T)}{\partial T}\rho_и(T)+\frac{\partial\rho_и(T)}{\partial T}V(T)=0. \tag{12}$$

Решение (возможно, не единственное) любого из уравнений (10)—(12), если оно существует и имеет физический смысл, является температурой, при которой на зависимости $\varepsilon(T)$ может наблюдаться экстремум (возможно, не единственный). К сожалению, аналитические выражения типа (4) для параметров пористой структуры реальных дисперсных тел, как правило, неизвестны. В литературе обычно приводятся лишь табличные данные, относящиеся к некоторым фиксированным значениям T и Pi, или графические представления этих зависимостей. В связи с этим точное решение уравнений (10)—(12) в большинстве случаев, по-видимому, невозможно. Однако анализ этих уравнений позволяет сделать некоторые выводы отно-



Температурные зависимости характеристик пористой структуры изученного образца Al_2O_3: *а* – удельного объема пор и кажущейся плотности; *б* – относительной пористости

сительно поведения функции $\varepsilon(T)$, в частности определить условия, при которых можно ожидать появления экстремумов на этой зависимости. Так, в области температур, соответствующих протеканию только процессов спекания (поверхностного или объемного), удельный объем пор $V(T)>0$ с ростом температуры уменьшается $(\partial V(T)/\partial T<0)$, а кажущаяся плотность $\rho_к(T)>0$ плавно возрастает $(\partial\rho_к(T)/\partial T>0)$, в связи с чем можно было бы ожидать, что уравнение (10) будет иметь решение.

Однако в идеальном случае $\rho_и(T)=\text{const}$, т. е. $\partial\rho_и(T)/\partial T=0$, из чего следует, что уравнения (11), (12) решения не имеют, т. е. в соответствии с (7), (8) зависимость $\varepsilon(T)$ плавно убывает $(\partial\varepsilon(T)/\partial T<0)$. При протекании процессов разложения исходного соединения под действием температуры, а также при фазовых переходах обычно наблюдается изменение истинной плотности скелета (за исключением случаев псевдоморфизма), при этом $\partial\rho_и(T)/\partial T\neq 0$, в связи с чем можно ожидать появления решений уравнений (10)–(12).

Следует особо отметить, что поверхность большинства высокодисперсных оксидов металлов (Al_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2, TiO_2 и др.) обычно достаточно сильно гидратирована [3, 4]. Нагревание таких оксидов при 100–1200° С, как правило, приводит к частичному или полному удалению физически сорбированной воды и поверхностных гидроксилов, а также, возможно, некоторых стабилизирующих структуру анионов (NO_3^- в случае γ-Al_2O_3 [5]). При этом наряду с процессами спекания может происходить также некоторое несильное изменение истинной плотности скелета, в связи с чем повышается вероятность появления решений уравнений (10)–(12).

Таким образом, наиболее вероятно появление экстремумов на зависимости (T, τ) в области температур, при которых происходит изменение истинной плотности скелета пористого тела (благодаря изменению его состава или в случае фазовых переходов).

Следует отметить, что поскольку процесс спекания обычно происходит в широком, а фазовые переходы, напротив, в узких интервалах температур, то динамика нагрева (охлаждения) образцов должна сильно сказываться на характере зависимостей $V(T)$ и, особенно, $\partial V(T)/\partial T$ и незначительно сказываться на характере зависимостей $\rho_и(T)$, $\partial\rho_и(T)/\partial T$. В связи с этим из уравнения (12) следует, что на характер зависимости $\varepsilon(T)$ динамика нагрева и охлаждения образца должна также оказывать заметное влияние.

Для проверки высказанных предположений было детально изучено поведение зависимостей $V(T)$, $\rho_к(T)$, $\varepsilon(T)$ для оксида алюминия в области температур 1100–1200° С, соответствующей протеканию фазового перехода $\theta\rightarrow\alpha$-Al_2O_3 [4, 6]. Исходные образцы оксида алюминия псевдобемитной природы марки А-64К [7] прокаливали в течение 180 мин, при этом время нагрева образца по заданной температуры и его охлаждения поддерживалось постоянным и составляло 5–6 мин. Объем пор прокаленных образцов определяли методом ртутной порометрии, кажущуюся плотность – пикнометрически по ртути.

Как видно из рисунка, *а*, в исследованном интервале температур объем пор убывает, а кажущаяся плотность возрастает с ростом температуры, при этом зависимости $V(T)$ и $\rho_к(T)$ весьма гладкие (в пределах точности измерений). На зависимости $\varepsilon(T)$ в соответствии с приведенными рассуждениями наблюдаются два отчет-

ливо выраженных экстремума при 1130 и 1160° С (рисунок, *б*). По данным РФА, фазовый переход в прокаленных образцах начинается около 1100° С (регистрируется 2% α-Al_2O_3), и заканчивается при 1160° С (100% α-Al_2O_3); в образцах, прокаленных при 1130° С, содержится 40–60% α-Al_2O_3. Следовательно, наличие минимума на зависимости $\varepsilon(T)$ связано с одновременным протеканием процессов спекания оксида (возможно, по механизму вязкого течения [8]), и уплотнения его скелета в связи с образованием α-Al_2O_3. Спад зависимости $\varepsilon(T)$ при температуре выше 1160° С обусловлен спеканием образовавшегося α-оксида алюминия по механизму поверхностной диффузии [8, 9].

Таким образом, в области температур, соответствующих фазовому переходу, может наблюдаться экстремальный характер зависимости относительной пористости от температуры.

Список литературы

1. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. С. 132.
2. *Гегузин Я. Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1967.
3. *Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасов Д. В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978.
4. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/Под ред. Б. Г. Линсена. М.: Мир, 1973.
5. *Шкрабина Р. А., Мороз Э. М., Левицкий Э. А.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1293.
6. *Ушакова В. А., Мороз Э. М.* // Там же. 1985. Т. 26. № 4. С. 963.
7. *Федоров Б. М., Балашов В. Л., Беренблюм А. С.* // Там же. 1990. Т. 31. № 3. С. 673.
8. *Raman S. V., Doremus R. H., German R. M.* // Sintering and Heterogenous Catalysis. N. Y.; L., 1984. P. 379.
9. *German R. M., Munir Z. A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1976. V. 59. P. 379.

Всесоюзный научно-исследовательский институт органического синтеза
Москва

Поступила в редакцию
5.XII.1990

УДК 539.043

© 1991 г.

Кориков П. П., Ждан П. А.

ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ СМЕСИ ГАЗОВ В ПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ Si(100) И SiO_2/Si (100) МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Рассмотрена возможность получения азот- и кислородсодержащих соединений кремния путем ионной имплантации азота и кислорода в поверхностные слои образцов Si(100) и SiO_2/Si(100). Образцы подвергали воздействию ионов энергией 1500 эВ, образующихся при диссоциации смеси газов (98 ат.% Xe, по 1 ат.% O_2 и N_2). Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии установлено, что ионная бомбардировка позволяет получать оксинитриды на поверхности кремния и SiO_2. Показано, что вариация содержания кислорода и азота в газовой фазе обеспечивает изменение состава поверхности. Исследована электронная структура модифицированной таким образом поверхности, получены данные о влиянии температурного воздействия на образец. Сделан вывод, что данный метод может быть удобен для моделирования и изучения поверхности раздела оксинитрид/кремний.

В последние годы все большее внимание привлекает исследование поверхностных свойств оксинитридов кремния, которые являются перспективными материалами для микроэлектроники [1]. Один из основных способов получения оксинитридов – бомбардировка поверхности оксида кремния ионами азота с энергией несколь-

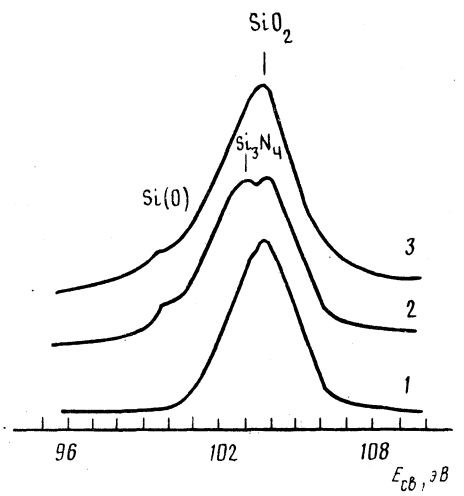


Рис. 1

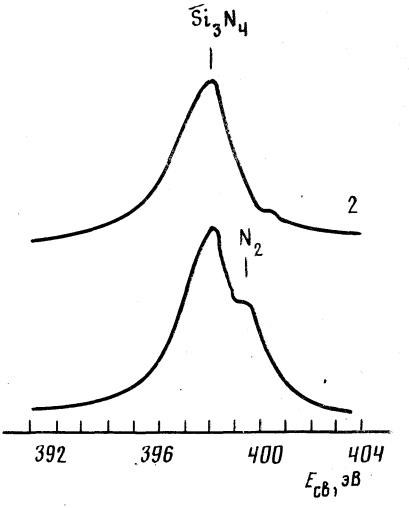


Рис. 2

Рис. 1. Форма фотоэлектронной линии Si2*p* для SiO_2 (*1*), SiO_2 после бомбардировки окислительно-нитридизующей смесью (*2*), SiO_2 после длительной бомбардировки ионами Ar^+ (*3*)

Рис. 2. Изменение формы линии N1*s* для образца Si (100) с имплантированным азотом (*1*) и после его прогрева в течение 2 ч при 600 К (*2*)

ко килоэлектронвольт. Изучение свойств границы раздела кремний/оксинитрид, полученного таким способом, представляет интерес с точки зрения фундаментальных исследований свойств твердого тела. В подавляющем большинстве случаев выход на эту границу осуществляется сбиванием поверхностных слоев оксинитрида ионной бомбардировкой. После этого поверхность раздела (толщина которой составляет 3—30 атомных слоев [2]) исследуют электронноспектроскопическими методами. Такой метод не лишен недостатков, поскольку в результате ионной бомбардировки инертным газом происходят определенные изменения границы раздела: частичное восстановление оксида кремния [3], перемешивание атомов в поверхностном слое [4], селективное распыление некоторых элементов [4]. При проведении экспериментов, изменяющих поверхность раздела, исследователь встает перед проблемой: на границу раздела можно выйти только один раз. Для повторения эксперимента надо брать другой образец. Цель данной работы — разработка методики получения модельной поверхности раздела с воспроизводимыми свойствами, близкими к свойствам «истинной» границы раздела оксинитрид/кремний. Окисление поверхности кремния кислородно-аргоновой смесью показало интересные результаты [5].

Эксперименты проводили на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2401 с использованием излучения MgK_α. Суть методики состояла в бомбардировке поверхности Si или SiO_2/Si смесью газов, состоящей из 98 ат.% инертного газа (Ar или Xe), 1 ат.% O_2 и N_2. Энергия ионов составляла 1,5 кэВ. Методом РФЭС изучали спектральные районы C1*s*, O1*s*, N1*s*, Si2*p*, Si2*s*, O*KLL*, N*KLL*, Si*KLL*. Давление в камерах анализа и предварительной подготовки было лучше, чем 10^{-9} Торр. Отжиг образцов проводили в вакууме 10^{-9} Торр. Анализировали также образцы, полученные Ar-бомбардировкой оксинитридов кремния, полученных ионной имплантацией при больших (~30 кэВ) энергиях и химическим осаждением из газовой фазы.

Методом РФЭС установлено, что вариация массы инертного газа (переход от Xe к Ar) не влияет на электронную структуру полученной системы. Бомбардировка поверхности указанной смесью приводит к полному удалению поверхностных углеводородных загрязнений, а также появлению значительного количества азота, имплантированного в образец. В результате воздействия ионного пучка происходит частичное разложение SiO_2 до Si(O). На рис. 1 показано, что в процессе бомбардировки образуется некоторое количество Si(O) с $\Delta E_{св}=-4$ эВ относительно SiO_2, а в результате воздействия ионного пучка смеси газов — Si_3N_4 величина $E_{св}=102{,}5$ эВ [6]. Количество подвосстановленного кремния не меняется при варьировании условий экс-

перимента. Пик азота, имплантированного в образец (рис. 2), имеет максимум 397,8 эВ, соответствуя оксинитриду кремния с $E_{св}$, близкой Si_3N_4 [6] и плечо 399,5 эВ, соответствующее молекулярно внедренному азоту. Учитывая близость энергии связи Si_3N_4 и оксинитрида, а также погрешность метода РФЭС при определении более чем двух элементов [4], нельзя с уверенностью утверждать об образовании Si_3N_4. Но его присутствие представляется вероятным. Точнее, можно говорить об образовании SiN_xO_{2-y}. Прогрев в вакууме при 600 К в течение 2 ч приводит к удалению плеча молекулярного азота, что свидетельствует, скорее всего, о его десорбции. Спектры Si2*p*, Si2*s*, Si*KLL*, O1*s*, O*KLL* не изменяются в результате прогрева. После термической обработки на поверхности появлялось некоторое количество углеводородных загрязнений – от 0,2 до 0,5 монослоя.

Процентный состав элементов, присутствующих на поверхности, не меняется в пределах ошибки опыта при варьировании времени бомбардировки (для времени бомбардировки более 15 мин, при котором наступает насыщение поверхностных слоев – динамическое равновесие между внедрением азота и кислорода и их удаления ионами инертного газа), массы инертного газа, но изменяется при варьировании процентного состава газовой смеси. Таким образом, меняя парциальные давления газов, можно изменять элементный состав получаемой поверхности, который составлял при 1 ат.% O_2 и N_2 в смеси 30 ат.% Si, 50 ат.% O, 12 ат.% N, 8 ат.% C, относительная погрешность определения концентрации элементов составляла 15%. Установлено, что после длительной (~24 ч) бомбардировки электронная структура и процентный состав элементов на поверхности не меняется. Длительная бомбардировка приводит также к стиранию различий между образцами SiO_2/Si и Si из-за селективного распыления кремния, с одной стороны, и окисления поверхности кремния, с другой.

Стравливание ионами аргона поверхностных слоев химически полученного оксинитрида и оксинитрида ионно-имплантированного показало, что их электронная структура одинакова как между собой, так и с полученной нами «бесконечной поверхности раздела». Из приведенных выше данных следует, что: ионная бомбардировка поверхности Si и SiO_2 указанной смесью позволяет получить оксинитридные пленки различного состава со свойствами, близкими свойствам границы раздела, образовавшейся при ионной бомбардировке.

Список литературы

1. *Белый В. И., Васильева Л. Л., Грищенко В. А.* Нитрид кремния в микроэлектронике. Новосибирск: Наука, 1982.
2. *Grunthaner F., Grunthaner P.* // Materials science reports. 1986. V. 1. № 2, 3. P. 65.
3. *Holm R., Storp S.* // Appl. Phys. 1977. V. 12. № 1. P. 101.
4. Анализ поверхности методики оже- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии/Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. М.: Мир, 1989.
5. *Yu C., Todorov S., Fossum E.* // J. Vac. Sci. Technol. 1987. A 5(4). P. 1569.
6. *Hegde M., Caraccido K., Hatton K., Wachtman J.* // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 37. P. 16.

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

Поступила в редакцию
23.XI.1990

УДК 543.022,538.022

© 1991 г.

Кориков П. П., Соколов А. В., Панеш А. М.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ СОСТОЯНИЙ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНКАХ МЕДЬ — СЕРЕБРО

Методами фотоэлектронной спектроскопии исследовано взаимодействие кислорода с поверхностью островковых пленок меди на поликристаллическом серебре (Ag/Cu). Обнаружен синергический эффект в реакциях окисления меди и серебра. Установлено, что в первую очередь окисляется медная, а затем серебряная составляющая пленки. Показано, что кислород, адсорбированный на поверхности Ag/Cu, характеризуется несколькими энергиями связи уровня O1*s*; количество кислорода в поверхностных слоях системы зависит от температуры поверхности и содержания меди. Высказано предположение, что граница кристаллитов медь – серебро промотирует реакцию окисления поверхности.

Пленки меди и серебра известны как активные катализаторы парциального окисления [1], в связи с чем их поверхность широко исследовалась методами электронной спектроскопии [2–8]. Сонанесенные системы серебро/медь представляют интерес для фундаментальных исследований границы твердых тел [8–10]. Островковые пленки представляют собой одну из стадий формирования такой границы раздела, однако их реакционные свойства недостаточно изучены. В частности, реакционные свойства (окисление и др.) системы Ag/Cu не исследованы. В работе [11] показано, что электронная структура стабильной системы Ag/Cu не зависит от количества атомов меди, нанесенных на поверхность серебра.

