

Том 68, Номер 3

Март 1994

ISSN 0044-4537

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 68 № 3 1994 Март

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместители главного редактора
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

Ответственный секретарь
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), Ж.-Л. Калэ (Швеция),
Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Болдырев, В.В. Громов, В.М. Грязнов, Л.В. Гурвич,
В.А. Даванков, В.М. Жулин, Я.С. Лебедев, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, И.А. Мясников, Ю.А. Пентин, О.М. Полторац,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, Н.А. Чумаевский, В.И. Шимулис

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова,
тел. 916-69-28

Москва
Международная академическая
издательская компания "Наука"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 3, 1994

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК Наука/Interperiodica Publishing (Russia).
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244

Резонансное рассеяние света и флуоресценция. Динамика открытых молекулярных систем

Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин 389

Регуляризованные силовые поля молекул на основе
неэмпирических квантово-химических расчетов

Г. М. Курамшина, Ф. Вэйнхолд, И. В. Кочиков, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола 401

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Проектирование фазовых равновесий в тройной эвтектической системе по уравнениям ликвидуса

В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. Г. Сумкина 415

Уравнение состояния, полученное путем преобразования вириального ряда

II. Двухкомпонентные системы

О. И. Виноградова, Г. А. Мартынов 420

Применение метода минимизации энергии Гиббса для установления концентрации
точечных дефектов и носителей заряда в эпитаксиальных слоях арсенида галлия

Л. М. Павлова, В. М. Глазов 427

Проблема термодинамической согласованности решений уравнения Орнштейна–Цернике

А. Г. Вомпе, Г. А. Мартынов 433

К расчету функций распределения систем с внутримолекулярным потенциалом
в виде прямоугольной ямы переменной ширины

С. Н. Демин, Б. Г. Абросимов, В. В. Голубев 444

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Состояние серебра в алюмосиликатной керамике,
подвергнутой восстановительной и окислительной обработке

Е. Ю. Батян, Г. А. Браницкий, Н. Е. Богданчикова, М. Н. Дулин 448

Особенности каталитического гидроксирования ситостерина
и N,O-диацетилсоласодина в присутствии металлопорфиринов

*А. Б. Соловьева, Е. А. Лукашова, Г. С. Гриненко,
В. И. Мельникова, Л. И. Климова, Е. В. Криканова* 452

Взаимосвязанные реакции и химическая интерференция

Т. М. Нагиев 456

Исследование процесса нитрования твердого тела диоксидом азота методом ЭПР-томографии

Е. Н. Дегтярев, Т. В. Похолок, Г. Б. Парийский, О. Е. Якимченко 461

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

О термодинамической устойчивости смешанных растворов
с нелетучими растворенными компонентами

Д. А. Денисов 466

Дисперсия эффективного поля и колебательная структура 1B_g -полосы поглощения
раствора и расплава антрацена при 500 К

В. М. Коровина, Н. Г. Бахшиев 472

Термодинамическое моделирование и расчет границ
области несмешиваемости жидких растворов в бинарных системах

Л. М. Павлова, К. В. Резонтов 477

Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов.
Система ацетон–хлороформ

В. А. Дуров, И. Ю. Шилов 483

Закономерности изменения удельных объемов
смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия

О. В. Галас, С. Л. Любимов, Б. Р. Чурагулов 492

Термохимия неводных растворов 9,10-антрахинона и его окси- и аминопроизводных

В. И. Смирнов, Г. А. Крестов, А. В. Баранов 496

Природа гидрофобного взаимодействия

I. Возникновение ориентационных полей в водных растворах

С. В. Зенин, Б. В. Тяглов 500

Ассоциация лигнина с метиленовым голубым в водных растворах

Н. А. Мамлеева, Т. Р. Писарева, В. В. Лунин 504

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование колебательной релаксации молекул тиофена
в растворах по спектрам комбинационного рассеяния

*А. К. Атаходжаев, А. Жумабоев, А. И. Лизенгевич, В. Е. Погорелов,
Ф. Х. Тухватуллин, У. Н. Ташкенбаев, А. А. Турсункулов*

510

Многоуровневая модель надатомной структуры пористых тел

Ю. К. Товбин

513

Ориентационный порядок, центрально- и зеркально-симметричные связи молекул
в воде и растворах по данным компьютерного эксперимента

Ю. Г. Бушуев, А. К. Лященко

518

Кластеры, циклы и полиэдры в воде и растворах по данным компьютерного эксперимента

Ю. Г. Бушуев, А. К. Лященко

525

Влияние природы и количества сшивающего агента
на структуру медьсодержащих карбоксильных катионитов

Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин, Е. Н. Фролова, В. Д. Копылова, Н. В. Портных

533

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные свойства химически модифицированных пьезокварцевых резонаторов
с пленочными кремнеземными покрытиями

А. Ю. Фадеев, Ю. К. Алешин, Г. В. Лисичкин

540

Адсорбенты на основе симм-гептазина

Т. Б. Гаврилова, Ю. С. Никитин, Т. А. Рудницкая

545

Оценка гидрофобности органических соединений
и их поверхностной активности в водных растворах

Э. М. Агрес

551

Структурные особенности поверхностных слоев пленок
механоактивированного поливинилхлорида

Л. М. Полухина, Ю. А. Хрусталева, Л. А. Вячеславова

555

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние неионообменно сорбированного электролита на состояние
и диффузионную подвижность воды и ионов щелочных металлов
в перфторированных сульфокатионитовых мембранах по данным ЯМР

*В. И. Волков, Е. А. Сидоренкова, С. А. Корочкова,
Н. А. Новиков, И. Б. Сокольская, С. Ф. Тимашев*

559

Диффузия электролита через ионообменные мембраны

Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, А. А. Шудренко, О. П. Ивина

565

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Выброс массы при кристаллизации воды, сконденсированной из пара на поверхности твердого тела

А. Г. Заводовский

571

Вязкость дипропилового эфира при различных температурах и давлениях

М. М. Сафаров, Р. Ш. Асоев

573

Колебательные процессы в системе
платиновый электрод–электрохимически активированная вода–воздух

О. А. Пасько, А. В. Семенов

575

УДК 535.37

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ. ДИНАМИКА ОТКРЫТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

© 1994 г. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин

*Российская академия наук,
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва*
Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Обсуждены общие аспекты теории резонансного преобразования света на основе исследования временной эволюции состояния молекулы в световом поле. Молекулы рассмотрены как открытые системы, их состояние охарактеризовано редуцированной матрицей плотности, временная эволюция – уравнением Цванцига. Учтены необратимые процессы, обусловленные взаимодействием с диссипативными подсистемами – тепловым резервуаром и электромагнитным вакуумом. Построена простая и эффективная итерационная схема решения уравнений при допущении, что световое поле является слабым. Проведена формальная аналогия уравнений эволюции редуцированной матрицы плотности с уравнениями вынужденного режима движения классических линейных систем. Показано, что центральную роль играют операторы, названные квантовыми вынуждающими силами. Проанализирована квантовая интерференция, связанная с неразличимостью альтернативных путей перехода через промежуточные состояния. Отмечена связь неразличимости альтернатив с корреляцией актов поглощения первичных и излучения вторичных фотонов. Обсуждены критерии отнесения компонент вторичного свечения к рассеянию или флуоресценции.

При прохождении светового излучения через вещество происходит его ослабление в направлении “вперед” и формирование вторичных потоков, распространяющихся в разных направлениях. Молекулы вещества можно рассматривать как своеобразные ретрансляторы, переизлучающие падающее на них световое излучение в модифицированном виде. Такое модифицированное излучение называют вторичным свечением (ВС).

Модификация охватывает все основные характеристики светового потока: направление распространения, поляризацию, спектральный состав, временные и статистические свойства. Вторичное свечение в “зашифрованном” виде содержит важную информацию о свойствах молекул-ретрансляторов, поскольку модификация связана с внутренними динамическими процессами в веществе.

Часто термин ВС понимают в более узком смысле, выделяя в спектре компоненты, относящиеся к рассеянию света (рэлеевскому и комбинационному) и флуоресценции. Интенсивность ВС, как интегральная, так и отдельных компонент, резко возрастает в условиях резонанса, когда частота падающего света близка или совпадает с частотами собственного поглощения вещества. В этом случае можно говорить о резонансном вторичном свечении (РВС). Флуоресценция наблюдается практически только в резонансных условиях. Комбинационное рассеяние возникает как вне резонанса, так и в области резонанса, но с разной интенсивностью. Возможность возникновения резонансного комбинационного рассеяния

света (РКР) была установлена лишь в начале 50-х годов [1].

Открытие РКР необычайно расширило области приложения спектроскопии в химии и физике и повысило общий интерес к проблемам преобразования света веществом [2].

В конденсированных средах (часто и в парах) даже при низких температурах нередки случаи, когда полосы флуоресценции лишены индивидуальной структуры. Напротив, набор дискретных линий РКР, если оно наблюдается, индивидуален и представляет наиболее информативную часть спектра РВС. Какие характерные черты отличают РКР от “обычного”, возбуждаемого в области прозрачности вещества? Их несколько: высокая интенсивность линий; селективность усиления компонент, связанных преимущественно с полносимметричными модами колебаний ядер; чувствительность эффекта к тонким деталям строения молекул, связанных, в частности, с их стереоструктурой [2]. Эти особенности обуславливают богатую гамму применений РКР: обнаружение следов примесей и их идентификацию; исследование возбужденных молекул, мономолекулярных слоев на адсорбентах, нестойких продуктов химических реакций и интермедиатов; изучение процессов в живых организмах; изучение хромофорных центров очень сложных молекул и многого другого. Многогранны применения спектроскопии РВС к исследованию внутримолекулярной динамики: вибронного взаимодействия, безызлучательных переходов, релаксации, а также процессов соударений [3 - 7].

Следует подчеркнуть, что параметры молекул, накладывающие отпечаток на свойства ВС, мы получаем как бы в зашифрованном виде. Их раскрытие требует прежде всего проникновения в механизмы преобразования света молекулами, т.е. в конечном счете, построения теории РВС. За последние годы в этом направлении достигнут значительный прогресс: разработаны многочисленные варианты динамических и стохастических вариантов теории РВС, применимых к достаточно сложным моделям; решены некоторые принципиальные вопросы в понимании механизмов резонансного преобразования света. Но одновременно с этим выявилось и множество неясностей и противоречий в интерпретации одних и тех же вопросов, спорных суждений.

В настоящей работе мы ставим целью дать обзор новых подходов в теории резонансного преобразования света атомами и молекулами, главным образом, на основе методов квантовой механики открытых систем. Кроме того, будут сопоставлены взгляды разных исследователей по ряду ключевых представлений о природе РВС и критически рассмотрены возникшие противоречия. Мы ограничиваем свою задачу изложением концептуальных сторон теории.

ЗАМКНУТЫЕ И ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ. ПРОБЛЕМА ВЫБОРА БАЗИСА

В спектроскопических экспериментах обычно измеряют частоты линий, их интенсивность и ширину, сечения различных процессов, квантовый выход и т.п.

В то же время квантовая механика позволяет предсказать: состояние системы в некоторый момент времени (волновую функцию или статистический оператор – матрицу плотности); ожидаемое значение той или иной динамической переменной; двух- и многовременные корреляционные функции. Эти величины являются базисно-инвариантными: они не зависят от выбора базиса, использованного при их вычислении (если, конечно, при вычислении самих базисных функций не вводились приближения). Именно из таких базисно-инвариантных выражений должны быть сконструированы формулы для характеристик, подлежащих сравнению с результатами эксперимента. Часто, однако, приходится использовать и базисно-неинвариантные величины, например, матричные элементы различных операторов. Этим осуществляется определенная “визуализация” операторов состояний и наблюдаемых. Операторы заменяются их матричными представлениями, т.е. наборами чисел, меняющимися при переходе от одного базиса к другому. Конечно, это требует особой осторожности при формулировке физических выводов.

С математической точки зрения выбор базиса диктуется лишь соображениями удобства вычис-

лений. Пусть, например, мы имеем молекулу в световом поле. Полный гамильтониан такой системы обозначим через H ; гамильтонианы молекулы и поля через H_m , H_f ; гамильтониан взаимодействия – через H' . Тогда

$$H = H_0 + H' = H_m + H_f + H'. \quad (1)$$

Часто оказывается удобным выбрать базис, в котором оператор H_0 диагонален.

Но проблема выбора базиса имеет и другой аспект – физический. Во-первых, выбор базиса, определяемый разбиением гамильтониана типа (1), означает выбор и идентификацию “свободных” (первоначально независимых) физических объектов и взаимодействий между ними. Разбиение (1) можно провести бесконечным числом способов за счет переопределения слагаемых или использования канонических преобразований гамильтониана. Естественно, что выбор разбиения, связанного со “свободной” молекулой и “свободным” полем столь же условен и идеализирован, как и любой другой, но более привычен для сложившихся представлений.

Во-вторых, выбор базиса предопределяет тип измерительного прибора (спектроанализатора квантовых состояний), осуществляющего редукцию волнового пакета. Тем самым, априорно задается спектр собственных значений динамических переменных, определяемых в отдельных измерениях. С заданием измерительного базиса связаны положение уровней энергии, численные значения вероятностей переходов, релаксационных постоянных, резонансные условия и т.д. Это все – базисно-неинвариантные величины и соотношения.

В-третьих, выбор базиса формирует язык обсуждения результатов. Именно выбор базиса придает определенный смысл понятиям квантового перехода, виртуального (промежуточного) состояния, классификации спектроскопических переходов. От выбора базиса зависит возможность или невозможность использования представлений о том или ином типе симметрии и связанного с ней вырождения состояния; разграничения представлений о радиационных и безызлучательных переходах; разделения молекулярных состояний на электронные, колебательные и вращательные и т.д. Все перечисленные понятия и представления меняют или даже теряют свой смысл при переходе от одного базиса к другому.

Теорию РВС можно, разумеется, строить в рамках представлений о единой замкнутой системе молекула + световое поле. В этом случае возможны два простейших, в принципиальном плане, подхода к выбору базиса.

В первом подходе в качестве базисных используют собственные функции (с. ф.) полного гамильтониана H . Эти с. ф. (так называемого поляритонного типа) не могут описывать состояния, в которых молекула характеризуется

некоторым набором квантовых чисел, а поле – определенным числом фотонов данного сорта. Этот подход используют обычно лишь для общих формальных суждений. Он в значительной мере лишен эвристической ценности, так как предполагает отказ от удобного представления о молекулах и фотонах как отдельных физических сущностях. Он не продуктивен и в вычислительном аспекте из-за невозможности точного решения уравнения Шредингера и развития эффективных приближенных методов.

Во втором подходе в качестве базисных используют с. ф. суммарного гамильтониана H_0 невзаимодействующих подсистем (как, например, в теории Гайтлера [8]). Предполагается, что квантовый спектроанализатор должен в этом случае фиксировать состояние системы изолированная молекула + свободное поле, т.е. одновременно измерять все квантовые числа молекулы и число фотонов в каждой моде поля. Гипотетически это, по-видимому, возможно в мысленных экспериментах, но реальные принципы таких измерений не известны.

Главная принципиальная трудность в обоих подходах – обратимость динамических уравнений квантовой механики замкнутых систем. Строго теория Гайтлера предназначена лишь для систем, имеющих температуру 0 К. В рамках временной обратимости невозможно изменение энтропии, изменение статистики состояния (например, трансформации чистого суперпозиционного состояния в смешанное), возникновение термической релаксации, чистой дефазировки, редукции волнового пакета при измерении и т.д.

Возможно и альтернативное описание: молекула и поле рассматриваются по отдельности как открытые системы. Состояния открытых систем, как известно, всегда являются смешанными (статистические смеси второго рода, по терминологии работы [9]). Идентификация объектов (молекулы, поля) по-прежнему определяется выбранными модельными представлениями, но описание состояния не связано непосредственно с разбиением гамильтониана на части согласно выражению (1). Для описания состояния подсистем такое разбиение не требуется вовсе. Более того, ни одна из подсистем не имеет “своего” гамильтониана, управляющего ее временной эволюцией. Не имеет открытая система и собственного, ей одной присущего базиса – полного ортонормированного набора стационарных с. ф.

Состояние открытой системы в любой момент времени может быть охарактеризовано так называемой редуцированной матрицей плотности (РМП) (см. следующий раздел). Описание состояния с помощью РМП является неполным, но, в определенном смысле, точным. Как понимать это утверждение? Неполнота описания состояния означает, что измерение максимально возможного набора динамических переменных одной из

подсистем (а он и определяет состояние, см. [10]) производится в отсутствие информации о состоянии другой подсистемы. В ансамбле измерений информация о свойствах второй подсистемы проявляется в усредненном виде. Редуцированная матрица плотности не дает исчерпывающего описания состояний открытой подсистемы, но позволяет точно вычислить ожидаемые значения и корреляционные функции динамических переменных своей подсистемы. Подчеркнем, что РМП не совпадает с матрицей плотности изолированной подсистемы и в усредненной форме учитывает влияние окружения (т.е. других подсистем). Выделение подсистем не подразумевает их изоляции.

Уравнение эволюции РМП предусматривает превращение чистого состояния в смешанное и изменение энтропии квантового ансамбля. Тем самым снимаются ограничения, связанные с обратимостью процессов в квантовой механике замкнутых систем. Очевидно, что использование подходов квантовой теории открытых систем в наибольшей степени адекватно задачам теории РВС.

ВРЕМЕННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ СО СВЕТОВЫМ ПОЛЕМ

В соответствии с принципом несепарабельности [10], можно утверждать, что если две подсистемы, S и R , взаимодействуют друг с другом, то ни одну из них невозможно описать какой-либо волновой функцией (вектором состояния в гильбертовом пространстве).

Состояние открытой подсистемы можно охарактеризовать РМП, а его временную эволюцию – с помощью уравнения Цванцига [11, 12]. Сама РМП подсистемы S , $\rho^S(t)$, определяется равенством

$$\rho^S(t) = \text{Spur}_R \rho(t), \quad (2)$$

где $\rho(t)$ – матрица плотности замкнутой системы. На языке квантовой теории это означает, что при измерении полного набора переменных подсистемы S вторая подсистема не подвергается измерению. Нахождение ожидаемого значения выбранной динамической переменной подсистемы S реализуется при усреднении результатов отдельных ее измерений в условиях не полностью контролируемого взаимодействия с подсистемой R .

Уравнение Цванцига записывается в форме

$$\dot{\rho}^S(t) + i\mathcal{L}_{\text{eff}} \rho^S(t) + \int_{t_0}^t dt' \mathcal{K}(t, t') \rho^S(t') = I(t). \quad (3)$$

В этом уравнении t_0 – момент включения взаимодействия; \mathcal{L}_{eff} – эффективный лиувиллиан открытой подсистемы

$$\mathcal{L}_{\text{eff}} = \text{Spur}_R \mathcal{L} \rho_R, \quad (4)$$

$\mathcal{K}(t, t')$ – супероператор памяти, отражающий воздействие “окружения” R на рассматриваемую подсистему

$$\mathcal{K}(t, t') = \text{Spur}_R \mathcal{L} \mathcal{G}(t, t') Q \mathcal{L} \rho_R, \quad (5)$$

$\mathcal{G}(t, t')$ – модифицированный пропагатор

$$\mathcal{G}(t, t') = e^{-iQ\mathcal{L}(t-t')}, \quad (6)$$

$I(t)$ – свободный член интегро-дифференциального уравнения, обязанный своим происхождением начальной корреляции подсистем S и R

$$I(t) = -i \text{Spur}_R \mathcal{L} \mathcal{G}(t, t_0) Q \rho(t_0), \quad (7)$$

P и Q – проекционные операторы

$$P = \rho_R \text{Spur}_R, \quad Q = 1 - P, \quad (8)$$

(ρ_R – матрица плотности начального состояния подсистемы R). Оператор P проектирует состояние системы $S + R$ на подпространство, содержащее некоррелированные состояния подсистем – подсистемы S [РМП $\rho^S(t)$] и подсистемы R (начальная матрица плотности ρ_R). Оператор Q проектирует $\rho(t)$ на комплементарное подпространство состояний.

Квантовая механика открытых систем использует лиувиллев формализм. Последний тесно связан с понятием супероператора – математического объекта, преобразующего один оператор в другой (подобно тому как оператор превращает один вектор состояния в другой). С теорией супероператоров можно ознакомиться, например, по монографическому обзору Левдина [13]. Входящий в формулы (3) – (7) основной супероператор \mathcal{L} определен соотношением $\mathcal{L}A = [H, A] = HA - AH$ (A – произвольный оператор). Все остальные супероператоры, фигурирующие в этих формулах, выражены через \mathcal{L} .

Временная эволюция состояния подсистемы S определяется как начальной корреляцией подсистем, так и динамическими корреляциями, возникающими в результате включения взаимодействия между ними. В уравнении Цванцига первый тип корреляций представлен свободным членом, второй – членом, содержащим супероператор памяти.

Наличие супероператора памяти в третьем члене левой части уравнения (3) означает зависимость состояния рассматриваемой подсистемы в данный момент времени t от ее “предыстории” – характера эволюции состояния в предшествующие моменты времени t' ($t_0 \leq t' \leq t$). Процессы с “памятью” обычно рассматривают как немарковские.

Очевидно, именно в интегральном члене с супероператором памяти сосредоточена основная информация, определяющая временную эволюцию РМП после включения взаимодействия между подсистемами. Кроме того, закономерности эволюции РМП существенно зависят от свойств “окружения”, в частности от того, к како-

му типу – динамическому или диссипативному – оно относится. Для динамических подсистем характерно конечное число степеней свободы и наличие дискретного энергетического спектра, для диссипативных – очень большое число степеней свободы и наличие непрерывного спектра.

Перейдем теперь к более детальному рассмотрению молекулярной динамики под воздействием светового поля. Применительно к задаче о резонансном преобразовании света обязательно должны быть учтены взаимодействия с диссипативными подсистемами – термическим и электромагнитным резервуарами. Эти взаимодействия играют важнейшую роль: обуславливают возникновение термической и радиационной релаксации; разнообразят структуру спектра РВС (флуоресценция); во временной развертке определяют скорость формирования установившегося режима испускания фотонов РВС; в установившемся режиме ограничивают величину отклика на резонансное воздействие первичных фотонов. Итак, простейшая модель должна содержать две динамических и две диссипативных подсистемы: молекулу (или, при необходимости, отдельный ее фрагмент – “хромофор”) (m); световое поле (f), включающее в себя первичные и вторичные фотоны; тепловой резервуар (b), к которому отнесем молекулярное окружение и, если нужно, те молекулярные степени свободы, которые не вошли в подсистему m ; электромагнитный вакуум (r) – все оставшиеся незаполненными моды электромагнитного поля.

Лиувиллиан такой системы можно представить в виде суммы лиувиллианов невзаимодействующих подсистем и лиувиллиана взаимодействия. В последнем мы сохраним лишь наиболее важные взаимодействия: динамических подсистем друг с другом и молекулы с резервуарами. Для простоты предположим также, что начальные корреляции между подсистемами отсутствуют (что влечет исчезновение свободного члена в уравнении Цванцига).

Такая модель имеет достаточно общий характер и при некоторой дополнительной конкретизации может быть применена ко многим реальным объектам, преобразующим свет: плотным газам, растворам, примесным центрам в кристаллических и аморфных матрицах, хромофорным группам в сложных молекулах и т.д.

Уравнение Цванцига (3) – точное, внешняя его простота иллюзорна. Для реалистических моделей оно может быть решено только приближенно.

Начнем с допущения о двух шкалах длительности процессов в подсистемах, лежащего в основе марковского приближения в теории релаксации [10 - 12]. Примем, что в диссипативных подсистемах b и r процессы установления равновесия идут настолько быстро, что их можно считать мгновенными по отношению к характерным временам эволюции в динамических подсистемах. В этих

условиях точное уравнение (3) заменяется более простым приближенным

$$\dot{\rho}(t) + i(\Omega - i\Gamma)\rho(t) = -\int_0^t d\tau \mathcal{K}(t-\tau)\rho(\tau), \quad (9)$$

где Γ – супероператор релаксации (затухания) молекулярной подсистемы (см., к примеру, [14, 15], Ω – супероператор частот молекулярных переходов (в дальнейшем используется система единиц, в которой $\hbar = 1$), $\mathcal{K}(\tau)$ – функция памяти, причем

$$\mathcal{K}(\tau) = \langle \mathcal{L}_{mf} e^{-i[\mathcal{Q}\mathcal{L}_m + \mathcal{L}_f + \mathcal{L}_{mf} - i\Gamma]\tau} \mathcal{L}_{mf} \rangle_f \quad (10)$$

Символ усреднения $\langle \dots \rangle_f$ имеет обычный смысл.

Уравнение (9) относится к молекулярной подсистеме ($\rho(t)$ – РМП подсистемы m). Оно отличается от эволюционного уравнения свободной молекулы в двух существенных аспектах: в левой части содержится релаксационный член, в правой части – факторы, характеризующие воздействие светового поля. Заметим, кроме того, что усреднение в выражении (10) выполнено по начальному состоянию поля ρ_f . Всюду в дальнейшем будем считать, что начальное состояние поля – стационарное, с определенным числом фотонов в каждой моде. Кроме того, будем считать поле слабым.

Эти допущения позволяют воспользоваться естественным параметром малости – постоянной тонкой структуры ($\alpha = e^2/\hbar c$) и построить итерационную схему решения уравнения (9), сохраняя в соответствующих рядах лишь члены четных порядков по параметру α

$$\rho(t) = \rho^{(0)}(t) + \alpha^2 \rho^{(2)}(t) + \alpha^4 \rho^{(4)}(t) + \dots, \quad (11)$$

$$\mathcal{K}(\tau) = \alpha^2 \mathcal{K}^{(2)}(\tau) + \alpha^4 \mathcal{K}^{(4)}(\tau) + \dots \quad (12)$$

Подставляя разложения (11) и (12) в уравнение (9) и группируя члены одного порядка по α , легко получить систему зацепляющихся уравнений для $\rho^{(0)}(t)$, $\rho^{(2)}(t)$, $\rho^{(4)}(t)$ и т.д. Очевиден физический смысл этих величин: $\rho^{(0)}(t)$ описывает свободную релаксацию молекулярной подсистемы; $\Delta\rho(t) = \alpha^2 \rho^{(2)}(t) + \alpha^4 \rho^{(4)}(t) + \dots$ – отклик молекулярной подсистемы на воздействие светового поля. При этом отдельные составляющие $\Delta\rho(t)$ ассоциируются соответственно с совокупностями всех одно-, двух- и многофотонных процессов.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РВС

В рамках используемых здесь подходов анализ компонент РВС требует знания добавки четвертого порядка к РМП молекулы (двухфотонный процесс). Гамма двухфотонных процессов, определяемых уравнением (9), обширна и включает, помимо РВС, двухфотонное поглощение и испускание, а также инверсное рассеяние света. Для выделения компонент РВС в выражениях для отклика надо сохранить лишь члены, удовлетворяющие правилам отбора $n_\lambda \rightarrow n_\lambda - 1$, $n_\mu \rightarrow n_\mu + 1$ (λ – номер моды первичного, μ – вторичного

фотона, n – число фотонов свободного поля в момент включения взаимодействия).

Используя для наглядности язык спектроскопических переходов, будем трактовать “элементарный акт” РВС как квантовый переход из начального $|i\rangle$ в конечное состояние $|j\rangle$, при котором выполняется указанное выше правило отбора для чисел заполнения фотонных мод. В качестве базисных выберем с. ф. гамильтониана изолированной молекулы. Мерой изменения заселенности конечного состояния служит матричный элемент $\rho_{jj}^{(4)}(t)$, подчиняющийся уравнению эволюции

$$\dot{\rho}_{jj}^{(4)}(t) + \Gamma_{jj,jj} \rho_{jj}^{(4)}(t) = F_{jj}^{(4)}(t) \quad (13)$$

с начальным условием

$$\rho_{jj}^{(4)}(0) = 0. \quad (14)$$

С формальной точки зрения (13) можно рассматривать как уравнение вынужденной эволюции линейной динамической системы, а функцию $F_{jj}^{(4)}(t)$ – как обобщенную вынуждающую силу. С другой стороны, эта величина определяет скорость заселения состояния $|j\rangle$ в результате двухфотонных переходов в световом поле (а член $\Gamma_{jj,jj} \rho_{jj}^{(4)}(t)$ – скорость распада из-за энергетической релаксации). Следовательно, решение уравнения (13) с учетом начального условия (14)

$$\rho_{jj}^{(4)}(t) = \int_0^t d\tau e^{-\Gamma_{jj,jj}(t-\tau)} F_{jj}^{(4)}(\tau) \quad (15)$$

определяет дополнительную (индуцированную) заселенность конечного состояния в результате накачки в двухфотонных процессах и конкурирующей энергетической релаксации.

Вынуждающая сила $F_{jj}^{(4)}(t)$ содержит всю необходимую информацию о взаимодействии молекулы с динамической частью светового поля и отражает при том модифицирующую роль диссипативных подсистем.

Математическое выражение вынуждающей силы имеет сложную структуру. Его можно представить в виде суммы трех составляющих, соответственно трем различным “каналам” преобразования света

$$F_{jj}^{(4,1)}(t) = -\sum_i \int_0^t d\tau \mathcal{K}_{jj,ii}^{(4,1)}(\tau) \rho_{ii}^{(0)}(0), \quad (16)$$

$$F_{jj}^{(4,2)}(t) = -\sum_{r'} \sum_{r''} \int_0^t d\tau \mathcal{K}_{jj,r'r''}^{(4,2)}(t-\tau) \rho_{r'r''}^{(2)}(\tau) + \sum_i \int_0^t d\tau \mathcal{K}_{jj,ii}^{(4,2)}(\tau) \rho_{ii}^{(0)}(0), \quad (17)$$

$$F_{jj}^{(4,3)}(t) = -\sum_{r'} \sum_{r''} \Gamma_{jj,r'r''} \rho_{r'r''}^{(4)}(t) \quad (18)$$

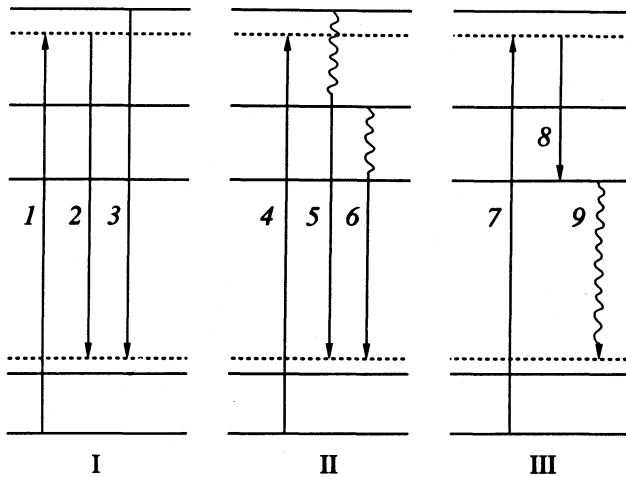


Рис. 1. Различные механизмы вторичного свечения под действием вынуждающих сил: первого рода (I), второго рода (II), третьего рода (III). Стрелки 1, 4, 7 символизируют энергии первичных фотонов, 2, 3, 5, 6, 8 – вторичных; волнистые линии – релаксационные переходы (2, 8 – РКР, 3 – РФ; 5, 6 – релаксированная флуоресценция; 9 – релаксационный переход, приводящий к накачке конечного состояния).

(i, j, l и l' – квантовые числа начального, конечного и промежуточных базисных состояний изолированной молекулы соответственно).

Формулы (16) – (18) содержат функции памяти для одно- и двухфотонных переходов, определяемые через двух- и четырехвременные корреляторы Лиувиллиана взаимодействия \mathcal{L}'_{mf}

$$\mathcal{H}^{(2)}(\tau) = \langle \mathcal{L}'_{mf} \mathcal{G}(\tau) \mathcal{L}'_{mf} \rangle_f, \quad (19)$$

$$\mathcal{H}^{(4,1)}(\tau) = - \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' \langle \mathcal{L}'_{mf} \mathcal{G}(\tau - \tau') \mathcal{L}'_{mf} \times \mathcal{G}(\tau' - \tau'') \mathcal{L}'_{mf} \mathcal{G}(\tau'') \mathcal{L}'_{mf} \rangle_f, \quad (20)$$

$$\mathcal{H}^{(4,2)}(\tau) = - \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' \langle \mathcal{L}'_{mf} \mathcal{G}(\tau - \tau') \mathcal{L}'_{mf} \times \mathcal{G}(\tau' - \tau'') \rangle_f \langle \mathcal{L}'_{mf} \mathcal{G}(\tau'') \mathcal{L}'_{mf} \rangle_f, \quad (21)$$

(корреляторы зависят от разности времен $\tau - 0$, $\tau - \tau'$, $\tau' - \tau''$, $\tau'' - 0$; начальное состояние подсистемы m – стационарное равновесное). Входящий в эти формулы супероператор $\mathcal{G}(\tau)$ содержит эффективный Лиувиллиан молекулярной подсистемы $\mathcal{L}_m - i\Gamma$

$$\mathcal{G}(\tau) = e^{-i(\mathcal{L}_m - i\Gamma) + \mathcal{L}_p] \tau}. \quad (22)$$

Воздействие составляющих вынуждающей силы (16) – (18) обуславливает возникновение

набора компонент спектра РВС, имеющих различные спектральные и временные свойства.

Как будет видно из дальнейшего, вынуждающая сила первого рода (16) приводит к возникновению компонент рассеяния света и резонансной флуоресценции. Вынуждающая сила второго рода (17) – компонент частично релаксированной флуоресценции (по другой терминологии – горячей и обычной люминесценции [5]). Наконец, вынуждающая сила третьего рода связана с накачкой других, отличных от $|j\rangle$, состояний молекулы, и заселением рассматриваемого конечного состояния из-за взаимодействия с диссипативными резервуарами (рис. 1).

Для суждений об интенсивности спектральной линии необходимо знать вероятность заселения конечного состояния в единицу времени. Очевидно, скорость заселения конечного состояния молекулы, сопровождающегося двухфотонными переходами в световом поле, полностью определяется мгновенным значением вынуждающей силы. Последняя является центральным объектом в этом подходе теории РВС.

При исследовании спектрального распределения интенсивности вторичного свечения в установившемся режиме достаточно ограничиться вычислением предельного значения

$$w_j^{(4)} = w_j^{(4)}(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} F_{jj}^{(4)}(t). \quad (23)$$

Если зафиксировать частоты первичных фотонов ($\omega_\lambda = \text{const}$), то $w_j^{(4)}$ при переменном ω_μ характеризует спектральное распределение интенсивности РВС. Напротив, при фиксированном значении частоты вторичного фотона и переменном значении ω_λ мы получаем информацию о спектре возбуждения РВС на частоте ω_μ .

ЭФФЕКТ ВЫНУЖДАЮЩЕЙ СИЛЫ ПЕРВОГО РОДА

В соответствии с выражениями (16), (20), вынуждающую силу первого рода можно записать в виде

$$F_{jj}^{(4,1)}(t) = \sum_i \int_0^t d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' \int_0^{\tau''} d\tau''' \times \mathcal{P}_{jj,ii}^{(4)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'' - \tau''') \rho_{ii}^{(0)}(0), \quad (24)$$

где

$$\mathcal{P}_{jj,ii}^{(4)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'' - \tau''') = \langle \langle \mathcal{L}'_{mf} \mathcal{G}(\tau - \tau') \mathcal{L}'_{mf} \times \mathcal{G}(\tau' - \tau'') \mathcal{L}'_{mf} \mathcal{G}(\tau'' - \tau''') \mathcal{L}'_{mf} \rangle_f \rangle_{jj,ii}. \quad (25)$$

Коррелятор (25) сводится к сумме 16 членов, отличающихся как составом матричных элементов оператора взаимодействия, так и характером частотной и временной зависимости. Удобно разделить эти члены на две (А и В) группы, сортируя их по признаку одинакового состава матричных элементов. Члены группы А имеют резонансные особенности (по отношению к частоте первичного фотона) на частотах молекулярных переходов, связывающих начальное состояние с промежуточным ($\omega_\lambda \sim E_l - E_i$). Для составляющих группы В характерен резонанс на частотах молекулярных переходов, связывающих начальное и конечное состояние ($\omega_\lambda \sim |E_j - E_i|$).

В обычных условиях спектроскопического эксперимента по РВС мы имеем дело с преобразованием света на невозбужденных молекулах ($E_i, E_j < E_r, E_{r'}$), и при этом частота возбуждающего света значительно превосходит расстояние между начальным и конечным уровнем и приближается к промежуточному уровню, $\omega_\lambda \gg |E_j - E_i|$. В таких условиях главный вклад в вероятность преобразования вносят члены группы А. С них мы и начнем более детальный анализ.

Сузим еще больше задачу, ограничив ее так называемым резонансным приближением, считая что $\omega_\lambda \sim E_l - E_i$. Тогда можно ограничиться вкладом резонансного члена из группы А в искомое выражение. К такому же результату можно прийти, оставляя в гамильтониане взаимодействия H'_{mf} лишь члены, отвечающие известному приближению "вращающейся волны" [16]. В этом приближении

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{ji,ii}^{(4)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'') = & \\ = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{n_\lambda} \sum_{n_\mu} f_\lambda^2 f_\mu^2 n_\lambda (n_\mu + 1) (\rho_\lambda)_{n_\lambda n_\lambda} (\rho_\mu)_{n_\mu n_\mu} \times & \\ \times \sum_{\rho\rho'} \sum_{\sigma\sigma'} (e_\mu)_\rho (e_\mu)_\sigma (e_\lambda)_{\rho'} (e_\lambda)_{\sigma'} \times & \\ \times \sum_{l'l''} (M_\rho)_{jl'} (M_{\rho'})_{l'i} (M_\sigma)_{j'l''} (M_{\sigma'})_{l''i} \times & \\ \times \text{Re} \{ a_{ji}^{(4,1)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'') + & \\ + a_{ji}^{(4,2)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'') + & \\ + a_{ji}^{(4,3)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'') \} & \quad (\rho, \rho', \sigma, \sigma' = x, y, z) \end{aligned} \quad (26)$$

где

$$f_\lambda = (\hbar\omega_\lambda/V)^{1/2}, \quad f_\mu = (\hbar\omega_\mu/V)^{1/2};$$

V – объем полости, в которой сосредоточено поле; λ, μ – номера мод поля, n_λ, n_μ – начальные числа заполнения мод первичных и вторичных фотонов; ρ_λ и ρ_μ – матрицы плотности первичного и вторичного световых полей в начальный момент времени $t = 0$, e_λ, e_μ – единичные векторы поляризации соответствующих фотонов; M – оператор дипольного момента молекулы; Re – символ вещественной части следующего за ним выражения:

$$\begin{aligned} a_{ji}^{(4,1)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'') = & \\ = e^{-[\Gamma_{r,j,r'} + i(E_r - E_j - \omega_\mu)](\tau - \tau')} \times & \\ \times e^{-[\Gamma_{\mu,ji} - i(\omega_\mu - (\omega_\lambda - (E_j - E_i)))](\tau' - \tau'')} \times & \\ \times e^{-[\Gamma_{r,i,r'} - i(E_r - E_i - \omega_\lambda)]\tau''}; & \end{aligned} \quad (27a)$$

$$\begin{aligned} a_{ji}^{(4,2)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'') = & \\ = e^{-[\Gamma_{r,j,r'} + i(E_r - E_j - \omega_\mu)](\tau - \tau')} \times & \\ \times e^{-[\Gamma_{r,r',r''} + i(E_r - E_{r'})](\tau' - \tau'')} \times & \\ \times e^{-[\Gamma_{r,i,r'} - i(E_r - E_i - \omega_\lambda)]\tau''}; & \end{aligned} \quad (27b)$$

$$\begin{aligned} a_{ji}^{(4,3)}(\tau - \tau', \tau' - \tau'', \tau'') = & \\ = e^{-[\Gamma_{r,j,r'} + i(E_r - E_j - \omega_\mu)](\tau - \tau')} \times & \\ \times e^{-[\Gamma_{r,r',r''} - i(E_r - E_{r'})](\tau' - \tau'')} \times & \\ \times e^{-[\Gamma_{r,i,r'} + i(E_r - E_i - \omega_\lambda)]\tau''}. & \end{aligned} \quad (27в)$$

Соотношения (24) - (27) определяют временные и спектральные характеристики компонент РВС. Очевидно, что три составляющих (27) указывают на различные возможности реализации оптической накачки конечного состояния. Мы ограничимся здесь исследованием установившегося режима, возникающего после завершения всех переходных процессов (формальный предельный переход $t \rightarrow \infty$).

Общее соотношение для вероятности резонансного преобразования света молекулой в

единицу времени в установившемся режиме имеет вид

$$\begin{aligned}
 w_j^{(4)} = & 2 \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{n_{\lambda}} \sum_{n_{\mu}} f_{\lambda}^2 f_{\mu}^2 n_{\lambda} (n_{\mu} + 1) (\rho_{\lambda})_{n_{\lambda} n_{\lambda}} \times \\
 & \times (\rho_{\mu})_{n_{\mu} n_{\mu}} \sum_{\rho\rho'} \sum_{\sigma\sigma'} (e_{\mu})_{\rho} (e_{\mu})_{\sigma} (e_{\lambda})_{\rho'} (e_{\lambda})_{\sigma'} \times \\
 & \times \sum_i \sum_{l'l''} (M_{\rho})_{jl'} (M_{\rho'})_{r'i} (M_{\sigma})_{jl''} (M_{\sigma'})_{l''i} \times \\
 & \times \operatorname{Re} \left\{ i \frac{1}{(E_l - E_j - \omega_{\mu}) - i\Gamma_{l',r'j}} \times \right. \\
 & \times \frac{1}{(E_{l''} - E_i - \omega_{\lambda}) + i\Gamma_{l'',l''i}} \times \\
 & \times \frac{1}{[\omega_{\mu} - (\omega_{\lambda} - (E_j - E_i))] + i\Gamma_{ji,ji}} + \\
 & + i \frac{1}{(E_l - E_j - \omega_{\mu}) - i\Gamma_{l',r'j}} \times \\
 & \times \frac{1}{(E_{l''} - E_i - \omega_{\lambda}) + i\Gamma_{l'',l''i}} \times \\
 & \times \frac{1}{(E_{l''} - E_i - \omega_{\lambda}) + i\Gamma_{l'',l''i}} - \\
 & - i \frac{1}{(E_l - E_j - \omega_{\mu}) - i\Gamma_{l',r'j}} \times \\
 & \times \frac{1}{(E_{l''} - E_i - \omega_{\lambda}) + i\Gamma_{l'',l''i}} \times \\
 & \left. \times \frac{1}{(E_l - E_i - \omega_{\lambda}) - i\Gamma_{l',l''i}} \right\} \rho_{ii}^{(0)}(0). \quad (28)
 \end{aligned}$$

Величина $w_j^{(4)}$ зависит от многих факторов, в первую очередь – от спектрального состава первичного излучения, от структуры энергетического спектра молекулы и ее релаксационных характеристик.

Зададимся вопросом: на каких частотах вторичных фотонов функция $w_j^{(4)}(\omega_{\lambda}, \omega_{\mu})$ имеет экстремумы? Иными словами, на каких частотах ω_{μ} следует ожидать максимумов в спектральном распределении интенсивности РВС? Мы обсудим здесь этот вопрос в качественной форме.

Начнем со случая строго резонансного возбуждения: $\omega_{\lambda} = E_l - E_i$. В этих условиях все три члена формулы (28) проявляют резонансное свойство в одной и той же спектральной области $\omega_{\mu} \sim E_l - E_j$, т.е. на собственной частоте молекулы. Спектральная ширина линии определяется соотношением релаксационных постоянных $\Gamma_{lj, lj}$ и

$\Gamma_{ji, ji}$. Обычно $\Gamma_{ji, ji} \ll \Gamma_{lj, lj}$, хотя это и не может быть общим правилом. При выполнении этого условия линия РВС будет иметь ширину, близкую к $\Gamma_{ji, ji}$, т.е. будет узкой, по сравнению с однородной естественной шириной резонансной компоненты в спектре поглощения.

Более интересен случай не совсем строгого резонанса, с небольшой, порядка нескольких $\Gamma_{lj, lj}$, отстройкой: $|(E_l - E_i) - \omega_{\lambda}| > \Gamma_{li, li}$. Последние два члена выражения (28) по-прежнему выявляют резонанс на собственных частотах $\omega_{\mu} \sim E_l - E_j$ независимо от величины ω_{λ} , что соответствует “широким” линиям РВС (с шириной $\sim \Gamma_{lj, lj}$). Что же касается первого члена уравнения (28), то он, в принципе, даёт два экстремума – на частоте $\omega_{\mu} \sim \omega_{\lambda} - (E_j - E_i)$ (максимум) и на частоте $\omega_{\mu} \sim \sim E_l - E_j$ (минимум). При значительной разнице релаксационных постоянных $\Gamma_{ji, ji} \ll \Gamma_{lj, lj}$ положение максимума на частоте $\omega_{\mu} \sim \omega_{\lambda} - (E_j - E_i)$ достаточно стабильно, оно практически не зависит ни от E_l , ни от $\Gamma_{lj, lj}$. Ширина соответствующей компоненты в спектре РВС почти в точности равна $\Gamma_{ji, ji}$ (узкая линия в спектре РВС). Очевидно, по мере сближения $\Gamma_{ji, ji}$ с $\Gamma_{lj, lj}$ следует ожидать появления некоторой зависимости положения и ширины указанной спектральной компоненты от параметров промежуточного состояния.

Будем называть, для краткости, условия

$$E_j, E_i < E_l, \quad \omega_{\lambda} > E_j - E_i, \quad \omega_{\lambda} \sim E_l - E_i$$

стандартными условиями эксперимента по РВС. В этих стандартных условиях можно ожидать возникновения в спектре РВС, согласно формуле (28), спектральных компонент двух типов (рис. 2). Для компонент первого типа характерны: зависимость положения максимума интенсивности от частоты возбуждающего света, $\omega_{\mu} \sim \omega_{\lambda} - (E_j - E_i)$; относительная узость спектральных линий, определяемая постоянной фазовой релаксации, относящейся к начальному и конечному состоянию; независимость положения и ширины спектральных линий от свойств промежуточного состояния.

Для компонент второго типа характерны: независимость положения спектральных линий от частоты возбуждающего света, $\omega_{\mu} \sim (E_l - E_j)$ (максимумы интенсивности на собственных частотах вещества); большая ширина спектральных линий (определяемая постоянной фазовой релаксации, связывающей промежуточное и конечное состояние); сильная зависимость положения и ширины компонент от свойств промежуточного состояния. Но именно эти признаки обычно и кладут в основу идентификации резонансного (рэлеевского и комбинационного) рассеяния (РКР) и резонансной флуоресценции (РФ) [17].

Применительно к РКР можно говорить о корреляции частот первичных и вторичных фотонов или о сохранении “памяти” об условиях возбуждения; применительно к РФ – о полной декорреляции

частот первичных и вторичных фотонов или о потере "памяти" об условиях возбуждения.

В формировании компонент РКР основной вклад вносит механизм преобразования, отражаемый первым членом выражения (28). Что же касается компонент РФ, то их интенсивность, бесспорно, зависит не только от второго и третьего членов уравнения (28), но и от первого (минимум на частоте $\omega_\mu = E_l - E_j$).

Выделим вначале из сумм второго и третьего членов, стоящих в (28), диагональную часть (т.е. члены с $l = l'' = l$). Нетрудно убедиться, что в этом случае указанную диагональную часть можно представить в форме

$$w_j^{(4, 2+3, \text{diag})} = \sum_l k_{jj, ll}^{(2)} \rho_{ll}^{(2)}(\infty), \quad (29)$$

где $\rho_{ll}^{(2)}(\infty)$ – стационарное значение заселенности промежуточного состояния $|l\rangle$, возникшей в результате поглощения фотона из первичного поля; $k_{jj, ll}^{(2)}$ – константа скорости радиационной дезактивации состояния $|l\rangle$. Акты поглощения первичных и излучения вторичных фотонов можно рассматривать как независимые события, возникающие в результате некоррелированного взаимодействия молекулы с первичными и вторичными модами светового поля. В этом смысле $\rho_{ll}^{(2)}(\infty) \neq 0$ можно трактовать как условие реального заселения состояния $|l\rangle$ в результате однофотонного поглощения.

В то же время из диагональной части первого члена уравнения (28) не удастся выделить фрагмента, равного какому-нибудь матричному элементу $\rho^{(2)}(\infty)$, в том числе и $\rho_{ij}^{(2)}$. Очевидно, что эта часть (28) определяет ту долю вторичного свечения, которая не связана с формированием заселенности промежуточных состояний ("виртуальных"). Акты поглощения первичных и излучения вторичных фотонов следует рассматривать как единые события, обусловленные кооперативным (коррелированным) взаимодействием молекулы с полем первичных и вторичных фотонных мод.

Качественно те же выводы сохраняются и для недиагональных составляющих ($l'' \neq l'$) выражения (28). Отметим, что недиагональные составляющие (интерференционные добавки) имеют непосредственное отношение к проблеме квантовых биений в спектрах РВС [18].

До сих пор при рассмотрении интенсивности линий ВС мы учитывали лишь один член из состава основного коррелятора (25), пренебрегая вкладом оставшихся пятнадцати. Мы мотивировали это ссылками на определенное расположение начального, промежуточных и конечного уровней энергии изолированной молекулы,

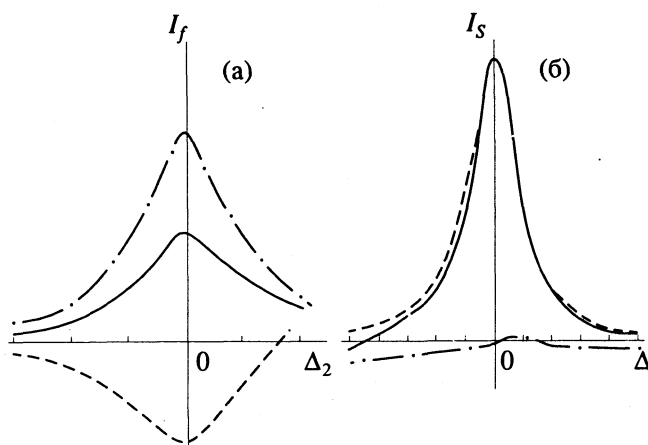


Рис. 2. Распределение интенсивности в зонах спектра РФ (а) и РКР (б) в соответствии с формулами (28). По оси абсцисс отложены отстройки от резонанса в единицах $\Gamma_{ji, ji}$ (РКР) и $\Gamma_{lj, lj}$ (РФ). По оси ординат – интенсивность в произвольных единицах. Пунктир – вклад первого члена (28), штрих-пунктир – второго; сплошная кривая – сумма.

"стандартные" условия возбуждения и его резонансный характер. Ни одно из этих допущений не является принципиально необходимым или единственно реализуемым в эксперименте. Более того, использование приближения "вращающейся волны" (в области резонанса) значительно обедняет физическую картину преобразования света, исключая из рассмотрения своеобразные квантовые интерференционные явления, связанные с принципиальной неразличимостью определенных "путей" (каналов) преобразования.

Учет оставшихся 15 членов основного коррелятора не только расширяет область применимости результатов, но и открывает новые стороны самого явления, остающиеся вне анализа в традиционных подходах. Во-первых, в принципе, при определенных условиях, возможно появление компонент (резонансов) и на других, отличных от $\omega_\mu \sim \omega_\lambda - (E_j - E_i)$ и $\omega_\mu = E_l - E_j$ частотах. Во-вторых, выявляются новые, не сводимые к рассмотренным выше, факторы корреляции и декорреляции частот первичных и вторичных фотонов. В-третьих, упомянутая выше интерференция, связанная с неразличимостью некоторых путей преобразования, не является особенностью процессов, описываемых членами группы А, но является общим правилом. Она всегда имеет место в кооперативных механизмах преобразования и никогда не проявляется в независимых актах поглощения и испускания фотонов. В выражениях для интенсивности коррелированного по частоте ВС всегда присутствуют резонансные, антирезонансные и интерференционные члены; для декоррелированных компонент – интерференционные члены всегда отсутствуют.

Напомним, что неразличимость "путей" перехода через промежуточные состояния приводит к

феномену квантово-механической интерференции – сложению амплитуд вероятности перехода и, как следствие, к возникновению интерференционных членов в выражении для вероятности перехода [19]. Можно говорить также об интерференции амплитуд переходов в условиях физической неразличимости отвечающих данному явлению альтернатив [20].

Для процессов, описываемых членами группы А, такими альтернативами могут быть: переход из начального состояния в промежуточное либо с поглощением первичного фотона, либо с испусканием вторичного фотона. Аналогичная альтернатива возникает при рассмотрении перехода из промежуточного состояния в конечное. В этом смысле использование приближения вращающейся волны равносильно исключению одной из альтернатив и, как следствие, потере интерференционных членов.

Интерференционные члены характерны для компонент РКР и отсутствуют в РФ. Формирование компонент РФ связано с “вмешательством” диссипативных подсистем, выполняющих роль внутреннего измерительного прибора, создающего условия для различимости альтернативных путей перехода через промежуточные состояния. Напомним: измерение разрушает интерференцию [20].

Остановимся кратко на характеристике компонент свечения, связанных с членами группы В. В обычных (“стандартных”) условиях возбуждения большая часть этих членов не проявляет резонансных свойств, но вносит свой вклад в ВС в форме принципиально неустранимого фона (т.е. фона электродинамического происхождения, не связанного с химическим “загрязнением” вещества). Резонансное усиление ВС, связанное с членами группы В, возможно лишь при наличии “промежуточных” уровней, расположенных как выше, так и ниже начального, т.е. в условиях преобразования света возбужденными молекулами. При этом в спектре РВС возможно появление компонент, связанных как с коррелированными, так и независимыми актами поглощения первичных и испускания вторичных фотонов. Условия наблюдения таких компонент, их спектральные и временные характеристики мало изучены и требуют отдельного рассмотрения.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В ходе резонансного преобразования света происходит эволюция состояния молекулы, которая приближенно, но с учетом важнейших факторов, может быть описана уравнением (9). Эволюция имеет вынужденный характер, решающее влияние оказывает “вынуждающая сила”, зависящая, помимо прочего, от свойств начального состояния светового поля.

Исследование эволюции молекулярного состояния служит источником информации о перестройке молекулы в световом поле, ее энергетике, релаксационных характеристиках и многом другом.

Формирование отклика молекулярной подсистемы на воздействие светового поля во многом определяется ее взаимодействием с диссипативными резервуарами. В чем же проявляется роль релаксации? Во-первых, в обогащении спектра РВС новыми компонентами (резонансной и релаксированной флуоресценции, в отсутствие релаксации можно ожидать лишь проявления линий рассеяния). Во-вторых, в формировании контуров спектральных линий (здесь существенны, конечно, и другие факторы – ширина спектрального распределения первичных фотонов, влияние неоднородного уширения, связанного с неэквивалентностью воздействия молекул окружения, особенности спектрального прибора и др.). В-третьих, релаксация является первопричиной декорреляции частот первичных и вторичных фотонов, присущей в той или иной степени как компонентам флуоресценции, так и компонентам рассеяния света. Наконец, релаксация определяет длительность переходного процесса и ограничивает величину отклика в установившемся режиме.

Ряд авторов связывают появление в спектре компонент РФ с так называемой чистой дефазировкой. При этом считается, что интенсивность РФ определяется не стационарным (“средним”, по терминологии [21]) значением заселенности промежуточного состояния, а так называемой некогерентной заселенностью.

Высказываются различные предположения о “природе” некогерентной заселенности. Так, авторы [22], а вслед за ними и автор [21] утверждают, что в выражения для мощности испускания и поглощения всегда входят не средние заселенности соответствующего состояния, а существенно меньшие величины. Это утверждение обосновывается наличием конкурирующих переходов (поглощения или испускания) в другие состояния, но на тех же частотах. В работах [23 - 25] такие конкурирующие переходы связаны с поглощением и даже инверсным комбинационным рассеянием, происходящими из конечного состояния $|j\rangle$. Разумеется, такие процессы в принципе нельзя исключить из рассмотрения, особенно в сильных световых полях. Возразим, однако, следующее: в рамках итерационной схемы решения уравнения (9) учет реабсорбции и инверсного КР потребовал бы соответственно учета поправок шестого и восьмого порядков, которых здесь, разумеется, нет. Более обоснованной представляется точка зрения авторов [26], согласно которой вторичные фотоны с частотами, сильно отличающимися от $\omega_\mu^0 = \omega_\lambda - (E_j - E_i)$, (например, с $\omega_\mu = E_l - E_j$), имеют столь малое время корреляции с первичными

($\tau_c \sim |\omega_\mu - \omega_\mu^0|^{-1} \ll \Gamma_{ji,ji}^{-1}$), что их можно считать практически декоррелированными и не отличающимися по свойствам от фотонов РФ. Неразличимость приводит к интерференции – по Бломбергену [26] деструктивной в области $\omega_\mu \sim E_l - E_j$ и конструктивной в области $\omega_\mu \sim \omega_\lambda - (E_j - E_i)$.

Часто задаются вопросом: являются ли рассеяние и флуоресценция одним и тем же или разными физическими явлениями? Крайние точки зрения на этот счет представлены в работах [27, 28]. Очевидно, не запрещается говорить и о едином явлении РВС, спектр которого содержит отличающиеся по свойствам компоненты. Именно такой подход и принят в настоящей работе.

Отнесение вторичных фотонов к рассеянию или флуоресценции часто связано с неопределенностью. Можно, однако, выделить и такие случаи, когда разграничение компонент возможно в первую очередь на основании критерия корреляции частот, сохранения или потери памяти об условиях возбуждения.

В литературе используют и другие подходы к классификации компонент РВС. Один из них связывает разделение компонент с типом промежуточного, “вклинивающегося” перехода – связанного с энергетической или фазовой релаксацией [4]. Принципиальные трудности здесь связаны с концепцией длительности и последовательности квантовых переходов в квантово-механической теории измерений. Кроме того, разделение на энергетическую и фазовую релаксацию, собственную (“чистую”) и несобственную дефазировку неинвариантно относительно выбора базиса матричного представления статистического оператора и потому не может быть положено в основу общего критерия.

В другом варианте [28, 29] РФ связывают с так называемым продольным, а РКР – с поперечным возбуждением, т.е. соответственно с диагональными и недиагональными элементами редуцированной матрицы плотности молекулы. Выше мы показали, что в общем случае это не так.

В данной работе изложение теории РВС существенно основывалось на лиувилевом формализме квантовой механики [13]. Разумеется, выбор метода исследования связан с некоторой свободой и индивидуальными устремлениями авторов. В теории резонансного преобразования света молекулами успешно используются и другие подходы, основанные на методах Вайскопфа–Вигнера, Гайтлера, Голдбергера–Уотсона и др. (см., например, [30]).

Однако широкое применение метода Цванцига в квантовой механике (теория измерений), статистической механике, теории релаксации, квантовой оптике и других областях физики и физической химии несомненно свидетельствует о присутствии этому методу сильных сторон.

Во-первых, он незаменим во всех случаях, когда постановка задачи диктует необходимость выделения подсистем. Во-вторых, этот метод ценою сокращения числа “относящихся к делу” степеней свободы позволяет развивать эффективные аппроксимационные схемы и получать на ранних стадиях их реализации физически содержательную информацию. В-третьих, метод применим в неравновесных условиях, даже при весьма значительном удалении системы от состояния равновесия. Это открывает предпосылки для построения теории неравновесных молекулярно-оптических явлений из первых принципов, минуя феноменологические допущения стохастических теорий.

Каковы перспективы использования лиувилева формализма в теории РВС? В концептуальном плане вводится новый объект исследования (квантовая “вынуждающая сила”), содержащий полную информацию относительно всех компонент спектра РВС и вообще о всей совокупности двухфотонных процессов. Открываются широкие предпосылки исследования взаимосвязи различных молекулярно-оптических явлений. В техническом плане появляются возможности развития эффективных приближенных методов, выходящих за рамки обычной теории возмущений. Потребность в таких подходах возникает не только при изучении взаимодействия вещества с сильными световыми потоками, но и в более традиционных задачах молекулярной динамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шорыгин П.П. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 87. № 2. С. 101.
2. Шорыгин П.П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 10. С. 1697.
3. Siebrand W., Zgierski M.Z. // Excited States / Ed. by E.C. Lim. N.Y.: Acad. Press, 1979. P. 1 - 136.
4. Ребане К.К. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 2. С. 217.
5. Ребане К.К., Ребане Л.А. // Там же. 1983. Т. 47. № 7. С. 1250.
6. Burnett K. // Phys. Reports. 1985. V. 118. № 6. P. 339.
7. Cooper J. // Laser Physics / Ed. by D.F. Walls, J.D. Harvey. Sydney: Acad. Press, 1980. P. 241 - 278.
8. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 491 с.
9. D'Espagnat B. Conceptual Foundations of Quantum Mechanics. Reading: Benjamin, 1976.
10. Блум К. Теория матрицы плотности. М.: Мир, 1983. 247 с.
11. Zwanzig R.W. // Lectures in Theoretical Physics, V. 3 / Ed. by W.E. Brittin, B.W. Downs, J. Downs. N.Y.: Interscience Publishers, 1961. P. 106 - 141.
12. Haake F. // Springer Tracts in Modern Physics. V. 66 / Ed. by Höhler. Berlin: Springer, 1973. P. 98 - 168.
13. Löwdin P.-O. // Int. J. Quant. Chem., Symp. 1982. V. 16. P. 485.

14. Jones K.E., Zewail A.H. // *Advances in Laser Chemistry* / Ed. by A.H. Zewail. Berlin: Springer, 1978. P. 196 - 222.
15. Lin S.H., Eyring H. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 1977. V. 74. № 9. P. 3623.
16. Cohen-Tannoudji C. // *Frontiers in Laser Spectroscopy*. V. 1 / Ed. by R. Ballian, S. Haroche, S. Liberman. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1977. P. 7 - 104.
17. Шорыгин П.П., Крушинский Л.Л. // *Оптика и спектроскопия*. 1964. Т. 17. № 4. С. 551.
18. Kono H., Fujimura Y., Lin S.H. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. № 6. P. 2569.
19. Подгорецкий М.И., Хрусталеv О.А. // *Успехи физ. наук*. 1963. Т. 81. № 2. С. 217.
20. Тарасов Л.В. *Основы квантовой механики*. М.: Высш. шк., 1978. 287 с.
21. Kushida T. // *Techn. Rept. ISSP. Ser. A*. 1976. № 773. P. 1.
22. Feld M.S., Javan A. // *Phys. Rev.* 1969. V. 177. № 2. P. 540.
23. Fracassi P.F., Angeloni L., Della Valle R.G. // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 115. № 4/5. P. 428.
24. Angeloni L., Fracassi P.F., Della Valle R.G. // *Chem. Phys.* 1985. V. 94. № 3. P. 351.
25. Della Valle R.G., Foggi P., Fracassi P.F. // *Ibid.* 1986. V. 103. № 2/3. P. 287.
26. Bloembergen N., Bogdan A.R., Downer M.V. // *Laser Spectroscopy*. V / Ed. by A.R. McKeller, T. Oka, B. Stoicheff. Berlin: Springer, 1981. P. 157 - 165.
27. Solin J.R., Merkelo H. // *Phys. Rev.* 1975. V. 12. B. № 2. P. 624.
28. Shen Y.R. // *Ibid.* 1976. V. 14. B. № 4. P. 1772.
29. Shen Y.R. // *Ibid.* 1974. V. 9. B. № 2. P. 622.
30. Agarwal G.S. // *Springer Tracts in Modern Physics*. V. 70 / Ed. by G. Höhler. Berlin: Springer, 1974. P. 1 - 129.

УДК 541.6

РЕГУЛЯРИЗОВАННЫЕ СИЛОВЫЕ ПОЛЯ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 1994 г. Г. М. Курамшина, Ф. Вэйнольд¹, И. В. Кочкиков, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола

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

Поступила в редакцию 08.07.93 г.

Для уточнения квантово-механических силовых полей предложено использовать регуляризирующие алгоритмы, позволяющие получить решение обратной колебательной задачи (в том числе в зависимых системах внутренних координат), сохраняющее особенности квантово-механического решения и удовлетворяющее экспериментальным данным. Рассмотрены вопросы практического применения зависимых систем внутренних координат.

Колебательные спектры молекул являются важным источником знаний о строении вещества и широко используются для решения разнообразных структурно-химических задач. При обработке экспериментальных данных колебательной спектроскопии возникает ряд обратных задач, важнейшей из которых является задача определения параметров силового поля молекулы по экспериментальным данным.

В случае известной равновесной конфигурации молекулы ее силовое поле $V(q)$ (q – обобщенные колебательные координаты) может быть представлено в виде разложения в ряд Тейлора вблизи положения равновесия по степеням q (ограничиваясь в гармоническом приближении квадратичным членом):

$$V(q) = \frac{1}{2}(q, Fq) + \dots,$$

где F – матрица силовых постоянных с элементами

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i, q_j = 0},$$

$i, j = 1, 2, \dots, n$.

Связь матрицы F с экспериментальной информацией может быть выражена через операторное уравнение

$$AF = \Lambda, \quad (1)$$

где Λ – набор экспериментальных данных, известных с погрешностью δ , A – нелинейный оператор, ставящий в соответствие каждой матрице F набор вычисляемых величин Λ , который может включать в себя частоты колебаний молекулы и ее изотопмеров, а также дополнительную информацию – кориолисовы постоянные, постоянные

центробежного искажения, средние амплитуды колебаний.

При решении обратной задачи (1) возникают большие трудности, связанные с ее некорректностью. В частности, ее решение неединственно, кроме того, при использовании дополнительной информации (например, по спектрам изотопмеров молекулы) может вообще отсутствовать решение в рамках обычно используемой гармонической модели и т.д. В работах [1 - 3] были рассмотрены вопросы устойчивости различных постановок обратных задач нахождения силовых полей многоатомных молекул по экспериментальным данным, и для нахождения устойчивого решения предложено использовать регуляризирующие алгоритмы, включающие в себя специфическую априорную информацию и модельные соображения относительно свойств решения задачи [4].

В основе предложенных алгоритмов лежит концепция поиска так называемого **нормального** решения, т.е. матрицы силовых постоянных, воспроизводящей экспериментальные данные в пределах заданной погрешности и являющейся ближайшей (по выбранной норме) к некоторой заданной матрице силовых постоянных F^0 , отражающей априорные модельные требования к получаемому решению. Регуляризирующие алгоритмы позволяют вести анализ силового поля молекулы в любой системе обобщенных координат, в том числе использовать полную (зависимую) систему естественных координат, что существенно облегчает анализ переносимости силовых постоянных.