Цель данной работы — изучение методами фотоэлектронной спектроскопии состояний адсорбированного кислорода и электронной структуры подложки (Ag/Cu) в зависимости от экспозиции кислорода, содержания меди на поверхности и при температурах 300, 400 и 530 К.

Формирование системы Ag/Cu проводили в вакууме in situ термическим напылением [11] в камере предварительной подготовки. В ней же проводили адсорбцию кислорода при экспозициях $3\cdot10^4$, $1{,}5\cdot10^5$, $1{,}05\cdot10^6$, $1\cdot10^7$ L при $p_{O_2}=10^{-4}\div10^{-2}$ Торр для времени напыления меди ($\tau_{нап}$), равного 25, 40 и 65 с. В методах рентгенофотоэлектронной (РФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) использовали излучение Mg K_α и HeI, HeII, соответственно. Погрешность определения энергии связи ($E_{св}$) составляла 0,2 эВ.

Изменения в фотоэлектронном спектре Cu2*p* представлены на рис. 1. Видно, что максимум линии 932,4 эВ остается постоянным при изменении экспозиции кислорода. После экспозиции $1{,}05\cdot10^6$ отмечено увеличение ширины обоих пиков дублета Cu2*p* и рост сателлита 943 эВ, что соответствует образованию некоторого количества CuO [12]. При других значениях $\tau_{нап}$ и T наблюдались аналогичные, но менее выраженные закономерности.

Более значительные изменения происходят в оже-спектре Cu*LVV* с рентгеновским возбуждением (рис. 2): появление плеча сменяется сдвигом максимума на −1,5 эВ, что соответствует образованию Cu_2O [12]. Уширение оже-линии связано с изменением условий экранирования остовной дырки в результате взаимодействия атомных оболочек меди и кислорода [12].

На рис. 3 представлены оже-спектры AgMNN с рентгеновским возбуждением. При увеличении экспозиции кислорода меняется тонкая структура спектра, а после $1{,}05\cdot10^6$ *L* появляется плечо −1–(−1,8) эВ, что свидетельствует об образовании Ag_2O [12]. Аналогичные изменения спектров AgMNN наблюдались для других значений $\tau_{нап}$ и T.

Изменения в уровне Ag3*d* происходят только после экспозиции 10^6 *L* и температурах 400 и 530 К. Характерное плечо с $\Delta E_{св}=-0{,}8$ эВ соответствует образованию AgO [12]. Пика в спектре C1*s* не наблюдалось вплоть до экспозиции 10^6 *L*, при которой на поверхности появляется ~5 ат.% углерода в виде групп $(CH_2)_n$ и $(CO_3)^2$ [12].

Спектр O1*s* представляет собой широкую и размытую линию с большим числом плеч (рис. 4). Положение максимума 529,2–529,5 эВ не меняется при увеличении экспозиции. Интенсивность плеча 528,0 эВ сначала растет при увеличении экспози-

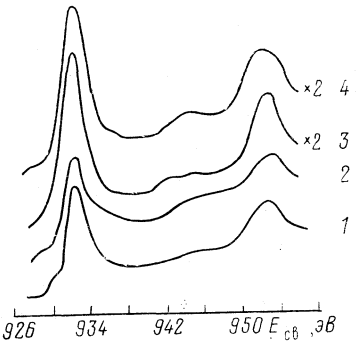


Рис. 1

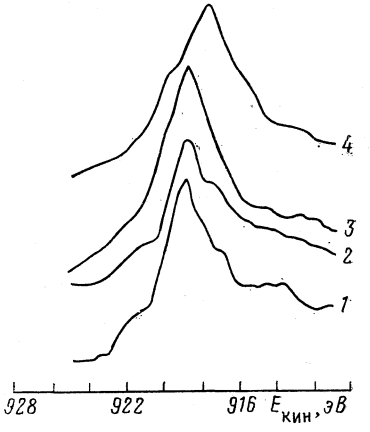


Рис. 2

Рис. 1. Спектры РФЭС уровней Cu2*p* для системы Ag/Cu+O_2 при различных экспозициях: $\tau_{нап}$=25 с – исх. (*1*), $3\cdot10^4$L O_2 (*2*), $1{,}5\cdot10^5$L O_2 (*3*), $1{,}05\cdot10^6$L O_2 (*4*)

Рис. 2. Оже-спектры Cu*LVV* с рентгеновским возбуждением для системы Ag/Cu+O_2, условия аналогичны рис. 1

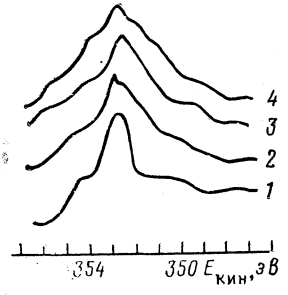


Рис. 3

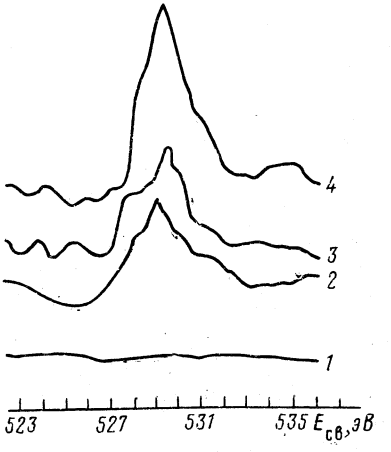


Рис. 4

Рис. 3. Поведение оже-линии Ag*MNN* системы Ag/Cu+O_2, условия аналогичны рис. 1

Рис. 4. РФЭС-спектр O1*s* для системы Ag/Cu+O_2 при тех же условиях, что и для рис. 1

ции, затем уменьшается. Положение максимума 529,2–529,5 эВ соответствует кислороду, атомарно-адсорбированному на меди и серебре [2–8]. Плечо 528,0 эВ может быть отнесено к оксидоподобному состоянию приповерхностного слоя серебра [2–8]. Интерпретация плеча 531,2 эВ затруднена, поскольку данное состояние не описывалось для меди и серебра. Возможно, оно относится к структуре  При сравнении образцов с различными временами $\tau_{нап}$ для всех температур оказалось, что количество кислорода в поверхностном слое максимально для $\tau_{нап}$=40 с при общем количестве меди на поверхности 40–50 ат.%.

Из рис. 2 и 3 видно, что изменения, соответствующие появлению окислов Cu_2O и Ag_2O (см. выше) происходят при экспозициях $3 \cdot 10^4$ и $1{,}05 \cdot 10^5$ соответственно. Следовательно, в первую очередь окисляются атомы медных островков, затем серебряной подложки.

Эксперименты, проведенные в аналогичных условиях для пленок меди и серебра на тантале, показали, что не образуется даже следов двухвалентных оксидов меди и серебра, включая экспозиции 10^6—10^7 L. Спектры уровня Cu2*p* после взаимодействия толстой (~200 Å) пленки меди с кислородом по форме аналогичны исходным (рис. 1, кривая *1*). Форма линии Ag3*d* также не менялась, происходило только ее небольшое уширение из-за изменения условий экранирования.

Оже-спектры с рентгеновским возбуждением Cu*LVV* для непрерывных пленок меди показали сужение линии при экспозициях порядка 10^5 L, лишь при экспозиции около 10^6 L происходили изменения спектра, соответствующие появлению Cu_2O (см. выше), форма спектра отличается от кривой *4* на рис. 2 плечом, соответствующим Cu [12], интенсивностью 90% от максимума. Оже-спектр Ag*MNN* с рентгеновским возбуждением характеризовался проявлением тонкой структуры, но его форма принципиально не отличалась от кривой *1* рис. 3. Таким образом, метод РФЭС показал отсутствие оксида серебра на поверхности непрерывной серебряной пленки.

Спектры O1*s* показали наличие атомарно-адсорбированного кислорода с $E_{св}$ (O1*s*)=529,2 эВ [7]. Плечо 529,5 эВ при адсорбции кислорода на меди показало образование Cu_2O [5, 7]. УФЭС свидетельствовала об атомарной адсорбции кислорода в обоих случаях с пиками в HeII-возбужденных фотоэлектронных спектрах 1,7 и 9 эВ (Ag) и 6 эВ (Cu) [5]. Полученные нами результаты полностью согласуются с работами [2—8], в связи с чем мы не приводим исходных спектров.

Из полученных результатов следует, что наблюдается выраженный синергизм в реакциях окисления меди и серебра для островковых пленок медь/серебро. Синергизм проявляется как в большей скорости окисления системы, так и в образовании оксидов CuO, AgO, Ag_2O.

Количественный анализ поверхности методом РФЭС показал, что количество кислорода, находящееся в поверхностном слое после адсорбции кислорода, зависит от количества меди, напыленной на поверхность, а также температуры образца. Наибольшее количество кислорода наблюдалось после его адсорбции в поверхностном слое образцов с $\tau_{нап}$=40 с. Можно предположить что активной в промотировании реакции окисления является граница кристаллитов медь/серебро.

Список литературы

1. *Андерсен Дж.* Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978.
2. *Aygob M., Hedge M.* // Surf. Sci. 1984. V. 147. № 2—3. P. 361.
3. *Cambell C., Paffet M.* // Ibid. 1984. V. 143. № 2—3. P. 517.
4. *Peukerf M.* // Ibid. 1984. V. 146. № 2—3. P. 329.
5. *Hedge M., Aygob M.* // Ibid. 1986. V. 173. № 2—3. P. L. 635.
6. *Stefanov P., Marinova Ts.* // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 31. № 4. P. 445.
7. *Brundle C.* // Farad. Disc. Chem. Soc. 1974. V. 58. P. 103. 54.
8. *Hitchcock A., De Crescenzi M., Tylisczak T.* // Physica B. 1989. V. 158. № 1—3. P. 666.
9. *Heimann P., Neder-meyer H., Roloff H.* // Prog. 7th Int. Congr. and sth. Int. Conf. Sol. Surf. Vienna, 1977. P. 2145.
10. *Sundaram V., Landers R., da Cunha S. et al.* // J. Vac. Sci. Tech. 1982. V. 20. № 3. P. 855.
11. *Кориков П. П., Соколова О. В., Панеш А. М.* // Журн. физ. химии. В печати.
12. Анализ поверхности методами оже- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии/Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. М.: Мир, 1987.

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

Поступила в редакцию
14.XII.1990

УДК 548.55+541.66

© 1991 г.

Ходяков А. А. Джафаров М. Х., Куриленко Л. Н., Саунин Е. И. Дьяков В. А.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРИБОРАТА ЛИТИЯ LiB_3O_5 И ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Методом роста из раствора в расплаве получены монокристаллы перитектического соединения LiB_3O_5. Установлено, что кристаллы отвечают ромбической сингонии, пространственной группе $Pna2_1$, параметры ячейки a=8,456 (3), b=7,383 (3), c=5,135 (2) Å. При измерении температурной зависимости коэффициента линейного термического расширения α обнаружено наличие сильной анизотропии этого параметра по кристаллографическим направлениям. Отмечено уменьшение величины α с ростом температуры при t>300° С, что указывает на различную температурную зависимость разных фононных мод в LiB_3O_5. Методом ИК-спектроскопии изучены изменения, происходящие в этом кристалле при термической обработке. Показано, что при t>500° С триборат лития взаимодействует с атмосферной водой. Отмечены также температурно-стимулированные изменения в области валентных колебаний связи Li—O, объясняемые локальными изменениями в катионной подрешетке LiB_3O_5.

Монокристаллы трибората лития LiB_3O_5=$Li_2O\cdot3B_2O_3$ (ЛБО) проявляют высокую нелинейность и обладают широкими температурным и угловым синхронизмами, рекордной (по отношению к имеющимся нелинейным кристаллам) лучевой стойкостью и т. д., что делает ЛБО перспективным материалом для преобразователей частоты лазерного излучения в УФ-области [1, 2]. Однако сведения о физико-химических свойствах этого материала и, в частности, об изменениях, происходящих в нем при термическом воздействии, в литературе отсутствуют. Интерес к изучению влияния температуры на ЛБО стимулируется и особенностями положения состава $Li_2O\cdot3B_2O_3$ на диаграмме состояния Li_2O—$3B_2O_3$ [3]. Триборат лития LiB_3O_5 — перитектическое соединение, инконгруэнтно плавящееся при 834±2° С. Таким образом, получение монокристаллов состава $Li_2O\cdot3B_2O_5$ представляет собой нетривиальную задачу.

Монокристаллы ЛБО выращивали на ориентированную затравку из раствора в расплаве под поверхностью расплава. В качестве флюса использовали B_2O_3, исходными компонентами для получения расплава были Li_2CO_3 («ос. ч.») и H_3BO_3 («ос. ч.»). Гомогенизацию расплава проводили путем его перегрева на 100° С выше перитектической точки при перемешивании. Относительная пологость линии ликвидуса диаграммы состояния на участке LiB_3O_5—B_2O_3 требует жесткого соответствия температуры кристаллизации и состава. Поэтому затравление проводили при равновесной для заданного состава температуре. За время роста (скорость роста ограничена высокой вязкостью расплава) температуру снижали на несколько градусов. Выращивание происходило с вращением тигля.

Выращенные таким образом кристаллы ЛБО имели совершенную огранку и размеры до 35×25×20 мм. Рентгеноструктурным анализом (четырехкружный дифрактометр Siemens R3m) установлено соответствие синтезированных монокристаллов ромбической сингонии, пространственная группа $Pna2_1$, параметры ячейки a=8,456 (3), b=7,383 (3) и c=5,135 (2) Å, что хорошо совпадает с литературными данными.

Анализ полученных монокристаллов, проведенный методом ИК-спектроскопии (фурье-спектрометр PE 1720X, спектры пропускания, диапазон 4000—400 $см^{-1}$, рис. 1, кривая *1*), показал наличие в LiB_3O_5 трехкратно и четырехкратно (полоса поглощения 964 $см^{-1}$) координированного бора. Это соответствует предложенной в работе [4] структуре рассматриваемого соединения. Одновременно обнаружено наличие в исследуемых образцах структурно-связанной воды. Одной из причин ее присутствия может быть захват растущим кристаллом продуктов термолиза H_3BO_3. Малая толщина исследуемых данным методом образцов (0,7 мм) и интегральный характер получаемых спектров поглощения делает невозможной количественную оценку в содержании установленной примеси в объеме и приповерхностных областях, сильно искаженных в результате механической обработки

Изменение физических свойств монокристалла LiB_3O_5 при воздействии температуры оценивали при измерении такого важного параметра, как коэффициент линейного термического расширения α. Из структурных соображений следовало ожи-

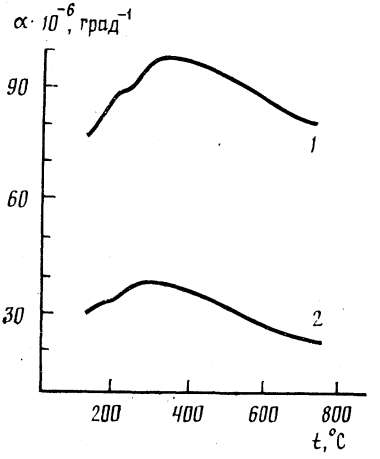


Рис. 1. Спектры поглощения монокристалла LiB_3O_5 в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$: *1* – исходный спектр, *2* – после отжига при 740° С

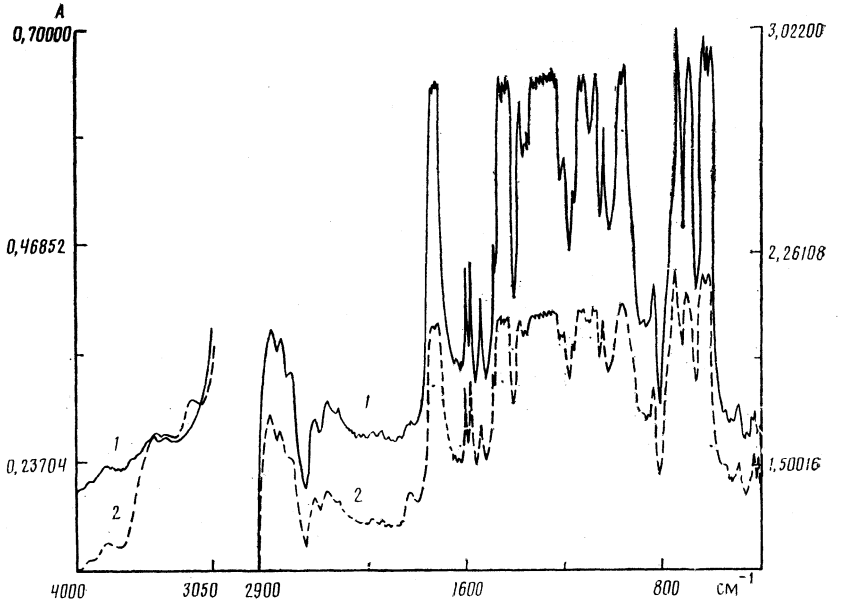


Рис. 2. Температурные зависимости значений α монокристаллов LiB_3O_5: *1* – по оси *a*, *2* – по оси *c*

дать заметной анизотропии значений этого параметра для LiB_3O_5. И действительно, как следует из результатов экспериментальных определений (рис. 2, дилатометрия), различия в значениях α для разных кристаллографических направлений кристалла LiB_3O_5 весьма велики. Величина коэффициента анизотропии $K=(\alpha_2-\alpha_1)/\alpha_2$ [5] достигает 0,61. Следует отметить большие абсолютные значения α в интервале 50–250° С.

Основываясь на известной взаимосвязи величины α с тепловым сопротивлением, можно сделать вывод, что для LiB_3O_5 характерны анизотропия и малые значения теплопроводности. Обращают внимание отрицательные значения отношения $\Delta\alpha/\Delta t$ в области температур выше 320° С. Изменения значений α носят обратимый характер и хорошо воспроизводятся в циклах нагрев – охлаждение. Исходя из того, что температурный ход α определяется температурной зависимостью теплоемкости, столь нетрадиционный вид зависимости α может указывать на заметный вклад ангармоничности в величину теплоемкости LiB_3O_5. Следует отметить, что никаких

тепловых эффектов в этой области температур при термоанализе LiB_3O_5 обнаружено не было.

Физико-химические изменения монокристаллов LiB_3O_5 при термическом воздействии изучали при анализе спектров поглощения образцов, измеренных в ИК-области после отжига на воздухе при t=200, 500 и 740° С в течение 20 мин при каждом значении. Как указывалось, образцы содержат небольшое количество прочно связанной воды, валентные колебания гидроксилов которой проявляются в области 3700–3300 $см^{-1}$ (максимумы при 3462 и 3365 $см^{-1}$), а деформационные — при 1652 $см^{-1}$ (рис. 1, кривая *1*). Положение максимумов и ширина полос поглощения (п. п.) свидетельствуют о наличии водородных связей. Термообработка не приводит к изменениям указанных п. п. Однако после отжига при 740° С появляется дополнительная п. п. при 3195 $см^{-1}$ (рис. 1, кривая *2*). Интенсивность этой полосы невелика. Сухая шлифовка образца приводит к исчезновению этой полосы поглощения, а п. п. 3462 и 3365 $см^{-1}$ остаются без изменений. Это позволяет отнести п. п. при 3195 $см^{-1}$ к валентным колебаниям находящихся на поверхности гидроксилов молекул воды с сильной водородной связью. Полосы поглощения при 3462 и 3365 $см^{-1}$ обусловлены, очевидно, наличием воды и связанных гидроксилов в объеме матрицы.

После отжига при 500° С в образцах появляется довольно широкая слабо-интенсивная п. п. с максимумом при 1827 $см^{-1}$. При повышении температуры отжига интенсивность ее возрастает, причем несколько изменяются и соотношения интенсивностей низко- и высокочастотного крыльев. Небольшие, но заметные изменения происходят во всей области 2000–1750 $см^{-1}$. Указанная область спектра характерна для проявления частот валентных колебаний мостиковых групп CO, локализованных, как это следует из экспериментов, в объеме.

В области частот 440–400 $см^{-1}$ в исходном спектре регистрируется сложная п. п. с неполностью разрешенными максимумами 426 и 414 $см^{-1}$. Уже после отжига при 200° С этот дублет разрешается. С ростом температуры отжига наблюдаются изменения в соотношении интенсивностей дублета. Разностные спектры показывают, что разрешение дублета связано с отжигом п. п. с максимумом при 421 $см^{-1}$. За поглощение в рассматриваемой области спектра ответственны валентные колебания связей Li–O. Тогда можно предположить, что термообработка приводит к локальным изменениям в катионной подрешетке LiB_3O_5, т. е. к изменениям в ближайшем окружении связей Li–O вследствие миграции вакансий или междоузельных атомов.

Список литературы

1. *Dyakov V. A., Dzhafarov M. Kh., Pryalkin V. A. et al.* // XII European Crystallographic Meeting Collected Abstr. Moscov, USSR, August 20–29, 1989. V. III. P. 460.
2. *Chen Ch., Wu Y., Jaing A. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 1989. V. 6. № 4. P. 616.
3. *Sastry B. S. R., Hummel E. A.* // J. Amer. Ceramic Soc. 1958. V. 41. № 1. P. 7.
4. *Ihara M., Yuge M., Krogh-Moe J.* // Yogyo Kyohaysi. 1980. V. 88. № 4. P. 179.
5. *Новикова С. И.* // Измерительная техника. 1985. № 1. С. 48.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19.II.1991

УДК 532.73
© 1991 г.

Нотоя Р., Мацуда А.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ И РАСТВОРИТЕЛЕМ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Показано, что в концентрированных водных растворах хлоридов параметр Сеченова находится в хорошем линейном соответствии с абсолютной кислотностью катиона металла. Сделан вывод, что различные взаимодействия растворенного вещества и растворителя в целом также определяются электронным донорно-акцепторным взаимодействием.

Недавно мы установили эмпирическое правило, согласно которому абсолютная величина стандартной свободной энергии $\Delta G^{\circ}_{i(x),g\leftarrow s}$ сольватации катионов i или галогенид-анионов x в растворителе s пропорциональна аналогичной величине в воде (w):

$$\Delta G^{\circ}_{i(x),g\leftarrow s}=\beta_s \Delta G^{\circ}_{i(x),g\leftarrow w}. \quad (1)$$

Здесь величина $\Delta G^{\circ}_{i(x),g\leftarrow s}>0$, что означает перенос в вакууме иона i из растворителя s в газовую фазу; β_s – постоянная, характерная для данного растворителя [1]. Мы также обнаружили, что указанная величина связана с абсолютной кислотностью ε_i катиона и абсолютной основностью растворителя $\rho_s{}^a$, или же абсолютной основностью аниона $\rho_x{}^a$ и абсолютной кислотностью растворителя ε_s соотношениями:

$$\Delta G^{\circ}_{i,g\leftarrow s}/z_i=\varepsilon_i \rho_s{}^a, \quad (2)$$

$$\Delta G^{\circ}_{x,g\leftarrow s}/|z_x|=\varepsilon_s(\rho_x{}^a-0{,}80). \quad (3)$$

Здесь индексом °, g и z означают стандартное состояние, газовую фазу и зарядовое число иона соответственно [1]. Приведенные эмпирические правила пригодны также для расплавов солей [2]. В высококонцентрированных водных растворах электролитов [2] абсолютные величины кислотности катионов находятся в хорошей линейной зависимости от коэффициента активности воды [3].

С другой стороны, в случае высококонцентрированных сред было обнаружено существование двух линейных зависимостей параметра Сеченова от обратных значений ионных радиусов для одно- и двузарядных катионов [4, 5]. В данной работе исследуется взаимосвязь между параметрами Сеченова, абсолютной кислотностью и коэффициентами активности [6] ионов.

Два эмпирических правила для $\Delta G^{\circ}_{i(x),g\leftarrow s}$. Реальная стандартная энергия $\Delta G^{\circ}_{i(x),g\leftarrow s}$ сольватации катиона i (или аниона x) в растворителе s определяется уравнением

$$\Delta G^{\circ}_{i(x),g\leftarrow s}=-z_{i(x)}F\Phi_{i(x),s}+\Delta G^{\circ}_{i(x)}, \quad (4)$$

где $\Phi_{i(x),s}$ – абсолютная электродвижущая сила электродной реакции:

$$M_i{}^{z_i+}+z_i\bar{e}=M_i, \quad (5)$$

$\Delta G^{\circ}_{i(x)}$ – стандартная свободная энергия образования катиона i (или анионов x) из элемента и электронов в газообразном состоянии. Величина $\Delta G^{\circ}_{i(x),g\leftarrow s}$ может

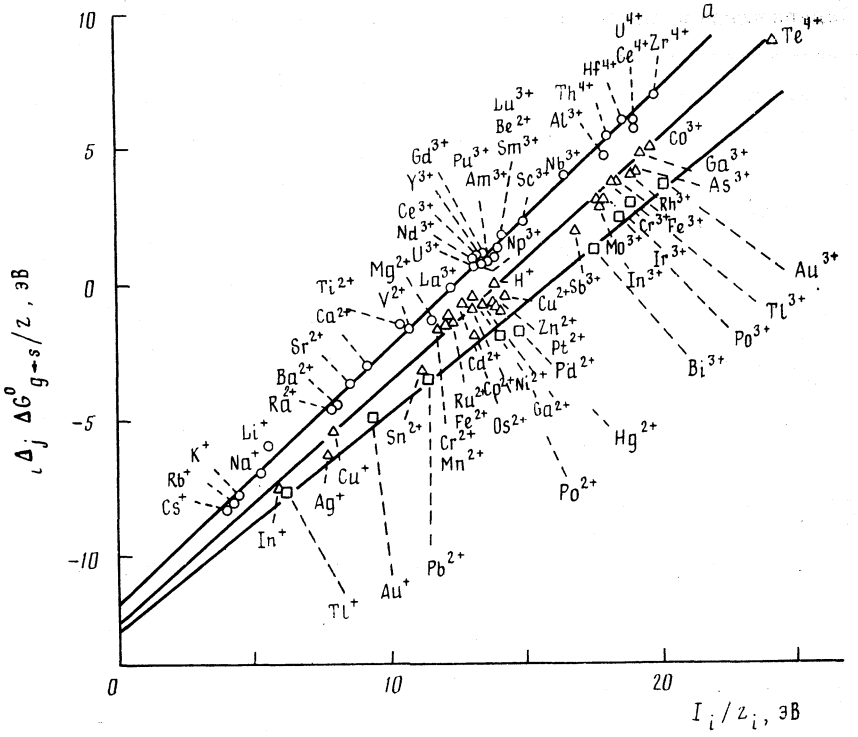


Рис. 1. Взаимосвязь между $_i\Delta_j\Delta G^\circ_{q\leftarrow s}/z$ и I_i/z_i; H^+ – катион j

быть также выражена с помощью химической свободной энергии $\Delta\overline{G}^\circ_{i(x),g\leftarrow s}$ и электростатического члена, обусловленного поверхностным потенциалом растворителя χ_s:

$$\Delta G^\circ_{i(x),g\leftarrow s}=\overline{\Delta G}^\circ_{i(x),g\leftarrow s}+z_iF\chi_s. \tag{6}$$

В дальнейшем используем в качестве точки отсчета свойства некоторого катиона j; тогда подобная относительная величина $\Delta G^\circ_{g\leftarrow s}$ составит

$$_{i(x)}\Delta_j\Delta G^\circ_{g\leftarrow s}/z=[\overline{\Delta G}^\circ_{i(x),g\leftarrow s}/z_{i(x)}]-(\overline{\Delta G}^\circ_{j,g\leftarrow s}/z_j) \tag{7}$$

и

$$_{i(x)}\Delta_j\Delta G^\circ_{q\leftarrow s}/z=[\Delta G^\circ_{i(x),g\leftarrow s}/z_{i(x)}]-(\Delta G^\circ_{j,g\leftarrow s}/z_j). \tag{8}$$

Эта величина точно рассчитывается с помощью приведенных в литературе термодинамических данных и стандартных величин электродвижущих сил реакций типа (5) для $i(x)$ и j:

$$_{i(x)}\Delta_j\Delta G^\circ_{g\leftarrow s}/z=[\Delta\overline{G}^\circ_{i(x)}/z_{i(x)}]+\Delta\overline{G}^\circ_j/z_j-FE^\circ_{i(x)j,s}, \tag{9}$$

где $\Delta\overline{G}^\circ_j$ – стандартная свободная энергия образования частиц j из чистых элементов (катион и электроны в газообразном состоянии). Относительные значения для многих видов частиц, которые можно найти в литературе, основываясь на уравнении (9), показывают наличие линейной зависимости $_{i(x)}\Delta_j\Delta G^\circ_{i(x),g\leftarrow s}$ от энергии ионизации (поделенной на валентность z_i) типа a, b или c на рис. 1. Отсюда можно

Эмпирические правила и соотношения для сольватации ионов и связи MX_n

Сольватация (катион i)	Связь MX_n	Сольватация (анион x)
	Правило I	
$\Delta G^\circ_{i,g\leftarrow s} = \beta_s \Delta G^\circ_{i,g\leftarrow s}$	$D'_{MX_n} = \beta_x D'_{MCl}$	$\Delta G^\circ_{x,g\leftarrow s} = \beta_s \Delta G^\circ_{x,g\leftarrow w}$
	Правило II	
$\Delta G^\circ_{i,g\leftarrow s}/z_i = \varepsilon_i \rho_s{}^a$ $\beta_s = \rho_s{}^0/\rho_u{}^0 = \rho_s{}^b/\rho_u{}^b = \rho_s{}^c/\rho^c{}_w$ $\rho^a{}_s = 0{,}099\,(DN+8{,}83)$, эВ	$D'_{MX_n}/n = \varepsilon_i \rho_x{}^0$ $\beta_x = \rho_x/\rho_{Cl}$	$\Delta G^\circ_{x,g\leftarrow s} = \varepsilon_s\,(\rho_x{}^a - 0{,}08)$ $\beta_s = \varepsilon_s/\varepsilon_w$ $\varepsilon_s = 0{,}30\,(\Delta N+211{,}2)$

определить абсолютную величину $\Delta G^\circ_{j,g\leftarrow s}/z_j$ с использованием экстратермодинамического приближения, сводящегося к экстраполяции верхней прямой рис. 1 к оси ординат; отсекаемый отрезок определяет характеристики «идеального» иона, энергия ионизации которого равна нулю [1]. Внешняя электронная оболочка упомянутого идеального иона имеет конфигурацию благородного газа. Тогда значения $\Delta G^\circ_{i(x),g\leftarrow s}$ можно определить из рис. 1, и они выражаются простым уравнением, что ясно из следующего раздела.

Определение абсолютной кислотности катиона и основности аниона. Как следует из уравнения (2), наклон верхней линии рис. 1 определяет абсолютную основность $\rho_s{}^a$ растворителя и абсолютную кислотность катиона ε_i, которая выражается для катиона, принадлежащего верхней, средней и нижней линиям [1] соответственно как I_i/z_i (электронная конфигурация катиона i типа атома благородного газа; $r^2 = 0{,}9952$); $0{,}936\{(I_i/z_i) - 0{,}93\}$ ($d^3 - d^{10}$ на внешней оболочке; $r^2 = 0{,}9864$) или $0{,}862\{(I_i/z_j) - 1{,}42\}$ ($3d^{10}+4f^{14}$; $r^2 = 0{,}9888$).

Абсолютная основность $\rho_x{}^a$ аниона была определена с помощью взаимосвязи [1] между энергией диссоциации D'_{MX_n} газообразной молекулы MX_n галогенида металла и I_i/z_i и выражается следующим образом:

$$D'_{MX_n}/n = \rho_x{}^a \varepsilon_i, \qquad (10)$$

где D'_{MX_n} является свободной энергией диссоциации молекулы MX_n на ионы M^{n+} и nX^- в газовой фазе. В качестве примера рассмотрим выражение для стандартной химической свободной энергии $\Delta G^\circ_{x,g\leftarrow s}$ для сольватации аниона при абсолютной кислотности растворителя ε_s и основности $\rho_x{}^a$. Абсолютное значение $\Delta G^\circ_{x,g\leftarrow s}$ также может быть найдено на основе рис. 1. Если построить функции $\Delta G^\circ_{x,g\leftarrow s} - \rho_x{}^a$, то обнаруживается существование линейного соотношения, выраженного уравнением (3).

Абсолютная основность $\rho_s{}^a$ и кислотность ε_s растворителя, как выяснилось, также находятся в линейной взаимосвязи с электронодонорным числом DN и акцепторным числом AN (предложенными Гутманном и Майером [7]), как показано в таблице, суммирующей соответствующие эмпирические правила.

Взаимосвязь между фактором Сеченова и абсолютной кислотностью катиона. Как уже упоминалось, в [4, 5] установлено наличие линейного соотношения логарифма коэффициента средней активности галогенидов металлов $\lg \gamma_\pm$ с молярностью m солей в высококонцентрированных водных солевых растворах (рис. 2). Величина

[1] Эти линии были получены методом наименьших квадратов с квадратом коэффициента корреляции r^2.