Важнейшей проблемой при использовании регуляризирующих алгоритмов является выбор матрицы F^0 , которая должна аккумулировать в себе максимум имеющейся априорной информации о виде искомого силового поля молекулы. В рамках чисто эмпирического подхода выбор F^0 обычно осуществляется переносом силовых

¹ F.A. Weinhold. Постоянный адрес: Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706, USA.

постоянных из полей родственных соединений или просто оценкой диагональной матрицы F^0 по экспериментальным частотам. Так как именно F^0 во многом определяет вид получаемого решения при регуляризации задачи, мы предложили использовать выбор F^0 для решения следующих проблем: а) для нахождения решений уравнения (1), соответствующих некоторым модельным представлениям, например, о малости недиагональных силовых постоянных, равенстве между собой ряда постоянных и т.п.; б) для поиска переносимых решений (1), т.е. наборов силовых постоянных, которые не меняются или меняются незначительно в различных молекулах, имеющих сходные фрагменты.

В настоящей работе мы предлагаем подход, в котором в качестве F^0 используются результаты квантово-механических расчетов, которые зачастую не воспроизводя точности экспериментальных данных, тем не менее отражают существенные особенности внутримолекулярных взаимодействий. Использование регуляризирующих алгоритмов для уточнения квантово-механических силовых полей дает возможность получения решения обратной колебательной задачи (в том числе в зависимых системах внутренних координат, что существенно облегчает проблемы переносимости силовых постоянных), сохраняющего эти особенности и удовлетворяющего экспериментальным данным.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ. РЕГУЛЯРИЗИРУЮЩИЕ АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА СИЛОВОГО ПОЛЯ МОЛЕКУЛЫ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Математическая формулировка обратной задачи нахождения параметров силового поля молекулы по экспериментальным данным обсуждена в ряде работ [5 - 7], там же предложены регуляризирующие алгоритмы ее решения для различных наборов экспериментальных данных.

Пусть уравнение (1) с точными данными (A и Λ) имеет единственное нормальное решение \bar{F} (по отношению к заданной матрице F^0). Предположим, что вместо A и Λ мы имеем некоторые их приближения A_h и Λ_δ , где известная ошибка ($\delta > 0$) правой части (1) определяется экспериментальными ошибками измерений $\|\Lambda_\delta - \Lambda\| \leq \delta$. Так как оператор A в (1) (в случае известных экспериментальных частот колебаний) полностью определен знанием матрицы кинематических коэффициентов G , можно оценить отклонение приближенного оператора A_h (соответствующего приближенной матрице G_ξ) от точного оператора A (соответствующего точной матрице G) ошибками в задании матрицы G (т.е. экспериментальными ошибками ξ в определении геометрии). Оценка

погрешности приближенно заданного оператора A_h в виде $\|A - A_h\| \leq h$ невозможна, так как для нелинейных операторов нет понятия нормы. Эти оценки в виде

$$\|A_h A - AF\| \leq \phi(h, F), \|\Lambda_\delta - \Lambda\| \leq \delta \quad (2)$$

и, в частности,

$$\phi(h, F) = \phi(h, \|F\|), \phi(h, F) = \|A_h F\|, \quad (3)$$

были получены в [5].

Далее ставится задача построения устойчивого приближения $F_{h\delta}$ к нормальному решению \bar{F}_H такого, чтобы

$$F_{h\delta} \rightarrow \bar{F}_H \text{ при } h \rightarrow 0, \delta \rightarrow 0.$$

Алгоритмы, удовлетворяющие этому условию, являются регуляризирующими алгоритмами Тихонова, или регуляризирующими операторами.

Заметим, что если (1) с точными данными имеет единственное решение, то оно совпадает с \bar{F}_H . Если же (1) не имеет решений, то необходимо формулировать задачу отыскания псевдорешения, т.е. матрицы минимизирующей $\|AF - \Lambda\|$. В этом случае регуляризирующий алгоритм должен обеспечивать сходимость к нормальному псевдорешению (1). В тех случаях, когда нормальное псевдорешение также является неединственным, можно обеспечить сходимость приближений $F_{h\delta}$ к набору таких решений (в смысле β -сходимости) [5].

При условии точного задания оператора A можно использовать алгоритм, построенный на основе обобщенного принципа невязки [8, 9], состоящий в решении задачи на экстремум функционала Тихонова

$$M^\alpha[F] = \|AF - \Lambda_\delta\|^2 + \alpha \|F - F^0\|^2, \quad (4)$$

с выбором параметра регуляризации α из условия равенства нулю функции

$$\rho(\alpha) = \|AF^\alpha - \Lambda_\delta\|^2 - (\mu + C\delta),$$

где F^α – экстремаль функционала (4), $C > 2$, $\mu = \inf_{F \in D} \|AF - \Lambda_\delta\|$, D – множество априорных ограничений задачи (замкнутое). Вторая часть (4) называется стабилизатором функционала Тихонова, это своего рода штраф за отклонение искомого решения от F^0 .

ВКЛЮЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ В РЕГУЛЯРИЗИРУЮЩИЕ ПРОЦЕДУРЫ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

Последние годы характеризуются бурным развитием вычислительных методов квантовой химии, появлением мощных программных комплексов типа GAUSSIAN [10], позволяющих переходить к массовым неэмпирическим расчетам потенциальных поверхностей и вычислению

квадратичных силовых полей многоатомных молекул. Очевидно, что информация, получаемая в неэмпирических квантово-механических расчетах, имеет вполне ясный физический смысл. В ряде случаев проведение таких расчетов на достаточно высоком уровне с учетом электронной корреляции позволяет получить удовлетворительные (с точки зрения воспроизведения экспериментальных данных) результаты по структуре и колебательному спектру молекулы. Однако даже лучшие из этих расчетов дают существенные расхождения с экспериментальными данными, в связи с чем используются специальные эмпирические поправки (так называемые масштабирующие множители [11, 16]), что, вообще говоря, сводит неэмпирические расчеты на уровень полумэмпирических и может приводить к существенным потерям в информации, содержащейся в квантово-механических расчетах. Очевидно более предпочтительным является подход, дающий определенные гарантии получения решения, сохраняющего в себе важнейшие свойства квантово-механического расчета потенциальной поверхности.

Именно такое решение может быть достигнуто, если использовать подход, связанный с совместным использованием результатов неэмпирических квантово-химических расчетов и имеющихся экспериментальных данных в рамках регуляризирующих алгоритмов для получения силовых полей, адекватно описывающих экспериментальные данные. Т.е. в качестве решения обратной задачи (1) ищется нормальное решение (псевдорешение) относительно заданной квантово-механической матрицы. В частности, такое решение может быть найдено, как экстремаль функционала Тихонова (4), в котором в качестве F^0 в стабилизаторе используется матрица $F^{(0)}$, полученная в неэмпирическом расчете. При этом результирующее силовое поле, воспроизводя в пределах заданной погрешности δ набор экспериментальных данных, будет ближайшим по норме к квантово-механическому расчету, сохраняя важнейшие его особенности, связанные с относительными величинами силовых постоянных и отнесением частот, получаемым в неэмпирическом расчете. Возможность проведения расчетов силовых постоянных в полной (зависимой) системе естественных координат позволяет упростить процедуры сравнения и переноса силовых постоянных в рядах родственных молекул.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗАВИСИМЫХ СИСТЕМ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

Первым шагом в осуществлении предлагаемого подхода является преобразование квантово-механического силового поля, получаемого в декартовых координатах, в матрицу $F^{(0)}$ в зависимой системе естественных координат.

Вопросам использования зависимых координат в колебательных расчетах в последние 20 - 25 лет посвящены десятки статей. Очевидно, что при практическом использовании зависимых систем внутренних координат важным является решение следующих трех проблем:

- существуют ли принципиальные трудности использования зависимых координат?
- какова техника решения спектроскопических задач в зависимых системах координат?
- каковы особенности реального применения зависимых координат в расчетах?

Принципиальные вопросы. Для дальнейшего рассмотрения напомним без обсуждения несколько известных в теории колебаний молекул уравнений.

Ограничимся анализом классической постановки задачи о колебаниях молекул (в данном случае квантово-механическая постановка, требующая более громоздких преобразований, не приводит к иным результатам).

Как известно, внутримолекулярное движение N атомов (ядер) может быть описано с помощью $3N - 6$ обобщенных координат (полностью аналогичный случай линейной молекулы с $3N - 5$ координатами рассматривать не будем). Шестнадцать степеней свободы системы отвечают вращению и перемещению ее как целого.

На практике часто более удобно вводить $n > 3N - 6$ обобщенных координат $\{q_1, q_2, \dots, q_n\}$. В результате этого координаты q оказываются зависимыми, т.е. связанными соотношениями, которые запишем в виде

$$Wq = 0, \quad (5)$$

где W – матрица размером $m \times n$, $m = n - (3N - 6)$. Связи между координатами при решении колебательных задач можно предполагать линейными (как это сделано в [12]), так как при выводе уравнений колебаний нелинейные по q эффекты не учитываются.

Для удобства дальнейшего анализа введем также независимую систему из $\bar{n} = 3N - 6$ независимых координат $\{\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_{\bar{n}}\}$. С учетом m условий (5) зависимые координаты могут быть выражены через независимые линейным преобразованием

$$q = S\bar{q}, \quad (6)$$

где S – матрица $n \times \bar{n}$, причем $WS = 0$.

Основную роль при анализе колебаний молекул играют матрица потенциальной и кинетической энергии молекул. В независимой системе координат элементами этих матриц служат

коэффициенты разложения потенциальной и кинетической энергий в равновесной конфигурации:

$$K = \frac{1}{2} (\dot{\bar{q}}, \bar{T} \dot{\bar{q}}) + O(\|\dot{\bar{q}}\|^3),$$

$$U = \frac{1}{2} (\bar{q}, \bar{F} \bar{q}) + O(\|\bar{q}\|^3),$$

где \bar{F} – матрица потенциальной, а \bar{T} – кинетической энергий; скобка вида (\cdot, \cdot) означает скалярное произведение. При этом матрицы \bar{T} и \bar{F} определены однозначно.

При использовании зависимых координат кинетическая и потенциальная энергии могут быть представлены аналогичными квадратичными формами $\frac{1}{2} (\dot{q}, T\dot{q})$ и $\frac{1}{2} (q, Fq)$ неоднозначно, так как при учете зависимостей (6) различные матрицы T и F могут приводить к одним и тем же выражениям для энергий K и U .

Естественно поэтому считать, что каждой молекуле соответствует целый класс матриц T (и F) таких, что при учете зависимостей (6) получается одна и та же матрица \bar{T} (или \bar{F}) в независимых координатах. Математически с учетом (6) эти классы матриц определяются условиями

$$\begin{aligned} S^*FS &= \bar{F}, \\ S^*TS &= \bar{T}, \end{aligned} \quad (7)$$

где символ $*$ означает транспонирование.

К условиям (7), вообще говоря, следует добавить требование о том, чтобы матрицы T, F удовлетворяли условиям симметрии, если таковые имеются. Далее не будем учитывать эти условия, считая, что переход к координатам симметрии уже выполнен, и рассматривая координаты одного типа симметрии.

В [13] была получена формула, описывающая класс матриц силовых постоянных в зависимых координатах, таких, что при учете зависимостей между координатами, получается одна и та же матрица F^n в независимых координатах.

Этот класс матриц, удовлетворяющих условиям (7), исчерпывается выражением

$$F = F_0 + B^*W + WB^*, \quad (8)$$

где F_0 – какая-либо из матриц, удовлетворяющих условию (7), а B – произвольная матрица того же размера, что и W . Совершенно аналогичная формула справедлива для матриц T .

Для решения задачи о колебаниях молекул в независимой системе координат достаточно записать функцию Лагранжа

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} (\dot{\bar{q}}, \bar{T} \dot{\bar{q}}) - \frac{1}{2} (\bar{q}, \bar{F} \bar{q}) \quad (9)$$

и решить уравнение Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\bar{q}}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \bar{q}}.$$

Если используются зависимые координаты, то следует использовать теорию решения уравнений со связями. Функция Лагранжа приобретает вид

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} (\dot{q}, T\dot{q}) - \frac{1}{2} (q, Fq) + (b, Wq), \quad (10)$$

где $b \in R^m$ вектор неопределенных множителей Лагранжа. После решения системы уравнений Лагранжа вектор b определяется из условий $Wq = 0$. В (10) могут присутствовать любые матрицы T, F , удовлетворяющие условиям (7). Среди n решений системы уравнений Лагранжа получится $3N - 6$ колебательных, которые и описывают нормальные колебания молекулы.

Таким образом, при расчете нормальных колебаний не возникает никаких принципиальных трудностей в связи с использованием зависимых координат.

Технические вопросы. Из сказанного выше ясно, что “проблема зависимых координат” (как она называется в ряде публикаций) является чисто технической задачей. А именно, она состоит в решении вопроса: какие дополнительные условия необходимо наложить на матрицы T и F , чтобы вместо функции Лагранжа (10) можно было использовать ту же функцию Лагранжа (9) (и соответственно ту же технику решения задач), что и в случае независимых координат.

Напомним коротко общепринятую технику расчетов в колебательной спектроскопии. Суть решения задачи состоит в одновременном приведении обеих квадратичных форм в (9) к диагональному виду. Если такое преобразование координат

$$\bar{q} = LQ$$

найден, то система уравнений Лагранжа для (9) распадается на независимые уравнения

$$\ddot{Q}_k - \lambda_k Q_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, \bar{n}), \quad (11)$$

которые допускают решения с колебательными частотами $\omega_k = (\lambda_k)^{1/2}$. Система (11) получена при условии нормировки

$$\begin{aligned} L^* \bar{T} L &= E, \\ L^* \bar{F} L &= \Lambda, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\Lambda = \text{diag} \{ \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{\bar{n}} \}$ определяется в процессе построения L . Фактически L строится с помощью решения задачи на собственные значения

$$(\bar{G}\bar{F})L = \Lambda L, \quad (13)$$

где $\bar{G} = \bar{T}^{-1}$, или, точнее, симметризованной задачи

$$(\bar{G}^{1/2} \bar{F} \bar{G}^{1/2}) R = R \Lambda,$$

где $R^* R = E$, с последующей подстановкой

$$L = \bar{G}^{1/2} R.$$

Легко проверить, что определенная таким образом матрица L действительно удовлетворяет условиям нормировки (12).

Для перенесения описанной техники на случай зависимых координат необходимо учесть тот факт, что матрица T может быть вырожденной. Это не мешает одновременному приведению квадратичных форм к диагональному виду. Для построения соответствующего преобразования матрицы L можно воспользоваться той же самой процедурой (13), если в качестве G использовать любую псевдообратную к T матрицу. Доказательство этого основывается на общности системы собственных векторов G и T .

При этом оказывается, что вместо (12) для T справедливо равенство

$$L^* T L = E',$$

где E' содержит на диагонали $\text{rang} T$ единиц и $(n - \text{rang} T)$ нулей.

Полученное преобразование, однако, не позволяет привести систему уравнений Лагранжа для функции (10)

$$T\ddot{q} - Fq - W^* b = 0 \quad (14)$$

к набору независимых уравнений при $b \neq 0$. Поэтому необходимо выяснить, когда условия (5) приводят к $b = 0$.

Основной результат. Общий ответ на этот вопрос дан в публикации [6]: для того, чтобы можно было полностью сохранить технику расчета колебаний в случае зависимых координат, достаточно выполнения условия

$$WGF = 0. \quad (15)$$

В самом деле, пусть выполнено условие (14). Умножая (13) на W слева, получим, что для каждого $\lambda \neq 0$ соответствующий собственный вектор l_k удовлетворяет равенству $Wl_k = 0$, а решениями (14) при $b = 0$ являются

$$q_k = l_k \cos(\lambda_k^{1/2} t). \quad (16)$$

Из условий (15) следует, что $\text{rang}(GF) = n - m = \bar{n}$, т.е. имеется $\bar{n} = 3N - 6$ решений вида (16), а оставшиеся m собственных значений равны нулю.

В частности условие (15) выполняется при $WG = 0$, т.е. когда матрица G вырождена m раз. Условие $WG = 0$ для случая одного ограничения получено ранее в работе [14].

При использовании естественных координат в колебательных расчетах используется процедура построения матрицы G в виде

$$G = \bar{B}^* \epsilon \bar{B},$$

где ϵ – диагональная матрица обратных масс атомов, а \bar{B} – матрица, связывающая естественные координаты с декартовыми смещениями атомов $\Delta \vec{r}$:

$$q_i = \sum_{k=1}^N \bar{B}_{ik} \Delta \vec{r}_k, \quad i = 1, \dots, n;$$

в этом случае условия $WG = 0$ (а стало быть и (15)) выполняются автоматически.

Декартовы координаты. Таким образом, единственным нерассмотренным случаем остается тот, при котором $\text{rang} T = \text{rang} G > \bar{n}$. Этот случай естественным образом реализуется при использовании декартовых компонент смещений ядер в качестве обобщенных координат.

Для $3N$ декартовых координат имеется 6 условий Эккарта, которые в системе отсчета, связанной с молекулой, имеют характер связей между координатами и могут быть (в силу их линейности) представлены в виде (6). В этом случае принято записывать кинетическую энергию как

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{X}_i^2 + \dot{Y}_i^2 + \dot{Z}_i^2), \quad (17)$$

что соответствует диагональной и невырожденной матрице T . Необходимо отметить, что, вообще говоря, ничто не мешает добавить к (17) какие-либо комбинации вида $\dot{X}_k \sum m_i \dot{X}_i$ и т.п. (обрастающие в нуль при учете условий Эккарта) и, таким образом, сделать матрицу T вырожденной. Указанный выше вид матрицы T определяется лишь соображениями удобства.

Если матрица T невырождена, то невырождена и матрица G , откуда, в силу условий (15), обязана быть шестикратно вырожденной уже матрица F . Это обстоятельство необходимо иметь в виду, например, при решении обратной колебательной задачи.

Подчеркнем еще раз, что указанное требование обязательно только для того, чтобы сохранить возможность решения задачи о собственных колебаниях в виде (11) - (13), и имеет, таким образом, не принципиальный, а технический характер.

Нормальные матрицы. Из всего допустимого множества матриц T, F в зависимой системе координат (см. условие (8)) имеются две, называемые каноническими: это те матрицы, ранг которых равен $\bar{n} = 3N - 6$.

В расчетах с естественными координатами всегда используется по сути дела каноническая матрица T , поскольку m -кратно вырожденная

матрица G есть нормальная псевдообратная от канонической матрицы T .

Каноническая матрица F , как явствует из предыдущего раздела, является единственной допустимой при решении задач в декартовых координатах, когда кинетическая энергия записана в виде (17). Возможно использовать каноническую матрицу F и в естественных координатах, определив ее соотношением

$$WF = 0. \quad (18)$$

Это условие, наряду с системой (7), единственным образом определяет матрицу F .

Целесообразность такого выбора, однако, не очевидна. Дело в том, что матрица F , определенная условиями (8), (18), является нормальной на множестве всех допустимых матриц F , т.е. для нее минимальна норма

$$\|F\| = \left(\sum_{i,j=1}^n F_{ij}^2 \right)^{1/2}.$$

В то же время при описании силового поля молекулы стремятся к тому, чтобы сосредоточить максимально возможную часть энергии взаимодействия в немногих элементах матрицы F , что приводит к далеким от нормальной значениям матрицы F . Это легко демонстрируется на простых модельных расчетах.

Преобразования матриц. Важным практическим вопросом в связи с возросшим распространением квантово-механических расчетов является преобразование матриц F из декартовых координат в естественные (и наоборот).

В независимых координатах этот переход можно осуществить, используя матрицу \vec{A} такую, что

$$\Delta \vec{r} = \sum_{k=1}^n \vec{A}_{ik} q_k \quad (19)$$

или

$$\Delta r_i^\alpha = \sum_{k=1}^n A_{ik}^\alpha q_k, \quad (i = 1, \dots, N),$$

где $\alpha = x, y, z$. В этом случае

$$F_{kl} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^3 A_{ik}^\alpha A_{jl}^\beta F_{i\alpha, j\beta}, \quad (20)$$

где

$$F_{i\alpha, j\beta} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Delta r_i^\alpha \partial \Delta r_j^\beta} \right)_{eq}$$

Матрица \vec{A} может быть получена из соотношения [12]

$$\vec{A}_{ik} = \frac{1}{m_i} \sum_{l=1}^n \vec{B}_{il} T_{lk}; \quad (21)$$

полученные декартовы смещения при этом удовлетворяют условиям Эккарта.

В зависимых координатах формулы (19) - (21) остаются справедливыми, если в (21) под матрицей T понимать нормальную псевдообратную к матрице G (которая обычно имеет ранг $3N - 6$). При этом, однако, получается лишь одна из множества допустимых (удовлетворяющих условиям (8)) матриц F , а именно - каноническая F_0 ; ее ранг равен $3N - 6$.

Представляет определенный интерес получение других допустимых матриц F , определяемых дополнительными условиями, накладываемыми на матрицу.

Общий принцип получения таких матриц основан на представлении допустимых матриц в виде

$$F = F_0 + B^*W + WB$$

(см. выше) с последующим определением матрицы B .

Рассмотрим два важнейших варианта, соответствующих некоторым модельным представлениям, широко используемым в анализе силовых полей многоатомных молекул.

а) Преобразование квантово-механической матрицы в декартовых координатах в матрицу $F^{(0)}$ в зависимых естественных координатах, являющуюся нормальной относительно некоторой заданной матрицы $F^\#$.

Для этого должна быть решена система уравнений относительно B_{ki} ($k = 1, \dots, m; i = 1, \dots, n$)

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m Q_{lj, ki} B_{ki} = D_{lj} \quad (22)$$

$$(l = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n),$$

где

$$Q_{lj, ki} = W_{li} W_{kj} + \delta_{ij} W_{l\alpha} W_{k\alpha};$$

$$D_{lj} = - \sum_{i=1}^n W_{li} (f_{ij}^{(0)} - f_{ij}^\#),$$

$f_{ij}^{(0)}$ - элементы матрицы $F^{(0)}$, $f_{ij}^\#$ - элементы матрицы $F^\#$, δ_{ij} - символ Кронекера.

б) Преобразование квантово-механической матрицы в декартовых координатах в матрицу $F^{(0)}$ в зависимых естественных координатах, имеющую минимальную недиагональную норму (это попытка сосредоточить возможно большую часть энергии взаимодействия в диагональных

элементах). В этом случае получается та же система (22), где

$$Q_{ij,ki} = \begin{cases} W_{li}W_{kj} & (i \neq j); \\ \sum_{\alpha \neq j} W_{l\alpha}W_{k\alpha} & (i = j); \end{cases}$$

$$D_{ij} = -\sum_{\alpha \neq j} W_{l\alpha}f_{\alpha j}.$$

Эта последняя система может быть, вообще говоря, разрешимой неоднозначно, что требует учета при построении численных алгоритмов.

Эти два варианта преобразования квантово-механического силового поля в декартовых координатах в матрицу силовых постоянных в зависимой системе внутренних координат реализованы в виде соответствующих программ, включенных в комплекс СПЕКТР, адаптированный к IBM PC/AT [15]. При этом, если при использовании варианта а) не задается матрица, относительно которой необходимо отыскать нормальную, то рассчитывается каноническая матрица. При преобразовании этих матриц к независимым естественным координатам получается одна и та же матрица F_0^H .

Таким образом, в результате преобразования по одному из описанных выше алгоритмов находится матрица $F^{(0)}$ в выбранной пользователем зависимой системе естественных координат, далее при необходимости осуществляется переход к зависимым координатам симметрии (известно, что этот переход (и обратный) в этом случае определены однозначно). Далее эта матрица $F^{(0)}$, которая, как мы считаем, удовлетворяет неким априорным предположениям о поведении решения обратной колебательной задачи, рассматривается как элемент F° , относительно которого отыскивается нормальное решение (псевдорешение) в рамках тихоновской схемы регуляризации с использованием соответствующих алгоритмов [5 - 7].

В стандартных процедурах масштабирования [11, 16] широко используемых в квантово-химических расчетах силовых полей осуществляется преобразование квантово-механической матрицы F в декартовых координатах в матрицу силовых постоянных в зависимой системе внутренних координат, далее трансформируемую в координаты локальной симметрии. Для последней матрицы и проводится подбор масштабирующих множителей и дальнейшие корректировки силовых постоянных или масштабирующих множителей. Выбор координат локальной симметрии должен быть упорядочен для стандартных молекулярных фрагментов для облегчения переносимости силовых постоянных. Использование полной (зависимой) системы внутренних координат при уточнении квантово-механических

силовых полей, реализованное в данной работе, представляет более общий подход, дающий возможность более широкого моделирования силовых полей, в том числе с использованием при необходимости и координат локальной симметрии.

УРОВЕНЬ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Таким образом, формальная сторона решения обратной колебательной задачи в рассматриваемом случае практически не меняется по сравнению с чисто эмпирическим подходом, за исключением необходимости включения в имеющиеся комплексы программ [7, 15, 17] ряда дополнительных программ, осуществляющих преобразование квантово-механической матрицы F в декартовых координатах в матрицу $F^{(0)}$ в зависимой системе внутренних координат (координат симметрии). Однако возникает ряд методологических вопросов, требующих отдельного обсуждения. Прежде всего это вопрос выбора уровня квантово-механического расчета, результаты которого включаются в регуляризирующую процедуру. Этот выбор, очевидно, определяется несколькими факторами: степенью воспроизведения известной из эксперимента равновесной геометрической конфигурации молекулы (или близостью к характерным для рассматриваемого ряда соединений величинам структурных параметров); близостью рассчитанного и экспериментального колебательного спектра; стоимостью квантово-химического расчета.

Известно, что результаты высококачественных неэмпирических расчетов геометрии молекул, состоящих из относительно легких атомов, приближаются по степени достоверности к лучшим экспериментальным данным [18]. В расчетах получается обычно равновесная конфигурация, а экспериментальная структура представляет некую эффективную геометрию, усредненную по внутримолекулярным колебаниям. Если пользоваться известными критериями [19] качества неэмпирических расчетов, то очевидно, что воспроизведение экспериментальной геометрии в пределах 0.002 Å (длины связей), 0.2° (углы), указанных в качестве допустимых для рассчитанных величин, достижимо для небольшого числа многоатомных молекул в рамках высококачественных расчетов.

Экспериментальная погрешность измерения частот в колебательных спектрах также может колебаться в достаточно широких пределах в зависимости от агрегатного состояния вещества и ряда других причин. В частности, важнейшей проблемой является несоответствие измеряемых частот гармонической модели из-за реальной ангармоничности молекулярных колебаний, в связи с чем, по-видимому, не следует завышать критерии

выбора уровня неэмпирического расчета. Рассмотренные выше вопросы тесно связаны с проблемой стоимости квантово-механического расчета. Очевидно, его уровень с учетом указанных выше критериев, для разных рядов соединений может быть выбран различным – более высокий для более простых систем и, соответственно, более низкий – для сложных. Однако для того чтобы можно было рассматривать и решать не только проблемы переносимости силовых постоянных в рядах родственных соединений, но и сравнивать относительные величины силовых постоянных для различных рядов соединений (что чрезвычайно важно в теории строения молекул), разумным представляется подход, в котором увеличение относительной погрешности расчета геометрических параметров (скажем, около 0.01 - 0.03 Å для длин связей и 1 - 3° для величин углов) компенсировалось бы возможностью расчета на данном уровне достаточно широкого круга соединений.

Можно заметить, что при анализе нормальных колебаний многоатомных молекул спектроскописты часто используют из-за отсутствия экспериментальных структурных данных некие так называемые характерные или средние, или идеальные значения структурных параметров (например $r(\text{C}-\text{C}) = 1.54 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{H}) = 1.09 \text{ \AA}$, тетраэдрические углы для метильных фрагментов и т.д.), "точность" которых оказывается достаточной для решения колебательных задач. Т.е. указанные выше требования к точности неэмпирических расчетов по структуре и колебательному спектру являются вполне разумными для практики.

Включение в последние варианты комплекса GAUSSIAN [20] программ, позволяющих учитывать корреляцию электронов, дает возможность уже на уровне относительно недорогих стандартных базисов существенно повысить точность расчета как структурных параметров, так и силовых полей органических и элементоорганических молекул. Появившаяся в последнее десятилетие возможность проведения массовых неэмпирических расчетов открывает перспективы создания развитой базы неэмпирических данных

Таблица 1. Оптимизированные геометрические параметры молекулы C_2F_6

Базис	$R(\text{C}-\text{F}), \text{ \AA}$	$R(\text{C}-\text{C}), \text{ \AA}$	$\angle \text{CCF}, \text{ град}$
HF/6-31G	1.3496	1.5174	109.91
MP2/6-31G	1.3905	1.5358	109.9377
HF/3-21G*	1.338	1.5034	109.7899
MP2/3-21G*	1.3677	1.5188	109.6908
HF/6-31G*	1.3111	1.5258	109.7915
MP2/6-31G*	1.3401	1.5302	109.7206
Эксперимент [21]	1.326	1.545	109.8

по структурам и силовым полям широкого круга соединений, на основе которой, в свою очередь, возможно создание базы данных по регуляризованным силовым постоянным, обладающим свойством переносимости в рядах родственных соединений.

Расчеты регуляризованных силовых полей, в основе которых лежат неэмпирические квантово-химические расчеты, также позволяют провести численную проверку различных модельных предположений о виде молекулярных силовых полей, традиционно используемых в теоретическом анализе колебательных спектров.

ПРИМЕР СОВМЕСТНОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГУЛЯРИЗИРУЮЩИХ АЛГОРИТМОВ: МОЛЕКУЛА C_2F_6

Соединение C_2F_6 является простейшим представителем перфторалканов. В [21] определена структура молекулы, в [22 - 24] исследованы колебательные спектры, предложено отнесение фундаментальных частот, уточненное далее в [25], в спектрах кристаллического C_2F_6 [26] идентифицирована частота крутильного колебания, запрещенного правилами отбора в колебательных спектрах молекулы, имеющей симметрию D_{3d} . В [27] МНК рассчитано силовое поле молекулы C_2F_6 . Имеются также измерения абсолютных интенсивностей полос ИК-поглощения в газовой фазе и расчет электрооптических параметров [25, 28].

В данном расчете был использован набор частот колебаний C_2F_6 , предложенный в [23, 25], погрешность экспериментальных частот принята равной $\pm 3 \text{ см}^{-1}$.

Нами выполнен неэмпирический расчет геометрии и силового поля гексафторэтана на уровнях HF/3-21G, HF/6-31G, HF/3-21G*, HF/6-31G*, а также оптимизация геометрии и расчет силового поля с учетом корреляционной поправки по теории возмущений второго порядка Меллера-Плессета в базисе 3-21G* и оптимизирована геометрия на уровне MP2/6-31G*. Все квантово-химические расчеты выполнены в США в университете Висконсин-Мэдисон на компьютерах VAX и IBM RS/6000-560 с использованием программы GAUSSIAN-92 [20]. В качестве структурного ограничения принималось, что молекула C_2F_6 имеет симметрию D_{3d} .

Обсуждение результатов расчета структуры и силового поля гексафторэтана. В табл. 1 представлены результаты оптимизации геометрии C_2F_6 в различных базисах в сопоставлении с экспериментальными данными [21]. Наилучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных параметров наблюдается для расчета на уровне

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных квантово-механических частот колебания молекул C_2F_6 (cm^{-1})

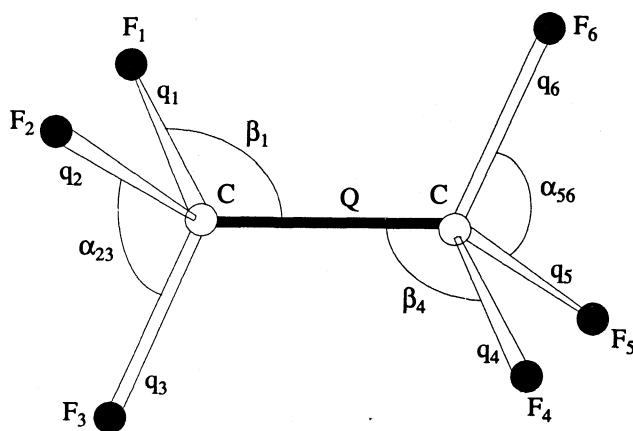
№	Отнесение	Опыт [25]	HF/6-31G	MP2/6-31G	HF/3-21G*	MP2/3-21G*	HF/6-31G*
				A_{1g}			
1	$\nu^{sym}(C-F)$	1417	1546	1393	1536	1405	1628
2	$\nu(C-C)$	807	831	741	841	773	888
3	$\delta^{sym}(CF_3)$	348	366	341	366	347	378
				A_{1u}			
4	$\tau(CF_3)$	68	73	66	63	62	70
				A_{2u}			
5	$\nu^{sym}(C-F)$	1116	1196	1080	1234	1142	1243
6	$\delta^{sym}(CF_3)$	714	715	641	724	666	774
				E_g			
7	$\nu^{asym}(C-F)$	1250	1307	1215	1432	1297	1426
8	$\delta^{asym}(CF_3)$	619	630	502	651	607	674
9	$\beta(CF_3)$	372	393	352	397	364	415
				E_u			
10	$\nu^{asym}(C-F)$	1250.5	1395	1221	1461	1327	1434
11	$\delta^{asym}(CF_3)$	522.5	524	474	538	501	564
12	$\beta(CF_3)$	219	227	211	219	205	230

MP2/6-31G*. В [29] были проведены систематические неэмпирические расчеты ряда малых перфторалканов для нахождения методологии оптимизации геометрии этого ряда соединений, изучены корреляции между рассчитанными геометрическими параметрами и разными базисными наборами с включением поляризационных функций на атомах фтора и углерода. Для длин связей C-C и C-F был отмечен разный характер корреляции с размерами базисов. Длина связи C-C для базисов, не включающих поляризационные функции, получается, как правило, существенно заниженной. Полученные нами результаты также показывают, что длина связи C-C имеет более регулярную зависимость от величины базиса и увеличивается при учете электронной корреляции, в то время как длина связи C-F показывает более сложную зависимость.