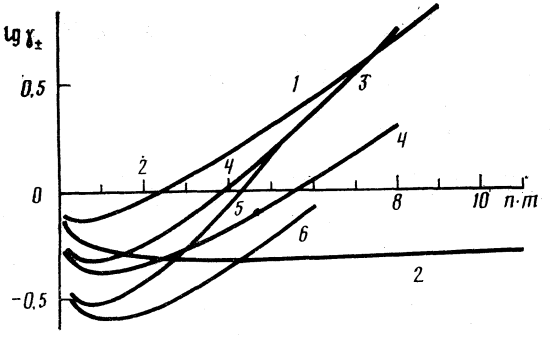


Рис. 2

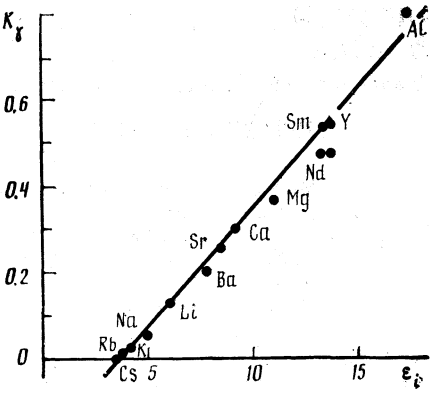


Рис. 3

Рис. 2. Взаимосвязи между $\lg \gamma_{\pm}$ и произведением валентности n катиона и молярности m соли в концентрированных водных растворах хлоридов различных металлов: *1* – Li^+, *2* – Cs^+, *3* – Mg^{2+}, *4* – Sr^{2+}, *5* – Al^{3+}, *6* – Pr^{3+}

Рис. 3. Взаимосвязь между параметром Сеченова K_γ и абсолютной кислотностью ε_i катионной составляющей хлорида металла в концентрированных водных растворах

$K_\gamma = \partial \lg \gamma_{\pm} / \partial m$ была названа [4, 5] параметром Сеченова. Полученные нами на основе данных рис. 1 соотношения между значениями параметра Сеченова растворов хлоридов металлов и ε_i приведены на рис. 3. Такая же линейная взаимосвязь между K_γ и ε_i получается и для растворов бромидов и иодидов металлов.

Наличие подобных взаимосвязей между величинами параметра Сеченова и абсолютными кислотностями катионов свидетельствует в пользу того, что сопряженные взаимодействия растворитель–растворитель и растворитель–растворенное вещество имеют донорно-акцепторную природу. Однако отдельные составляющие таких сложных взаимодействий для концентрированных сред пока не могут быть охарактеризованы.

Таким образом, нами установлено, что в концентрированных водных растворах хлоридов параметр Сеченова находится в хорошем линейном соответствии с абсолютной кислотностью катиона металла.

Список литературы

1. *Notoya R., Matsuda A.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3922.
2. *Notoya R., Matsuda A.* // Nippon Kagaku Kaishi. 1982. P. 990.
3. *Notoya R., Matsuda A.* // Proc. Intern. Symp. Molten Salts., in press.
4. *Ионов В. П., Золотов Ю. А.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. С. 907.
5. *Ионов В. П., Золотов Ю. А.* // Там же. 1975. Т. 225. С. 349.
6. *Robinson R. A., Stokes R. H.* Electrolyte Solutions. L.: Butterworth Sci. Publ., 1955.
7. *Gutmann V.* The Dono-Acceptor Approach to Molecular Interaction. N. Y. etc.: Plenum Press, 1978.

Исследовательский центр катализа
Университет Хоккайдо
Саппоро
Япония

Поступила в редакцию
15.III.1991

УДК 577.156

© 1991 г.

Ташлицкий В. Н., Шишкин А. А., Атякшева Л. Ф., Полторак О. М.

pH-ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ β-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

Методом математического моделирования проанализирована схема, предложенная для объяснения экспериментальной зависимости термостабильности β-галактозидазы от pH. Предложен графический способ расчета pK, позволяющий с удовлетворительной точностью определить pK одной из групп, влияющих на термостабильность фермента, из экспериментальных данных.

Одной из главных причин, сдерживающих широкое применение ферментов, является их нестабильность. Среди инактивирующих факторов довольно часто приходится сталкиваться с совместным воздействием на ферменты температуры и pH среды. На практике влияние pH проявляется в наличии оптимумов pH-стабильности ферментов, аналогичных оптимумам pH-активности. Если для объяснения зависимости активности фермента от pH предложен ряд схем, то анализ pH-зависимостей стабильности фермента встречается в литературе довольно редко. Это связано прежде всего с отсутствием надежного экспериментального материала. Проведенное нами ранее [1] исследование процесса термоинактивации β-галактозидазы показало, что существует сравнительно узкий интервал pH, в котором фермент стабилен, причем оптимумы pH-стабильности и pH-активности не совпадают.

Экспериментальная pH-зависимость эффективной константы скорости термоинактивации β-галактозидазы приведена на рис. 1. Обращает на себя внимание явная асимметричность кислой и основной ветвей представленной зависимости.

По аналогии с предлагаемыми в литературе механизмами для объяснения pH-оптимумов активности [2] можно предположить, что зависимость термостабильности от pH среды описывается группой механизмов:

$$\begin{array}{ccccccccccc} E^{n-} & \overset{K_{b_n}}{\rightleftharpoons} & \cdots & \overset{K_{b_2}}{\rightleftharpoons} & EH^{-}_{n-1} & \overset{K_{b_1}}{\rightleftharpoons} & EH_n & \overset{K_{a_1}}{\rightleftharpoons} & EH^{+}_{n+1} & \overset{K_{a_2}}{\rightleftharpoons} \cdots \overset{K_{a_m}}{\rightleftharpoons} & EH^{m+}_{n+m}, \\ \downarrow k_i^{b_n} & & & \downarrow k_i^{b_2} & & \downarrow k_i^{b_1} & & \downarrow k_i^{a_1} & & & \downarrow k_i^{a_m} & \\ E_{\text{ден}} & & & E_{\text{ден}} & & E_{\text{ден}} & & & & & E_{\text{ден}} & \end{array} \qquad (1)$$

где разные ионизированные формы фермента $E^{n-}, \ldots, EH_n, \ldots EH^{m+}_{n+m}$ различаются стабильностью, т. е. величиной константы скорости инактивации $k_i^{b_n}, \ldots, k_i^{b_1}, \ldots, k_i^{a_m}$. Константы равновесия между формами $(K_{b_n}, \ldots, K_{a_m})$ соответствуют константам кислотности групп, влияющих на термостабильность фермента. Простейшая схема, объясняющая появление pH-оптимума термостабильности включает только три формы фермента:

$$\begin{array}{ccccc} E^{-} & \overset{K_b}{\rightleftharpoons} & FH & \overset{K_a}{\rightleftharpoons} & EH_2^{+} \\ \downarrow k_i^{b} & & \downarrow k_i^{n} & & \downarrow k_i^{a}, \\ E_{\text{ден}} & & E_{\text{ден}} & & E_{\text{ден}} \end{array} \qquad (2)$$

где нейтральная форма более стабильна, чем кислая и основная:

$$k_i^n < k_i^b, k_i^a.$$

Экспериментально определяемая эффективная константа скорости инактивации может быть записана в виде

$$k_i^{\text{эф}} = \frac{k_i^a[H^+]/K_a + k_i^n + k_i^b K_b/[H^+]}{[H^+]/K_a + 1 + K_b/[H^+]}. \qquad (3)$$

Методом математического моделирования было исследовано влияние кинетических параметров схемы (2) на pH-зависимость эффективной константы скорости инакти-

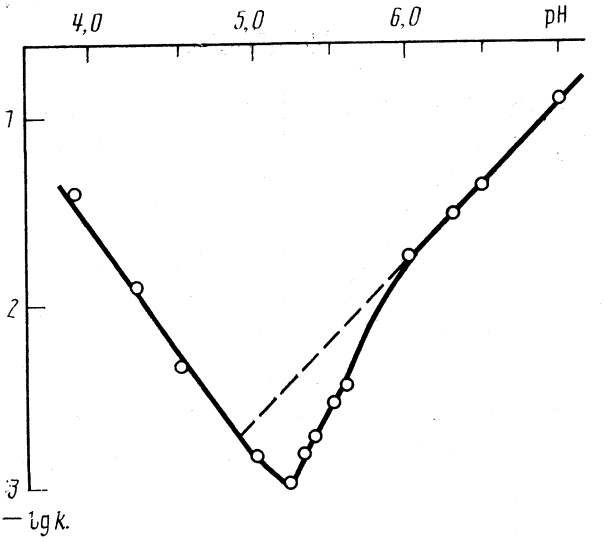


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости инактивации β-галактозидазы при 60,5° С от pH (пунктиром показана экстраполяция «основной» ветви для определения δ и расчета pK_b' по уравнению (12))

вации. Для этого уравнение (3) преобразуется к линейному виду:

$$\lg(k_i^{эф}/k_i^a)=\lg\left(\frac{1+\gamma_1\cdot 10^{pH-pK_a}+\gamma_2\cdot 10^{2pH-pK_a-pK_b}}{1+10^{pH-pK_a}+10^{2pH-pK_a-pK_b}}\right), \quad (4)$$

где $\gamma_1=k_i^n/k_i^a<1$, $\gamma_2=k_i^b/k_i^a$.

В соответствии с уравнением (4) эффективная константа скорости инактивации $k_i^{мин}$ достигает минимального значения в точке оптимума $pH_{опт}$, которая может быть найдена из уравнения:

$$\frac{\gamma_2-\gamma_1}{1-\gamma_1}\cdot 10^{2pH_{опт}-pK_a-pK_b}+2\frac{\gamma_2-1}{1-\gamma_1}\cdot 10^{pH_{опт}-pK_b}=1. \quad (5)$$

Так как $pH_{опт}<pK_b$, то получаем приближенное решение уравнения

$$pH_{опт}\approx{}^1/_2\left(pK_a+pK_b-\lg\left(\frac{\gamma_2-\gamma_1}{1-\gamma_1}\right)\right). \quad (6)$$

Таблица 1

Значения $pH_{опт}$, рассчитанные по уравнениям (5) и (6) при различных значениях pK_a, pK_b, γ_1 и γ_2

№	pK_a	pK_b	γ_1	γ_2	$pH_{опт}$ (5)	$pH_{опт}$ (6)
1	2	12	0	1	7,000	7,000
2	3	12	0	10	6,999	7,000
3	5	10	0	10	6,996	7,000
4	6	10	0	100	6,957	7,000
5	3	12	0,0001	10	6,999	7,000
6	3	12	0,001	10	6,999	7,000
7	3	12	0,01	10	6,998	6,996

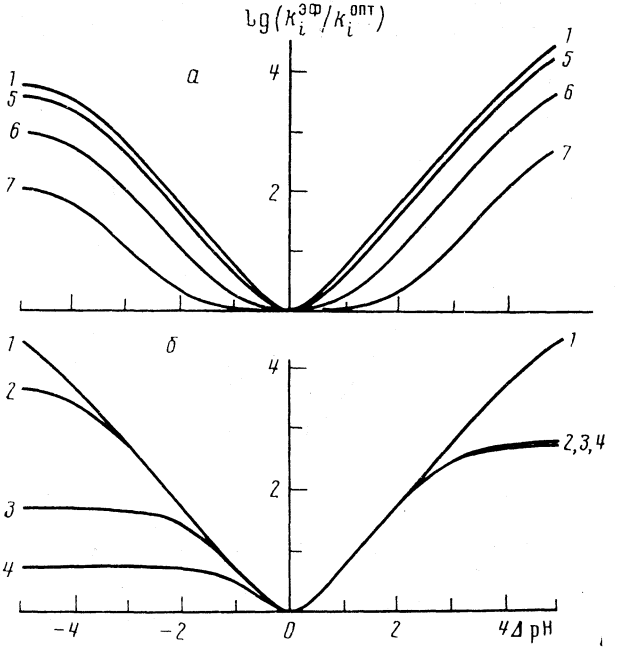


Рис. 2. Зависимости относительного увеличения эффективной константы скорости инактивации от отклонения pH от оптимального значения (схема (2)) при $\gamma_1=0$ (*а*, стабильная нейтральная форма фермента), и $\gamma_1>0$ (*б*, нестабильная нейтральная форма фермента); *1–7* – см. табл. 1

Приведенные в табл. 1 значения $pH_{опт}$, рассчитанные на ЭВМ по уравнению (5), с удовлетворительной точностью совпадают с найденными по приближенному уравнению (6) в широком диапазоне варьируемых параметров.

На рис. 2 приведены зависимости относительного увеличения эффективной константы скорости инактивации от отклонения величины pH от оптимального значения ($pH_{опт}$). Из кривых *1–4* на рис. 2, *а* видно, что в области оптимума pH графики, удовлетворяющие условию $\gamma_1=0$, совпадают для различных значений pK_a, pK_b и γ_2, причем тангенсы углов наклонов линейных участков графиков в кислой и основной областях равны единице ($\operatorname{tg}\varphi_1=\operatorname{tg}\varphi=1$). Увеличение значения γ_1 (кривые *5–7* на рис. 2, *б*), соответствующее росту константы скорости инактивации наиболее стабильной нейтральной формы фермента, приводит к характерному «уширению» pH-оптимума термостабильности. Ширина оптимума (H), определяемая графически из рис. 2, *б*, с удовлетворительной погрешностью описывается уравнением

$$H=pK_b-pK_a+2\lg\gamma \qquad (7)$$

при $10^{1/2(pK_a-pK_b)}$, как видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчета ширины pH-оптимума термостабильности для различных значений pK_a, pK_b и γ (ε – погрешность)

—lg γ	pH (модель)	*H* (7)	ε, %	—lg γ	pH (модель)	*H* (7)	ε, %
	$pK_a=2$; $pK_b=12$				$pK_a=4{,}5$; $pK_b=9{,}5$		
2	5,4	6,0	10	1	2,1	3,0	30
3	3,7	4,0	7,5	2	1,0	1,0	0
4	2,0	2,0	0	2,4	0,5	0,4	20

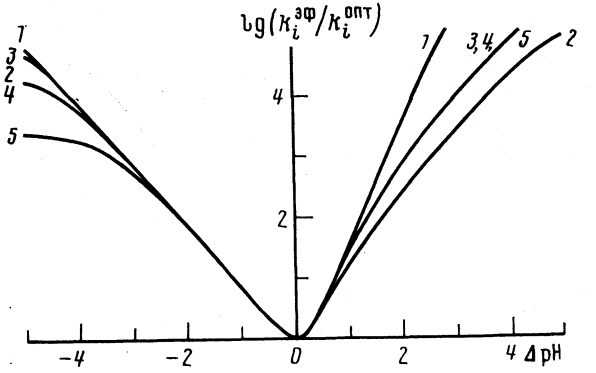


Рис. 3. Зависимости относительного увеличения эффективной константы скорости инактивации от отклонения pH от оптимального значения (схема (8))

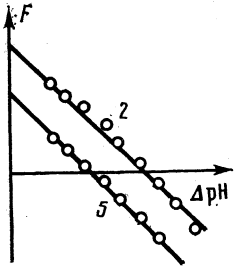


Рис. 4

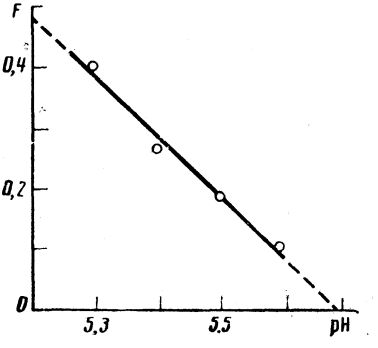


Рис. 5

Рис. 4. Расчет pK_b' по модельным кривым (кривые *2* и *5* на рис. 3) по уравнению (12); $F=\lg(10^{\delta}-1)$

Рис. 5. Расчет pK_b' по экспериментальной зависимости эффективной константы скорости инактивации β-галактозидазы от pH (рис. 1) по уравнению (12)

Варьирование в широком диапазоне всех параметров схемы (2) не приводит к асимметричной кривой вблизи оптимума pH. Объяснение экспериментально обнаруженной асимметрии оптимума pH может быть получено в рамках более сложной схемы, включающей две промежуточных стабильных формы фермента с разной степенью ионизации (EH^- и EH_2):

$$\begin{array}{ccccccc} E^{2-} & \overset{K_b''}{\rightleftharpoons} & EH^- & \overset{K_b'}{\rightleftharpoons} & EH_2 & \overset{K_a}{\rightleftharpoons} & EH_3^+ \\ \downarrow k_i^{b_2} & & \downarrow k_i^{b_1} & & \downarrow k_i^{n} & & \downarrow k_i^{a}, \\ E_{\text{ден}} & & E_{\text{ден}} & & E_{\text{ден}} & & E_{\text{ден}} \end{array} \qquad (8)$$

где $k_i^{b_1}$, $k_i^{n}<k_i^{b_2}$, k_i^{a}. Эффективная константа скорости ионизации в этом случае опишется уравнением:

$$k_i^{\text{эф}}=\frac{k_i^{a}[H^+]/K_a+k_i^{n}+k_i^{b_1}K_b'/[H^+]+k_i^{b_2}K_b'K_b''/[H^+]^2}{[H^+]/K_a+1+K_b'[H^+]+K_b'K_b''/[H^+]^2} \qquad (9)$$

Таблица 3

Значения pK_b', рассчитанные по графикам, приведенным на рис. 4, для различных значений варьируемых параметров ($\gamma_1=\gamma_2=0, pK_b''=12$)

γ_3	pK_a	pK_b''	pK_b' (13)	$pH_{опт}$
1	2	8	8,099	7,266
1	2	9	9,012	7,574
10	3	9	9,004	7,574
100	4	9	8,953	7,574

или

$$\lg(k_i^{эф}/k_i) = \frac{1+\gamma_1 10^{pH-pK_a}+\gamma_2 10^{2pH-pK_a-pK_b'}+\gamma_3 10^{3pH-pK_a-pK_b'-pK_b''}}{1+10^{pH-pK_a}+10^{2pH-pK_a-pK_b'}+10^{3pH-pK_a-pK_b'-pK_b''}},$$

где $\gamma_1=k_i^n/k_i^a<1$, $\gamma_2=k_i^{b_1}/k_i^a<1$, $\gamma_3=k_i^{b_2}/k_i^a$.