При выборе уровня неэмпирического расчета силового поля C_2F_6 для включения в регуляризующую процедуру были также проанализированы расхождения в неэмпирических и экспериментальных частотах (табл. 2). Наилучшее согласие с экспериментальными данными получено для уровня MP2/3-21G*. Квантово-механическая матрица силовых постоянных, соответствующая этому базису, использовалась далее в регуляризующей процедуре. Для сравнения были также проведены аналогичные расчеты для матриц силовых постоянных, рассчитанных на уровнях HF/3-21G* и HF/6-31G*. К сожалению, расчет силового поля на уровне MP2/6-31G*, дающем лучшие результаты по структурным параметрам

(табл. 1), не удалось завершить из-за недостатка вычислительных возможностей.

Квантово-механические матрицы силовых постоянных в декартовых координатах были преобразованы в матрицы $F^{(o)}$ с минимальной недиагональной нормой в зависимой системе внутренних координат. Модель молекулы C_2F_6 и введенные естественные координаты показаны на рисунке. Для сравнения были также получены соответствующие канонические матрицы. Далее при решении обратной задачи эти матрицы преобразовывались в соответствующие матрицы в координатах симметрии, вид которых приведен в табл. 3. Минимизация функционала Тихонова (3) велась по



Модель молекулы C_2F_6 и введенные естественные координаты.

Таблица 3. Координаты симметрии для молекулы C_2F_6

Координата		Отнесение	Координата		Отнесение
A_{1g}			E_g		
$S_1 = Q$		$\nu(C-C)$	$S_9 = q_1 - 2q_2 + q_3 + q_4 + q_5 - 2q_6$		$\nu^{asym}(C-F)$
$S_2 = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6$		$\nu^{sym}(C-F)$	$S'_9 = q_1 - q_3 + q_4 - q_5$		
$S_3 = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6$		$\delta^{sym}(CF_3)$	$S_{10} = \beta_1 - 2\beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 - 2\beta_6$		$\delta^{asym}(CF_3)$
$S_4 = \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} + \alpha_{45} + \alpha_{46} + \alpha_{56}$		$\delta^{sym}(CF_3)$ (зависимая)	$S'_{10} = \beta_1 - \beta_3 + \beta_4 - \beta_5$		
A_{1u}			$S_{11} = \alpha_{12} - 2\alpha_{13} + \alpha_{23} - 2\alpha_{45} + \alpha_{46} + \alpha_{56}$		$\beta(CF_3)$
$S_5 = \tau$		$\tau(CF_3)$	$S'_{11} = -\alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{46} + \alpha_{56}$		
A_{2u}			E_u		
$S_6 = q_1 + q_2 + q_3 - q_4 - q_5 - q_6$		$\nu^{sym}(C-F)$	$S_{12} = q_1 - 2q_2 + q_3 - q_4 - q_5 + 2q_6$		$\nu^{asym}(C-F)$
$S_7 = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \beta_4 - \beta_5 - \beta_6$		$\delta^{sym}(CF_3)$	$S'_{12} = q_1 - q_3 - q_4 + q_5$		
$S_8 = \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} - \alpha_{45} - \alpha_{46} - \alpha_{56}$		$\delta^{sym}(CF_3)$ (зависимая)	$S_{13} = \beta_1 - 2\beta_2 + \beta_3 - \beta_4 - \beta_5 + 2\beta_6$		$\delta^{asym}(CF_3)$
			$S'_{13} = \beta_1 - \beta_3 - \beta_4 + \beta_5$		
			$S_{14} = \alpha_{12} - 2\alpha_{13} + \alpha_{23} + 2\alpha_{45} - \alpha_{46} - \alpha_{56}$		$\beta(CF_3)$
			$S'_{14} = -\alpha_{12} + \alpha_{23} + \alpha_{46} - \alpha_{56}$		

Примечание. β – углы CCF, α – углы FCF (рисунок).

Таблица 4. Неэмпирические (уровень MP2/3-21G*) и регуляризованные ($\alpha = 10^{-4}$; $\rho^2 = 0.47 \times 10^{-5}$; $\delta^2 = 0.48 \times 10^{-4}$) силовые постоянные молекулы C_2F_6 в зависимых координатах симметрии (в мдин/Å, мдин, мдин Å). Модель матрицы с минимальной недиагональной нормой

Координата	Неэмпирический расчет				Регуляризация			
	A_{1g}							
S_1	4.3687				4.5682			
S_2	0.5835	8.0282			0.5527	7.8358		
S_3	0.3652	-0.0944	1.3155		0.2584	-0.4164	1.5351	
S_4	-0.3682	0.0951	-0.2216	1.7285	-0.2605	0.4199	-0.2562	1.7350
	A_{1u}							
S_5	0.1073				0.1278			
	A_{2u}							
S_6	7.7218				7.8357			
S_7	-0.1994	1.2059			-0.4164	1.1085		
S_8	0.2013	-0.1112	1.6173		0.4199	-0.2562	1.7350	
	E_g							
S_9	6.2966				6.1640			
S_{10}	0.8791	1.1898			0.9121	1.1523		
S_{11}	-0.6189	-0.1757	1.4042		-0.7450	-0.1575	1.5203	
	E_u							
S_{12}	6.3454				6.1640			
S_{13}	0.4663	0.8366			0.9121	1.0211		
S_{14}	-0.4593	-0.1553	1.4382		-0.7450	-0.1575	1.5203	

Таблица 5. Неэмпирические (уровень MP2/3-21G*) и регуляризованные ($\alpha = 10^{-4}$; $\rho^2 = 0.46 \times 10^{-5}$; $\delta^2 = 0.48 \times 10^{-4}$) силовые постоянные молекулы C_2F_6 в зависимых координатах симметрии (в мдин/Å, мдин, мдин Å). Модель канонической матрицы

Координата	Неэмпирический расчет				Регуляризация				
					A_{1g}				
S_1	4.3683					4.5679			
S_2	0.5835	8.0276				0.5529	7.8353		
S_3	0.3650	-0.0944	0.8656			0.2583	-0.4164	1.0854	
S_4	-0.3679	0.0951	-0.8725	0.8796	-0.2603	0.4198	-0.9072	0.8862	
					A_{1u}				
S_5	0.1073					0.1279			
					A_{2u}				
S_6	7.7212					7.8353			
S_7	-0.1994	0.7560				-0.4164	0.6586		
S_8	0.2013	-0.7623	0.7684			0.4198	-0.9072	0.8862	
					E_g				
S_9	6.2960					6.1637			
S_{10}	0.8791	1.1896				0.9121	1.1523		
S_{11}	-0.6189	-0.1756	1.4040			-0.7448	-0.1575	1.5204	
					E_u				
S_{12}	6.4348					6.1637			
S_{13}	0.4663	0.8364				0.9121	1.0211		
S_{14}	-0.4593	-0.1554	1.4380			-0.7448	-0.1575	1.5204	

блокам симметрии без исключения зависимых координат. Неэмпирические и регуляризованные силовые постоянные молекулы C_2F_6 приведены в табл. 4 - 6. В табл. 4 и 5 приведены силовые постоянные в зависимых координатах симметрии (для уровня MP2/3-21G*), для моделей матрицы с минимальной недиагональной нормой и канонической матрицы (соответствующие им матрицы силовых постоянных в естественных координатах получены с помощью описанных выше преобразований квантово-механических матриц в декартовых координатах в естественные).

Наибольшие различия, как и следует ожидать, наблюдаются в блоках симметрии A_{1g} и A_{2u} для координат изменений углов CCF и FCF. Сравнение регуляризованных силовых постоянных показывает что эти различия сохраняются в процессе минимизации. Модель матрицы с минимальной недиагональной нормой, на наш взгляд, более соответствует принятым в расчетах колебаний молекул моделям силовых полей. Далее в расчете использовалась эта модель, и в табл. 5 для сравнения даны силовые постоянные в естественных координатах (как неэмпирические, так и регуляризованные) для трех различных уровней, полученные для приближения б) (см. выше).

Обычно при анализе силовых полей многоатомных молекул используют ряд модельных представлений о малости взаимодействий удален-

ных фрагментов, связей, не имеющих общих атомов, углов, не имеющих общих связей и т.д. В соответствии с этой моделью, так называемого модифицированного валентно-силового поля, нами полагались равными нулю недиагональные элементы матрицы силовых постоянных, соответствующие взаимодействиям двух групп CF_3 , за исключением β - β' -взаимодействий (углов CCF двух волчков). Эта модель неплохо согласуется с видом квантово-механической матрицы силовых постоянных в естественных координатах, так как все элементы, зануляемые в процедуре минимизации, имели первоначальные значения менее 0.1 (исключением является силовая постоянная взаимодействия связи CF одного волчка с *транс*-углом CCF другого волчка). В рамках этой модели были получены регуляризованные матрицы силовых постоянных C_2F_6 , приведенные в табл. 6. Также были проведены расчеты с расширением числа минимизируемых параметров за счет включения силовых постоянных взаимодействий связей CF одной группы CF_3 с углами CCF другой (табл. 6). В табл. 7 приведены результаты расчета частот колебаний и распределения потенциальной энергии для квантово-механических и регуляризованных силовых полей. Результирующие матрицы F^α воспроизводят экспериментальные частоты в пределах заданной погрешности и являются ближайшими в евклидовой норме к соответствующим неэмпирическим матрицам.

Таблица 6. Неэмпирические и регуляризованные силовые постоянные молекулы C_2F_6 в зависимых естественных координатах (в мдин/Å, мдин, мдин Å)

Постоянная	HF/3-21G*		MP2/3-21G*			HF/6-31G*	
	F°	F^α	F°	F^α	F^ω	F°	F^α
$F(C-C)$	5.058	5.073	4.369	4.552	4.512	5.479	5.336
$F(C-F)$	5.870	7.511	6.839	6.721	6.710	8.289	7.646
$F(CCF)$	1.215	1.102	1.096	1.158	1.152	1.293	1.078
$F(FCF)$	1.699	1.515	1.505	1.595	1.580	1.771	1.480
$F(CC, CF)$	0.235	-0.004	0.238	0.227	0.282	0.238	-0.111
$F(CF, CF)$	0.571	0.629	0.518	0.558	0.603	0.869	0.818
$F(CC, CCF)$	0.144	0.192	0.149	0.102	0.104	0.114	0.237
$F(CC, FCF)$	-0.146	-0.194	-0.150	-0.103	-0.105	-0.116	-0.240
$F(CF, CCF)$	0.426	0.378	0.400	0.461	0.361	0.362	0.348
$F(CF, CCF')$	-0.315	-0.455	-0.273	-0.437	-0.362	-0.345	-0.483
$F(CF, FCF)$	0.275	0.578	0.229	0.390	0.381	0.339	0.587
$F(CF', FCF)$	-0.344	-0.617	-0.310	-0.363	-0.396	-0.345	-0.551
$F(CCF, CCF')$	0.086	0.074	0.083	0.080	0.080	0.093	0.068
$F(CCF, FCF')$	-0.003	0.019	-0.001	-0.033	-0.025	-0.003	0.060
$F(CCF', FCF)$	-0.168	-0.076	-0.166	-0.188	-0.190	-0.187	-0.046
$F(FCF, FCF)$	0.088	0.085	0.084	0.068	0.072	0.096	0.106
$F(CCF, CCF'_{tr})$	0.163	0.082	0.136	0.108	0.135	0.178	0.080
$F(CCF, CCF'_{g})$	-0.058	0.007	-0.041	0.044	0.021	-0.063	-0.011
$F(CF, CCF'_{tr})$	0.182		0.155		0.160	0.217	
$F(CF, CCF'_{g})$	-0.057		-0.051		-0.013	-0.054	

Примечание. F° – неэмпирическая матрица силовых постоянных в зависимых естественных координатах (с минимальной недиагональной нормой), F^α – регуляризованная матрица для модели модифицированного валентно-силового поля, F^ω – регуляризованная матрица для расширенного выбора естественных координат (с включением элементов, указанных в последних двух строках таблицы), tr и g обозначают *транс*- и *ганс*-расположение угла CCF' относительно углов CCF и связей CF другой группы CF_3 .

Расчеты показывают, что при использовании обычной модели модифицированного валентно-силового поля регуляризованное силовое поле для уровня MP2/3-21G* практически полностью сохраняет картину распределения потенциальной энергии по колебаниям, получаемую в квантово-механическом расчете и более или менее – соотношения величин и знаки силовых постоянных, естественно, с поправкой на изменения, вносимые при переходе от общего гармонического силового поля к принятой модели.

Аналогичный расчет проведенный с неэмпирическими матрицами, полученными для уровней HF/3-21G* и HF/6-31G*, позволяет сохранить в результате регуляризации для модели модифицированного валентно-силового поля распределение потенциальной энергии, которое дают квантово-механические матрицы силовых постоянных, но приводят к смене знака взаимодействий $F(CC, CF)$. Удержать знак этого элемента в матрице F^α удастся при введении дополнительных

минимизируемых силовых постоянных взаимодействий связи CF с углами CCF другого волчка, о которых говорилось выше (см. табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для получения силовых полей, адекватно описывающих экспериментальные данные, нами предложен подход, основанный на совместной обработке результатов неэмпирических расчетов и экспериментальных данных с использованием устойчивых численных методов (регуляризирующих алгоритмов).

Включение результатов неэмпирических расчетов в качестве априорной информации в регуляризирующую процедуру дает возможность получения в рамках гармонической модели эффективного силового поля, воспроизводящего в пределах заданной погрешности набор экспериментальных данных (который может включать помимо частот колебаний изотопомеров

Таблица 7. Экспериментальные, квантово-механические и рассчитанные с регуляризованными силовыми полями частоты колебаний (в см^{-1}), и распределение потенциальной энергии (РПЭ) для молекулы C_2F_6

Отнесение	Опыт [25]	Неэмпирический расчет		Регуляризация	
		частота	РПЭ, %	частота	РПЭ, %
			A_{1g}		
$\nu^{\text{sym}}(\text{C-F})$	1417	1404	43CC, 30CF	1416	50CC, 21CF
		1537	43CC, 33CF	1416	53CC, 33CF
		1627	42CC, 29CF	1416	54CC, 26CF
$\nu(\text{C-C})$	807	774	16CC, 69CF	806	8CC, 78CF
		841	17CC, 68CF	811	16CC, 64CF
		888	14CC, 72CF	812	21CC, 58CF
$\delta^{\text{sym}}(\text{CF}_3)$	349	347	41CC, 26CCF, 33FCF	345	42CC, 18CCF, 30FCF
		366	40CC, 26CCF, 33FCF	348	31CC, 30CCF, 37FCF
		378	42CC, 13CCF, 32FCF	346	25CC, 31CCF, 42FCF
			A_{1u}		
$\tau(\text{CF}_3)$	68	62	100 τ	68	100 τ
		63	100 τ	68	100 τ
		70	100 τ	68	100 τ
			A_{2u}		
$\nu^{\text{sym}}(\text{CF}_3)$	1116	1142	67CF, 13CCF, 19FCF	1118	66CF, 13CCF, 21FCF
		1234	69CF, 13CCF, 18FCF	1120	79CF, 7CCF, 13FCF
		1243	68CF, 13CCF, 18FCF	1122	86CF, 9FCF
$\delta^{\text{sym}}(\text{CF}_3)$	714	666	30CF, 30CCF, 38FCF	713	34CF, 19CCF, 38FCF
		724	30CF, 30CCF, 39FCF	712	20CF, 33CCF, 48FCF
		773	31CF, 25CCF, 26FCF	712	13CF, 34CCF, 51FCF
			E_g		
$\nu^{\text{asym}}(\text{C-F})$	1250	1297	74CF, 14CCF, 10FCF	1251	74CF, 14CCF, 9FCF
		1432	79CF, 12FCF	1250	86CF, 12FCF
		1426	72CF, 15CCF, 10FCF	1251	87CF, 12CCF
$\delta^{\text{asym}}(\text{CF}_3)$	619	607	24CF, 35CCF, 40FCF	616	22CF, 30CCF, 46FCF
		651	20CF, 36CCF, 41FCF	619	10CF, 36CCF, 54FCF
		674	26CF, 30CCF, 42FCF	619	10CF, 36CCF, 54FCF
$\beta(\text{CF}_3)$	372	364	50CCF, 50FCF	371	50CCF, 50FCF
		397	49CCF, 50FCF	373	50CCF, 50FCF
		415	52CCF, 48FCF	372	52CCF, 48FCF
			E_u		
$\nu^{\text{asym}}(\text{CF}_3)$	1250.5	1327	92CF	1252	96CF
		1460	92CF	1254	100CF
		1433	92CF	1253	100CF
$\delta^{\text{asym}}(\text{CF}_3)$	522	501	92FCF, 8CF	523	94FCF, 6CF
		538	92FCF, 8CF	521	100FCF
		564	90FCF, 8CF	521	100FCF
$\beta(\text{CF}_3)$	219	205	100CCF	219	100CCF
		219	100CCF	219	100CCF
		230	100CCF	219	100CCF

Примечание. Первая строка соответствует уровню MP2/3-21G*, вторая строка – HF/3-21G*, третья строка – HF/6-21G*.

молекулы также и кориолисовы постоянные, средние амплитуды колебаний и т.д.) и являющегося ближайшим в евклидовой норме к квантово-механическому расчету, сохраняя важнейшие его особенности. Очевидно, получаемые в предложенной постановке силовые поля имеют ряд преимуществ по сравнению с чисто эмпирическими, так как возможно получение матриц силовых постоянных, в основном сохраняющих ряд важных особенностей квантово-механического расчета, в том числе и распределение потенциальной энергии по колебаниям. В то же время использование устойчивых численных методов дает возможность специального моделирования рассматриваемых силовых полей в рамках общепринятых физических моделей.

Сочетание современных методов квантовой химии и устойчивых численных методов позволяет перейти к созданию базы данных по регулируемым силовым постоянным, переносимым в рядах родственных соединений, основой которой должна быть развитая база данных неэмпирических расчетов.

Авторы выражают искреннюю признательность университету Висконсин-Мэдисон за предоставленную возможность проведения квантово-механических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. С. 1104.
2. Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 1. С. 69.
3. Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 865.
4. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. // Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. С. 286.
5. Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Ягола А.Г. // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1987. Т. 27. № 1. С. 1651.
6. Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 850.
7. Достовалова А.С., Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Ягола А.Г. // Там же. 1990. Т. 315. № 6. С. 1368.
8. Гончарский А.В., Леонов А.С., Ягола А.Г. // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1972. Т. 12. № 6. С. 1592.
9. Гончарский А.В., Леонов А.С., Ягола А.Г. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 6. С. 1238.
10. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A. // Ab initio Molecular Orbital Theory. N.Y.: Wiley-Interscience, 1985.
11. Fogarasi G., Pulay P. // J. Molec. Structure. 1986. V. 141. P. 145.
12. Сивин С. Молекулярные колебания и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971.
13. Groner P., Gunthard Ms.H. // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 61. P. 151.
14. Цауне Ф.Я., Морозов В.П. // Оптика и спектроскопия. Т. III. Молекулярная спектроскопия. Л., 1967. С. 90.
15. Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Пентин Ю.А. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3393.
16. Pulay P., Fogarasi G., Zhou X., Taylor P.W. // Vibrational Spectroscopy. 1990. V. 1. P. 159.
17. Кочиков И.В., Курамишина Г.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 4. С. 354.
18. Харгиттау И., Харгиттау М. // Симметрия глазами химика. М.: Мир, 1989. С. 496.
19. Boggs J.E. // J. Molec. Structure. 1985. V. 130. P. 31.
20. Frisch H.J., Trucks G.W., Head-Gorden H. et al. // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
21. Gallaher K.L., Jokozeki, Bauer S.H. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 23. P. 2389.
22. Nielsen J.R., Gullikson // J. Chem. Phys. 1953. V. 8. P. 1416.
23. Nielsen J.R., Fichards C.M., McMurry H.L. // Ibid. 1948. V. 16. P. 67.
24. Mann D.E., Plyler E.K. // Ibid. 1953. V. 21. P. 1116.
25. Mills I.M., Person W.B., Scherer J.R., Crawford B., Jr. // Ibid. 1958. V. 28. № 5. P. 851.
26. Lewis A., Pace E.L. // Ibid. 1973. V. 58. P. 851.
27. Grigorovici R., Butucelea A., Sahini V.E., DeArmond M.K. // Rev. Roum. Chim. 1976. V. 21. P. 965.
28. Sohats P.N., Horing D.F. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1516.
29. Cooper D.L. // J. Fluor. Chem. 1990. V. 46. P. 317.

УДК 541.123.3

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ПО УРАВНЕНИЯМ ЛИКВИДУСА

© 1994 г. В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. Г. Сумкина

Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский институт естественных наук, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 24.03.93 г.

Предложены алгоритмы проектирования линейчатых поверхностей вторичной кристаллизации и определения последовательности кристаллизации компонентов из произвольно заданного исходного расплава по уравнениям ликвидуса тройной эвтектической системы.

Экспертная система предпланирования эксперимента для решения задач типа "состав—состояние—свойства" в системе автоматизированного проектирования (САПР) материалов [1] ориентирована только на моделирование гомогенных концентрационных областей полимеров и стекол и не учитывает специфику строения фазовых диаграмм гетерогенных систем. Компьютерное проектирование многокомпонентных фазовых диаграмм [2] для решения различных прикладных задач в химической технологии, материаловедении, физико-химическом анализе предполагает наличие, кроме пакетов машинной графики, таких взаимосвязанных пакетов, как база экспериментальных данных по изученным диаграммам, база знаний по всем известным математическим и термодинамическим способам описания гетерогенных равновесий и база моделей всех возможных топологических типов диаграмм, из которых можно конструировать диаграммы реальных многокомпонентных систем.

Бинарные T - x - и p - x -диаграммы могут конструироваться как с качественной характеристикой каждого отображаемого равновесия [3], так и путем формального кодирования всех геометрических элементов [4] без учета топологических особенностей диаграммы. Более сложные системы требуют разработки алгоритмов отображения всех геометрических элементов фазовой диаграммы для каждого из известных или предполагаемых теоретически топологических типов гетерогенных равновесий. При этом задача многократно усложняется, так как кроме известных равновесий в бинарных системах (ликвидус, солидус, сольвус) появляются новые фазовые области, ограниченные, в частности, линейчатыми поверхностями. Разработку таких алгоритмов удобно вести на простейших моделях. Для ликвидуса тройной эвтектической диаграммы простейшей является линейная (аддитивная) модель, использующая в качестве параметров температуры

плавления компонентов и координаты бинарных эвтектик [5], которая либо удовлетворяет требованиям расчета параметров ликвидуса, либо служит начальным приближением при построении математических моделей более высоких порядков или при подборе термодинамического описания.

Основу алгоритма описания геометрических элементов эвтектической диаграммы плавкости составляют уравнения поверхностей начала первичной кристаллизации компонентов в виде функциональной зависимости температуры от состава

$$F_i(z_1, z_2, z_3, T) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

из которых извлекается информация как об остальных геометрических элементах ликвидуса, так и о фазовых равновесиях, существующих в температурном интервале между ликвидусом и солидусом. Качество работы алгоритма определяется адекватностью уравнений (1), полнотой и видом исходных экспериментальных данных (термический анализ, термодинамические параметры) и искусством программиста в преодолении вычислительных проблем, зависящих от вида функциональных зависимостей F_i в каждом конкретном случае.

Проектирование элементов ликвидуса. Температуру начала первичной кристаллизации расплава состава G задает пересечение перпендикуляра GG' с одной из трех поверхностей ликвидуса, определяемое подстановкой концентрационных координат точки $G(z_{1(G)}, z_{2(G)}, z_{3(G)})$ в уравнение (1) для компонента, кристаллизующегося первым (рис. 1). В гипотетической системе А–В–С, уравнения ликвидуса которой

$$T_A = 1000z_1 + 363.64z_2 + 83.33z_3,$$

$$T_B = 466.67z_1 + 800z_2 + 163.64z_3,$$

$$T_C = 255z_1 + 266.67z_2 + 600z_3,$$

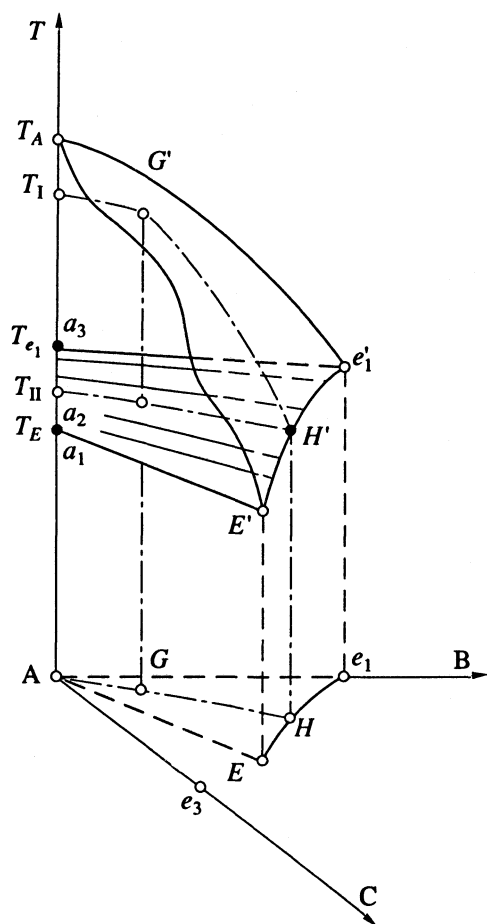


Рис. 1. Определение температур начала первичной T_I и вторичной T_{II} кристаллизации.

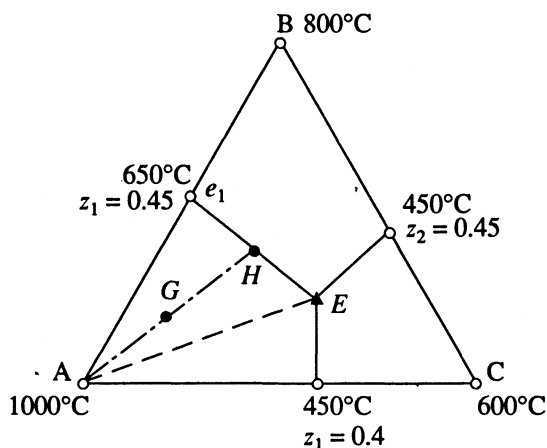


Рис. 2. Параметры линейной модели ликвидуса. В точке E значения $z_1 = 0.279$, $z_2 = 0.255$, $z_3 = 0.466$; 410°C .

заданы параметрами линейной модели (рис. 2) [6, с. 52], первичная кристаллизация компонента A из расплава состава G (0.7, 0.2, 0.1) начинается при 781°C .

Линия совместной кристаллизации компонентов i и j , как линия пересечения поверхностей

ликвидуса i -го и j -го компонентов, описывается парой уравнений (1):

$$F_i(z_1, z_2, z_3, T) = 0,$$

$$F_j(z_1, z_2, z_3, T) = 0,$$

которые при явном разрешении относительно температуры дают уравнение проекции этой линии на концентрационный треугольник: $f_{i+j}(z_1, z_2, z_3) = 0$. Для любой точки на проекции моновариантной линии температура начала совместной кристаллизации компонентов определяется подстановкой ее координат в уравнение одной из пересекающихся поверхностей. Для точки H на линии e_1E (рис. 2) с координатами (0.373, 0.418, 0.209) $T_A = T_B = 542.6^\circ\text{C}$.

Топологию ликвидуса иллюстрируют также проецированием моновариантных линий на грани треугольной призмы, которое может быть ортогональным (о. п.) и центральным (ц. п.):

$$\left. \begin{array}{l} \text{о. п.} \\ \text{ц. п.} \end{array} \right\} \begin{cases} \text{(A-B): } z'_1 = z_1 + z_3/2, & z'_2 = z_2 + z_3/2, \\ \text{(A-C): } z'_1 = z_1 + z_2/2, & z'_3 = z_3 + z_2/2, \\ \text{(B-C): } z'_2 = z_2 + z_1/2, & z'_3 = z_3 + z_1/2. \\ \text{(A-B): } z''_1 = z_1/(z_1 + z_2), & z''_2 = z_2/(z_1 + z_2), \\ \text{(A-C): } z''_1 = z_1/(z_1 + z_3), & z''_3 = z_3/(z_1 + z_3), \\ \text{(B-C): } z''_2 = z_2/(z_2 + z_3), & z''_3 = z_3/(z_2 + z_3). \end{cases}$$

Центральные проекции из ребра призмы на противоположную грань удобны тогда, когда необходимо "растянуть" накладывающиеся моновариантные линии. Но такой выигрыш в наглядности приводит к потере в точности изображения. Так, на аддитивной модели при ортогональном проецировании линии совместной кристаллизации остаются прямыми, а на центральных проекциях их кривизна меняется (рис. 3).

Проектирование линейчатых поверхностей. Между ликвидусом и солидусом тройной эвтектической системы располагаются шесть промежуточных линейчатых поверхностей начала вторичной кристаллизации. Их образуют эвтектические горизонталы двойных систем скольжением по двум направляющим: моновариантной линии и ребру призмы. Одну из линейчатых поверхностей – поверхность начала вторичной кристаллизации компонентов A и B , наступающей после завершения первичной кристаллизации компонента A , – образует отрезок $a_3e'_1$, который скользит своими концами по двум направляющим: e'_1E' и a_3a_1 , оставаясь всегда параллельным плоскости треугольника составов (рис. 1). Этим своеобразием линейчатых поверхностей можно воспользоваться, конструируя их по аналитическим моделям поверхностей ликвидуса.

Перпендикуляр GG' пересекает не только поверхность ликвидуса, но и поверхность начала

вторичной кристаллизации. Так как уравнение линейчатой поверхности $a_1 a_3 e_1' E'$ неизвестно, то для отыскания точки ее пересечения требуются дополнительные геометрические построения: соединив прямой линией точки A и G , продолжим ее до пересечения в точке H с проекцией моновариантной линии $e_1' E'$. Подставив координаты точки H в уравнение той поверхности ликвидуса, которая располагается над точкой G , находим нужное значение температуры $T_H = T_{II}$, удовлетворяющее всем точкам линейчатой поверхности на линии $H'a_2$, а значит, и всем составам на линии AH . Это означает, что в общем случае если из расплава с концентрацией G после первичного выделения кристаллов компонента S_i при температуре T_{II} начинается совместная кристаллизация компонентов S_i и S_j , то для расчета T_{II} необходимо решить систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} F_i(z_1, z_2, z_3, T) = 0, \\ F_j(z_1, z_2, z_3, T) = 0, \\ \begin{vmatrix} z_1 - z_{1(G)} & z_2 - z_{2(G)} \\ z_{1(S_i)} - z_{1(G)} & z_{2(S_i)} - z_{2(G)} \end{vmatrix} = 0, \\ z_1 + z_2 + z_3 = 1, \end{array} \right. \quad (2)$$

где $z_{1(S_i)}, z_{2(S_i)}, z_{3(S_i)}$ – концентрационные координаты компонента S_i . Два первых уравнения задают поверхности ликвидуса S_i и S_j , третье – прямую линию $S_i G$. Для линейной модели (рис. 2) в точке $G(0.7, 0.2, 0.1)$ решение системы (2) дает $T_{A+B} = 542.6^\circ\text{C}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_A = 1000z_1 + 363.64z_2 + 83.33z_3, \\ T_B = 466.67z_1 + 800z_2 + 163.64z_3, \\ \begin{vmatrix} z_1 - 0.7 & z_2 - 0.2 \\ 1 - 0.7 & 0 - 0.2 \end{vmatrix} = 0, \\ z_1 + z_2 + z_3 = 1. \end{array} \right.$$

Алгоритмы определения последовательности кристаллизации компонентов из расплава. Проектирование геометрических элементов фазовой диаграммы начинается с решения вопроса об очередности кристаллизации компонентов. Проекции моновариантных линий делят треугольник составов на три поля первичной кристаллизации. При проецировании линейчатых поверхностей он разбивается на шесть областей, отличающихся и первичной, и вторичной кристаллизацией компонентов (рис. 4).

Принадлежность расплава заданного состава одному из трех полей первичной кристаллизации определяет максимальное значение температуры, полученной при подстановке концентрационных координат смеси во все уравнения ликвидуса (1) [6, с. 73]. При равенстве двух (трех) расчетных температур фигуративная точка находится на линии совместной кристаллизации (является тройной эвтектикой). Для определения типа вторичной кристаллизации треугольник составов разбивается прямыми линиями, соединяющими проекцию тройной эвтектики $E(z_{1(E)}, z_{2(E)}, z_{3(E)})$ с его вершинами, на концентрационные области

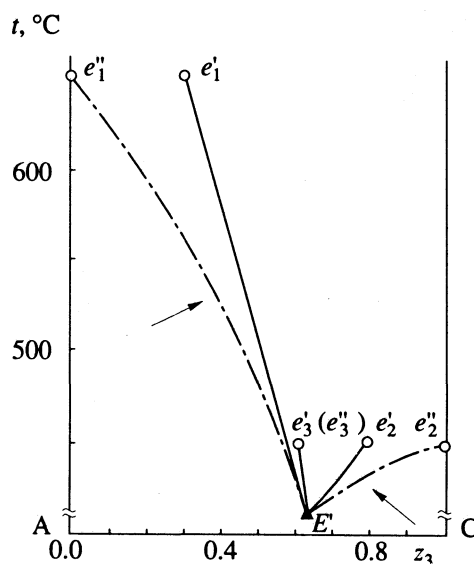


Рис. 3. Зависимость топологии ликвидуса от способа проецирования на грань призмы (стрелки указывают на появление кривизны при изображении аддитивной модели, сплошные линии – ортогональная проекция, штрихпунктирные – центральная проекция).

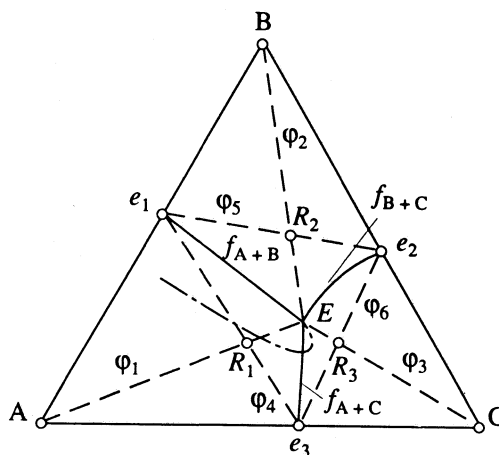


Рис. 4. Определение последовательности кристаллизации расплава.

ABE, BCE, ACE. Границы областей задают функции Φ_i (уравнения прямых линий):

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \begin{vmatrix} z_2 - z_{2(A)} & z_3 - z_{3(A)} \\ z_{2(E)} - z_{2(A)} & z_{3(E)} - z_{3(A)} \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} z_2 - 0 & z_3 - 0 \\ z_{2(E)} - 0 & z_{3(E)} - 0 \end{vmatrix} = \\ &= z_2 z_{3(E)} - z_3 z_{2(E)} = 0 \quad (\text{линия } AE), \\ \Phi_2 &= z_1 z_{3(E)} - z_3 z_{1(E)} = 0 \quad (\text{линия } BE), \\ \Phi_3 &= z_1 z_{2(E)} - z_2 z_{1(E)} = 0 \quad (\text{линия } CE).\end{aligned}$$

Критерием принадлежности точки к одной из трех областей вторичной кристаллизации является совпадение соответствующего ей набора знаков функций Φ_i со знаками Φ_i для той из бинарных эвтектик e_i , которая определяет совместно кристаллизующиеся компоненты в рассматриваемой области (табл. 1). Например, подстановка координат точки $e_1(z_{1(e_1)}, z_{2(e_1)}, z_{3(e_1)}) = 0$ в те Φ_i , которые имеют смысл граничных условий области *ABE*, дает критерии ($\Phi_1 = z_{2(e_1)} z_{3(E)} > 0$ и $\Phi_2 = z_{1(e_1)} z_{3(E)} > 0$) для определения принадлеж-

Таблица 1. Определение типа совместной кристаллизации (e_i – бинарная эвтектика)

Область	Тип	e_i	Φ_1	Φ_2	Φ_3
<i>ABE</i>	<i>A + B</i>	e_1	>0	>0	–
<i>BCE</i>	<i>B + C</i>	e_2	–	<0	<0
<i>ACE</i>	<i>A + C</i>	e_3	<0	–	>0

Таблица 2. Граничные условия концентрационных областей (I и II – типы кристаллизации)

Область	I	II	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6
AR_1e_1	<i>A</i>	<i>A + B</i>	>0	>0	–	<0	>0	–
BR_2e_1	<i>B</i>	<i>B + A</i>	>0	>0	–	>0	<0	–
R_1Ee_1	<i>A</i>	<i>A + B</i>	>0	>0	–	>0	>0	–
R_2Ee_1	<i>B</i>	<i>B + A</i>	>0	>0	–	>0	>0	–
BR_2e_2	<i>B</i>	<i>B + C</i>	–	<0	<0	–	<0	>0
CR_3e_2	<i>C</i>	<i>C + B</i>	–	<0	<0	–	>0	<0
R_2Ee_2	<i>B</i>	<i>B + C</i>	–	<0	<0	–	>0	>0
R_3Ee_2	<i>C</i>	<i>C + B</i>	–	<0	<0	–	>0	>0
AR_1e_3	<i>A</i>	<i>A + C</i>	<0	–	>0	<0	–	>0
CR_3e_3	<i>C</i>	<i>C + A</i>	<0	–	>0	>0	–	<0
R_1Ee_3	<i>A</i>	<i>A + C</i>	<0	–	>0	>0	–	>0
R_3Ee_3	<i>C</i>	<i>C + A</i>	<0	–	>0	>0	–	>0

ности любого состава к такому же типу совместной кристаллизации.

Каждая из областей вторичной кристаллизации должна разбиваться на две подобласти, отличающиеся типом первичной кристаллизации. Для этого в качестве граничных условий используются уравнения проекций моновариантных линий. В области *ABE* положение точки *G* сравнивается с положением одной из двух известных точек (*A* или *B*) относительно проекции моновариантной линии e_1E . Если знаки функций $f_{A+B}(z_{1(A)}, z_{2(A)}, z_{3(A)})$ и $f_{A+B}(z_{1(G)}, z_{2(G)}, z_{3(G)})$ совпадают, значит, точка *G* принадлежит области Ae_1E . В противном случае она будет принадлежать области Be_1E . Аналогично сравнивается положение фигуративных точек в треугольнике *BCE* относительно линии e_2E или в треугольнике *ACE* относительно линии e_3E .

Точка *G* (0.7, 0.2, 0.1) принадлежит области *ABE*, так как

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= z_2 \times 0.466 - z_3 \times 0.255 = 0.0677 > 0, \\ \Phi_2 &= z_1 \times 0.466 - z_3 \times 0.279 = 0.2983 > 0, \\ \Phi_3 &= z_1 \times 0.255 - z_2 \times 0.279 = 0.1227 > 0.\end{aligned}$$

Подстановка ее координат, а также координат точек *A* и *B* в уравнение проекции моновариантной линии e_1E ($533.33z_1 - 436.36z_2 - 80.31z_3 = 0$) показывает, что знаки двух первых подстановок совпадают. Это свидетельствует о принадлежности точки *G* области первичной кристаллизации компонента *A* (Ae_1E), в которой кристаллизация распада сопровождается фазовыми превращениями: $L \rightarrow L + A' \rightarrow L + A' + A'' + B''$ (A' – первичные кристаллы, A'' и B'' – вторичные кристаллы).

При работе алгоритма в системах со сложной геометрией ликвидуса могут возникнуть ошибки, связанные с тем, что формально проекция моновариантной линии в точке *E* не заканчивается и может снова пройти через ту область, границей которой она является. Чтобы их избежать, каждая из шести областей концентрационного треугольника дополнительно делится на две части прямыми линиями, соединяющими бинарные эвтектики: e_1e_2, e_2e_3, e_1e_3 . Им соответствуют функции Φ_4, Φ_5, Φ_6 , принимающие отрицательные значения в точках *A, B* и *C* соответственно:

$$\begin{aligned}\Phi_4 &= z_3(e_3)(z_2 - z_{2(e_1)}) + z_3 z_{2(e_1)} = -z_3(e_3) z_{2(e_1)} < 0, \\ \Phi_5 &= z_3(e_2)(z_1 - z_{1(e_1)}) + z_3 z_{1(e_1)} = -z_3(e_2) z_{1(e_1)} < 0, \\ \Phi_6 &= z_2(e_2)(z_1 - z_{1(e_3)}) + z_2 z_{1(e_3)} = -z_2(e_2) z_{1(e_3)} < 0\end{aligned}$$

и определяющие принадлежность фигуративной точки *G* треугольным областям Ae_1e_3, Be_1e_2 или Ce_2e_3 соответственно. Принадлежность точки *G* одной из 12 областей концентрационного треугольника определяют знаки четырех из шести функций Φ_i (табл. 2). При этом для шести концентрационных областей, расположенных вокруг

проекция точки тройной эвтектики, проводится дополнительное сравнение критериев точки G со значениями функций $\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ в точке пересечения линий $e_i e_j$ с лучами AE, BE и CE соответственно (точки R_i).

Проиллюстрируем работу алгоритма на примере расплавов, кристаллизующихся по схеме $L \rightarrow A \rightarrow A + B$ и $L \rightarrow B \rightarrow B + A$. При $\varphi_1 > 0$ и $\varphi_2 > 0$ точка G попадает в треугольник ABE , состоящий из четырех концентрационных областей: $AR_1 e_1, BR_2 e_1, R_1 E e_1$ и $R_2 E e_1$. Если $\varphi_4 < 0$, то G принадлежит области $AR_1 e_1$, а если $\varphi_5 < 0$ – то области $BR_2 e_1$. Если и $\varphi_4 > 0$, и $\varphi_5 > 0$, то G принадлежит $e_1 R_1 E R_2$. В зависимости от совпадения знаков функции $f_{A+B}(z_{1(G)}, z_{2(G)}, z_{3(G)})$ с $f_{A+B}(z_{1(R_1)}, z_{2(R_1)}, z_{3(R_1)})$ или с $f_{A+B}(z_{1(R_2)}, z_{2(R_2)}, z_{3(R_2)})$ уточняется положение точки G относительно линии $e_1 E$ и область $e_1 R_1 E R_2$ делится на подобласти $R_1 E e_1$ и $R_2 E e_1$. Аналогичное деление областей $e_2 R_2 E R_3$ и $e_2 R_1 E R_3$ происходит после сравнения знаков функций f_{B+C} и f_{A+C} для анализируемой точки G и соответствующих этим областям точек R_i .

Такой алгоритм описания фазовых превращений в тройной эвтектической системе позволяет не только рассчитывать все элементы ликвидуса

и их проекций и определять температуры начала первичной и вторичной кристаллизаций для любого заданного состава, но и конструировать любые поли- и изотермические разрезы, изображая на них и следы от сечения поверхностей начала вторичной кристаллизации, а также рассчитывать материальный баланс расплава и сосуществующих с ним твердых фаз во всем температурном диапазоне между ликвидусом и солидусом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирин Г.А., Каминский М.П., Ривкин А.Я. // Проблемы разработки программного обеспечения новых информационных технологий. Тверь: НПО "Центрпрограммсистем", 1989. Вып. 1. С. 112.
2. Луцык В.И., Воробьева В.П. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 6. С. 1164.
3. Косяков В.И., Малахов Д.В. // Тез. докл. V Всесоюз. шк. "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий". Новосибирск, 1985. Ч. 1. С. 182.
4. Луцык В.И., Воробьева В.П., Мохосоев М.В., Сумкина О.Г. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 11. С. 2866.
5. Луцык В.И., Воробьева В.П., Мохосоев М.В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2923.
6. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ, ПОЛУЧЕННОЕ ПУТЕМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВИРИАЛЬНОГО РЯДА

II. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

© 1994 г. О. И. Виноградова, Г. А. Мартынов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 05.04.93 г.

Методом интегральных уравнений теории жидкостей показано, что для бинарных смесей Лоренца–Бертло выполняется правило Холлерана, согласно которому изолиния фактора сжимаемости $Z = 1$ является прямой в координатах плотность η –температура τ при фиксированной мольной доле v компонентов. На основе этого результата произведено преобразование вириального ряда для смеси, приводящее к обобщенному вириальному разложению, коэффициенты которого зависят не только от температуры и мольной доли, но также и плотности.

Показано, что координаты поверхности Холлерана однозначно определяют параметры потенциала σ_m и ϵ_m эквивалентного флюида, зависящие от состава. Это позволяет использовать выведенное ранее авторами уравнение состояния однокомпонентных систем для описания бинарных смесей.

В работе [1] мы, опираясь на правило Холлерана, согласно которому изолиния фактора сжимаемости $Z = 1$ является идеальной прямой в координатах плотность ρ –температура T^1 , пересуммировали вириальный ряд для чистого вещества, сведя его к более компактному обобщенному вириальному разложению, коэффициенты которого являются функциями не только температуры, но и плотности. Затем, используя свойства коэффициентов обобщенного ряда, а также их производных, мы свернули его в относительно простое уравнение состояния, содержащее две подгруппочные константы и одну подгруппочную функцию – второй вириальный коэффициент. По всей вероятности, такая запись является наиболее компактной из всех возможных, поскольку исходное распределение Гиббса также содержит два параметра – те же плотность и температуру (поэтому переход к безразмерным переменным должен неизбежно сопровождаться введением двух характеристических констант) и одну функцию – потенциал парного взаимодействия частиц $\Phi(r)$, где r – расстояние между частицами. Проверка полученного уравнения состояния показала, что оно может быть использовано для описания свойств реальных газов и жидкостей в широкой области параметров.

В настоящей работе мы попытаемся обобщить полученные в [1] результаты на случай би-

нарных смесей (растворов) Лоренца–Бертло. Такое обобщение, конечно, предполагает, что правило Холлерана справедливо и в таких системах. Однако наши попытки найти в литературе какие-либо экспериментальные подтверждения этого факта оказались безрезультатными. Нам удалось обнаружить лишь одну работу [8], в которой анализируются экспериментальные результаты для смесей метан–перфторметан [9]. Изолиния фактора сжимаемости $Z = 1$ для данных систем оказалась прямой. Однако, насколько это типично, судить трудно, так как исходный фактический материал весьма ограничен: всего три смеси CH_4 – CF_4 с концентрациями 25, 50 и 75% CH_4 . Кроме того, приведенные в [9] данные относятся лишь к области малых плотностей (верхней трети прямой Холлерана), как будут вести себя более плотные смеси, неизвестно.

Недостаток экспериментальных данных можно частично восполнить результатами теоретических исследований. Поэтому мы начнем с расчета координат изолинии $Z = 1$ методами интегральных уравнений статистической теории жидкостей и покажем, что в бинарных смесях Лоренца–Бертло правило Холлерана выполняется с высокой точностью, после чего записать полученное нами в [1] обобщенное вириальное разложение в виде, пригодном для описания двухкомпонентных смесей, уже не составляет труда. Мы также покажем, что изолинии $Z = \text{const}$ бинарных растворов чрезвычайно похожи на аналогичные кривые чистых веществ. Более того, мы установим, что совмещения прямых Холлерана исходной смеси Лоренца–Бертло и соответствующего ей чистого флюида достаточно для того, чтобы у

¹ В [2] эту прямую предложено называть линией Зено. Нам это название кажется неудачным и несправедливым по отношению к Холлерану, который один из первых обратил на нее внимание [3, 4] и посвятил очень много сил исследованию данного феномена [5 - 7], играющего, по нашему мнению, важную роль в теории флюидов. Поэтому, как и в [1], мы будем называть прямую $Z = 1$ прямой Холлерана.

них совпали и остальные изолинии $Z = \text{const}$ во всем фазовом пространстве. Этот факт может служить обоснованием так называемой модели эквивалентного флюида для раствора, идея которой восходит еще к Ван-дер-Ваальсу. При этом положение поверхности Холлерана бинарной смеси в фазовом пространстве определяет параметры потенциала указанного флюида однозначным образом. Полученные результаты позволяют нам использовать выведенное в [1] уравнение состояния для описания бинарных смесей.

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТИ ХОЛЛЕРАНА

В случае двухкомпонентной системы фактор сжимаемости зависит от трех переменных: плотности $n = \sum_{\gamma=1}^2 n_{\gamma}$, температуры T и мольной доли v .

Поэтому множество значений $Z = \text{const}$ будет представлять собой не линию на плоскости $n-T$, как в случае чистых веществ, а некоторую поверхность в трехмерном пространстве $n-T-v$. В том случае, если мы зафиксируем мольную долю одного из веществ $v = \text{const}$, можно говорить об изолиниях фактора сжимаемости в плоскости $n-T$. Проверить, действительно ли такая изолиния для смеси двух компонентов является прямой, можно, рассчитав Z методом интегральных уравнений. Это предполагает, что для системы, состоящей из двух сортов молекул, мы должны произвести многократное решение системы трех уравнений Орнштейна-Цернике (ОЦ) [10]

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = C_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{\gamma=1}^2 n_{\gamma} \int_V C_{\alpha\gamma}(r_{13}) h_{\beta\gamma}(r_{23}) dV, \quad (1)$$

где $h_{\alpha\beta}(r)$ – полные, а $C_{\alpha\beta}(r)$ – прямые корреляционные функции, n_{γ} – число частиц сорта $\gamma = 1, 2$ в единице объема. Введем функцию

$$\gamma_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - C_{\alpha\beta}(r)$$

и будем решать (1) относительно $\gamma_{\alpha\beta}$. При этом для того, чтобы сделать систему уравнений замкнутой, используем аппроксимацию Мартынова-Саркисова [11]

$$C_{\alpha\beta}(r) = \exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\beta}}{k_B T} + [1 + 2\gamma_{\alpha\beta}]^{1/2} - 1\right) - \gamma_{\alpha\beta} - 1 \quad (2)$$

(здесь и далее $\Phi_{\alpha\beta}$ – потенциалы, описывающие взаимодействие частиц сорта α с частицами сорта β).

Все расчеты мы проводили для потенциала Леннарда-Джонса (ЛД) который, вероятно, явля-

ется наиболее распространенной и часто используемой моделью потенциала

$$\Phi_{\alpha\beta} = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^6 \right]. \quad (3)$$

Мы использовали экспериментально определенные (из данных по второму вириальному коэффициенту) значения $\sigma_{\alpha\alpha}$, $\sigma_{\beta\beta}$ и $\epsilon_{\alpha\alpha}$, $\epsilon_{\beta\beta}$, приведенные в [12, 13]. В связи с тем, что достаточно точные измерения для смесей, как правило, отсутствуют, мы находили значения $\sigma_{\alpha\beta}$ и $\epsilon_{\alpha\beta}$ с помощью так называемых правил комбинирования. Применительно к потенциалу ЛД наиболее употребительные правила Лоренца-Бертло (ЛБ) [13]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}), \quad \epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta})^{1/2}. \quad (4)$$

Хотя соотношения (4) следуют из теории межмолекулярных сил, они получены при достаточно сильных допущениях, приводящих к тому, что эти правила верны лишь для смесей простых флюидов с близкими значениями параметров потенциала. Поэтому в данной работе нами проводились расчеты для смесей флюидов с параметрами

$$0.63 < (\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta})^3 < 1.59 \quad \text{и} \quad 0.50 < \epsilon_{\alpha\alpha}/\epsilon_{\beta\beta} < 2.00. \quad (5)$$

Все полученные результаты и сделанные выводы относятся лишь к указанным интервалам значений параметров потенциала.

Численная процедура решения системы (1) строилась на основе метода, описанного в работе [14]. Вычисленные корреляционные функции подставлялись в выражение для фактора сжимаемости, полученное интегрированием формулы для полной изотермической сжимаемости, приведенной в [15]

$$Z = 1 - \frac{1}{n} \int_0^n \left[\sum_{\alpha\beta} v_{\alpha} v_{\beta} \int_0^{\infty} C_{\alpha\beta}(r) 4\pi r^2 dr \right] dn, \quad (6)$$

которое затем и анализировалось. Комбинация (2) и (6) в случае чистой жидкости обеспечивает согласие с экспериментом, т.е. приводит к таким значениям фактора сжимаемости, которые в плоскости $n-T$ для изолинии $Z = 1$, дают прямую².

На рис. 1 приведены поверхности Холлерана, рассчитанные для бинарных смесей Ar-Kr, O₂-N₂, и Xe-O₂. Мы видим, что при $v = \text{const}$ изолиния $Z = 1$ остается прямой во всех случаях. Будем называть поверхность, образованную прямыми $Z = 1$, поверхностью Холлерана.

² Минимальная температура, для которой были возможны расчеты по (6) – критическая. При температурах ниже критической при интегрировании (6) по плотности мы пересекаем линию фазового перехода жидкость-пар и двухфазную область, ограниченную этой линией, что приводит к исчезновению пространственно-однородного решения уравнений ОЦ [16].

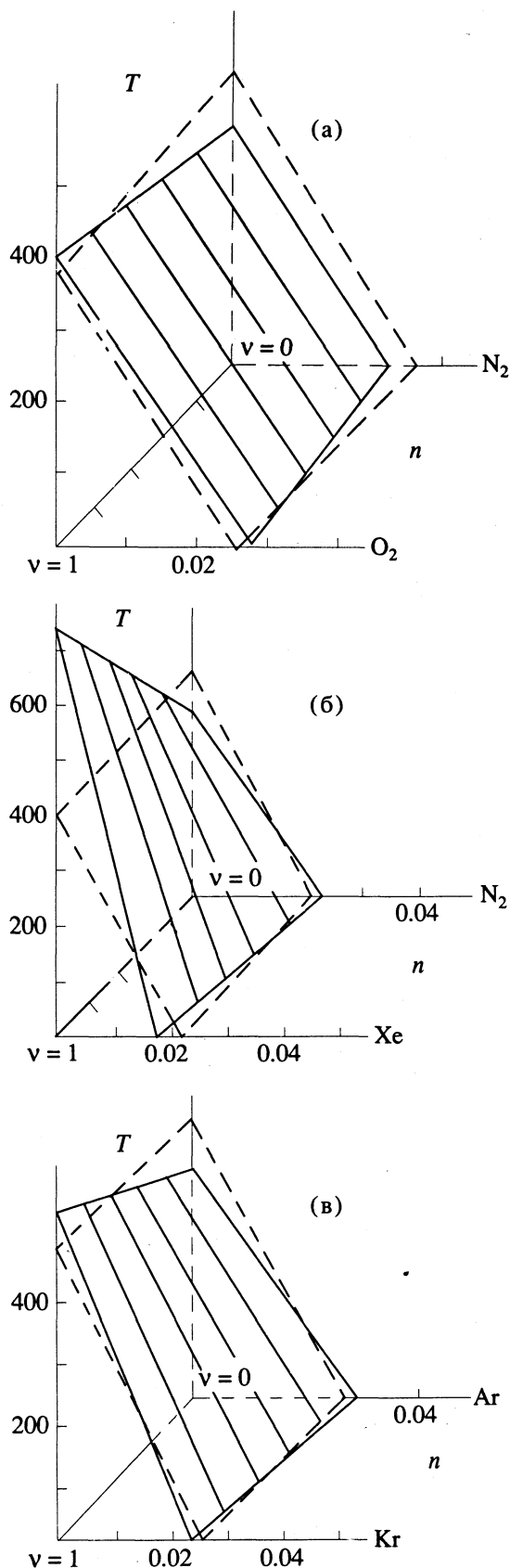


Рис. 1. Поверхности Холлерана бинарных смесей Лоренца-Бертло: а - N_2-O_2 , б - $Xe-N_2$, в - $Ar-Kr$; $(\sigma_1/\sigma_2)^3 = 1.233$ (а), 1.350 (б) и 0.800 (в); $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0.813$ (а), 2.304 (б) и 0.728 (в).

ОБОБЩЕННОЕ ВИРИАЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БИНАРНОЙ СМЕСИ

Итак, для смесей ЛБ, как и для чистых веществ, изолиния $Z = 1$ является прямой с высокой степенью точности, что в принципе позволяет использовать принятый в [1] подход.

Возьмем, как и в [1], за основу вириальное уравнение состояния, которое для бинарной смеси удобно записать в виде

$$Z = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} n^k B^{(k+1)}(T, v), \quad (7)$$

где вириальные коэффициенты смеси

$$B^{(2)}(T, v) = \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha} v_{\beta} B_{\alpha\beta}^{(2)}(T), \quad (8)$$

$$B^{(3)}(T, v) = \sum_{\alpha\beta\gamma} v_{\alpha} v_{\beta} v_{\gamma} B_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(T) \text{ и т.д.}$$

зависят не только от температуры, но также и от состава. Напомним, что прямая Холлерана определяет две точки Бойля: первую - с координатами $T = T_{Bl}$, $n = 0$ и вторую - с координатами $T = 0$, $n = n_{Bl}$. Для дальнейших рассуждений удобно перейти к безразмерным, отнесенным к параметрам точек Бойля, координатам

$$\tau = T/T_{Bl}, \quad \eta = n/n_{Bl}. \quad (9)$$

В случае бинарной смеси, конечно, температура и плотность Бойля являются функциями состава.

Переход к (9) позволяет записать вириальное уравнение (7) в форме

$$Z = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \eta^k B^{(k+1)}(\tau, v). \quad (10)$$

Вид температурной зависимости $B^{(k)}$ (см. (8)) и условие

$$Z = 1 \text{ при } \tau + \eta = 1$$

позволяют путем почти дословного повторения рассуждений [1] прийти к обобщенному разложению

$$Z = 1 + \eta B(\tau + \eta, v) + \eta^2 C(\tau + \eta, v) + \dots, \quad (11)$$

где, как и в [1], обобщенные вириальные коэффициенты смеси B , C и т.д. связаны с коэффициентами исходного вириального ряда соотношениями

$$B = B^{(2)}, \quad C = B^{(3)} - \frac{1}{1!} \frac{dB^{(2)}}{d\tau}, \quad (12)$$

$$D = B^{(4)} - \frac{1}{1!} \frac{dB^{(3)}}{d\tau} + \frac{1}{2!} \frac{d^2 B^{(2)}}{d\tau^2}$$

и т.д.

Обобщенный вириальный ряд (11) полностью эквивалентен исходному ряду (7) (что, конечно, верно лишь для систем, для которых справедливо правило Холлерана).

ЭКВИВАЛЕНТНЫЙ ФЛЮИД

Чтобы придать обобщенному вириальному разложению (11) еще более простой вид, необходимо знать свойства вириальных коэффициентов $B^{(k)}$ или, что то же, свойства связанных с $B^{(k)}$ однозначными соотношениями (12) коэффициентов обобщенного вириального ряда. К сожалению, информация такого рода для смесей ограничена. Поэтому мы решили воспользоваться методами теории подобия.

Если посмотреть на фазовые диаграммы чистого вещества и бинарной смеси, легко заметить, что они очень похожи (рис. 2). И в том, и в другом случаях прямая Холлерана делит всю плоскость на две части с качественно различным поведением изолиний: в верхней полуплоскости изолинии ($Z > 1$) уходят в бесконечность, а в нижней ($Z < 1$) — обрываются на кривой фазового равновесия жидкость–пар. Это подобие позволяет предположить, что каждой бинарной смеси можно поставить в соответствие некоторый эквивалентный флюид, описываемый тем же уравнением состояния, что и исходная смесь. Предположим также, что потенциал взаимодействия частиц $\Phi_m(r)$ эквивалентного флюида по-прежнему определяется формулой Леннарда-Джонса (что, вообще говоря, далеко не очевидно)

$$\Phi_m = 4\epsilon_m \left[\left(\frac{\sigma_m}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_m}{r} \right)^6 \right], \quad (13)$$

но с параметрами ϵ_m и σ_m , зависящими от состава смеси.

К возможности замены смеси одним флюидом, как известно, приводят многие физические теории и приближения. Так, например, Пригожин ввел приближение беспорядочного смешения согласно которому [17, 18]

$$\epsilon_m = \left[\sum_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^{12} \right]^{-1} \left[\sum_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^6 \right]^2, \quad (14)$$

$$\sigma_m = \left[\sum_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^6 \right]^{-1/6} \left[\sum_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^{12} \right]^{1/6}.$$

Позже приближение беспорядочного смешения, сыгравшее большую роль в развитии теории растворов, уступило место другим подходам, среди которых наиболее удачна модель Леланда [19]

$$\epsilon_m = \frac{\sum_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^3}{\sum_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \sigma_{\alpha\beta}^3}, \quad (15)$$

$$\sigma_m^3 = \sum_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \sigma_{\alpha\beta}^3.$$

Но все известные в литературе приближения опираются на модели раствора, отличные от рассматриваемой здесь. Поэтому, чтобы быть последовательными, попытаемся найти способ

усреднения параметров потенциала смеси, исходя из анализа геометрических свойств ее поверхности Холлерана, лежащей в основе всех наших рассуждений.

Очевидно, для того, чтобы уравнения состояния исходной смеси и эквивалентного флюида совпали, во всяком случае необходимо, чтобы совпали их изолинии $Z = 1$. Поскольку положение прямой Холлерана задается на фазовой плоскости $v = \text{const}$ двумя константами T_{BI} и n_{BI} , то двух условий совмещения $T_{BI}^{(m)} = T_{BI}(v)$ и $n_{BI}^{(m)} = n_{BI}(v)$ должно быть достаточно для определения двух параметров потенциала эквивалентного флюида.

Расчеты, проведенные с помощью уравнений ОЦ, показали, что в трехмерном фазовом пространстве $n-T-v$ поверхность, образуемая прямыми Холлерана, пересекаясь с координатными плоскостями, образует прямые (рис. 3). Это, конечно, справедливо только при выполнении (4) и (5)

$$T_{BI} = T_{BI}^{(\alpha)} v_\alpha + T_{BI}^{(\beta)} v_\beta, \quad n_{BI} = n_{BI}^{(\alpha)} v_\alpha + n_{BI}^{(\beta)} v_\beta. \quad (16)$$

Переходя к специфическим леннарда-джонсовским безразмерным переменным $T^* = k_B T / \epsilon$ и $n^* = n \sigma^3$, запишем (16) в виде

$$T_{BI}^* \epsilon = T_{BI}^{(\alpha)*} v_\alpha \epsilon_{\alpha\alpha} + T_{BI}^{(\beta)*} v_\beta \epsilon_{\beta\beta},$$

$$n_{BI}^* / \sigma^3 = n_{BI}^{(\alpha)*} v_\alpha / \sigma_{\alpha\alpha}^3 + n_{BI}^{(\beta)*} v_\beta / \sigma_{\beta\beta}^3.$$

И, наконец, потребуем, чтобы $\epsilon = \epsilon_m$, $\sigma = \sigma_m$ при $T_{BI}^* = T_{BI}^{(\alpha)*} = T_{BI}^{(\beta)*}$ и $n_{BI}^* = n_{BI}^{(\alpha)*} = n_{BI}^{(\beta)*}$. В результате окончательно получаем выражения

$$1 / \sigma_m^3 = v_\alpha / \sigma_{\alpha\alpha}^3 + v_\beta / \sigma_{\beta\beta}^3, \quad (17)$$

$$\epsilon_m = v_\alpha \epsilon_{\alpha\alpha} + v_\beta \epsilon_{\beta\beta},$$

которые вместе с формулой (13) определяют все свойства эквивалентного флюида. Легко сообразить, что соотношения (17) осуществляют такое

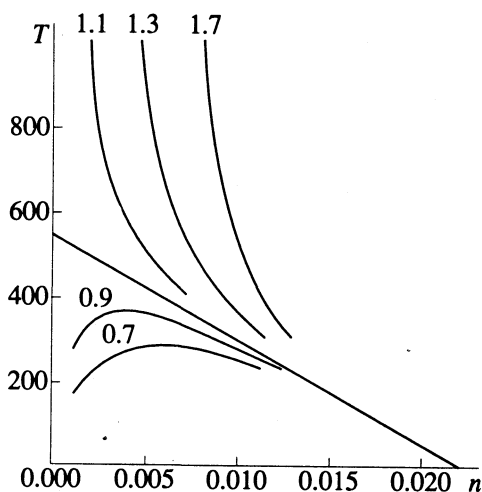


Рис. 2. Изолинии фактора сжимаемости бинарной смеси Xe-O₂ при $v = 0.4$.

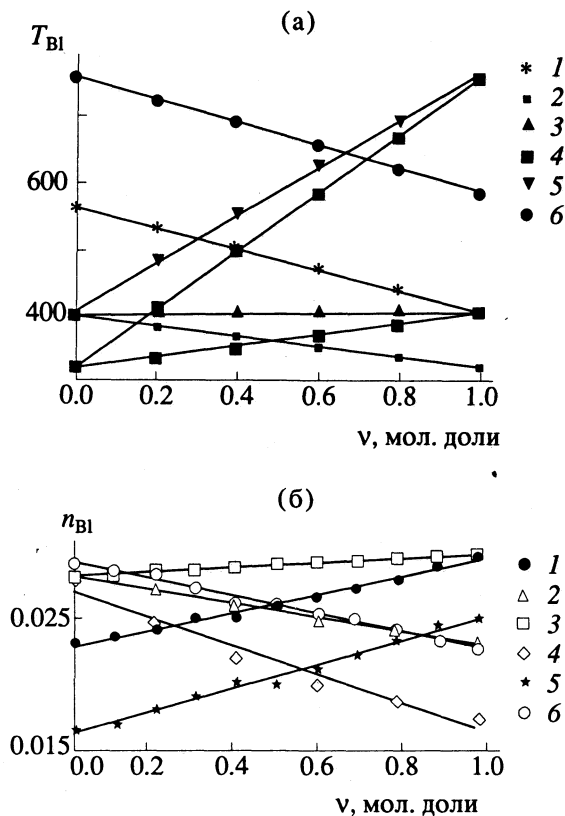


Рис. 3. Зависимости температуры Бойля (а) и плотности Бойля (б) от состава бинарных смесей Лоренца-Бертло: 1 – Ag-Kr, 2 – N₂-O₂, 3 – Ar-O₂, 4 – Xe-N₂, 5 – Xe-O₂, 6 – Kr-Xe, 7 – Ar-N₂.