На рис. 3 приведены зависимости относительного увеличения эффективной константы скорости инактивации $\lg(k_i^{эф}/k_i^{опт})$ от $\Delta pH=pH-pH_{опт}$, удовлетворяющие условию: $\gamma_1=\gamma_2=0$. Из приведенных графиков следует, что вид «кислой» ветви pH-оптимума не зависит от значений варьируемых параметров (pK_a, pK_b', pK_b'', γ_3) при условии $pK_b'>pH_{опт}$. Вид «основной» ветви зависит от положения pK относительно $pH_{опт}$. В том случае, если $pK_b'=pK_b''\gg pH_{опт}$ (кривая *1*), то линейный участок «основной» ветви имеет тангенс угла наклона $\operatorname{tg}\varphi_1=2$. В остальных случаях соотношение $pK_b''\gg pK_b'>pH_{опт}$ (кривые *2–5*) приводит к виду «основной» ветви, аналогичному экспериментальной кривой на рис. 1. Линейный участок «основной» ветви имеет тангенс угла наклона $\operatorname{tg}\varphi_2=1$. Отклонение кривой в области оптимума pH от линейной экстраполяции описывается приближенным уравнением

$$\delta=\lg(1+10^{pK_b'-pH}), \qquad (10)$$

которое образуется к виду:

$$\lg(10^{\delta}-1)=pK_b'-pH. \qquad (11)$$

График, построенный в координатах уравнения (11), позволяет по отрезкам, отсекаемым на оси ординат и абсцисс, определить величину pK_b'. Примеры графиков в координатах уравнения

$$\lg(10^{\delta}-1)=pK_b'-pH_{опт}-\Delta pH, \qquad (12)$$

рассчитанные по модельным кривым (кривые *2* и *5* на рис. 3) приведены на рис. 4. Отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс,

$$R=pK_b'-pH_{опт} \qquad (13)$$

позволяет рассчитать значения pK_b' и сравнить их с модельными значениями. В табл. 3 приведены значения параметров и величины pK_b', найденные предложенным графическим методом. Из приведенных в табл. 3 данных следует, что предлагаемый графический метод позволяет с удовлетворительной погрешностью определить величину pK_b'. График, построенный в координатах уравнения (11) по экспериментальным pH-зависимостям термостабильности β-галактозидазы (рис. 1), как видно из рис. 5, является линейным с тангенсом угла наклона, равным 1. По отсекаемым на осях отрезкам найдена величина $pK_b'=5{,}7$, которая близка к константе ионизации имидазольной группы в гистидине.

Список литературы

1. *Шишкин А. А., Атякшева Л. Ф., Полторак О. М., Нахапетян Л. А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 3. С. 232.
2. *Варфоломеев С. Д., Зайцев С. В.* Кинетические методы в биохимических исследованиях. М.: Изд-во МГУ, 1982.

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

Поступила в редакцию
26.XI.1990

УДК 543.544
© 1991 г.

Эльтеков Ю. А.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ЕМКОСТИ ОТ СОСТАВА БИНАРНОГО ЭЛЮЕНТА

Предложены уравнения, связывающие параметры удерживания с константой адсорбционного равновесия и составом бинарной подвижной фазы. Показана возможность определения различных термодинамических характеристик на основании предложенных уравнений.

В жидкостной хроматографии удерживание растворенного вещества определяется суммарными взаимодействиями его молекул с поверхностью адсорбента и с компонентами элюента. Ранее предложенные уравнения изотермы адсорбции из многокомпонентных растворов в рамках простых физических моделей могут описать поведение молекул растворенного вещества в хроматографической колонне (см., например, [1–5]).

В данной работе представлены соотношения, связывающие параметры удерживания (k' – коэффициент емкости) с константой адсорбционного равновесия и составом бинарной подвижной фазы.

Рассмотрим адсорбционную систему, в которой r молекул растворенного вещества А адсорбируются на поверхности твердого непористого однородного адсорбента и вытесняют с поверхности m и n молекул компонентов В и С. Для простоты будем считать, что химический потенциал адсорбента в процессе адсорбции не изменяется, поверхность адсорбента однородна и непроницаема для молекул компонентов А, В и С. Для условия равновесия можно написать

$$rA_l + mB_s + nC_s \rightleftarrows rA_s + mB_l + nC_l, \tag{1}$$

где индексы l и s означают объемную и поверхностную фазы соответственно; r, m и n – стехиометрические коэффициенты квазихимической реакции. Тогда константа адсорбционного равновесия примет вид

$$K_a = [A_s]^r [B_l]^m [C_l]^n / [A_l]^r [B_s]^m [C_s]^n \tag{2}$$

или

$$K_a = r \ln \frac{[A_s]}{[A_l]} + m \ln \frac{[B_l]}{[B_s]} + n \ln \frac{[C_l]}{[C_s]}. \tag{3}$$

Нетрудно заметить, что отношение $[A_s]/[A_l]$ представляет собой коэффициент распределения, т. е. отношение мольных активностей компонента А в адсорбционной фазе и объемной фазе. Тогда

$$\ln K_p = \frac{1}{r} \ln K_a - \frac{m}{r} \ln \frac{[B_l]}{[B_s]} - \frac{n}{r} \ln \frac{[C_l]}{[C_s]}. \tag{4}$$

Для элюционной хроматографии компонента А его содержание в адсорбционной и объемной фазах обычно крайне мало, поэтому можно сделать обоснованное предположение о том, что коэффициент K_p представляет собой константу Генри и не зависит от концентрации $[A_l]$, при этом коэффициенты активности компонента А в адсорбционном и объемном растворах равны единице и, следовательно, $K_p = K_{г,а} = \text{const}$. Рассмотрим конкретные примеры.

Область малых $[C_l]$. Эта область характерна для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) органических соединений на гидроксилированном силикагеле с неполярным элюентом, содержащим малые количества полярного модификатора. В этом случае $[B_l]/[B_s] \approx 1$, а зависимость $[C_s]$ от $[C_l]$ можно выразить изотермой адсорбции Фрейндлиха вида

$$[C_s] = K_F [C_l]^{1/z}, \tag{5}$$

где K_F и z коэффициенты уравнения Фрейндлиха. Тогда

$$\ln K_p = \frac{1}{r} \ln K_a - \frac{n}{r} \ln \frac{1}{K_F} - \frac{n}{r} \ln [C_l]^{1-1/z}. \tag{6}$$

Таким образом, для области небольших добавок полярного компонента С к неполярному компоненту В должна наблюдаться линейная зависимость логарифма коэффициента распределения от логарифма $[C_l]$. Тангенс угла наклона этой линейной зависимости представляет собой произведение отношения стехиометрических коэффициентов на $(1-1/z)$.

Область средних $[C_l]$. Для этой области обычно наблюдается постоянство состава адсорбционной фазы, т. е. $[B_s]^m[C_s]^n=K_{BC}$. Условие постоянства состава приводит к следующему соотношению:

$$\ln K_p = \frac{1}{r}\ln K_a + \frac{1}{r}\ln K_{BC} - \frac{1}{r}\ln[B_l]^m[C_l]^n, \quad (7)$$

так как между концентрациями компонентов В и С объемного раствора существует известное соотношение

$$[B_l]=(1-[C_l]\bar{V}_C)\bar{V}_B^{-1}. \quad (8)$$

Можно получить зависимость коэффициента распределения K_p от $[C_l]$ в виде следующего выражения:

$$\ln K_p = \frac{1}{r}\ln K_a + \frac{1}{r}\ln K_{BC} - \frac{m}{r}\ln\{(1-[C_l]\bar{V}_C)\bar{V}_B^{-1}\}\frac{n}{r}\ln[C_l]. \quad (9)$$

Из этого выражения следует достаточно сложная зависимость K_p от $[C_l]$. Если $[C_l]\bar{V}_C \ll 1$, то выражение (9) можно упростить до вида

$$\ln K_p = \frac{1}{r}\ln K_a + \frac{1}{r}\ln K_{BC} + \frac{m}{r}\ln \bar{V}_B - \frac{n}{r}\ln[C_l]. \quad (10)$$

Такую зависимость часто наблюдают для сравнительно широкого интервала концентраций компонента С (см., например, [6]).

Соотношение между коэффициентом распределения и коэффициентом емкости. Как известно, выражение для коэффициента емкости k' имеет вид

$$k'=(V_R-V_0)V_0^{-1}, \quad (11)$$

где V_R – удерживаемый объем и V_0 – мертвый объем или объем подвижной фазы. Важно отметить, что величина $V_R=V_0$ отвечает значению избыточной величины адсорбции $\Gamma_A^v=0$, что соответствует значению $K_p=1$. Другими словами, это означает равномерное распределение компонента А в адсорбционной и объемной фазах. Абсолютный удерживаемый объем V_a в условиях квазиравновесной ВЭЖХ равен избыточной константе Генри [7]

$$\bar{V}_a=(V_R-V_0)A^{-1}=K_{\Gamma,1}, \quad (12)$$

где A – поверхность адсорбента в хроматографической колонне. Нетрудно установить соотношение между k' и $K_{\Gamma,1}$

$$K_{\Gamma,1}=K'V_0/A. \quad (13)$$

Следует отметить, что величины $K_{\Gamma,1}$ и k' не связаны с выбором модели адсорбционного объема и определяются непосредственно из эксперимента, но они являются избыточными (по Гиббсу), поэтому они могут иметь как положительный, так и отрицательный знак.

При вычислении значений K_p необходимо ввести модель адсорбционного объема или адсорбционного слоя. Для многих адсорбционных систем работает монослойная модель, в которой адсорбированные молекулы ориентируются параллельно поверхности адсорбента своей длинной осью. Тогда

$$K_p=[A_s]/[A_l]=c_{s,A}/c_{l,A}, \quad (14)$$

$$[A_s]=c_{s,A}=(\Gamma_A^v A+v_a c_{l,A})v_a^{-1}, \quad (15)$$

где Γ_A^v – избыточная (по Гиббсу) величина адсорбции, моль/м^2, v_a – адсорбционный объем, см^3. Тогда для K_p получим выражение

$$K_p=\Gamma_A^v(\tau[A_l])^{-1}+1, \quad (16)$$

где τ – толщина адсорбционного слоя. Теперь можно привести выражения для

Значения k', $K_{Г1}$ и $K_р$ для адсорбции пиримидиновых оснований на сепароне С-18, $\tau=4$ Å

Основание	k'	$K_{Г,1}$	$K_р$	$K_р/k'$	k'	$K_{Г,1}$	$K_р$	$K_р/k'$
	10% CH_3CN				50% CH_3CN			
Урацил	0,76	6,1	16	21	0,46	3,6	10	22
Цитозин	0,99	7,9	21	21	0,43	3,4	9	21
Тимин	1,16	9,3	24	21	0,49	3,9	11	22

соотношения между коэффициентами k', $K_{Г,1}$ и $K_р$

$$k'=K_{Г,1}A/V_0=v_a/V_0(K_р-1), \quad (17)$$

$$K_{Г,1}=k'V_0/A=v_a/A(K_р-1), \quad (18)$$

$$K_р=k'V_0/v_a+1=K_{Г,1}/\tau+1. \quad (19)$$

Объекты исследования и методика описаны подробно в [8]. Исследования были проведены на собранном хроматографе: насос НДП-1 (НПО «Научприбор», Орел), УФ-детектор с объемом кюветы 8 мкл (Лабораторные приборы, Прага, ЧСФР), кран-дозатор (Реодайн, США) с петлей 50 мкл.

В таблице приведены значения k', $K_{Г,1}$ и $K_р$ удерживания пиримидиновых оснований на сепароне С-18 (масса 0,5 г, $A=125$ м^2 $V_0=1{,}03$ мл) при элюировании бинарным элюентом – смесью ацетонитрил – вода [8]. Из таблицы видно, что отношение $K_р/k'$ практически постоянно и не зависит от состава подвижной фазы. Как следует из выражений (17)–(19), это отношение равно отношению объемов объемной и адсорбционной фаз с поправкой на $1/k'$.

Таким образом, предложенные уравнения удерживания позволяют предсказать характер изменения удерживания при изменении состава подвижной фазы и вычислить константу адсорбционного равновесия и некоторые другие термодинамические характеристики.

Список литературы

1. *Семенченко З. К.* // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3. С. 285.
2. *Everett D. H.* // Trans. Faraday. Soc. 1965. V. 61. P. 2487.
3. *Oscik J. J.* // Przem. Chem. 1965. V. 44. P. 129.
4. *Snyder L. R.* Principles of Adsorption Chromatography. N. Y.: Dekker, 1968.
5. *Soczewinski E.* // Anal. Chem. 1969. V. 41. P. 179.
6. *Scott R. P., Kucera P.* // J. Chromatogr. 1977. V. 142. P. 213.
7. *Кисслев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986.
8. *Eltekov Yu. A., Kasakevitch Yu. V.* // Chromatographia. 1985. V. 20. P. 529.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
19.XII.1990

УДК 539.19–541/545

© 1991 г.

Татевский В. М.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ И КЛАССИФИКАЦИЯ АТОМОВ И ГРУПП АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Показано, что из квантово-механической формулы строения молекул, предложенной автором, вытекает классификация атомов, связей, групп атомов в молекуле на типы и виды, в принципе эквивалентная ранее установленной на основе формулы строения классической теории химического строения. Как следствие этого, подтверждена справедливость в рамках квантово-механических формул строения молекул уравнений, в принципе аналогичных установленным ранее на основе понятий и постулатов классической теории химического строения, связывающих числа атомов и связей определенных видов, и выражений для чисел пар атомов разных видов в молекулах.

В работах [1–7] было показано, что квантово-механическое выражение для электронной (или электронно-колебательной) энергий образования молекул из ядер и электронов, как при равновесной, так и при любой неравновесной конфигурации ядер (или соответственно в определенном электронно-колебательном состоянии), может быть представлено в форме суммы энергий ε_α отдельных атомов $Э_\alpha$ в молекуле и суммы энергий $\varepsilon_{(\alpha,\beta)}$ их парных взаимодействий [1]

$$E = \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha + \sum_{(\alpha,\beta)} \varepsilon_{(\alpha,\beta)}. \qquad (1)$$

В зависимости от того, рассматривается ли равновесная или неравновесная конфигурация и только электронная энергия E^{el}, или определенное электронно-колебательное состояние и электронно-колебательная энергия $E_e{}^{el}+E_{[v]}$, выражения для ε_α и $\varepsilon_{(\alpha,\beta)}$ будут различны. Они приведены в цитированных работах. Их детали для дальнейшего не являются существенными. Поэтому мы приведем для иллюстрации выражения ε_α и $\varepsilon_{(\alpha,\beta)}$ только для электронной энергии E^{el} при произвольной (неравновесной) конфигурации ядер [5].

$$\varepsilon_\alpha = \frac{1}{2}\int_{V^\alpha} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{4}\int_{V_\alpha}\int_{V_\alpha} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} + \frac{1}{2}\int_{V_\alpha} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}^2}(\mathbf{r}_\alpha \mathbf{r}^\circ_{1\alpha}), \qquad (2)$$

$$\varepsilon_{(\alpha,\beta)} = \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2}\int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \frac{1}{2}\int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \frac{1}{2}\int_{V_\alpha}\int_{V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} +$$
$$+ \frac{1}{2}\int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}^2}(\mathbf{r}_\beta \mathbf{r}^\circ_{1\beta}) + \frac{1}{2}\int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}^2}(\mathbf{r}_\alpha \mathbf{r}^\circ_{2\alpha}). \qquad (3)$$

Здесь Z_α, Z_β, V_α, V_β – заряды ядер и объемы атомов $Э_\alpha$ и $Э_\beta$ в молекуле, ρ_e и ρ_{12} – электронная плотность и плотность двухчастичной вероятности.

Обозначая энергию свободных атомов, на которые может диссоциировать молекула, через E_0, получим

$$E_0 = \sum_{\alpha} E_\alpha, \qquad (4)$$

[1] Выражение (1) дает точное собственное значение E^{el} или соответственно $E_e{}^{el}+E_{[v]}$ для электронного или соответственно электронно-колебательного уравнения (после отделения вращения или для невращающейся молекулы) при учете только кулоновских взаимодействий в потенциальной функции оператора $\hat{H}$, т. е. без учета спин-орбитальных, спин-спиновых взаимодействий и релятивистских поправок.

где E_α – энергия свободного атома с номером α. Тогда из (1) и (4) будем иметь для электронной (или соответственно электронно-колебательной) энергии $\varepsilon_м$ образования молекулы из свободных атомов при рассматриваемой конфигурации (или в рассматриваемом электронно-колебательном состоянии) выражение

$$\varepsilon_м = E - E_0 = \sum_\alpha \Delta\varepsilon_\alpha + \sum_{(\alpha,\beta)} \varepsilon_{(\alpha,\beta)}, \tag{5}$$

$$\Delta\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\alpha - E_\alpha. \tag{6}$$

В работах [1–5, 7] было установлено, что те пары атомов ($Э_\alpha$, $Э_\beta$), для которых $\varepsilon_{(\alpha,\beta)}$ существенно отрицательны –

$$\varepsilon_{(\alpha,\beta)} \ll 0, \tag{7}$$

т. е. взаимодействия которых обеспечивают существование молекулы как единой частицы, являются в понятиях классической теории химического строения химически связанными, т. е. осуществляющими химические связи.

Совокупность химических связей, определенных условием (7), составляет цепь химического действия молекулы. Для существования молекулы как единого целого цепь химического действия ее должна быть неразорванной.

Кратность связи пары химически связанных атомов логично определить через численное значение $|\varepsilon_{(\alpha,\beta)}|$. Она, очевидно, может быть не только целочисленной, но и нецелочисленной, в квантово-механической формуле строения. Это расширяет интервалы значений кратности связи, принятые в ортодоксальной классической теории химического строения, но может быть согласовано с основными понятиями классической теории [2].

Чтобы выдержать полную аналогию с ортодоксальной классической теорией химического строения и определить кратность как дискретную величину, которая должна иметь значения 1, 2, 3, ..., можно принять например, что кратность u связи пары атомов ($Э_\alpha \leftrightarrow Э_\beta$) определяется неравенством

$$u - {}^1/_2 < k\,|\varepsilon_{(\alpha,\beta)}| < u + {}^1/_2,$$

которому удовлетворяет величина $\varepsilon_{(\alpha,\beta)}$, где k – некоторая постоянная, выбранная для ряда рассматриваемых связей (или для всех связей).

Если не стремиться к целочисленной кратности связей и полной аналогии с ортодоксальной классической теорией, то можно для связей атомов данных химических индивидуальностей выбрать кратность связи в некоторой молекуле за единицу, а затем измерять кратность других связей относительно нее. Например, кратность связи CC в этане выбрать за единицу, а кратности всех других связей CC определять отношением $\dfrac{|\varepsilon_{(C,C)}|}{|\varepsilon_{(C,C)}|_{C_2H_6}}$ и т. п. В таком случае кратность связи может измеряться и нецелым числом. Более детально технику использования величин $\varepsilon_{(\alpha,\beta)}$, при условиях (7), для определения кратностей связей мы здесь рассматривать не будем.

Те пары атомов, для которых

$$\varepsilon_{(\alpha,\beta)} > 0 \quad \text{или} \quad |\varepsilon_{(\alpha,\beta)}| \approx 0, \tag{8}$$

т. е. пары, взаимодействия которых не обеспечивают существование молекулы как единого целого, являются в понятиях классической теории химического строения парами «непосредственно не связанных атомов». Атомы таких пар могут стоять в цепи химического действия через один атом,– тогда будем обозначать такие пары как $(Э, Э)'$, через два атома,– будем обозначать их как $(Э, Э)''$ и т. д.

Таким образом, на основе решения квантово-механической задачи может быть построена квантово-механическая формула строения молекулы, в которой определены последовательность и кратность химических связей атомов в молекуле. Эта формула, очевидно, определяет полностью для каждого атома в молекуле такие его характеристики (помимо химической индивидуальности – заряда ядра Z) как валентность q (сумма кратностей всех его связей, которая может быть не обязательно целочисленной) и распределение его сродства по связям.

Разные встречающиеся распределения сродства по связям для атома данной химической индивидуальности (Z) и валентности (q) могут быть перенумерованы в определенной последовательности номером p. В рамках понятий классической теории химического строения эти характеристики (Z, q, p) определяют тип атома в моле-

куле [2, 3, 5, 8, 9], который может быть обозначен символом

$$\mathcal{Э}^{Z,\,q,\,p} \quad \text{или} \quad \mathcal{Э}^{A}. \tag{9}$$

(Здесь A обозначает тройку чисел Z, q, p.) Далее, построенная на основе квантовой механики формула строения молекулы, очевидно, определяет и первое окружение каждого атома, т. е. совокупность непосредственно связанных с ним других атомов и их типы. В рамках понятий классической теории химического строения эти факторы определяют вид [2, 3, 5, 8, 9] атома в молекуле, который может быть обозначен для атома определенного типа $\mathcal{Э}^{A}$ (или $\mathcal{Э}^{B}$) индексом i (или j). Это так называемая раздельная нумерация видов атомов, т. е. отдельная для каждого типа. При этом обозначение атома определенного типа и вида будет

$$\mathcal{Э}_i{}^{A} \text{ (или } \mathcal{Э}_j{}^{B}). \tag{10}$$

При другом варианте нумерации видов атомов в молекуле (сплошная нумерация видов) виды атомов каждого типа последовательно нумеруются в общем порядке одним индексом I (или J). Обозначение вида атома при такой нумерации будет

$$\mathcal{Э}_I \text{ (или } \mathcal{Э}_J). \tag{11}$$

Такая классификация будет, в принципе, аналогичной той, что проводится на основе ортодоксальной классической теории химического строения [2, 3, 5, 8, 9], с той только разницей, что валентность атома в молекуле может в описании квантовой механики иметь нецелочисленное значение. Очевидно, что на основе квантово-механической формулы строения может быть проведена классификация также пар атомов в молекуле,– именно – пар химически связанных атомов, т. е. пар $(\mathcal{Э}\leftrightarrow\mathcal{Э})$, или $(\mathcal{Э}, \mathcal{Э})^{\circ}$ пар атомов, стоящих в цепи химического действия через один атом, т. е. пар $(\mathcal{Э}, \mathcal{Э})'$, пар, стоящих в цепи через два атома – $(\mathcal{Э}, \mathcal{Э})''$, и т. д.

Так, химические связи $(\mathcal{Э}\leftrightarrow\mathcal{Э})$ могут быть классифицированы на типы, определяющиеся типами связанных атомов и кратностью связи. Тип связи может быть изображен символом

$$(\mathcal{Э}^{A}\leftrightarrow\mathcal{Э}^{B})_u, \tag{12}$$

где u – кратность связи.

Далее типы связи могут быть классифицированы на виды, определяющиеся видами связанных атомов и кратностью связи. Вид связи может быть изображен символом

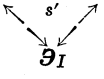
$$(\mathcal{Э}_i{}^{A}\leftrightarrow\mathcal{Э}_j{}^{B})_u \tag{13}$$

(при разделенной нумерации видов атомов), или символом

$$(\mathcal{Э}_I\leftrightarrow\mathcal{Э}_J)_u \tag{14}$$

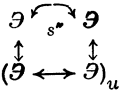
(при сплошной нумерации видов атомов).

Виды пар атомов $(\mathcal{Э}, \mathcal{Э})'$, стоящих через один в цепи, могут быть определены видом $\mathcal{Э}_I$ «центрального» атома, который разделяет рассматриваемую пару, и индексом s' – номером того вида, к которому относится данная пара атомов, среди всех возможных видов пар атомов, встречающихся в окружении «центрального» атома вида $\mathcal{Э}_I$. Таким образом, вид пары $(\mathcal{Э}, \mathcal{Э})'$ может быть обозначен символом [2, 3, 5]



$$\text{или } (\mathcal{Э}, \mathcal{Э})^{I}_{s'}. \tag{15}$$

Аналогично, вид пары атомов $(\mathcal{Э}, \mathcal{Э})''$, стоящих через два в цепи, может быть определен через посредства вида «центральной» связи $(\mathcal{Э}_I\leftrightarrow\mathcal{Э}_J)_u$, которая разделяет рассматриваемую пару, и через посредство номера s'', определяющего вид данной пары атомов среди всех возможных видов пар атомов, стоящих через два в цепи в первом окружении связи вида $(\mathcal{Э}_I\leftrightarrow\mathcal{Э}_J)_u$. Таким образом, вид пары атомов $(\mathcal{Э}, \mathcal{Э})''$, стоящих через два в цепи, может быть определен символом [2, 3, 5] [2]



$$\text{или } (\mathcal{Э}, \mathcal{Э})^{IJ}_{us''}. \tag{16}$$

[2] Поворотные и оптические разновидности связей и пар атомов мы здесь для простоты не учитываем. По этому вопросу см. [2].

Аналогично могут быть классифицированы большие структурные элементы молекул, так же как это было сделано на основе понятий классической теории химического строения [5].

Сохраняют свое значение и уравнения [2, 3, 5, 8, 9], связывающие числа атомов и связей определенных типов или определенных видов в молекулах, с тем отличием, что числа q и u (валентность и кратность связи) могут иметь не только целочисленные, но и нецелочисленные значения. Таким образом, системе понятий и уравнений [2, 3, 5, 8, 9], построенной на основе классической теории химического строения, описывающей строение и физико-химические свойства молекул, может быть сопоставлена построенная выше на основе квантовой механики, в принципе, аналогичная система формул строения, классификации атомов и групп атомов, приводящая, в принципе, к аналогичной системе уравнений, связывающих строение и физико-химические свойства молекул.

Таким образом, понятия, постулаты и расчетные методы, введенные нами ранее на основе классической теории химического строения и успешно использующиеся для практических расчетов физико-химических свойств молекул и веществ [2, 5, 8, 9], могут быть введены и обоснованы на базе квантовой механики.

Список литературы

1. *Татевский В. М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 2. № 2. С. 131.
2. *Татевский В. М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973; Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1961. Т. 2. № 3. С. 38.
3. *Татевский В. М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
4. *Татевский В. М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. № 6. С. 635.
5. *Татевский В. М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987.
6. *Татевский В. М.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 657; 1987. Т. 61. № 11. С. 2972.
7. *Татевский В. М.* // Докл. АН СССР. В печати.
8. *Татевский В. М.* Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М. Изд-во МГУ, 1953.
9. *Татевский В. М., Бендерский В. А., Яровой С. С.* Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960.

Поступила в редакцию
25.I.1991

УДК 541.183.123.7

© 1991 г.

Селеменев В. Ф., Котова Д. Л., Коренман Н. Я., Орос Г. Ю.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВКИ И ВИДА ПРОТИВОИОНА НА ГИДРАТАЦИЮ СУЛЬФОКАТИОНИТА КУ-2

Изучены изотермы сорбции воды сульфокатионитом КУ-2 и вычислены дифференциальные теплоты дегидратации. Установлено, что гидратный слой ионита гетерогенный и состоит из трех энергетически неравноценных форм связанной воды. Показано влияние степени сшивки и вида противоиона на перераспределение воды в фазе ионита.

Взаимосвязь между структурой и свойствами воды и ионообменника позволяет рассматривать систему вода – ионообменник как единый и целостный объект исследования. Молекулы воды, расположенные на поверхности ионита и в его объеме, отличаются друг от друга как потенциальной энергией, так и силами, удерживающими их [1]. Энергетическая неравноценность молекул воды является причиной различия их реакционной способности, что приводит к неодинаковой скорости передвижения ионов аминокислоты для различных ионных форм и структур ионита.

Представленные в литературе данные по изотермам сорбции на ионообменниках позволяют сделать вывод об изменении характера гидратации по мере увеличения активности воды [2, 3]. Однако в указанных источниках отсутствуют количественные

Таблица 1

Определение воды на разных стадиях дегидратации (моль/экв)

Стадия	ΔT, К	m	ΔT, К	m	ΔT, К	m
	p/p_0=0,11		p/p_0=0,58		p/p_0=0.98	
			КУ-2-4			
I	323–353	0,5	313–343	1,2	302–338	4,5
II	353–383	0,7	343–373	2,4	338–383	4,4
III	383–453	1,5	373–453	1,6	383–453	1,6
			КУ-2-8			
I	323–348	0,4	313–338	1,4	303–343	3,9
II	348–388	0,5	338–368	1,4	343–378	3,4
III	388–463	1,6	368–463	1,5	378–463	1,4
			КУ-2-12			
I	323–348	0,4	313–343	1,2	303–343	2,9
II	348–388	0,8	343–373	1,2	343–378	2,5
III	388–463	0,6	373–463	0,7	378–463	0,8
			КУ-2-20			
I	328–358	0,5	313–343	1,0	303–343	2,3
II	358–388	0,5	343–373	1,0	343–368	2,0
III	388–463	0,5	373–463	0,8	368–463	0,8

соотношения между энергетически неравноценными формами растворителя и влиянием структуры сорбента, вида противоиона на содержание различных форм связанной воды [4]. В соответствии с этим важным является определение количества энергетически различных форм связанной воды в ионитах одного химического состава с различным содержанием сшивающего агента и установление влияния структуры сорбента и вида противоиона на перераспределение воды в фазе ионита.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования выбраны сульфокатиониты КУ-2-4, КУ-2-8, КУ-2-12, КУ-2-20 в Н-форме и КУ-2-8, насыщенный двухзарядным ($Л^{2+}$) и однозарядным ($Л^{+}$) катионами лизина. Для получения изотерм сорбции применяли изопиестический метод [3]. Количество воды в ионообменниках определяли методом термического анализа [5]. Содержание энергетически неравноценных форм воды находили по точкам перегиба на кривой зависимости степени изменения массы воды от температуры $(-\lg \alpha) - 1/T$ [5]. Расчет теплового эффекта реакции выделения воды осуществляли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [6]. Точность определения величин ΔH составляла 5%.

Обсуждение результатов. В табл. 1 представлены результаты определения количества воды m, удаляющейся на разных стадиях дегидратации из катионита КУ-2 различной степени сшивки. Выделение воды на первой стадии (в более низком температурном интервале) соответствует растворителю, локализованному в основном на внешних гидратных слоях, в результате образования межмолекулярных связей по типу диполь-дипольного взаимодействия. Подобный тип связи, согласно литературным данным, обусловливает присутствие «свободно связанной» воды [7]. Воду второй стадии можно отнести ко второму гидратному слою. Она способна образовывать кластеры, группирующиеся вблизи гидрофильных и гидрофобных участков ионита и сорбата. На третьей стадии выделяется вода, взаимодействующая с противоионами и фиксированными ионами по ион-дипольному типу и образующая первый гидратный слой в ионообменнике [4].