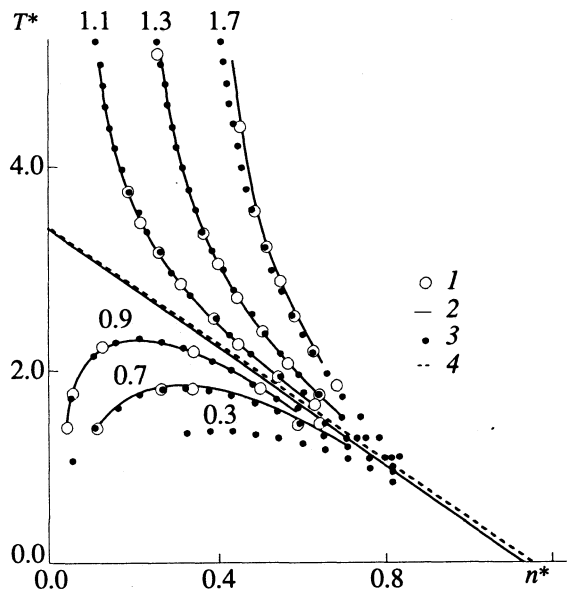


Рис. 4. Фазовая диаграмма смеси Лоренца-Бертло (анализировались смеси Ag-Kr, Xe-N₂ и N₂-O₂ при различных мольных долях); 1 – расчеты по уравнению (6), 2 – с использованием правил смешения (17) по интегральным уравнениям для чистого вещества, 3 – по теоретическому уравнению состояния ЛД флюида (18), 4 – прямая Холлераана с истинным наклоном.

преобразование координат, при котором исходная поверхность Холлераана, пересекающая координатные плоскости под некоторым зависящим от v углом (сплошные линии на рис. 1) преобразуется в плоскость (пунктирные линии).

Для того чтобы оценить точность описания опорных линий ($T_{\text{Б}}$ и $n_{\text{Б}}$) поверхности Холлераана различными моделями, сопоставим результаты численных расчетов этих величин по интегральным уравнениям для смесей ЛБ и для чистого вещества в приближениях (14), (15) и (17). Данные расчетов температуры Бойля приведены в таблице, из которой следует, что проанализированные смеси попадают в сферу применимости модели (17). Более того, по точности эта модель существенно лучше приближения беспорядочного смешения (14) и практически не уступает (15), хотя является куда более простой и удобной для использования. Мы не приводим аналогичные данные для плотности Бойля, так как отклонения результатов расчета $n_{\text{Б}}$ для смеси и эквивалентного флюида не превышают их погрешности.

Определив с помощью формул (17) параметры потенциала эквивалентного флюида, мы затем с помощью уравнения ОЦ рассчитали его фактор сжимаемости Z_m и сравнили с фактором сжимаемости исходных смесей (рис. 4). Совпадение оказалось более чем удовлетворительным, причем в широком интервале изменения параметров. Это доказывает эквивалентность исходной бинарной смеси ЛД-флюидов, подчиняющихся правилам смешения ЛБ, и чистого вещества с потенциалом взаимодействия ЛД.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ

Найденные выше правила масштабного перехода от бинарной смеси к ее эквивалентному флюиду позволяют описать раствор с помощью уравнения состояния чистого вещества [1]

$$Z_m = 1 + \frac{\eta B_m(\tau + \eta)}{(1 - \eta)^2} [1 + \bar{q}_m], \quad (18)$$

где функция \bar{q}_m выражается формулой

$$\bar{q}_m = (1 - \eta)^2 \sum_{i=2}^{\infty} \eta^{i-1} \left[\frac{k_i + B_m(\tau + \eta - \tau_i)}{B_m(\tau + \eta)} - i \right] \quad (19)$$

(значения k_i и τ_i вычислены нами для ЛД-флюида в [1]). Результаты расчетов по уравнению (18) также приведены на рис. 4. Видно, что их совпадение с результатами прямых расчетов по уравнению ОЦ является очень хорошим.

Это совпадение означает, что всеми теми свойствами, которыми обладают вириальные коэффициенты чистых веществ, обладают и вириальные

Отклонения (в %) результатов расчета температуры Бойля эквивалентного флюида в различных приближениях от ее точных значений

v, мол. доли	(14)	(15)	(17)	v, мол. доли	(14)	(15)	(17)
аргон-криптон ($\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta} = 0.924, \epsilon_{\alpha\alpha}/\epsilon_{\beta\beta} = 0.728$)				ксенон-кислород ($\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta} = 1.185, \epsilon_{\alpha\alpha}/\epsilon_{\beta\beta} = 1.873$)			
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.20	0.02	-1.11	0.03	0.20	-0.45	-14.41	-1.65
0.40	-0.07	-1.94	-0.03	0.40	-0.57	-15.24	-2.07
0.60	-0.08	-2.18	-0.03	0.60	-0.45	-11.85	-1.77
0.80	-0.02	-1.62	0.02	0.80	-0.19	-6.45	-0.97
1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
азот-кислород ($\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta} = 1.072, \epsilon_{\alpha\alpha}/\epsilon_{\beta\beta} = 0.813$)				аргон-азот ($\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta} = 0.918, \epsilon_{\alpha\alpha}/\epsilon_{\beta\beta} = 1.249$)			
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.20	0.10	-1.07	0.61	0.20	0.09	-1.34	0.75
0.40	0.07	-1.54	0.85	0.40	0.06	-2.26	1.05
0.60	0.07	-1.43	0.86	0.60	0.27	-2.48	1.04
0.80	0.10	-0.84	0.63	0.80	0.09	-1.79	0.74
1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00

коэффициенты смеси, прежде всего второй вириальный коэффициент

$$B^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha} v_{\beta} \int_0^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{\Phi_{\alpha\beta}}{k_B T}\right) - 1 \right] 4\pi r^2 dr, \quad (20)$$

через который в (18) выражены все остальные. Выполнение равенства $B_m^{(2)} = B^{(2)}$ является далеко не очевидным. Тем не менее, как видно из рис. 5, кривые совпадают почти идеально, что служит еще одним доказательством справедливости развиваемого подхода. Полученный результат позволяет автоматически по аналогии с [1] написать для смеси

$$Z = 1 + \frac{\eta B(\tau + \eta, v)}{(1 - \eta)^2} [1 + \tilde{q}(\eta, \tau + \eta, v)], \quad (21)$$

где поправочная функция

$$\tilde{q} = (1 - \eta)^2 \sum_{i=2}^{\infty} \eta^{i-1} \left[\frac{k_i + B(\tau + \eta - \tau_i, v)}{B(\tau + \eta, v)} - i \right], \quad (22)$$

а константы k_i и τ_i определяются уравнениями

$$\frac{dB^{(2)}(1, v)}{d\tau} = \frac{1}{i-1} \frac{dB^{(2)}(1 - \tau_i, v)}{d\tau}, \quad (23)$$

$$k_i = -B^{(2)}(1 - \tau_i, v).$$

Выражение (18) в сочетании с (22) и (23) позволяет решать для смеси обратную [1] задачу вычисления по Z вириальных коэффициентов, в том числе – перекрестных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подведем теперь некоторые итоги. Рассчитав уравнение состояния бинарной смеси ЛД-флюидов методами статистической теории жидкостей,

мы обнаружили, что эти смеси подчиняются закону Холлерана, согласно которому изолиния $Z = 1$ фактора сжимаемости является идеальной прямой в координатах $n-T$. Затем мы показали, что совмещение прямых Холлерана исходной смеси и некоторого однокомпонентного флюида однозначно определяет потенциал ЛД последнего. Зная этот потенциал, можно использовать полученное в [1] уравнение состояния для описания бинарной смеси.

Насколько общими являются полученные результаты? Можно ли их использовать для описания реальных флюидов?

Заметим, прежде всего, что все расчеты проводились для смесей, молекулы которых взаимодействуют друг с другом по закону Леннарда-Джонса. Потенциал ЛД, конечно, весьма

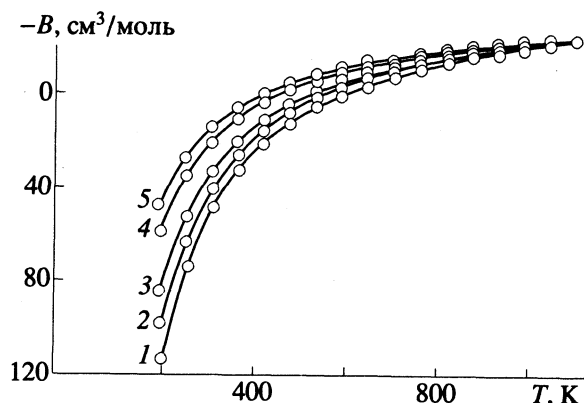


Рис. 5. Второй вириальный коэффициент смеси Ar-Kr в функции температуры для различных мольных долей v: 1 – 0.0, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.8, 5 – 1.0; линии – расчеты по (20) для смеси, точки – для эквивалентного флюида (17).

сильно отличается от потенциалов взаимодействия большинства реальных молекул. Однако хорошо известно (подтверждение можно найти в любом химическом справочнике), что многим веществам можно поставить в соответствие некоторый эффективный потенциал ЛД, позволяющий с достаточно высокой точностью вычислять его термодинамические параметры, причем в весьма широкой области плотностей и температур. В любом случае, потенциал ЛД всегда может служить хорошим первым приближением для потенциала реального вещества. Используя определенный алгоритм и экспериментальные значения вириальных коэффициентов, можно постепенно усложнять вид модельного потенциала, последовательно добавляя к потенциалу ЛД члены, учитывающие влияние поляризуемости, мультитиполь-мультитипольные взаимодействия и колебания молекул. Важно и то, что в зависимости второго вириального коэффициента от параметров потенциала вещества его индивидуальность проявляется в куда меньшей степени, чем в самом потенциале. На данный факт обращалось внимание еще в [20]. Все это позволяет надеяться, что закономерности, обнаруженные нами при исследовании смеси ЛД-флюидов, будут близки к наблюдаемым в реальных смесях.

Возможно, что наиболее интересным результатом настоящей работы является обнаруженный нами факт выполнения закона Холлерана в бинарных смесях. Конечно, к этому выводу мы пришли чисто теоретическим путем: сколько-нибудь надежных экспериментальных подтверждений сейчас нет. Впрочем, как нет и данных, доказывающих обратное. Но заметим, что в случае однокомпонентных систем наши расчеты по интегральным уравнениям оказались в соответствии как с расчетами, проведенными Холлераном с использованием известных значений вириальных коэффициентов [4], так и с данными эксперимента. Это существенно повышает вероятность того, что теория, развитая для смесей, также будет находиться в согласии с опытными данными.

При анализе бинарных смесей ЛД-флюидов мы ограничились системами, подчиняющимися правилам смешения ЛБ, область изменения параметров потенциала которых невелика, что накладывает определенные ограничения на область применимости теории и, в первую очередь, на правила определения параметров потенциала эквивалентного флюида (17). Причина этого в том, что при выходе за рамки (4) и (5) перестают выполняться линейные соотношения (16). Однако закон Холлерана по-прежнему продолжает соблюдаться, т.е. здесь должно работать другое правило определения эквивалентного потенциала, и только (более подробно данный вопрос будет рассмотрен в одном из следующих сообщений).

И, наконец, последнее. Выше мы всюду ограничились бинарными системами. Однако полученные результаты легко обобщаются и на случай многокомпонентных смесей. В конечном счете это определяется тем, что вид исходного вириального уравнения (7) не зависит от того, какое число членов необходимо просуммировать для расчета вириальных коэффициентов (8). При этом параметры эквивалентного потенциала ЛД будут определяться соотношениями

$$\varepsilon_m = \sum_{\alpha} v_{\alpha} \varepsilon_{\alpha\alpha}, \quad 1/\sigma_m^3 = \sum_{\alpha} v_{\alpha} / \sigma_{\alpha\alpha}^3, \quad (24)$$

представляющими собой тривиальное обобщение формул (17). Конечно, данный вопрос требует более детального исследования. Однако уже сейчас можно сообщить, что предварительная проверка подтверждает правильность (24).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградова О.И., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 918.
2. *Xu J., Herschbach D.R.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2307.
3. *Holleran E.M.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 5318.
4. *Holleran E.M.* // Ibid. 1968. V. 49. P. 39.
5. *Holleran E.M.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1230.
6. *Holleran E.M.* // Ibid. 1969. V. 73. P. 167.
7. *Holleran E.M., Sinka J.V.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4260.
8. *Holleran E.M., Gerardi G.J.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 525.
9. *Doulin D.R., Harrison R.H., Moore R.T.* // Ibid. 1967. V. 71. P. 3477.
10. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Function. Bristol; N.Y.: Adam Hilder, 1992.
11. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Mol. Phys. 1983. V. 49. P. 1495.
12. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 291 с.
13. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley, 1954.
14. *Labik S., Maijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. P. 709.
15. *van Beijeren H., Felderhof B.U.* // Ibid. 1979. V. 38. P. 1179.
16. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Phys. Rev. 1982. V. 42B. P. 2504.
17. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
18. *Prigogine L.* The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam: North. Holland. Publ. Co., 1957. 448 p.
19. *Leland T.W., Rowlinson J.S., Sather G.A.* // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 6. P. 1447.
20. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния. М.: Мир, 1972. 280 с.

УДК 536.7

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ ГИББСА ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

© 1994 г. Л. М. Павлова, В. М. Глазов

Московский институт электронной техники

Поступила в редакцию 11.05.93 г.

Предложен эффективный алгоритм для расчета концентрации точечных дефектов с использованием метода минимизации энергии Гиббса. Рассмотрено влияние различных факторов (температура, парциальное давление компонентов газовой смеси) на состояние ансамбля дефектов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, получаемых по МОС-гидридной технологии. Сопоставлены результаты расчетов с имеющимися экспериментальными значениями. Показано хорошее их согласование, что свидетельствует об адекватности использованной модели. На основе результатов расчетов рассмотрен механизм проявления амфотерности легирующих примесей германия и олова в арсениде галлия. Отмечено, что для этого соединения роль самокомпенсации в процессе уменьшения концентрации электронов с усилением степени легирования материала не имеет существенного значения.

Выяснение особенностей дефектной структуры соединений A^3B^5 является основной задачей исследований, выполненных за последнее десятилетие. Большинство этих работ выполнено на монокристаллах арсенида галлия и в значительной степени обобщены в монографиях и обзорах [1 - 4].

Заметная часть этих работ посвящена материалам, полученным из газовой фазы [5, 6]. Эпитаксиальные методы выращивания слоев получили в настоящее время широкое распространение в технологии изготовления структур для электронной техники. В этой связи компьютерное моделирование равновесного ансамбля точечных дефектов в эпитаксиальных слоях представляет не только теоретический, но и практический интерес. Расчеты равновесного состава точечных дефектов в полупроводниках, включая соединения A^3B^5 , проводятся в настоящее время на основе метода констант равновесия квазихимических реакций. Однако при строгом решении задачи, требующем учета всех возможных реакций образования дефектов, размерность задачи сильно возрастает, и при этом проявляются недостатки алгоритмов, основанных на использовании метода констант равновесия. Поэтому в настоящей работе для решения указанной задачи нами привлечен метод минимизации энергии Гиббса, кото-

рый свободен от недостатков, присущих методу констант равновесия.

Алгоритм расчета равновесного состава многокомпонентных многофазных смесей на основе минимизации энергии Гиббса был разработан нами и подробно описан ранее [7], а также обобщен на неидеальные твердые и жидкие растворы [8]. В рассматриваемой задаче мы полагаем возможным представить изучаемую структуру как идеальный раствор точечных дефектов в

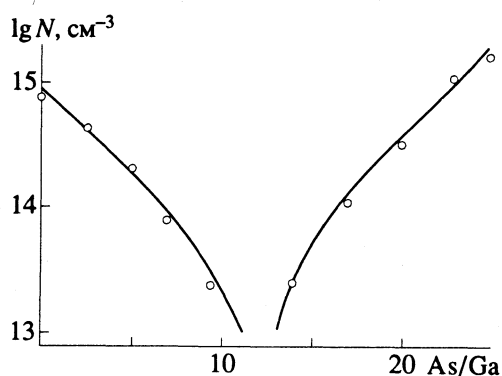


Рис. 1. Зависимость концентрации свободных носителей заряда в эпитаксиальных слоях арсенида галлия от исходного соотношения содержания арсина и триметилгаллия в парогазовой смеси в сопоставлении с экспериментальными данными работы [12]. (Сплошные линии – расчет по уравнениям (1) - (5); точки – экспериментальные данные.)

Таблица 1. Значения коэффициентов полиномов, аппроксимирующих температурную зависимость C_s^d вида (7) для структурных дефектов в арсениде галлия

Дефекты	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6
e^-	-127.5308	624.3678	-2117.565	3516.914	-41.5215	-
As_{Ga}^{+2}	35163.38	-163239.8	516470.1	-809113.5	11363.15	299.1550
V_{As}^+	-16309.27	75867.54	-240708.5	378156.7	-5263.82	-135.5859
V_{As}	-16938.38	78743.46	-249471.02	391355.62	-5472.68	-140.7098
As_i	430.5049	-711.4625	380.7627	-83.3445	149.2413	-
As_i^+	440.1978	-717.1188	385.1811	-84.4198	148.5636	-
V_{Ga}	16935.22	-78743.81	249472.05	-398357.1	5472.71	146.1649
As_{Ga}	2874.726	-21537.74	103938.00	-215086.3	662.2850	-
Sn_{As}^-	-1869.703	13955.75	-68169.55	143398.2	-440.3228	-
Sn_{Ga}^+	8128.768	-37662.61	118327.7	-184067.6	2636.91	6955.80
$(Sn_{Ga}V_{Ga})^-$	16905.25	-78011.43	244693.19	-380043.8	5476.232	143.9250
Ge_{As}^-	-31666.01	146941.1	-464372.3	726072.2	-10233.39	-267.1599
$(Ge_{Ga}V_{Ga})^-$	12673.50	-58914.76	186494.9	-291785.1	4091.5000	106.6303
C_{As}^-	-16557.75	-7071.14	-244551.1	384109.4	-5346.886	-138.2429
V_{Ga}^-	17586.83	-81619.71	258234.49	-404555.93	5681.559	150.8246
C_{Ga}^+	17490.42	-81604.23	258047.8	-404196.7	5669.214	150.9282
$(C_i-C_{As})^-$	-16650.7	77664.9	-246378.3	386905.1	-5382.226	-137.9052
(Ge_{Ga}^+)	2204.388	-10546.06	34570.49	-56640.07	711.9848	18.58890

матрице полупроводника. В таком случае математически задача сводится к поиску минимума функционала вида

$$G(n_i, n_s^d) = \sum_{i=1}^I n_i \left(c_i + \ln \frac{n_i}{\sum_{i=1}^I n_i} \right) + \sum_{s=1}^S n_s^d \left(c_s^d + \ln \frac{n_s^d}{\sum_{s=1}^S n_s^d} \right). \quad (1)$$

Выражение (1) записано применительно к процессу газофазного наращивания эпитаксиальных слоев полупроводникового материала. Поэтому индексы "i" относятся к газовой фазе, а "s" – к твердому раствору, n_i – число молей i-го компонента в газовой смеси, n_s^d – число дефектов в твердом растворе,

$$C_i = \frac{G_i^0}{RT}; \quad C_s^d = \frac{G_s^{d0}}{RT}. \quad (2)$$

При поиске минимума функционала (1) учитывались ограничения, накладываемые на переменные, в виде уравнений материального баланса и

электронейтральности, а также условия равенства узлов в подрешетках арсенида галлия

$$\sum_{i=1}^I a_{ji} n_i + \sum_{s=1}^S a_{js}^d n_s^d = b_j, \quad (3)$$

$$\sum_{s_A=1}^S \beta_s^d n_s^d = 0, \quad (4)$$

$$\sum_{a=1}^A N_a - \sum_{b=1}^B N_b = 0, \quad (5)$$

где a_{ji} – число атомов j-го компонента в составляющей газовой смеси, a_{js}^d – число атомов j-го элемента в s-м дефекте эпитаксиального слоя, b_j – число атомов j-го элемента в исходной смеси, N_a и N_b – число узлов в подрешетках галлия и мышьяка соответственно, β_s – коэффициенты, соответствующие заряду s-го дефекта.

Как следует из выражения (1), для нахождения равновесной концентрации точечных дефектов должны быть заранее известны приведенные химические потенциалы дефектов C_s^d . Однако в

литературе информация о термодинамических свойствах индивидуальных дефектов, как правило, отсутствует. Поэтому для определения значений C_s^d можно использовать величины констант равновесия реакций образования дефектов и решать так называемую "обратную" задачу по отношению к рассматриваемой, используя систему уравнений типа

$$\ln K_i = - \sum_{j=1}^J v_j C_{sj}^d \quad (6)$$

При расчетах термодинамических свойств индивидуальных дефектов была использована информация, представленная в работах [9 - 11]. Результаты расчетов температурной зависимости коэффициентов C_{sj}^d в аппроксимированной семичленными полиномами вида

$$C_s^d = F_1 + F_2x + F_3x^2 + F_4x^3 + F_5 \ln(x) + F_6x^{-1}, \quad (7)$$

где $x = T \times 10^{-4}$, представлены в табл. 1. На основе данных, представленных в табл. 1, были произведены расчеты равновесных концентраций дефектов и числа носителей заряда в чистом и легированном германием и оловом арсениде галлия.

При моделировании дефектной структуры эпитаксиальных слоев арсенида галлия, полученных осаждением из газовой смеси (AsH_3 ; $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$; H_2), нами учитывались возможные точечные дефекты, связанные с возможным присутствием углерода (табл. 1).

На рис. 1 показаны расчетная зависимость концентрации свободных носителей заряда в эпитаксиальных слоях арсенида галлия от исходного соотношения концентраций арсина и триметилгаллия в газовой смеси в сопоставлении с экспериментальными данными [12]. На рис. 1 видно, что результаты расчетов и экспериментов хорошо согласуются друг с другом. В пользу адекватности используемой модели свидетельствует также хорошее согласование расчетной температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда с результатами экспериментальных исследований [13] (рис. 2). На рис. 3 показано изменение концентрации дефектов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, полученных по МОС-гидридной технологии, в зависимости от соотношения концентраций арсина и триметилгаллия в исходной газовой смеси. Видно, что основным акцепторным дефектом, определяющим p -тип проводимости при малых значениях указанного соотношения, является C_{As}^- , а основным донорным дефектом является антиструктурный дефект $\text{As}_{\text{Ga}}^{+2}$, расчетная концентрация которого хорошо совпадает с концентрацией центров EL2 [14], к которым его в последнее время относят.

С ростом отношения концентраций арсина и триметилгаллия в газовой смеси концентрация

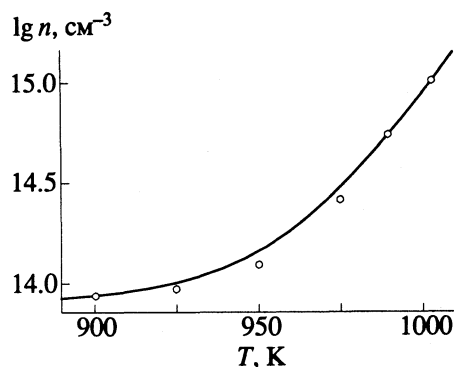


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации электронов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия в сопоставлении с экспериментальными данными работы [13]. (Обозначения те же, что и на рис. 1).

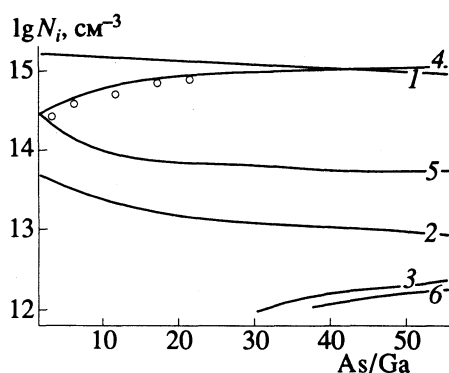


Рис. 3. Зависимости концентрации точечных дефектов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, получаемых по МОС-гидридной технологии, от соотношения содержания арсина и триметилгаллия в исходной газовой смеси. (Сплошные линии – расчет по уравнениям (1) - (5); точки – экспериментальные данные работы [14]; 1 - 6 – дефекты C_{As}^- , C_{Ga}^- , C_{Ga}^+ , $\text{As}_{\text{Ga}}^{+2}$, V_{As}^+ , V_{Ga}^- соответственно. Условия осаждения: $T = 1000 \text{ K}$, $p_{\text{Ga}}^{\circ}(\text{CH}_3)_3 = 10^{-3} \text{ атм}$.

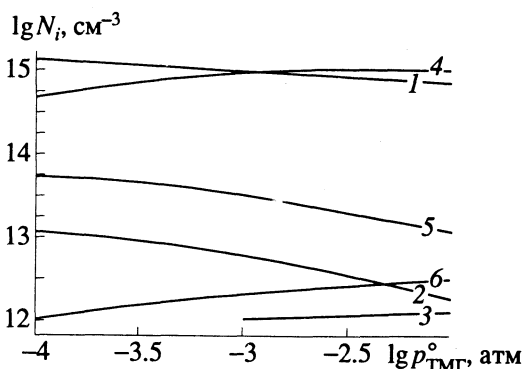


Рис. 4. Зависимости концентрации точечных дефектов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия от концентрации триметилгаллия (при сохранении отношения $p_{\text{AsH}_3}/p_{\text{Ga}}^{\circ}(\text{CH}_3)_3$ постоянным, равным 15; 1 - 6 – см. рис. 3, температура осаждения 1000 К).

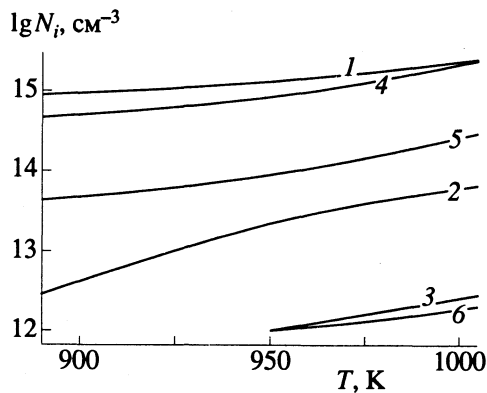


Рис. 5. Температурные зависимости собственных и примесных (углеродных) точечных дефектов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия (1 - 6 - см. рис. 3).

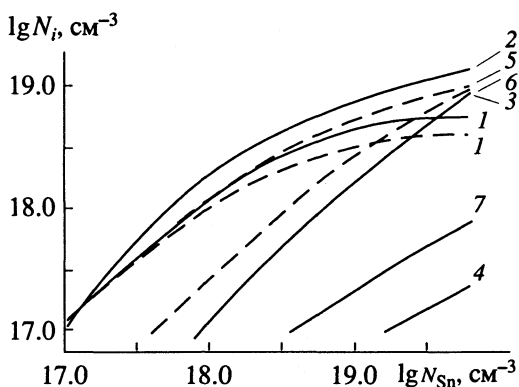


Рис. 6. Изменение концентрации точечных дефектов в зависимости от концентрации легирующих элементов германия и олова в эпитаксиальных слоях арсенида галлия. Условия осаждения: $T = 900$ К; $p_{\text{Ga}}^{\circ}(\text{CH}_3)_3 = 10^{-3}$ атм; $p_{\text{AsH}_3}^{\circ}/p_{\text{Ga}}^{\circ}(\text{CH}_3)_3 = 10$ (1 - 4 -

точечные дефекты e^- , $A_{\text{Ga}}^{\text{IV}+}$, $(A_{\text{Ga}}^{\text{IV}} V_{\text{Ga}})^-$, $A_{\text{As}}^{\text{IV}-}$ соответственно; сплошные линии - легируемые германием, пунктирные - оловом).

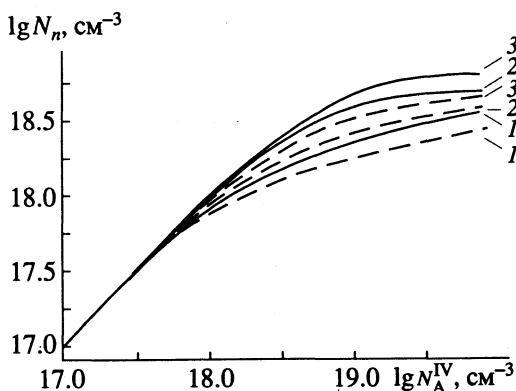


Рис. 7. Влияние концентрации арсина в исходной газовой смеси на концентрацию электронов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, легируемого в различной степени германием и оловом (1 - 3 - отвечают давлениям 10^{-1} , 10^{-2} и 10^{-3} атм AsH_3 соответственно; сплошные линии соответствуют легированию германием; пунктирные - оловом).

акцепторов C_{As}^- падает, а доноров $\text{As}_{\text{Ga}}^{+2}$ растет, и, таким образом, инверсия типа проводимости может быть связана с рекомбинацией указанных точечных дефектов, поскольку концентрации других точечных дефектов как донорных (V_{As}^+ , $C_i - C_{\text{As}}^+$), так и акцепторных (V_{Ga}^-), существенно ниже. Аналогичные результаты получаются при увеличении отношения концентраций арсина и триметилгаллия к концентрации водорода (рис. 4). На рис. 5 показана температурная зависимость концентрации собственных и примесных углеродных дефектов в эпитаксиальных слоях нелегированного арсенида галлия. Видно, что с ростом температуры осаждения концентрация углерода в эпитаксиальных слоях возрастает, что хорошо согласуется с экспериментальными данными работ [15, 16]. Однако концентрация дефектов $\text{As}_{\text{Ga}}^{+2}$ изменяется симбатно, что, по существу, и является причиной роста концентрации свободных электронов (см. рис. 2).

Переходя к результатам расчетов концентрации дефектов и концентрации свободных носителей заряда в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, легированного германием и оловом, следует предварительно заметить, что в ряде работ, посвященных термодинамическому моделированию процессов легирования полупроводников, определение содержания легирующих компонентов в эпитаксиальных слоях являлось основной задачей [17, 18]. При этом предполагалось прямое соответствие между концентрациями растворенной легирующей примеси и носителей заряда.

Отклонение от этой зависимости связывалось с проявлением политропии примесей [19] или с достижением предела растворимости [20]. Что касается рассматриваемых систем, то высказывались предположения о внедрении германия и олова в подрешетку мышьяка с образованием акцепторов Ge_{As}^- , Sn_{As}^- [21]. Однако в работе [22] было показано, что германий и олово растворяясь в арсениде галлия, встраиваются в подрешетку галлия. Высказывалось также соображение об образовании акцепторных комплексов типа $(A_{\text{Ga}}^{\text{IV}} V_{\text{Ga}})^-$ [23], а также о самокомпенсации легирующей примеси [24, 25].

При рассмотрении вопроса о состоянии легирующих примесей германия и олова в эпитаксиальных слоях арсенида галлия мы предприняли попытку расчетным путем выяснить влияние различных факторов (таких как температура, начальная концентрация арсина, количество легирующих компонентов в исходной смеси и т.д.) на характер растворения легирующих примесей в GaAs и концентрацию свободных носителей заряда в эпитаксиальных слоях арсенида галлия при легировании его германием и оловом, получаемых по МОС-гидридной технологии. В табл. 2

представлены результаты расчетов концентрации электронов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, полученных в системе Ga(CH₃)₃-AsH₃-GeH₄-H₂. В этой же таблице приведены экспериментальные данные [26]. Видно, что результаты расчетов и экспериментов хорошо между собой согласуются, что свидетельствует об адекватности модели, положенной в основу наших расчетов.

Влияние концентрации легирующих компонентов германия и олова на характер ансамбля точечных дефектов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия показано на рис. 6. Практически при всех рассмотренных концентрациях легирующих элементов германия и олова над всеми другими видами дефектов преобладают донорные дефекты Ge⁺_{Ga} и Sn⁺_{Ga}. Однако, начиная с концентраций 10¹⁸ см⁻³, заметную роль начинают играть акцепторные центры (Ge_{Ga} V_{Ga})⁻ и (Sn_{Ga} V_{Ga})⁻. По-видимому, присутствие этих дефектов и является основной причиной, приводящей к несоответствию концентрации электронов и концентрации растворенных атомов легирующих элементов.

Следует отметить, что склонность германия к внедрению в подрешетку мышьяка, согласно полученным результатам расчетов, несколько выше, чем у олова, что можно объяснить влиянием более благоприятного размерного фактора (тетраэдрический атомный радиус германия меньше, чем у олова).

В табл. 3 приведены результаты расчетов дефектной структуры эпитаксиальных слоев арсенида галлия, легированных германием и оловом, в зависимости от начальной концентрации арсина для следующих условий получения слоев:

$$P_{AsH_3}^0 / P_{Ga(CH_3)_3}^0 = 10; N_{Ge(Sn)} = 10^{19} \text{ см}^{-3}; T = 900 \text{ К.}$$

На рис. 7 показано изменение концентрации электронов, концентрации легирующих элементов германия и олова при различных значениях парциального давления арсина в исходной смеси для вышеуказанных условий выращивания эпитаксиальных слоев.

Наши расчеты показывают (рис. 7), что снижение концентрации арсина в исходной газовой смеси позволяет несколько увеличить концентрацию электронов. Это, по-видимому, связано с тем, что уменьшение содержания мышьяка в системе препятствует генерации вакансий галлия и, следовательно, снижает концентрацию акцепторных комплексов (A_{Ga}^{IV} V_{Ga})⁻ (A^{IV}-Ge, Sn).