Анализ полученных данных позволил установить следующее. Структура Н-катионита оказывает влияние на величину поглощения воды, что отмечалось авторами в работах [2, 3]. Сорбция молекул воды в начальный период происходит в основном за счет взаимодействия с активными группами катионита. С увеличением активности водяного пара (p/p_0>0,6) для каждого вида катионита количество воды, образующей первый гидратный слой, меняется незначительно, а дальнейшая сорбция воды происходит за счет образования кластеров воды, а также молекул воды, локализованных на поверхности.

Рис. 1. Изменение энтальпии дегидратации в процессе сорбции воды сульфокатионитами: *1* – КУ-2-4; *2* – КУ-2-8; *3* – КУ-2-12; *4* – КУ-2-20

Рис. 2. Изотермы сорбции воды сульфокатионитом КУ-2-8 в Н- (*1*), $Л^{2+}$- (*2*) и $Л^{+}$-формах (*3*)

Рис. 3. Изменение энтальпии дегидратации в процессе сорбции воды катионитом КУ-2-8: *1–3* – см. рис. 2

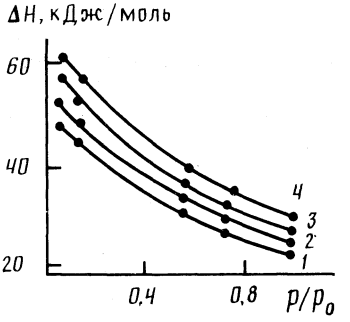


Рис. 1

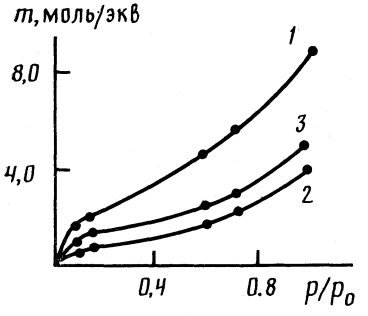


Рис. 2

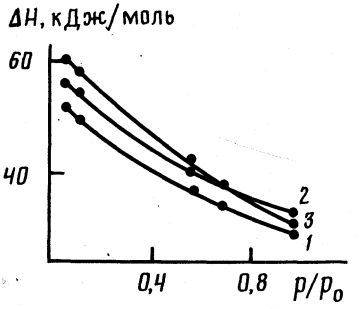


Рис. 3

В области низких активностей водяного пара ($p/p_0<0,6$) сорбционное отношение a_1/a_2 (где a_1 и a_2 соответственно количество поглощенной воды ионитом с меньшей и с большей степенью сшивки при одинаковом относительном давлении водяного пара) близко для КУ-2-4/КУ-2-8 и КУ-2-12/КУ-2-20 и равно соответственно 1,12 и 1,20. Увеличение содержания сшивающего агента от 8 до 12 приводит к изменению сорбционного отношения до 1,39. По-видимому, в этом случае в большей степени усиливаются различия в доступности и энергетическом состоянии активных центров ионита. Даже при низкой степени гидратации ионита в фазе Н-катионита образуется каркас из водородных связей воды, энергетически неравноценных. В области высоких относительных давлений влияние густоты пространственной сетки на сорбированную воду проявляется наиболее отчетливо. Для КУ-2-4-/КУ-2-20 при $p/p_0=0,11$ сорбционное отношение равно 1,87 и увеличивается до 2,07 при $p/p_0=0,98$. Увеличение числа поперечных связей приводит к понижению эластичности полимерной матрицы, что вызывает уменьшение количества кластерной и свободной воды.

Зависимость энтальпии дегидратации от степени заполнения ионита (рис. 1) не линейна, что указывает на энергетическую неоднородность отдельных форм связанной воды. На начальном этапе сорбции молекулы воды связываются наиболее прочно. Меньшее изменение ΔH в области высоких значений активности воды означает формирование дальней сферы гидратных оболочек с меньшим сродством молекул воды к ионогенным группам.

Ионит, насыщенный аминокислотой, отличается наличием дополнительных гидрофобных участков, полярных и ионных групп. При внедрении катионов лизина в фазу катионита происходит разрушение гидратной оболочки иона аминокислоты, которая по своей структуре и энергетике неоднородна [8], а также изменения количества воды в фазе ионита. Различия между катионитом КУ-2-8 в Н-форме и насыщенном катионами лизина проявляются как в форме изотермы сорбции воды (рис. 2), так и в величине энергии дегидратации (рис. 3). Значительное увеличение значения ΔH дегидратации для катионита, насыщенного лизином, проявляющееся в области низкой активности воды, обусловлено, по-видимому, природой центров, фиксирующих воду. Для катионита, насыщенного аминокислотой, наблюдается значительное уменьшение массы воды как в первой гидратной сфере, так и в последующих слоях (табл. 2).

Таблица 2

Содержание воды на различных стадиях дегидратации катионита КУ-2-8, насыщенного катионами лизина (моль/экв)

Стадия	ΔT, К	m	ΔT, К	m	ΔT, К	m
	p/p_0=0,11		p/p_0=0,58		p/p_0=0,98	
			Л$^{2+}$			
I	333–358	0,1	313–353	0,3	313–348	1,2
II	358–393	0,2	353–383	0,5	348–383	2,0
III	393–483	0,3	383–483	0,7	383–483	0,8
			Л$^{+}$			
I	333–353	0,1	313–353	0,2	313–348	1,0
II	353–403	0,2	353–383	0,7	348–373	3,0
III	403–483	0,4	383–483	0,6	373–483	1,1

При сорбции лизина структурные элементы воды первого гидратного слоя уплотняются, что приводит к объединению больших катионов и фиксированных анионов в ионные пары $-SO_3^- \; {}^{+}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!N$ под влиянием структуры воды. Можно предположить, что в рассматриваемом случае образующиеся ионные пары усиливают различие в энергетическом положении обменных центров, как это имеет место при увеличении поперечных связей в ионите. В области осмотического поглощения растворителя (p/p_0>0,60), которое соответствует рабочему состоянию катионита (предельное набухание), уменьшение сорбции воды объясняется возникновением высокого внутриионитного давления в результате растяжения полимерной матрицы катионита при внедрении органических молекул [9].

Проведенные исследования показали, что при различной степени гидратации ионита проявляются энергетически неравноценные стадии выделения воды, что свидетельствует о наличии в фазе ионита различных структурных и динамических форм связанной воды. Можно считать, что гидратный слой ионита гетерогенный и состоит из трех энергетически неравноценных форм связанной воды. В связи с этим для характеристики гидратации ионитов недостаточно определения такого параметра, как «число гидратации».

Список литературы

1. Вода в полимерах/Под ред. С. Роуленда. М.: 1984. С. 541.
2. *Гороховатская И. В., Атаманенко И. Д., Сивалов Е. Г.* // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 12. С. 1257.
3. *Архангельский Л. К., Воеводина А. А., Матерова Е. А.* // Вестн. ЛГУ. 1961. № 2. № 4. С. 102.
4. *Брык М. Т., Атаманенко И. Д.* // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 398.
5. *Селеменев В. Ф., Котова Д. Л.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 2062.
6. *Селеменев В. Ф., Котова Д. Л., Углянская В. А., Орос Г. Ю.* // Там же. 1986. Т. 60. № 9. С. 2269.
7. *Кац Б. М., Малиновский Е. К., Палицкая Н. Б.* // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 1. С. 39.
8. *Букин В. А., Сарвазян А. П., Хараков Д. П.* // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. С. 45–63.
9. *Матусевич В. В., Солдатов В. С., Новицкая Л. В.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 2. С. 353.

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.X.1990

УДК 541.2+532.74

© 1991 г.

Хименко М. Т., Карпушина С. А.

СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ КИРКВУДА И ВИНКЕЛЬМАННА В БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫЙ ЭФИР

На основании диэлькометрических, рефрактометрических, денсиметрических данных рассчитаны корреляционные факторы Кирквуда $g_К$ и Винкельманна g_{12} в девяти бинарных системах, содержащих этилацетат, метилбутират, этилбензоат в метаноле, ацетоне, CCl_4 в интервале температур от 278,15 до 333,15 К. Обсужден характер корреляций диполей в чистых жидкостях и их смесях.

Рефрактометрические, диэлькометрические, денсиметрические данные широко используются при изучении структурных особенностей жидкостей и растворов. В рамках статистической теории диэлектриков Онсагера – Кирквуда – Фрелиха [1] на их основе можно рассчитать корреляционный фактор Кирквуда $g_К$, характеризующий взаимную ориентацию диполей в диэлектрике за счет короткодействующих специфических взаимодействий. Смесевые факторы $g_К$ отражают некоторые усредненные характеристики взаимных корреляций в растворе. Используя аппарат корреляционных функций в рамках модели реактивного поля, Винкельманн [2] ввел фактор g_{12}, позволяющий выделить специфические взаимодействия между разнородными молекулами 1–2.

В данной работе рассчитаны факторы $g_К$ и g_{12} по измеренным показателям преломления, плотностям, диэлектрическим проницаемостям для девяти бинарных систем, содержащих этилацетат (ЭА), метилбутират (МБ), этилбензоат (ЭБ) в ацетоне, метаноле, CCl_4 в интервале температур от 278,15 до 333,15 К. Методика измерений и расчетов описана в [3]. Значения $g_К$ и g_{12} для чистых жидкостей и смесей представлены в таблице и на рис. 1–3.

Прежде всего рассмотрим фактор Кирквуда $g_К$ для чистых растворителей в сравнении с растворенными веществами. Как видно из таблицы, для сложных эфиров $g_К<1$ и несколько повышается с ростом температуры. Это соответствует преимущественным антипараллельным ориентациям соседних молекул. Значения $g_К$ и характер их зависимости от температуры отражают особенности выбранных растворителей. Так, метанол имеет корреляционный фактор Кирквуда порядка 3 [4]. С ростом температуры значение $g_К$ падает. В рамках представлений об ассоциативных равновесиях [5] это связывают с образованием цепочечных ассоциатов, в которых диполи ориентированы параллельно. С повышением температуры ассоциаты разрушаются.

Для апротонного растворителя ацетона $g_К$ несколько выше единицы и имеет тенденцию к возрастанию с повышением температуры. Это свидетельствует о хаотичности распределения диполей с некоторой тенденцией к параллельной их ориен-

Фактор Кирквуда для чистых жидкостей (I – ацетон, II – метанол, III – ЭА, IV – МБ, V – ЭБ)

T, К	I	II	III	IV	V
278,15	–	–	0,80	0,81	0,78
283,15	1,15	3,08	0,81	0,82	–
288,15	–	–	0,81	0,82	0,78
293,15	1,14	3,11	0,82	0,83	–
298,15	1,14	3,07	0,82	0,83	0,78
303,15	1,13	3,06	–	–	–
308,15	1,12	3,06	0,83	0,83	–
313,15	1,13	3,03	–	–	0,78
318,15	1,09	3,00	0,83	0,83	–
323,15	1,11	2,96	–	–	0,78
328,15	–	–	0,83	0,83	–
333,15	–	–	0,82	0,83	0,78

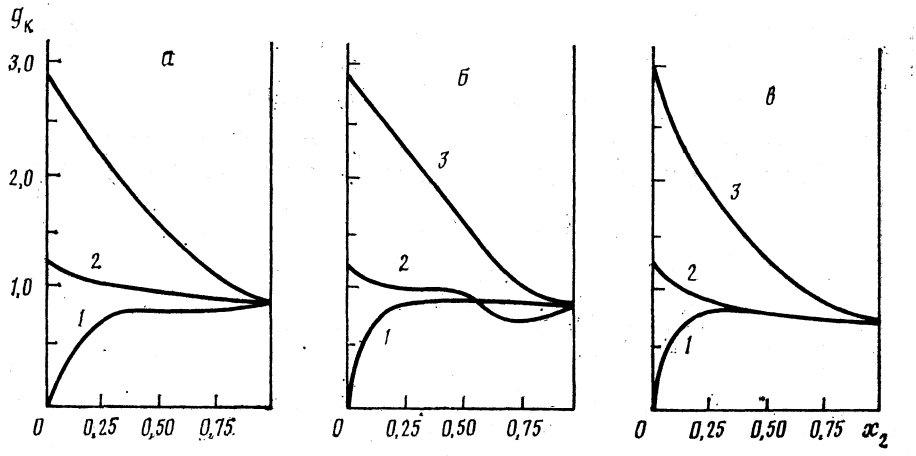


Рис. 1. Концентрационные зависимости $g_к$ в растворах ЭА (*а*), МБ (*б*), ЭБ (*в*) в CCl_4 (*1*), ацетоне (*2*) и метаноле (*3*) при 298,15 К

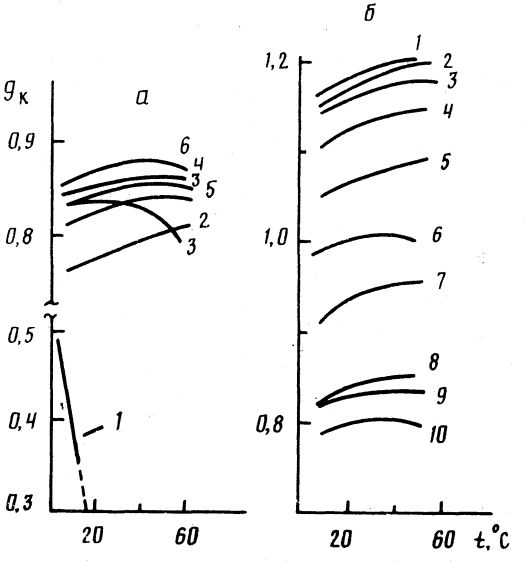


Рис. 2. Зависимости $g_к$ от температуры в системах CCl_4 – ЭА при содержаниях 4,5 (*1*), 24,8 (*2*), 49,8 (*3*), 83,0 (*4*), 95,5 (*5*), 97,0 (*6*), 100 (*7*) % ЭА (*а*) и ацетон – ЭА при содержаниях 0 (*1*), 2,3 (*2*), 4,9 (*3*), 14,8 (*4*), 29,8 (*5*), 49,8 (*6*), 79,8 (*7*), 95,2 (*8*), 97,7 (*9*), 100 (*10*) % ЭА (*б*)

тации для соседних молекул. Такое поведение ацетона нашло объяснение на основании представлений о заторможенном вращении в жидкостях с возрастанием доли *гош*-конфигурации в расположении ближайших молекул по сравнению с *транс*-конфигурацией [6]. Так как дипольный момент молекул CCl_4 практически равен нулю, $g_к$ не рассчитывали.

Из рис. 1 следует, что концентрационный ход $g_к$ для растворов ЭА, МБ, ЭБ в CCl_4 практически однотипен: резкое возрастание в области малых содержаний сложного эфира и практически его постоянное значение в остальной области составов. При этом значение $g_к$ не превышает единицы. Концентрационную зависимость $g_к$ можно представить в виде двух прямых с точкой пересечения, соответствующей в системе CCl_4 – ЭА молярной доле сложного эфира 0,25, в системах CCl_4 – МБ, CCl_4 – ЭБ – 0,16. В области разбавленных растворов апротонные жидкости образуют в CCl_4 циклические димеры с антипараллельной ориентацией диполей.

С ростом содержания сложного эфира в растворе циклические ассоциаты разрушаются, превращаясь в цепочечные. Это находит свое подтверждение в исследованиях ЯМР [7] и спектров комбинационного рассеяния [8]. Для МБ и ЭБ из-за возможности внутримолекулярных водородных связей у первого [9] и стерических затруднений у второго циклические ассоциаты менее прочны и их разрушение происходит при меньшем содержании эфиров в растворе.

Если в CCl_4 величина $g_К$ не превышает единицы, то в метаноле они могут быть и больше, и меньше единицы. Концентрационные зависимости однотипны:

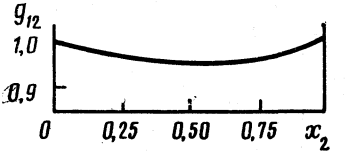


Рис. 3. Зависимость g_{12} от состава в системе ацетон – МБ при 298,15 К

с увеличением содержания в смеси сложного эфира $g_К$ падает, принимая значения единицы в области молярных долей сложного эфира 0,7–0,8. Известно, что добавка апротонных жидкостей к спиртам изменяет их степень ассоциации и вызывает образование смешанных ассоциатов [10]. При этом изменяется и характер ориентации ближайших соседей от преимущественно параллельной к антипараллельной в случае добавок сложных эфиров. Как видно из рисунков, кривые вогнуты к оси составов. Если зависимость представить в виде двух прямых, то они пересекутся в точках, соответствующих молярным долям МБ, ЭА, ЭБ в смеси соответственно 0,7; 0,5; 0,3. Это указывает на то, что влияние сложного эфира на структуру раствора при малых добавках усиливается в ряду МБ→ЭА→ЭБ.

Влияние сложного эфира на структуру раствора особенно проявилось в системах, содержащих в качестве растворителя ацетон. В смесях ЭА и ЭБ с ацетоном $g_К$ падает с ростом содержания сложного эфира. Причем в системе ацетон – ЭА значение $g_К$ по всему составу мало отличается от единицы. Но если в эквимолекулярной смеси $g_К=1$, то в растворах с молярной долей, меньше 0,5, $g_К>1$, больше 0,5, $g_К<1$. В системе ацетон – ЭБ величина $g_К$ заметно отличается от единицы. Причем в более широкой области составов (начиная с молярной доли этилбензоата 0,16) фактор Кирквуда принимает значения меньше единицы. В этом сказалось то, что для ЭБ характерны более сильные межмолекулярные взаимодействия, чем для ЭА и МБ [3]. Известно также, что бензоаты характеризуются более высокой степенью ассоциации, чем эфиры алифатического ряда [11].

В системе ацетон – МБ концентрационная зависимость $g_К$ имеет S-образный характер с точкой перегиба в смеси с молярной долей метилбутирата 0,6. Такой ход $g_К$ удалось объяснить лишь с привлечением данных по фактору Винкельманна g_{12}. Если в системах ацетон – ЭА, ацетон – ЭБ фактор g_{12} по всему составу остается постоянным и равным практически единице, то в системе ацетон – МБ имеется минимум, соответствующий точке перегиба на концентрационной зависимости $g_К$. Следовательно, если в системах ацетон – ЭА и ацетон – МБ нельзя выделить преимущественных ориентаций диполей разнородных молекул, то в системе ацетон – МБ точка перегиба на кривой $g_К$ – состав соответствует, вероятно, изменению характера ориентации разнородных молекул от преимущественно параллельной к антипараллельной. Аналогичная картина наблюдается и в метанольных растворах. Во всех системах на зависимости g_{12} – состав имеется минимум, соответствующий отмеченным ранее точкам на концентрационной зависимости $g_К$ с молярными долями МБ, ЭА, ЭБ соответственно 0,7; 0,5; 0,3.

Влияние температуры на $g_К$ в системах иллюстрируют рис. 2 и таблица. Температура практически не сказывается на g_{12} и, следовательно, не влияет на характер ориентаций между разнородными молекулами в изученном интервале температур. Фактор Кирквуда $g_К$ имеет некоторый температурный ход, показывая в системах с ацетоном и метанолом в качестве растворителей плавный переход от одного чистого компонента к другому, что обусловлено изменением характера ориентаций между диполями однородных и неоднородных молекул. В системах с CCl_4 выделяются смеси с низким содержанием сложного эфира, где наблюдается резкое падение $g_К$ с ростом температуры. Можно предположить, что действие температуры аналогично разбавлению в данной области составов.

Список литературы

1. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 251 с.
2. *Winkelmann J., Quitzsch K.* // Z. phys. Chem. 1976. B. 257. № 4. S. 678.
3. *Карпушина С. А.* Межмолекулярные взаимодействия и структурные особенности в жидкостях ряда сложных эфиров и их смесях: Дис. ... канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1989. 243 с.
4. *Хименко М. Т., Карпушина С. А., Литинская В. В.* // Вестн. ХГУ. 1988. № 319. Электрохимия. Ионные равновесия в растворах. С. 6–8.
5. Растворы неэлектролитов в жидкостях/Под ред. Г. А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
6. *Литинская В. В.* Диэлектрические и структурные свойства чистых полярных жидкостей и их смесей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1986. 16 с.
7. *Кухтенко И. И., Чижов Б. В., Погорелый В. К.* // Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. № 3. С. 403.
8. *Перелыгин И. С.* // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. «Химия и применение неводных растворов». Харьков, 1989. С. 4.
9. *Баранова Г. И., Фрейдин Б. Г., Шмуляковский Я. Э.* Влияние алкильной цепи сложных эфиров на положение C=O полосы в ИК-спектрах. Минск, 1972. 8 с.– Деп. в ВИНИТИ 31.05.72. № 4417-72 Деп.
10. *Куликова Р. М., Рыжов В. Д., Бабкина Р. Я.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 385.
11. *Образцов В. И., Хрусталева А. А.* // Там же. 1973. Т. 47. № 4. С. 812.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
23.XI.1990

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. 65 1991 № 9

ХРОНИКА

Памяти Н. Н. ШАПЕТЬКО
(1935—1991)

19 февраля 1991 г. скоропостижно скончался Николай Николаевич Шапетько, заведующий сектором ЯМР Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова, известный своими исследованиями в области водородной связи методами ЯМР высокого разрешения и ИК-спектроскопии.

Н. Н. Шапетько родился 23 декабря 1935 г. в Ростове-на-Дону. Окончив в 1958 г. физический факультет МГУ по специальности радиофизика, Николай Николаевич приобрел в НИФХИ им. Л. Я. Карпова опыт радиоспектроскописта ядерного магнитного резонанса. В начале шестидесятых годов он заинтересовался эффектами водородной связи в спектрах ЯМР высокого разрешения и стал одним из ведущих специалистов по молекулярному и электронному строению и динамике систем с внутри- и межмолекулярными водородными связями. Исследования этих систем проводились им в содружестве со многими химиками Москвы и СССР. В течение 1961—1991 гг. Н. Н. Шапетько опубликовал больше 140 печатных работ, много раз выступал на Всесоюзных и Международных научных конференциях. Сектор ЯМР НИФХИ им. Л. Я. Карпова сотрудничает с несколькими лабораториями НИФХИ и рядом химических предприятий. За эти годы под руководством Н. Н. Шапетько стали кандидатами наук девять молодых специалистов.

Научный стиль Н. Н. Шапетько отличался значительным своеобразием. Увлекаясь абстракциями и обобщениями, он был далек от академизма. Настойчиво прорабатывая пути приложения своих работ, он не был сухим прагматиком. Николая Николаевича можно считать романтиком в науке – подобно естествоиспытателям прошлого века он верил, что все сущее может быть измерено и оценено, не знал страха перед лицом уже накопленных и еще неведомых фактов, нимало не сомневаясь, что все наблюдаемое имеет или будет иметь свое объяснение.

Николай Николаевич был заинтересованным, въедливым, но доброжелательным оппонентом для многих своих коллег, умел радоваться успехам других как своим собственным.

Безвременная смерть прервала исследования Н. Н. Шапетько на той стадии, когда результаты многолетней работы открыли возможность подтверждения методами ЯМР и ИК-спектроскопии важнейшей гипотезы о коллективном характере эффектов смещения атомов в молекулярных системах с водородной связью. Несколько перспективных направлений исследований будут несомненно продолжены его учениками.

Мы разделяем скорбь с родными и близкими, с коллективом НИФХИ им. Л. Я. Карпова.

Правление Ассоциации спектроскопистов ЯМР СССР при Физическом обществе СССР

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая термодинамика и термохимия

Глазов В. М., Павлова Л. М., Баранов С. Г. Расчет линии солидуса в области первичной кристаллизации арсенида галлия в квазибинарных системах GaAs – Ge и GaAs – Sn 2305
Баскакова В. Б., Баскаков В. Я., Гольцман М. А. Закритическая область водяного пара и метана 2313
Дергачева М. Б., Шатрова Е. Г. Термодинамика разбавленных расплавов рубидий – индий и рубидий – таллий 2321
Певзнер Л. З. Анализ свойств термодинамических систем с помощью проективной дифференциальной геометрии 2325
Вейцман Э. В. Неравновесная статистическая квазитермодинамика межфазовых областей раздела 2332

Химическая кинетика и катализ

Теляшев Э. Г., Журкин О. П., Везиров Р. Р., Ларионов С. Л., Борткевич С. В., Имашев У. Б. Изменение состояния железо-окисного катализатора в процессе переработки мазута 2339
Ванаг В. К. Экспериментальное изучение реакции Белоусова – Жаботинского в обращенных эмульсиях 2345
Афанасьев П. В., Крылова И. В., Лунин В. В. Электронные процессы на поверхности гидрида $ZrNiH_x$ при окислительно-восстановительной обработке по данным экзоэмиссии 2353
Бабенкова Л. В., Кульвеская Ю. Г. О реакционной способности водорода, хемосорбированного на никелевом катализаторе, по отношению к диоксиду углерода 2358

Физическая химия растворов

Большов Л. А. Характер отклонений от закона высаливания Сеченова при больших концентрациях электролита 2363
Потапов А. А. Диэлектрическая релаксация некоторых карбонильных молекул в предельно разбавленных растворах 2370
Атовмян Е. Г., Карапетян З. А., Назарова И. И., Федотова Т. Н., Чуканов Н. В. Межмолекулярные взаимодействия в водном растворе 1-метил-5-винилтетразола 2380
Куликов О. В., Баделин В. Г., Крестов Г. А. Особенности гидратации и межмолекулярных взаимодействий в растворах дипептидов 2389
Гольдберг А. В., Варнек А. А., Степанов С. И., Чекмарев А. М., Озеров Р. П. Структурные и энергетические особенности гидратации солей четвертичных аммониевых оснований. I. Катионы $[NH_4]^+$, $[N(Oct)_4]^+$, $[NMe(Oct)_3]^+$ в бесконечно разбавленных водных растворах 2397
Вязьмин А. В., Рабинович Л. М. Гидрохимическая неустойчивость конвекции, вызванная многокомпонентной межфазной реакцией 2405
Бычкова Т. И., Боос Г. А., Аксенова Л. Ф. Протолитические равновесия в водно-органических растворах гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот 2412

Строение вещества и квантовая химия

Горб Л. Г., Ильченко Н. Н., Гончарук В. В. Квантово-химическое исследование геометрической структуры комплексов $HCl \cdot nH_2O$ ($n=1 \div 3$) 2418
Годунов И. А., Абраменков А. В., Татевский В. М. Потенциальные функции внутреннего вращения молекул. Этан и его галогензамещенные 2422
Годунов И. А., Татевский В. М. Потенциальные функции внутреннего вращения молекул. Учет дальних взаимодействий несвязанных атомов и молекул с несколькими взаимодействующими волчками 2429
Годунов И. А., Бадави М., Татевский В. М. Вибронные спектры поглощения паров метилциклопропилкетона и дициклопропилкетона в области 275 нм 2437

Физическая химия поверхностных явлений

Борин Л. Л. Термодинамика сорбции комплексов металлов анионитами в системах с образованием одного комплексного резината 2444
Часов В. В., Швец В. А. Концентрационные эффекты в спектрах ЭПР нитроксильных радикалов, адсорбированных на SiO_2 и La_2O_3 2449

Физическая химия процессов разделения. Хроматография

Иванов В. А., Тимофеевская В. Д., Горшков В. И., Елисеева Т. В. Влияние температуры на равновесие обмена ионов $Ca^{2+} - Na^{+}$ на карбоксильных ионитах 2455
Гнусин Н. П., Ивина О. П. Диффузия хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 2461
Кирш Ю. Э., Тимашев С. Ф. Физико-химические аспекты функционирования и конструирования мембран для обратного осмоса 2469

Коллоидная химия и электрохимия

Гавронская Ю. Ю., Буркат Т. М., Пак В. Н. Электропроводность растворов электролитов в пористых стеклах 2479

Фотохимия и магнетохимия

Туриев А. М., Каражаев В. Д., Крылова И. В. Экзоэмиссия и физико-химические процессы, вызванные действием лазерного импульса 2485

Прочие вопросы физической химии

Агеев Е. П., Вершубский А. В. Осцилляции проницаемости и селективности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Учет релаксации внутренних напряжений 2493
Федотов А. Н., Исаева Е. С., Гольдштейн И. П. Определение времен диэлектрической релаксации и дипольных моментов молекул методом одночастотной СВЧ-диэлектрометрии 2501
Герасимов А. А. Конформационный механизм концентрационных нелинейностей макроскопических параметров бинарных мезоморфных систем . . . 2511

Краткие сообщения

Борин Л. Л. Термодинамический цикл для определения энергии Гиббса неполного ионного обмена 2517
Кулиш У. М. Определение энергии связи атомов бинарных соединений типа $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ 2520
Паникарская В. Д., Лисецкий Л. Н., Батраченко Л. А. Специфические межмолекулярные взаимодействия в мезофазе: индуцированное спиральное закручивание в бинарной нематической матрице 2524
Рахлевская М. Н., Родзивилова И. С., Рябухова Т. О. Расчет адсорбционных характеристик трехкомпонентных растворов 2529
Виноградов Е. В., Тростин В. Н., Крестов Г. А. Структурные параметры гидратации ионов в водных растворах Na_2WO_4 из данных по дифракции рентгеновских лучей 2531
Минин О. В. Вариационная версия нелинейной теплопроводности 2535
Васильев В. П. Кажущаяся и относительная кажущаяся молярная энергия Гиббса образования раствора 2538
Борисов А. В., Цивенко В. И., Мясников И. А. Дезактивация синглетного кислорода на нанесенных тетрафенилпорфинах и их металлокомплексах . . 2540
Салова О. В., Михаленко Н. Н., Серов Ю. М., Грязнов В. М. Гидрогенизация CO на ультрадисперсных порошках металлов группы железа. II. Сравнение каталитических свойств порошков никеля, полученных методами испарения – конденсации и электрического взрыва 2543
Намазов И. Э., Розно А. Г., Громов В. В. Критический ток высокотемпературной сверхпроводящей керамики Y – Ba – Cu – O, облученной электронами 2545

Дорофеев В. Э., Мазур А. К. Молекулярная динамика полимеров с внутренними фиксациями. Выбор моделей и методов 2548
Федоров Б. М. Экстремальная зависимость пористости дисперсных тел от температуры вблизи фазового перехода 2552
Кориков П. П., Ждан П. А. Изучение ионной имплантации смеси газов в поверхностные слои Si(100) и SiO_2/Si(100) методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии 2555
Кориков П. П., Соколов А. В., Панеш А. М. Исследование методами фотоэлектронной спектроскопии состояний адсорбированного кислорода на островковых пленках медь – серебро 2558
Ходяков А. А., Джафаров М. Х., Куриленко Л. Н., Саунин Е. И., Дьяков В. А. Выращивание монокристаллов трибората лития LiB_3O_5 и их термические свойства 2561
Нотоя Р., Мацуда А. Взаимодействие между растворенным веществом и растворителем в концентрированных водных растворах галогенидов металлов 2564
Ташлицкий В. Н., Шишкин А. А., Атякшева Л. Ф., Полторак О. М. pH-Зависимость термостабильности β-галактозидазы 2568
Эльтеков Ю. А. Зависимость коэффициента емкости от состава бинарного элюента 2573
Татевский В. М. Квантово-механическая формула строения молекулы и классификация атомов и групп атомов в молекулах 2576
Селеменев В. Ф., Котова Д. Л., Коренман Н. Я., Орос Г. Ю. Влияние степени сшивки и вида противоиона на гидратацию сульфокатионита КУ-2 . . . 2579
Хименко М. Т., Карпушина С. А. Структурные факторы Кирквуда и Винкельманна в бинарных жидких системах, содержащих сложный эфир . . 2583

Хроника

Памяти Н. Н. Шапетько (1935–1991) 2587

Редакционная коллегия:

В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, В. А. ДАВАНКОВ, В. М. ЖУЛИН, О. Г. ЛАРИОНОВ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ, А. А. ЛОПАТКИН, В. В. ЛУНИН, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК, А. Я. РОЗОВСКИЙ, Л. Н. СИДОРОВ, А. П. СИМОНОВ, Н. Ф. СТЕПАНОВ, С. Ф. ТИМАШЕВ, В. П. ЧИЖКОВ, Н. А. ЧУМАЕВСКИЙ, В. И. ШИМУЛИС

Главный редактор **В. М. ГРЯЗНОВ**

Заместители главного редактора

И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН

Ответственный секретарь **В. В. ГРОМОВ**

Телефон 227-00-14, доб. 29-28

Зав. редакцией Н. М. Беленкина

Технический редактор *В. П. Наботова*

Сдано в набор 24.06.91 Подписано к печати 05.08.91 Формат бумаги 70×100¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 23,4 Усл. кр.-отт 33,8 тыс. Уч.-изд. л. 26,6 Бум. л. 9,0
Тираж 1431 экз. Зак. 1630 Цена 4 р. 00 к.

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова
Тел.: 227-00-14, доб. 29-28
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6