Характер распределения дефектов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, легированного германием и оловом, в зависимости от температуры осаждения по результатам проведенных расчетов представлен в табл. 4.

Таблица 2. Расчетные значения концентрации электронов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, легированных германием при 983 К, в сопоставлении с экспериментальными данными [26]

$P_{GeH_4}^0 \times 10^8, \text{ атм}$	$P_{Ge(CH_3)_3}^0 \times 10^4, \text{ атм}$	$P_{AsH_3}^0 \times 10^4, \text{ атм}$	$n \times 10^{-18}, \text{ см}^{-3}$	
			расчет	опыт
11	2	12	2.64	2.5
2.2	2	12	1.48	1.4
2.2	2	6	1.60	1.5
2.2	4	12	1.17	1.0
1.1	2	12	1.20	1.1
1.1	4	12	0.61	0.67

Примечание. В первых трех колонках таблицы указаны парциальные давления компонентов в исходной газовой смеси; $P_{H_2}^0 = 1 \text{ атм}$.

Таблица 3. Изменение концентрации основных видов точечных дефектов в зависимости от исходной концентрации арсина в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, легированного германием и оловом

$P_{AsH_3}^0 \times 10^2$	$N_i, \text{ см}^{-3}$					
	Ge ⁺ _{Ga} (10 ⁻¹⁸)	(Ge _{Ga} V _{Ga}) ⁻ (10 ⁻¹⁸)	Ge ⁻ _{As} (10 ⁻¹⁷)	Sn ⁺ _{Ga} (10 ⁻¹⁸)	(Sn _{Ga} V _{Ga}) ⁻ (10 ⁻¹⁸)	Sn ⁻ _{As} (10 ⁻¹⁶)
10	8.12	2.91	0.56	6.52	4.46	0.28
5	8.35	2.65	0.83	6.63	4.37	0.71
1	8.59	2.43	1.78	6.76	4.20	1.30
0.5	8.79	2.20	4.89	6.85	4.00	3.89
0.1	9.06	1.90	85.0	6.92	3.80	5.91

Таблица 4. Влияние температуры осаждения на концентрацию точечных дефектов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, легированного германием или оловом

T, К	$N_i, \text{ см}^{-3}$					
	Ge ⁺ _{Ga} (10 ⁻¹⁸)	(Ge _{Ga} V _{Ga}) ⁻ (10 ⁻¹⁸)	Ge ⁻ _{As} (10 ⁻¹⁷)	Sn ⁺ _{Ga} (10 ⁻¹⁸)	(Sn _{Ga} V _{Ga}) ⁻ (10 ⁻¹⁸)	Sn ⁻ _{As} (10 ⁻¹⁶)
850	7.20	2.92	1.24	5.99	4.92	0.83
900	8.79	2.00	2.78	6.79	4.00	1.30
950	10.15	0.99	3.87	8.05	3.00	4.37
1000	11.40	0.92	4.74	9.40	1.62	9.32

Примечание. Роль температурного фактора выяснялась при следующих условиях осаждения: $P_{AsH_3}^0 = 10^{-2} \text{ атм}$;

$$P_{AsH_3}^0 / P_{Ga(CH_3)_3}^0 = 10; N_{Ge(Sn)}^s = 1.1 \times 10^{19}$$

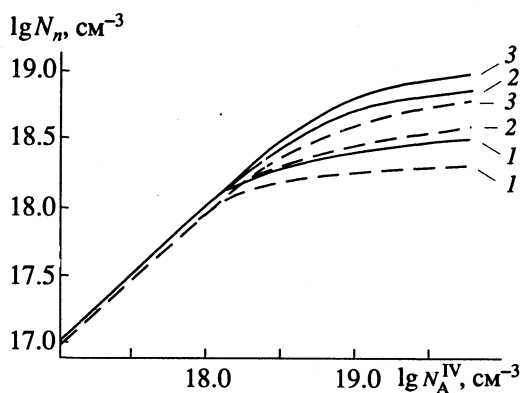


Рис. 8. Изменение концентрации электронов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, легированного германием и оловом, в зависимости от концентрации легирующей примеси при различных температурах осаждения (1 - 3 отвечают температурам осаждения слоев 850, 900 и 950 К соответственно).

На рис. 8 показано изменение концентрации электронов в зависимости от содержания германия или олова в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, полученных при различных температурах осаждения. Из рисунка видно, что повышенные температуры осаждения способствует росту концентрации свободных электронов. Это можно связать с влиянием термической диссоциации акцепторных комплексов $(\text{Ge}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}})^-$ или $(\text{Sn}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}})^-$ (см. табл. 4).

Результаты проведенных расчетов позволили прояснить в какой-то степени механизм проявления амфотерности примесей германия и олова при легировании ими арсенида галлия. Можно сказать, что роль самокомпенсации в процессе уменьшения концентраций электронов с усилением степени легирования материала в данном случае не имеет значения, так как количество атомов легирующих элементов германия и олова в подрешетке мышьяка незначительно. Можно отметить, что в случае легирования германием роль самокомпенсации несколько больше, чем в случае легирования оловом, очевидно, за счет более благоприятного размерного фактора.

Наблюдаемая картина может быть сугубо специфичной для арсенида галлия. В других соединениях A^3B^5 (в частности, а фосфидах галлия и индия) роль самокомпенсации оказывается значительно более существенной (см. [24, 25]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.

2. Болтакс Б.И., Колотов М.Н., Скорятин Е.А. // Изв. вузов. Физика. 1983. № 10. С. 56.
3. Полуизолирующие соединения A^3B^5 . Труды международной конференции. М.: Металлургия, 1984. 257 с.
4. Bouirgoin J.C., von Bardelen H.J. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 9. P. R65.
5. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия, 1985. 159 с.
6. Лаврентьева Л.Г., Вилисова М.Д. Изв. вузов. Физика. 1988. № 5. С. 3.
7. Глазов В.М., Павлова Л.М., Плотников В.А. Моделирование условий термодинамического равновесия // Гос. ФАП СССР, № 50850000771. 1984. 17 с.
8. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
9. Hurle D.T.J. // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. № 8. P. 639.
10. Hurle D.T.J. // Ibid. 1979. V. 40. № 8. P. 647.
11. Akkerman Z.L., Borisova L.A. // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. № 12. P. 1521.
12. Chang C.Y., Su Y.K., Lee M.K. et al. // J. Crystal Growth. 1981. V. 55. № 1. P. 24.
13. Nakanisi T., Udagawa T., Tanaka A., Kamei K. // Ibid. 1981. V. 55. № 1. P. 255.
14. Bhattacharya P.K., Ku J.W., Owen S.J. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. № 4. P. 304.
15. Van der Veen J., Schoot H.G., Giling L.J. // Appl. Phys. 1986. V. 60. № 5. P. 1648.
16. Ambros S., Kamp M., Walter K. et al. // Ibid. 1988. V. 64. № 10(Pt. 1). P. 5098.
17. Уфимцев В.Б., Гиммельфарб Ф.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9. № 12. С. 2073.
18. Дьяконов Л.И., Ивлев В.Н., Мильвидский М.Г., Нечаев В.В. // Там же. 1986. Т. 22. № 3. С. 360.
19. Фистуль В.И. Сильнолегированные полупроводники. М.: Наука, 1967. 415 с.
20. Глазов В.М., Нагиев В.А., Ализаде Д.З. Арсенид индия и принципы его легирования. М.: Изд-во ЦНИИ "Электроника", 1974. 136 с.
21. Wolfe C.M., Stileman G.E. // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 27. № 9. P. 564.
22. Ashen D.J., Dean P.J., Hurle D.T.J. et al. // Phys J. 1975. Chem. Solids. 1975. V. 36. № 10. P. 1041.
23. Nagai H., Shibata T., Okamoto H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. № 10. P. 1337.
24. Глазов В.М., Павлова Л.М., Передерий Л.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 880.
25. Глазов В.М., Передерий Л.И. // Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. С. 56 - 61.
26. Bass S.J. // J. Crystal. Growth. 1979. V. 47. № 4. P. 613.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ПРОБЛЕМА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОГЛАСОВАННОСТИ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ

© 1994 г. А. Г. Вомпе, Г. А. Мартынов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 14.05.93 г.

Интегральное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ) проанализировано с точки зрения полной термодинамической самосогласованности решения, которая включает в себя не только соотношение между давлением и сжимаемостью, но и уравнение согласования внутренней энергии и давления. Показано, что решение должно удовлетворять двум критериям одновременно, поскольку в противном случае оно перестает быть единственным. Предложена согласующая процедура замыкания уравнения ОЦ на основе разложения бридж-функции по степеням потенциала средней силы, содержащая внутренний критерий точности – величину остаточной рассогласованности решения, который находится в соответствии с величиной отклонения термодинамических параметров от данных численного эксперимента. Возможности метода продемонстрированы на примере модельной жидкости с леннард-джонсовским потенциалом межчастичного взаимодействия.

Одно из достоинств метода функций распределения статистической механики жидкости – возможность получения разнообразной информации о структуре и термодинамике жидкого состояния при существенно меньших вычислительных затратах, чем требуется в случае прямого численного эксперимента – молекулярной динамики (МД) или Монте-Карло (МК).

Однако для метода функций распределения ключевой проблемой, в которой все еще нет окончательной ясности, остается способ замыкания основного интегрального соотношения теории – уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ). Первоначально оно вводилось как определение корреляционных функций (КФ), но может быть получено строго путем сворачивания бесконечной цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) [1, 2]. В таком случае оно дополняется недостающим для решения уравнением замыкания, которое содержит бридж-функцию (БФ) – результат суммирования старших функций распределения, выражаемую через бесконечные суммы неприводимых диаграмм. Эти ряды не могут быть ни просуммированы аналитически, ни вычислены приближенно с приемлемой точностью. Поэтому их приходится аппроксимировать, привлекая дополнительные полуэмпирические соображения, в которых нет необходимости с точки зрения строгой теории. Закладываемые приближения приводят к искажению КФ, так что наблюдаемые макроскопические средние – давление, сжимаемость и внутренняя энергия, отклоняясь от истинных значений, несколько нарушают связывающие их термодинамические тождества. Данное свойство, называемое термодинамической рассогласованностью,

лежит в основе ряда способов уточнения решений приближенных интегральных уравнений [3 - 5].

В [5] нами было показано, что задача согласования приводит к бесконечной последовательности интегральных уравнений типа ОЦ относительно производных КФ по плотности и температуре, а также соответствующих функционалов – условий связи между ними. Как и исходная иерархия ББГКИ, такая система содержит бесконечное число уравнений, описывающих все многочастичные корреляции. Однако, если ББГКИ определяет l -частичные функции распределения $G_l(x_1, \dots, x_l)$, $l = 2, \dots, \infty$, каждая из которых зависит от координат l частиц, то полученные уравнения содержат лишь двухчастичные функции одного независимого аргумента, что существенно упрощает расчеты и обеспечивает быструю сходимость рядов теории возмущений. Важно, что точность решения может быть оценена путем вычисления величины рассогласованности и улучшена учетом членов следующего порядка. Таким образом, отпадает необходимость в корректировках на основе данных численного эксперимента, представляющих до сих пор эталон точности, по которому происходит проверка всех приближенных уравнений теории жидкости.

Настоящая работа посвящена исследованию общей проблемы термодинамической самосогласованности и возможностей построения решений при корректной постановке задачи. В качестве примера мы построим разложение БФ по степеням потенциала средней силы, коэффициенты которого определяются из условий внутренней согласованности решения.

Термодинамическая самосогласованность.
Уравнение Орнштейна–Цернике

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + \rho C(r_{13}) \cdot h(r_{23}) \quad (1.1)$$

совместно с уравнением замыкания

$$C(\rho, \vartheta, r) = h(\rho, \vartheta, r) - \omega(\rho, \vartheta, r) + B(\rho, \vartheta, r) \quad (1.2)$$

имеют единственное физическое решение, соответствующее феноменологической термодинамике. Здесь $\rho = N/V$ – плотность, $\vartheta = kT = 1/\beta$ – температура, $u(r)$ – потенциал парного взаимодействия, $h(r, \rho, \vartheta)$ – полная КФ, $C(r, \rho, \vartheta)$ – прямая КФ, $B(r, \rho, \vartheta)$ – бридж-функция, $\omega(\rho, \vartheta, r) = \ln(g(r, \rho, \vartheta)) + \beta u(r)$ – термический потенциал, $g(r, \rho, \vartheta) = h(r, \rho, \vartheta) + 1$ – функция радиального распределения. Знаком \cdot обозначена операция свертки

$$(a \cdot b)(x) = \int ds \cdot a(x-s) \cdot b(s).$$

Мы будем рассматривать жидкость, межмолекулярные взаимодействия в которой описываются парным потенциалом Леннард-Джонса “12 - 6”

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\},$$

где ε – глубина потенциальной ямы, а σ – характерный размер молекулы.

Сформулируем принцип термодинамической согласованности КФ в данной точке фазовой диаграммы (ρ, ϑ) . При этом, чтобы избежать интегрирования термодинамических функций по параметрам состояния, запишем условия согласования в дифференциальной форме. Связь между наблюдаемыми средними и функциями распределения устанавливается следующими тремя соотношениями.

1. Теорема о вириале позволяет вычислить величину вириального давления P_v через функцию радиального распределения [6, 7]:

$$P_v(\rho, \vartheta) = \rho \vartheta \left(1 - \frac{\rho}{6\vartheta} \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r, \rho, \vartheta) 4\pi r^2 dr \right). \quad (2)$$

2. Изотермическая сжимаемость может быть выражена с помощью термодинамической теории флуктуаций [7, 1]:

$$\kappa_c^{-1}(\rho, \vartheta) = \rho \vartheta \left(1 - \rho \int_0^\infty C(r, \rho, \vartheta) 4\pi r^2 dr \right). \quad (3)$$

3. Внутренняя энергия согласно определению есть [6]:

$$E(\rho, \vartheta) = \frac{3}{2} \vartheta N + \frac{\rho N}{2} \int_0^\infty u(r) g(r, \rho, \vartheta) 4\pi r^2 dr. \quad (4)$$

Эти три величины связаны между собой рядом термодинамических тождеств, из которых строго независимыми при условии точной согласованности могут быть только два. Поэтому из соображений удобства выберем следующие выражения.

1. Определение изотермической сжимаемости позволяет записать уравнение согласования вириального давления и сжимаемости, вычисленной через прямую КФ:

$$\kappa_c^{-1}(\rho) = \rho (\partial P_v / \partial \rho) \vartheta. \quad (5)$$

2. Соотношение Максвелла устанавливает условие согласования между внутренней энергией и давлением:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\vartheta = \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{P_v}{\vartheta} \right). \quad (6)$$

Подставим в (5) и (6) выражения соответствующих средних через функции распределения и выразим условие согласованности в виде интегралов, зависящих от температуры, плотности и параметров уравнения замыкания (последнее здесь содержится неявно):

$$I(\rho, \vartheta) = \int_0^\infty \left(C(r) - \frac{r}{6\vartheta} \frac{du}{dr} \left(2g(r) + \rho \frac{\partial g}{\partial \rho} \right) \right) r^2 dr = 0, \quad (7)$$

$$J(\rho, \vartheta) =$$

$$= \int_0^\infty u(r) \left(\left(g(r) + \rho \frac{\partial g}{\partial \rho} \right) + \frac{r}{3} \frac{d}{dr} \left(g(r) - \vartheta \frac{\partial g}{\partial \vartheta} \right) \right) r^2 dr = 0. \quad (8)$$

Таким образом, условие термодинамической согласованности устанавливает связь между самой КФ и ее производной. Для вычисления этих величин нам потребуются производные функций $g(r)$ и $C(r)$ по ρ и ϑ . Их можно найти, решив интегральные уравнения, получающиеся дифференцированием (1) по соответствующему параметру:

$$\begin{cases} \frac{\partial h_{12}}{\partial \rho} = \frac{\partial C_{12}}{\partial \rho} + \rho \left(\frac{\partial C_{13}}{\partial \rho} \cdot h_{23} + \frac{\partial h_{23}}{\partial \rho} \cdot C_{13} \right) + \\ + C_{23} \cdot h_{31}, \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial \rho} = \frac{\partial h}{\partial \rho} - \frac{\partial \omega}{\partial \rho} + \frac{\partial B}{\partial \rho}, \\ \frac{\partial h_{12}}{\partial \vartheta} = \frac{\partial C_{12}}{\partial \vartheta} + \rho \left(\frac{\partial C_{13}}{\partial \vartheta} \cdot h_{23} + \frac{\partial h_{23}}{\partial \vartheta} \cdot C_{13} \right), \\ \frac{\partial C}{\partial \vartheta} = \frac{\partial h}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} + \frac{\partial B}{\partial \vartheta}. \end{cases} \quad (10)$$

Соотношения (7) и (8) можно продолжить аналогичными равенствами для старших производных. Так, дифференцируя (7) k раз по плотности, получим

$$I^{[k]} = \int_0^\infty \left(C^{[k]}(r) - \frac{r}{6\vartheta} \frac{dU(r)}{dr} \times \right. \quad (11)$$

$$\left. \times ((2+k) g^{[k]}(r) + \rho g^{[k+1]}(r)) \right) r^2 dr = 0,$$

здесь $[k]$ обозначает оператор $\partial^k / k! \partial \rho^k$. Поскольку $I(\rho, \vartheta)$ и $J(\rho, \vartheta)$ являются функциями

температуры и плотности тождественно равны нулю, то дифференциальные условия согласования включают в себя бесконечную цепочку равенств нулю всех смешанных производных $\partial^{k+l}/\partial\rho^k\partial\vartheta^l$.

Представим БФ в виде разложения:

$$B(\rho, \vartheta, r) = -\sum_{i=1}^{\infty} a_i(\rho, \vartheta) \varphi_i(\rho, \vartheta, r), \quad (12)$$

где φ_i – базисные функции, a_i – неизвестные коэффициенты, которые будем искать из условий согласованности (7) и (8), тогда

$$\left\{ \begin{aligned} h_{12}^{[k]} &= C_{12}^{[k]} + \rho \sum_{j=0}^k C_{13}^{[j]} \cdot h_{23}^{[k-j]} + \sum_{j=0}^{k-1} C_{13}^{[j]} \cdot h_{23}^{[k-1-j]}, \\ C^{[k]}(r) &= h^{[k]}(r) - \omega^{[k]}(r) - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^k a_i^{[j]} \varphi_i^{[k-j]}(\rho, \vartheta, r), \end{aligned} \right. \quad (13)$$

где $k = 0, 1, 2, \dots$. Начиная с $k = 1$ эти уравнения линейны по $C^{[k]}$ и $h^{[k]}$, а их последовательное решение не представляет специальной проблемы, так как предыдущие $h^{[i]}$ и $C^{[i]}$ ($i = 0, \dots, k-1$) уже известны.

Решая поставленную задачу в данной точке фазовой диаграммы, можно, по крайней мере в принципе, достичь согласования всех старших производных внутри радиуса сходимости разложения по ρ и ϑ . При численном решении достаточно определить подходящий базис φ_i , где коэффициенты a_i мало зависят от температуры и плотности, с тем чтобы оборвать процедуру согласования на первых производных.

Разложение бридж-функции. Для нахождения согласованного решения уравнения ОЦ необходимо построить базис φ_i так, чтобы разложение было не только принципиально возможным, но и быстро сходящимся, т.е. практически полезным. Выражение для БФ, записанное в виде разложения по неприводимым диаграммам [1], представляет одно из возможных разложений по естественному базису. Однако трудность непосредственного вычисления диаграммных интегралов приводит нас к необходимости поиска других базисных функций φ_i .

В табл. 1 приведены примеры разложений БФ для ряда известных приближений. Их рассмотрение показывает, что первый член включает в себя ω^2 , а некоторые явно учитывают еще и

Таблица 1. Уравнения для радиальной функции распределения и представление бридж-функции в виде разложения в ряд для различных замыканий уравнения ОЦ

Уравнение	$g(r)$	$B(r)$	Источник
ГПЦ	$e^{-\beta u} + \gamma = e^{-\beta u} + \omega$ ($\gamma = \omega$)	$-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{\Psi^i}{i!} + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{\xi^i}{i!} = 0$	[13]
ПЙ	$e^{-\beta u}(\gamma + 1)$	$-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{\omega^i}{i!} = -e^{\omega} + 1 + \omega$	[12]
ССМЯ	$e^{-\beta u_1} \{1 + \xi_2\}$	$-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{\Psi_2^i}{i!}$	[14]
ССП	$\exp\{\xi - e^{\Psi} + 1 + \Psi\}$	$-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{\Psi^i}{i!} (r > \sigma)$	[19]
РЯ	$e^{-\beta u} \left\{1 + \frac{e^{f\gamma} - 1}{f}\right\}$	$-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{\omega^i}{i!} + \frac{1}{f} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(f\gamma)^i}{i!}$	[16]
ЗХ	$e^{-\beta u_1} \left\{1 + \frac{e^{f\xi_2} - 1}{f}\right\}$	$-\sum_{i=2}^{\infty} \frac{\Psi_2^i}{i!} + \frac{1}{f} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{f^i \xi_2^i}{i!}$	[4]
МГПЦ	$\exp\{\xi - B_{HS}\}$	$\frac{1}{2} \omega_{HS}^2$	[3]
МаС	$\exp\{-\beta u - 1 - (1 + 2\gamma)^{1/2}\}$	$-\omega^2/2$	[15]
G2	$\exp\left\{-\beta u_1 - \frac{1 + (1 + 2\xi_2)^{1/2}}{2a_2}\right\}$	$-a_2 \Psi_2^2$	настоящая работа

Примечание. Здесь для краткости введены обозначения: $\xi = \gamma - \beta u$, $\xi_2 = \gamma - \beta u_2$, $\Psi = \omega - \beta u$, $\Psi_2 = \omega - \beta u_2$, $f = 1 - \exp(-\alpha r)$ (согласно [11]), G2 – замыкание $B(\Psi_2) = -a_2 \Psi_2^2$. Индекс "HS" соответствует системе твердых шариков.

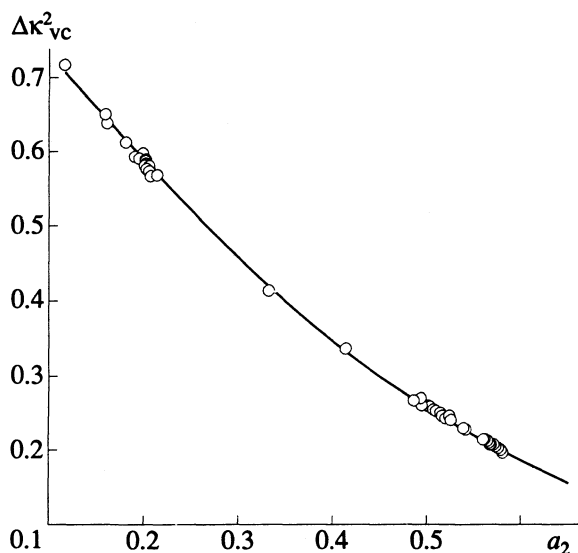


Рис. 1. Относительная рассогласованность сжимаемостей κ_c и κ_v $\Delta \kappa_{vc}^2 = \{2(\kappa_v^{-1} - \kappa_c^{-1}) / (\kappa_v^{-1} + \kappa_c^{-1})\}^2$ как функция параметра a_2 , $\rho = 0.6$, $\vartheta = 1.35$. При $a_2 > 0.64$ решения для замыкания $B(r) = -a_2 \omega^2$ не существует.

потенциал парного взаимодействия $u(r)$. Подынтегральные выражения диаграммных сумм БФ по функциям $h(r)$ [1], содержат $\exp(-u/\vartheta + \omega)$, и их можно разложить в ряд по степеням потенциала средней силы. Для того чтобы избежать особенностей, связанных с неограниченным ростом потенциала парного взаимодействия на малых расстояниях, в качестве параметра разложения выберем модифицированный потенциал средней силы, как это предложено Уиксом, Чандлером и Андерсеном [8]:

$$\psi_2(r, \rho, \vartheta) = \omega(r, \rho, \vartheta) - u_2(r)/\vartheta. \quad (14)$$

Здесь $u_1(r)$ и $u_2(r)$ — это отталкивательная и притягательная части парного потенциала $u(r) = u_1(r) + u_2(r)$:

$$u_1(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_m), & r \leq r_m, \\ 0, & r > r_m, \end{cases} \quad (15.1)$$

$$u_2(r) = \begin{cases} u(r_m), & r \leq r_m, \\ u(r), & r > r_m, \end{cases} \quad (15.2)$$

r_m — расстояние, при котором потенциал парного взаимодействия имеет минимум. Для потенциала Леннард-Джонса $r_m = \sigma 2^{1/6}$.

В случае систем с чисто отталкивательными силами, таких как твердые шарики, (14) переходит в замыкание $B(\omega) = -\alpha \omega^2$, подтверждаемое методами численного эксперимента [9], и исследованиями согласованности решений уравнений ОЦ [5].

Будем искать неизвестные коэффициенты разложения на основе критерия согласованности,

включающего (7) и (8), который позволит также проверить и выбор φ , поскольку искомое физическое решение является согласованным и притом единственным. В случае неподходящего для разложения базиса мы либо не получим решения, либо его рассогласованность будет слишком велика.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. *Полнота критерия термодинамической согласованности.* В случае, когда КФ являются точными, оба условия (5) и (6) удовлетворяются строго. С другой стороны, если мы найдем КФ, удовлетворяющие лишь одному из условий, то это решение не обязательно окажется физически истинным. Пренебрежение вторым условием оставляет некоторую недоопределенность у задачи — избыточную степень свободы в смысле термодинамической согласованности. В таком случае следует ожидать неоднозначности, выражающейся в неединственности решения. Мы провели специальное исследование данного вопроса, поскольку многие приближенные теории жидкости традиционно используют для нахождения неизвестных параметров согласование между давлением и сжимаемостью, опуская второе условие. При этом совершенная согласованность лишь по одному критерию (7) создает ложное представление о точности полученного решения.

Мы обнаружили, что процедура неполного согласования может не улучшить, а даже ухудшить решение и в случае неудачного замыкания привести к ошибочным результатам. Так, согласование давления и сжимаемости для замыкания $B(\omega) = -a_2 \omega^2$ при температуре $\vartheta = 1.35$ и плотности выше $\rho = 0.6$ приводит к исчезновению решения, хотя известно, что жидкая фаза в этой точке существует [10]. На рис. 1 представлена зависимость рассогласованности левой и правой частей (5) от параметра a_2 , характеризуемая различием между κ_c (вычисленной через прямую КФ) и вириальной сжимаемостью κ_v , получаемой дифференцированием (2)). В табл. 2 представлены отношения этих величин к сжимаемости идеального газа $\kappa_{иг} = (\rho \vartheta)^{-1}$, вычисленные по формулам:

$$\frac{\kappa_{иг}}{\kappa_c} = (\rho \vartheta \kappa_c)^{-1} = 1 - \rho \int_0^\infty C(r) 4\pi r^2 dr, \quad (16)$$

$$\frac{\kappa_{иг}}{\kappa_v} = (\rho \vartheta \kappa_v)^{-1} = \quad (17)$$

$$= 1 - \frac{\rho}{6\vartheta} \int_0^\infty \left(\frac{du}{dr} r\right) (2g(r) + \rho \frac{\partial g}{\partial \rho}) 4\pi r^2 dr.$$

Увеличение a_2 приводит к улучшению согласования, так что можно было бы ожидать достижения согласованности около $a_2 = 0.8$, но уже при $a_2 = 0.64$ действительное решение уравнения ОЦ исчезает. Приведенный пример свидетельствует

о некорректности частичной процедуры согласования даже в случае однопараметрического замыкания.

Для замыкания, содержащего два и более неизвестных параметра, возможно существование целого множества физически различных частично согласованных решений. Так, исследовав $B(\psi_2) = -a_2\psi_2^2 - a_3\psi_2^3$ мы получили два решения, обозначенные в табл. 2 как *A* и *B*. Величины, определяющие согласованность между внутренней энергией и давлением, согласно условию (6) получены на основе выражения для производной энергии по плотности:

$$e_\rho = -\frac{1}{2\pi N} \left(\frac{\partial E}{\partial \rho} \right)_\theta = \int_0^\infty u(r) \left(g(r) + \rho \frac{\partial g}{\partial \rho} \right) r^2 dr \quad (18)$$

и выражения, содержащего давление вместе с производной давления по температуре:

$$e_\vartheta = \frac{1}{2\pi \rho^2} \left\{ \vartheta \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_v - P_v \right\} = \int_0^\infty \frac{r}{3} \frac{du}{dr} \left(g(r) - \vartheta \frac{\partial g}{\partial \vartheta} \right) r^2 dr. \quad (19)$$

На рис. 2 приведены соответствующие решениям *A* и *B* термические потенциалы $\omega(r)$ и результаты расчета методом МК [11]. Заметное различие в положении первого минимума подтверждает, что *A* и *B* существенно различны. В обоих случаях условие (7) удовлетворяется в пределах точности расчета, но рассогласованность, представленная значениями интегралов, составляющих вторую часть критерия $J(\rho, \vartheta) = e_\vartheta + e_\rho$, не позволяет принять решение *B* как правильное. Совпадение термического потенциала решения *A* с рассчитанным методом МК подтверждает, что самосогласованное решение обладает не только весьма точными термодинамическими параметрами, но и прекрасным структурным соответствием с данными численного эксперимента. Для сравнения характерных величин рассогласованности и термодинамических параметров в табл. 2 приводятся результаты наших расчетов по уравнениям Перкуса–Йевики (ПЙ) [12], гиперцепному (ГПЦ) [13], среднесферическому с мягким ядром (ССМЯ) [14], Зера–Хансена (ЗХ) [4]. Значения избыточной внутренней энергии $(E/N - \frac{3}{2}\vartheta)$ обозначены как E_{ex} .

Приближения ГПЦ и ССМЯ обладают высокой степенью согласованности по критерию энергия–давление (6), однако они неудовлетворительны с точки зрения значений давления и сжимаемости (5). Из приведенного анализа самосогласованности ГПЦ и ССМЯ ясно, почему уравнение ЗХ, использующее лишь одно условие (5),

Таблица 2. Термодинамические параметры леннард-джонсовской жидкости при различных замыканиях $\rho = 0.85$ и $\vartheta = 1.15$

Уравнение	$P_v/\rho\vartheta$	$(\rho\vartheta\kappa_v)^{-1}$	$(\rho\vartheta\kappa_c)^{-1}$	e_ϑ	e_ρ	$-E_{ex}$
ГПЦ	4.869	30.75	10.29	0.4464	0.4544	5.311
ПЙ	3.620	21.24	13.09	0.2986	0.7927	5.589
ССМЯ	2.328	18.21	25.39	0.8007	0.8980	5.751
ЗХ	2.823	20.78	20.58	0.6853	0.8085	5.676
<i>A</i>	2.873	21.20	21.32	0.7268	0.7953	5.661
<i>B</i>	2.409	16.90	16.95	0.7736	0.9187	5.763
МК	2.864					5.67

Примечание. Решение *B* представляет собой пример некорректного лишь частично согласованного решения. Данные МК – расчеты методом Монте-Карло из работы [10].

дает прекрасные результаты. Дело в том, что это уравнение, называемое также гибридным среднесферическим (ССТЯ) (см. табл. 1), интерполирует функцию радиального распределения между приближениями ГПЦ и ССМЯ, каждое из которых само по себе согласовано по второму условию (6). Интерполяция функции распределения этого не нарушает, а следовательно, достаточно удовлетворить условию давление–сжимаемость, чтобы получить полностью согласованное решение. Вблизи границы кристаллизации явное использование согласования давление–энергия может несколько улучшить результаты уравнения ЗХ,

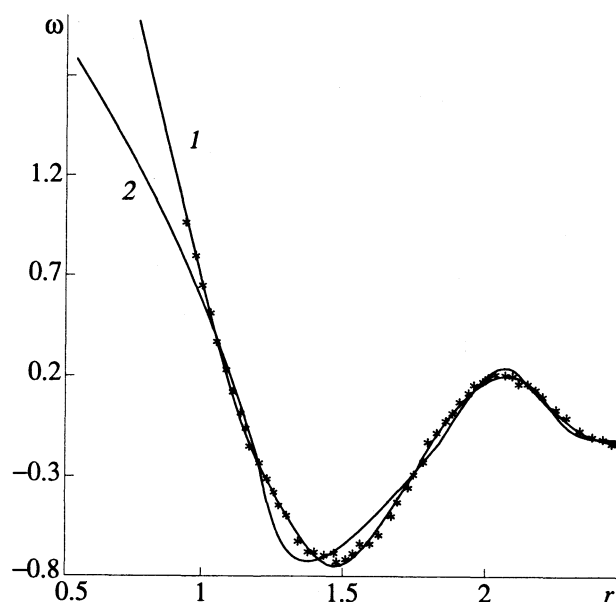


Рис. 2. Термический потенциал $\omega(r)$ двух частично согласованных решений при $\rho = 0.85$, $\vartheta = 1.15$; 1 – решение *A*: $B(\psi) = -0.527\psi_2^2 + 0.01\psi_2^3$, 2 – решение *B*: $B(\psi) = 0.919\psi_2^2 - 1.057\psi_2^3$, точки – расчет методом Монте-Карло [11].

Таблица 3. Термодинамические параметры ленард-джонсовской жидкости

Уравнение	a_2	$\frac{P_v}{\rho\vartheta}$	$(\rho\vartheta\kappa_v)^{-1}$	$(\rho\vartheta\kappa_c)^{-1}$	e_ϑ	e_ρ	$-E_{ex}$
$\rho = 0.60, \vartheta = 1.50$							
МК		0.812		3.66			3.969
ЗХ	0.314	0.829	3.95	3.95	1.029	1.014	3.949
G2	0.410	0.843	4.04	4.04	1.053	1.011	3.944
$\rho = 0.90, \vartheta = 1.50$							
МК		4.810		28.08			5.450
ЗХ	0.243	4.624	25.41	25.41	0.361	0.518	5.541
G2	0.527	4.612	25.45	26.72	0.412	0.516	5.539
$\rho = 0.80, \vartheta = 0.81$							
МК		0.125		15.74			5.700
ЗХ	0.157	0.138	14.65	14.64	0.944	1.053	5.698
G2	0.569	0.199	15.20	15.28	0.994	1.043	5.688
$\rho = 0.85, \vartheta = 0.72$							
МК		0.423		23.95			6.108
ЗХ	0.148	0.450	21.99	22.01	0.880	1.013	6.112
G2	0.594	0.514	22.33	22.90	0.918	1.007	6.103
$\rho = 0.80, \vartheta = 1.00$							
МК		1.354		16.51			5.517
ЗХ	0.181	1.277	15.03	15.02	0.876	0.974	5.531
G2	0.551	1.316	15.45	15.70	0.919	0.964	5.521

Примечание. Значения МК получены в настоящей работе решением уравнения ОЦ, в качестве замыкания взята функция $B(r)$, рассчитанная методом Монте-Карло [17]; в случае уравнения ЗХ a_2 – значения показателя функции $f(r) = 1 - \exp(-a_2r)$ [4] (табл. 1).

как видно на примере точки $\rho = 0.8, \vartheta = 1.0$, приведенной в табл. 3.

Сопоставление решения B и ГПЦ-приближения дает еще один убедительный пример недостаточности частичного согласования, на этот раз по одному условию (6). Частичная согласованность лишь по одному из термодинамических тождеств, будь то (5) или (6), не гарантирует правильного результата. Из данных табл. 3 видна связь между рассогласованностью решения и отклонением от значений, получаемых методом МК.

2. *Самосогласованные решения уравнения Орнштейна–Цернике.* Чтобы проанализировать возможности разложений БФ вида $B(\omega) = \sum a_i \omega^i$, охватывающих такие замыкания, как ПЙ, ГПЦ, Мартынова–Саркисова (МаС) [15], мы исследовали выражения, содержащие члены до четвертого порядка включительно. Оказалось, что получаемые решения обладают приемлемой величиной согласованности лишь при температурах выше 2.74.

Гораздо лучшей согласованностью обладают разложения по степеням ψ_2 . В табл. 4 проведено сравнение наших данных с результатами, собранными в обзоре Николаса, Габбинса и др. [10]. Рассчитанные значения внутренней энергии нисходятся в полном согласии с литературными данными в широком интервале температур и плотностей. Наиболее существенные различия обнаруживаются в величине давления в непосредственной близости от тройной точки, которое оказывается завышенным по сравнению с данными МК. При этом изотермические сжимаемости κ_v и κ_c оказывается согласованы точно, а величины e_ϑ и e_ρ сохраняют небольшое, но значимое различие, которое уменьшается, хотя и не сводится к нулю при учете следующих членов разложения. Остаточная невязка согласуемых величин характеризует точность приближения. Для его улучшения необходимо рассмотреть производные от коэффициентов разложения, а также сделать поправки к функциям ψ_2 .

Несмотря на некоторую искусственность разбиения потенциала парного взаимодействия, разложения по ψ_2 являются правильными физически, поскольку отражают тот факт, что частица находится в среднем поле, складывающемся из парного потенциала взаимодействия с выделенной “второй” частицей и термического потенциала $\omega(r)$, определяемого действием всех остальных $(N - 2)$ частиц. По всей видимости, замена $u(r)$ на $u_2(r)$ в выражении для потенциала средней силы влияет лишь при температурах, близких к тройной точке, а вклад сил отталкивания вполне представлен через термический потенциал. Обсуждаемое разложение является общим способом учета притяжения независимо от плотности жидкости, что позволяет применить его и к системам с иным видом взаимодействия: кулоновским, дипольным, квадрупольным и другим.

В результате расчетов было обнаружено, что кубический и последующие члены разложения малы и незначительно влияют на результаты в смысле их абсолютных значений и термодинамической согласованности. При этом, как видно из табл. 4, коэффициент a_2 мало отклоняется от $1/2$. Это соответствует первому члену разложения экспоненты $\exp(\psi_2) - 1 - \psi_2 \approx \psi_2^2/2$ в уравнении ЗХ. В отсутствие сил притяжения для потенциала “мягких” $u(r) = r^{-12}$ или твердых сфер уравнение ЗХ переходит в интерполяцию ГПЦ–ПЙ, предложенную Роджерсом и Янгом (РЯ) [16], в то же время $a_2 \psi_2^2$ переходит в уравнение $B(\omega) = -a_2 \omega^2$, хорошо согласованное для любых плотностей [5].

На рис. 3 и 4 изображены данные расчетов БФ методом МК [17] (4000 частиц) и найденные нами согласованные решения. Хорошее совпадение подтверждает правильность предложенных разложений. Соответствующие термодинамические

Таблица 4. Термодинамические параметры и согласованность решений для леннард-джонсовской жидкости при замыкании $V = -a_2\psi_2^2$ (P_v^{MK} и E_{cx}^{MK} – данные Монте-Карло [10])

ρ	a_2	$\frac{P_v}{\rho\vartheta}$	$\frac{P_v^{MK}}{\rho\vartheta}$	$(\rho\vartheta\kappa_v)^{-1}$	$(\rho\vartheta\kappa_c)^{-1}$	e_ϑ	e_ρ	$-E_{cx}$
$\vartheta = 0.72$								
0.835	0.582	0.167	-0.083	20.13	20.05	0.973	1.030	6.00
0.848	0.586	0.482	0.278	22.24	22.34	0.945	1.008	6.09
0.864	0.582	0.919	0.610	25.06	25.21	0.906	0.977	6.19
0.884	0.560	1.578	1.115	29.22	28.59	0.846	0.926	6.30
0.897	0.550	2.030	1.532	32.02	31.10	0.807	0.893	6.37
$\vartheta = 0.81$								
0.821	0.581	0.591	0.541	17.91	18.29	0.958	1.012	5.83
0.835	0.565	0.931	0.680	20.12	20.04	0.923	0.983	5.91
0.848	0.568	1.235	1.106	22.09	22.14	0.892	0.959	5.99
0.864	0.556	1.675	1.428	24.88	24.58	0.847	0.921	6.08
0.884	0.562	2.224	1.941	28.29	28.42	0.793	0.878	6.20
$\vartheta = 0.902$								
0.750	0.542	0.047	-0.133	10.15	10.22	1.053	1.067	5.28
0.769	0.600	0.229	0.230	11.67	12.73	1.033	1.057	5.41
0.785	0.544	0.573	0.550	13.75	13.63	0.990	1.023	5.51
0.801	0.551	0.842	0.678	15.57	15.53	0.959	1.000	5.61
0.821	0.552	1.229	1.039	18.09	18.04	0.915	0.966	5.73
0.835	0.552	1.528	1.447	20.00	19.94	0.881	0.939	5.82
0.848	0.554	1.821	1.568	21.85	21.88	0.848	0.912	5.89
0.864	0.556	2.211	2.104	24.26	24.44	0.805	0.877	5.98
$\vartheta = 0.977$								
0.710	0.511	0.019	-0.043	7.324	7.359	1.081	1.075	4.95
0.731	0.524	0.235	0.196	8.898	8.935	1.053	1.059	5.09
0.750	0.533	0.462	0.382	10.48	10.53	1.024	1.040	5.22
0.769	0.539	0.723	0.732	12.23	12.28	0.991	1.017	5.34
0.785	0.600	0.876	0.886	13.48	14.69	0.974	1.008	5.46
0.801	0.543	1.242	1.150	15.62	15.64	0.927	0.969	5.54
0.821	0.544	1.620	1.496	18.02	18.01	0.880	0.933	5.66
0.835	0.543	1.911	1.814	19.83	19.82	0.846	0.904	5.75
$\vartheta = 1.06$								
0.679	0.482	0.134	0.138	5.805	5.821	1.088	1.070	4.69
0.710	0.505	0.397	0.332	7.726	7.756	1.053	1.051	4.90
0.731	0.517	0.614	0.580	9.230	9.277	1.024	1.033	5.04
0.750	0.524	0.841	0.780	10.74	10.79	0.993	1.012	5.16
0.769	0.524	1.107	1.030	12.45	12.40	0.957	0.986	5.28
0.785	0.526	1.352	1.238	14.00	13.91	0.925	0.961	5.38
0.801	0.526	1.621	1.531	15.71	15.54	0.890	0.933	5.47
0.821	0.479	2.082	1.816	18.37	17.00	0.829	0.882	5.57

Таблица 4. Окончание

ρ	a_2	$\frac{P_v}{\rho\vartheta}$	$\frac{P_{MK}}{\rho\vartheta}$	$(\rho\vartheta\kappa_v)^{-1}$	$(\rho\vartheta\kappa_c)^{-1}$	e_ϑ	e_ρ	$-E_{ex}$
$\vartheta = 1.15$								
0.600	0.403	0.033	0.072	2.793	2.805	1.118	1.064	4.104
0.650	0.446	0.279	0.307	4.794	4.713	1.087	1.059	4.440
0.750	0.515	1.181	1.159	10.95	10.99	0.960	0.981	5.094
0.850	0.527	2.873	2.864	21.20	21.32	0.726	0.795	5.661
0.900	0.516	4.107		28.31	28.38	0.563	0.655	5.885
0.920	0.516	4.666	4.726	31.52	31.81	0.491	0.592	5.964
0.940	0.499	5.325		35.20	35.02	0.407	0.515	6.024
0.960	0.494	6.000		38.95	38.90	0.322	0.440	6.081
0.980	0.485	6.746		43.07	42.95	0.231	0.356	6.125
1.000	0.486	7.511		47.19	47.76	0.141	0.276	6.166
1.020	0.486	8.333		51.65	52.96	0.050	0.191	6.195
$\vartheta = 1.35$								
0.700	0.478	1.216	1.175	8.001	7.965	0.979	0.978	4.653
0.800	0.506	2.455	2.417	15.35	15.35	0.785	0.828	5.231
0.900	0.495	4.508	4.576	26.88	26.79	0.476	0.561	5.670
0.950	0.498	5.871	6.324	34.37	34.95	0.281	0.386	5.821
0.975	0.472	6.736		39.07	38.85	0.158	0.271	5.855
1.000	0.461	7.641		43.91	43.60	0.032	0.155	5.880
1.050	0.461	9.615		54.40	55.62	-0.226	-0.086	5.891
1.100	0.415	12.184		68.05	67.24	-0.568	-0.412	5.753
$\vartheta = 2.74$								
0.700	0.435	2.598	2.586	8.647	8.603	0.636	0.645	3.919
0.800	0.451	3.628	3.609	13.55	13.56	0.370	0.412	4.262
0.900	0.442	5.119	5.150	20.69	20.68	-0.011	0.065	4.412
1.000	0.415	7.208	7.391	30.79	30.50	-0.531	-0.422	4.280
1.100	0.391	10.011	10.17	44.48	44.13	-1.201	-1.064	3.784
1.150	0.376	11.747		52.96	52.53	-1.605	-1.452	3.358
1.200	0.352	13.777		62.94	61.63	-2.072	-1.905	2.769
1.250	0.348	15.977		73.79	73.48	-2.560	-2.377	2.086
1.300	0.335	18.518		86.46	86.40	-3.120	-2.923	1.208
1.350	0.303	21.542		101.1	98.85	-3.755	-3.547	0.049
1.375	0.303	23.062		108.5	107.5	-4.074	-3.850	-0.534

параметры находятся в табл. 3. В области, прилегающей к низкотемпературной части границы испарения, результаты, собранные в [10], дают несколько заниженное давление по сравнению с согласованными решениями интегральных уравнений. Чтобы сравнить термодинамические параметры состояния мы решили уравнение ОЦ, используя в качестве замыкания значения $B(r)$

опубликованные в [17]. В табл. 3, 4 результаты таких расчетов обозначены МК чтобы подчеркнуть, что уравнение замыкания получено методом Монте-Карло. В этом случае различия давлений меньше, а сжимаемости не отличаются в пределах погрешности вычислений.

Легко проверить, полагая, например $B(r) = 0$ для всех r , больших некоторого r^* , и изучив

зависимости интересующих свойств для различных замыканий как функции r^* , что на представленные в таблицах термодинамические параметры и структуру жидкости оказывают влияние лишь значения $B(r)$, лежащие внутри интервала $0.8\sigma < r < 1.4\sigma$. Поскольку предлагаемый метод расчета, основанный на согласовании первых производных, чувствителен лишь к значениям БФ при $0.8\sigma < r < 1.4\sigma$, то полученное решение с хорошей точностью дает вид $B(r)$ только на указанном интервале. Действительно, внутри ядра на расстояниях $r < 0.5\sigma$ совпадение значений БФ с расчетом МК несколько хуже, но эти различия не влияют на приводимые в таблицах величины. Расширить границы чувствительности метода, построенного на первых производных за пределы указанного интервала, можно, рассмотрев условия согласования более высокого порядка.

ОБСУЖДЕНИЕ

Вообще говоря, нет принципиального различия в том, как замкнуть систему уравнений (1): через соотношение функций $h(r)$ и $C(r)$ или каким-либо иным уравнением, связывающим КФ. Предложенное разложение БФ по степеням потенциала средней силы быстро сходится и представляет собой весьма эффективное решение проблемы замыкания. При этом возможно как рассмотрение иных альтернативных разложений, так и введение уточняющих поправок к предложенным. Остаточная невязка $I(\rho, \vartheta)$, $J(\rho, \vartheta)$ всегда объективно характеризует решение, определяя его погрешность. Полнота критерия, подразумевающая одновременное удовлетворение всем условиям согласования позволяет избежать неоднозначностей, представленных на рис. 2 и в табл. 2, при одновременном исследовании двух и более коэффициентов.

Разложение БФ по степеням потенциала средней силы дает возможность с хорошей точностью рассчитать как структуру, так и термодинамические параметры леннард-джонсовской (ЛД) жидкости, подтверждаемые прекрасным согласием с данными численного эксперимента в широкой области фазовой диаграммы.

Выражения согласования исходят из первых принципов статистической механики и термодинамики, являются совершенно строгими, а единственное допущение о разложимости БФ, надежно проверяется на основе внутреннего критерия согласованности теории. Таким образом, метод КФ приобретает логическую замкнутость, а принцип самосогласованности макроскопических средних может быть применен для построения и проверки приближенных теорий жидкости. Это позволяет отказаться от полуэмпирической подгонки под данные численного эксперимента. Проведенные расчеты в различных областях фазовой диаграммы ЛД-жидкости показывают соответствие

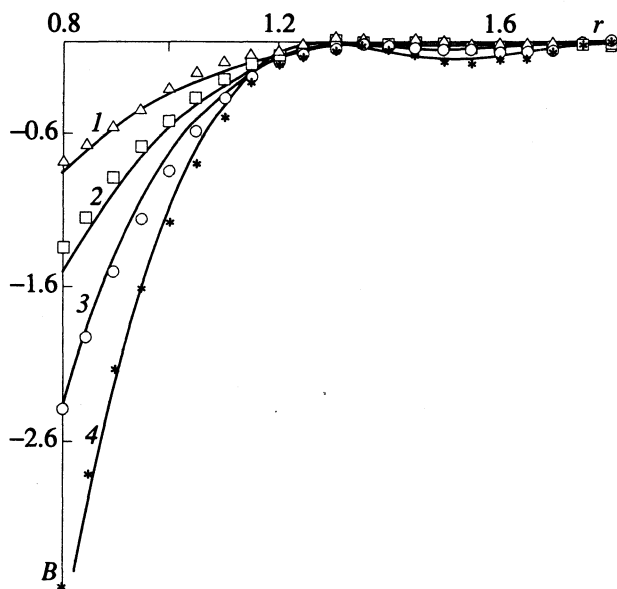


Рис. 3. Зависимости $B(r)$ для изотермы $\vartheta = 1.5$; линии – самосогласованное приближение $B(\psi) = -a_2\psi^2$, точки – данные Монте-Карло [17]: при $\rho = 0.6$ (1), 0.7 (2), 0.8 (3) и 0.9 (4).

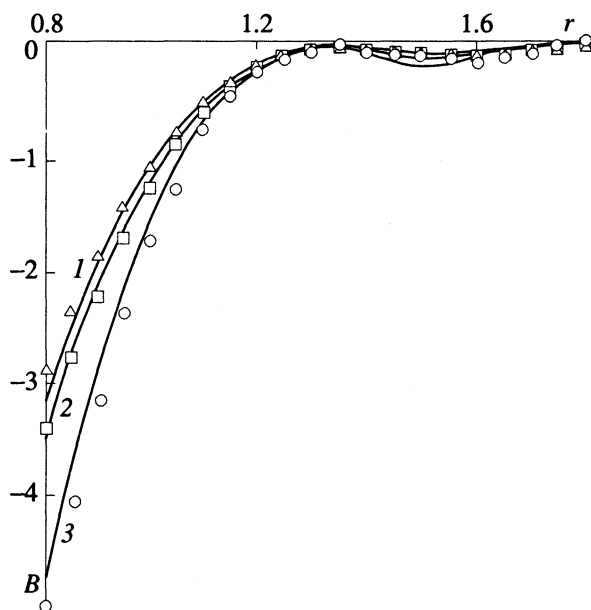


Рис. 4. Зависимости $B(r)$ для изотермы в истинно жидкой области, линии – самосогласованное приближение $B(\psi) = -a_2\psi^2$ точки – данные Монте-Карло [17] при $\rho = 0.8$ (1, 2) и 0.85 (3), $\vartheta = 1.0$ (1), 0.81 (2) и 0.72 (3).

между внутренней согласованностью и совпадением с литературными данными.

Тот факт, что предлагаемые выражения дают локальные значения производных термодинамических функций, становится особенно важным вблизи фазовых границ, где рассогласованность приближенных замыканий сильно растет, а ее

интегральные оценки становятся непригодными. Обычно для установления связи давление–сжимаемость либо численно интегрируют сжимаемость от некоторого известного состояния (например, бесконечно разреженного газа) до рассматриваемой точки, либо численно дифференцируют давление. И то, и другое требует трудоемких вычислений, которые вносят накапливающуюся ошибку согласования, наследуемую от каждой из предшествующих точек. Оба эти способа становятся не применимыми там, где погрешности вычисления давления становятся сравнимыми с величиной конечных приращений $\Delta P(\Delta r)$. Метод, основанный на согласовании производных КФ, а по ним и производных термодинамических параметров, оказывается не только более точным, но и более простым.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить Г.Н. Саркисова за плодотворные обсуждения и интерес к этой работе, а также М.А. Бузнина – за ряд конструктивных замечаний и предоставленные расчеты методом Монте-Карло, которые использованы на рис. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ

Здесь мы сформулируем алгоритм, в соответствии с которым, вычислялась величина термодинамической рассогласованности решения. Для типичного случая ограничимся первыми производными КФ по плотности и температуре, т.е. выражениями $I(\rho, \vartheta)$ и $J(\rho, \vartheta)$. Решение производных уравнений ОЦ требует записи соответствующих уравнений замыкания относительно производных (9), (10). БФ разложим в ряд по выбранным функциям $\varphi_i = (r, \rho, \vartheta)$:

$$B(r) = -\sum a_i \varphi_i.$$

Решим в рассматриваемой точке (ρ, ϑ) последовательно интегральные уравнения (1), а затем их производные:

$$\begin{cases} h(r_{12}) = C(r_{12}) + \rho C(r_{13}) \cdot h(r_{23}), \\ C(\rho, \vartheta, r) = h(\rho, \vartheta, r) - \omega(\rho, \vartheta, r) - \sum a_i \varphi_i, \end{cases} \quad (20)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial h_{12}}{\partial \rho} = \frac{\partial C_{12}}{\partial \rho} + \rho \left(\frac{\partial C_{13}}{\partial \rho} \cdot h_{23} + \frac{\partial h_{23}}{\partial \rho} \cdot C_{13} \right) + \\ \quad + C_{23} \cdot h_{31}, \\ \frac{\partial C}{\partial \rho} = \frac{\partial h}{\partial \rho} - \frac{\partial \omega}{\partial \rho} - \sum a_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial \rho} - \sum \varphi_i \frac{\partial a_i}{\partial \rho}, \end{cases} \quad (21)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial h_{12}}{\partial \vartheta} = \frac{\partial C_{12}}{\partial \vartheta} + \rho \left(\frac{\partial C_{13}}{\partial \vartheta} \cdot h_{23} + \frac{\partial h_{23}}{\partial \vartheta} \cdot C_{13} \right), \\ \frac{\partial C}{\partial \vartheta} = \frac{\partial h}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \omega}{\partial \vartheta} - \sum a_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial \vartheta} - \sum \varphi_i \frac{\partial a_i}{\partial \vartheta}. \end{cases} \quad (22)$$

Уравнения типа (20) – (22) эффективно решаются методом Малиевского–Лабика [18], являющимся в настоящий момент, по-видимому, самым быстроходящимся из известных итерационных алгоритмов решения интегральных уравнений теории жидкости.

Целевая функция, включающая в себя рассогласованность “давление–сжимаемость” и “энергия–давление” запишется в виде

$$s(\rho, \vartheta) = I^2(\rho, \vartheta) + J^2(\rho, \vartheta). \quad (23)$$

В случае точного решения соотношение между энергией и сжимаемостью выполняется как следствие (5) и (6). Однако для приближенного решения оно играет независимую роль, особенно заметную вдали от полной термодинамической согласованности. Переходя к конкретной реализации численной задачи, следует помнить о возможности использования в (23) еще одного слагаемого.

Считая $a_i(\rho, \vartheta)$ медленно меняющимися функциями температуры и плотности, пренебрежем их производными в (21) и (22), и варьируя величины a_i , принимаемые при данных ρ и ϑ постоянными, решим задачу на экстремум (23). Для того чтобы убедиться в допустимости сделанных относительно $\partial a_i / \partial \rho$ и $\partial a_i / \partial \vartheta$ предположений, следует решить аналогичную задачу на согласование в соседних точках $(\rho + \Delta\rho, \vartheta)$ и $(\rho, \vartheta + \Delta\vartheta)$. Если оцениваемые конечными разностями значения производных невелики и при подстановке в (21) и (22) незначительно влияют на результат, то решение можно считать правильным. Если же этими производными нельзя пренебречь, то следует рассмотреть согласование следующего порядка – условие (11) при $k = 1$, а расщепление бесконечной цепочки связанных уравнений произведем, пренебрегая вторыми производными от коэффициентов разложения $a_i(\rho, \vartheta)$. Расчет нескольких производных КФ может сделать задачу достаточно трудоемкой, поэтому в первую очередь, имеет смысл попытаться отыскать базис φ_i , позволяющий этого избежать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martynov G.A.* Fundamental theory of liquids. Method of Distribution Functions. Philadelphia, Bristol; N.Y.: Adam Hilger, 1992.
2. *Мартынов Г.А.* // Теорет. и мат. физика. 1975. Т. 22. № 1. С. 85.
3. *Lado F., Foiles S.M., Ashcroft N.W.* // Phys. Rev. 1983. V. A-28. № 4. P. 2374; *Rosenfeld Y., Ashcroft N.W.* // Ibid. 1979. V. A-20. P. 1208.
4. *Zerah G., Hansen J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 4. P. 2336.
5. *Martynov G.A., Vompe A.G.* // Phys. Rev. 1993. V. E-47. P. 1012.
6. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния / Пер. с англ. М.: Мир, 1978.

7. Хилл Т. Статистическая механика / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
8. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 5237.
9. Malijevsky A., Labik S. // Mol. Phys. 1987. V. 60. № 3. P. 663; Labik S., Malijevsky A. // Ibid. 1989. V. 67. № 2. P. 431.
10. Nicolas J.J., Gubbins K.E., Streett W.B. et al. // Ibid. 1979. V. 37. № 5. P. 1429.
11. Бузинер М.А. // Журн. физ. химии. В печати.
12. Percus J., Yevik G. // Phys. Rev. 1958. V. 110. P. 1.
13. Morita T., Hiroike K. // Progr. Theor. Phys. 1960. V. 23. P. 1003.
14. Madden W.G., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4208.
15. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Mol. Phys. 1983. V. 49. P. 1495; Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 1348.
16. Rogers F.J., Young D.A. // Phys. Rev. 1984. V. A-30. P. 999.
17. Llano-Restrepo M., Chapman W.G. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 3. P. 2046.
18. Labik S., Malijevsky A., Vonka P. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
19. Lebowitz J., Percus J.K. // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 251.

УДК 536.7

**К РАСЧЕТУ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИСТЕМ
С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ В ВИДЕ
ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ ПЕРЕМЕННОЙ ШИРИНЫ**

© 1994 г. С. Н. Демян, Б. Г. Абросимов, В. В. Голубев

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 19.04.93 г.

Проведен анализ одного из методов расчета вириальных коэффициентов, позволяющего получать точные аналитические результаты (структурных и термодинамических величин) для систем, внутримолекулярный потенциал которых описывается потенциалом прямоугольной ямы (параметры потенциала (ширина и глубина) считаются произвольными $\lambda \geq 1, \epsilon \geq 0$). Получено аналитическое выражение для диаграммы $C_4(r)$, входящей в майеровское разложение бинарной функции распределения по степеням плотности. Проведено сравнение с результатами, полученными другими методами, позволяющее оценить точность и целесообразность использования этого метода в исследовании рассматриваемых систем.

В настоящее время бурного развития теории жидкости и газов, когда имеет место множество различных подходов к проблеме, центральным остается использование интегральных уравнений. Наиболее известные из них это уравнения Кирквуда, Перкуса-Йевики, Боголюбова-Борна-Грина-Ивона, гиперцепное уравнение и др. Все эти уравнения приближенные и применение их иногда приводит к противоречивым результатам. Выбор наиболее удачного из них, в рамках той или иной задачи, может быть сделан путем сравнения с методами, дающими точное решение некоторых простых моделей. К последним можно отнести построение различных вириальных разложений, например, для функции распределения, свободной энергии или давления, которые представляют собой также и самостоятельный практический и теоретический интерес.

В данной работе проводится анализ одного из методов расчета вириальных коэффициентов на примере расчета одной диаграммы вириального разложения для функции распределения. В качестве потенциала взаимодействия рассматривается потенциал прямоугольной ямы. Этот потенциал, с одной стороны, аналитически прост, с другой, достаточно реалистичен и качественно верно передает характер межмолекулярного взаимодействия простых жидкостей

$$U(r) = \begin{cases} \infty & 0 \leq r < \sigma, \\ -\epsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma, \\ 0 & r \geq \lambda\sigma. \end{cases} \quad (1)$$

Как известно, разложение функции распределения $g_2(r)$ во втором порядке по плотности имеет следующий вид [1]:

$$g_2(r) = \exp[-U(r)/kT][1 + \rho g_1^*(r) + \rho^2 g_2^*(r) + \dots]. \quad (2)$$

Здесь $\rho = N/V, k$ – постоянная Больцмана,

$$g_1^*(r) = \int_V f(r_{13})f(r_{32})d\mathbf{r}_3, \quad (3)$$

$$g_2^*(r) = \frac{1}{2} [g_1(r)]^2 + C_3(r) + 2C_4(r) + \frac{1}{2} C_5(r), \quad (4)$$

где

$$C_3(r) = \int_V f(r_{13})f(r_{24})f(r_{34})d\mathbf{r}_3d\mathbf{r}_4, \quad (5)$$

$$C_4(r) = \int_V f(r_{13})f(r_{24})f(r_{23})f(r_{34})d\mathbf{r}_3d\mathbf{r}_4, \quad (6)$$

$$C_5(r) = \int_V f(r_{13})f(r_{23})f(r_{34})f(r_{14})f(r_{24})d\mathbf{r}_3d\mathbf{r}_4. \quad (7)$$

В отличие от (4), перечисленные выше интегральные уравнения дают для $g_2(r)$ иные представления. Так, для уравнения Перкуса-Йевики

$$g_2^*(r) = C_3(r) + 2C_4(r), \quad (8)$$

для гиперцепного уравнения

$$g_2^*(r) = \frac{1}{2} [g_1^*(r)]^2 + C_3(r) + 2C_4(r), \quad (9)$$

для уравнения Кирквуда

$$g_2^*(r) = \frac{1}{2} [g_1^*(r)]^2 + C_3(r) + 2C_4(r) + \frac{1}{2} C^k(r), \quad (10)$$

где $C^k(r)$ имеет довольно сложный вид [2].

С потенциалом (1) при $\lambda = 2$ были найдены точные аналитические выражения для $g_1^*(r)$, $C_3(r)$, $C_4(r)$ [2]. В указанной работе использовались методы, предложенные авторами работ [2, 3] и [4 - 9]. В [9] была записана расчетная формула для $C_5(r)$ с потенциалом (1) для $\lambda = 2$. Однако метод, используемый в указанной статье, а также в статьях [8 - 11], при расчете вириальных коэффициентов для давления не дает точных аналитических выражений, в частности зависимости от λ для сложных диаграмм, но, как утверждают авторы, позволяет с любой степенью точности оценить вириальные коэффициенты любого порядка.

В данной работе при использовании метода, предложенного в [4 - 9], впервые для потенциала (1) выведена расчетная формула для $C_4(r)$ при произвольном λ и проведен анализ пригодности этой формулы для расчетов, путем сравнения с точными аналитическими выражениями, найденными ранее другими методами [12 - 14].

Применим упомянутый выше метод к расчету интеграла (6). Итак, используя фурье-преобразование майеровской функции

$$f(r) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int \gamma(t) \exp(itr) dr, \quad (11)$$

а также определение $\delta(t)$ -функции

$$\delta(t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int \exp(itr) dr, \quad (12)$$

выражение для $C_4(r)$ мы можем записать следующим образом:

$$C_4(r) = \int \gamma(t_{13}) \gamma(|t_{13} - t_{34}|) \gamma(t_{34}) \gamma(t_{34}) \exp(it_{13} r_{12}) dt_{13} dt_{34}. \quad (13)$$

Теперь учтем, что [15]

$$\exp(it_{13} r_{12}) = (2\pi)^{1/2} \times \sum_{l=0}^{\infty} \left(l + \frac{1}{2}\right) i^l I_{l+\frac{1}{2}}(t_{13} r_{12}) (t_{13} r_{12})^{-1/2} C_l^{1/2}(\cos \theta_{13-12}), \quad (14)$$

где

$$\gamma(t) = (1+f) \gamma_0(t) - \lambda^3 f \gamma_0(\lambda t), \quad (15)$$

$$\gamma_0(\lambda |t_{13} - t_{34}|) = -\frac{I_{3/2}(\lambda |t_{13} - t_{34}|)}{(\lambda |t_{13} - t_{34}|)^{3/2}} = -2^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \times \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3}{2} + n\right) \frac{I_{3/2+n}(\lambda t_{13})}{(\lambda t_{13})^{3/2}} \frac{I_{3/2+n}(\lambda t_{34})}{(\lambda t_{34})^{3/2}} C_n^{3/2}(\cos \theta_{13-34}), \quad (16)$$

$I_\nu(x)$ – функции Бесселя, θ_{13-12} – угол между t_{13} и r_{12} , θ_{13-34} – угол между t_{13} и t_{34} , $C_l^{\nu}(\cos \theta)$ – полиномы Гегенбауэра [15], $f = \exp[\epsilon/kT] - 1$. Будем отсчитывать углы θ_{13} и θ_{34} от r_{12} . После постановки (16) в (15) и далее в (14) и в (13) получаем

$$C_4(r_{12}) = (2\pi)^{1/2} 2^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \sum_{(a_1, a_2, a_3, a_4)} (1+f)^{n_1} (-\lambda^3 f)^{n_2} \times \times \sum_n \sum_l \left(\frac{3}{2} + n\right) \left(\frac{1}{2} + l\right) i^l (a_1 a_2)^{-3/2} r_{12}^{-1/2} \times \times \int_0^{\infty} I_{3/2+n}(a_2 t_{13}) I_{3/2}(a_1 t_{13}) I_{1/2+l}(r_{12} t_{13}) t_{13}^{-3/2} dt_{13} \times \times (a_2 a_3 a_4)^{-3/2} \times \times \int_0^{\infty} I_{3/2+n}(a_2 t_{34}) I_{3/2}(a_3 t_{34}) I_{3/2}(a_4 t_{34}) t_{34}^{-3/2} dt_{34} \times \times \iint C_n^{3/2}(\cos \theta_{13-34}) C_l^{1/2}(\cos \theta_{13}) d\Omega_{13} d\Omega_{34}, \quad (17)$$

$\Gamma(x)$ – гамма-функция, где a_i принимают значения 1 или λ , n_1 и n_2 – число a_i , равных 1 и соответственно λ , причем $n_1 + n_2 = 4$.

Рассмотрим последний двойной интеграл. Учтем, что [15]

$$C_l^{1/2}(x) = P_l(x), \quad (18)$$

$$C_l^{3/2}(x) = \frac{dP_{l+1}(x)}{dx} = \sum_{s=0}^l (2S+1) P_s(x),$$

$P_l(x)$ – полиномы Лежандра. Штрих в сумме указывает, что S пробегает набор значений, четность которых равна l . Применим теорему сложения для полиномов Лежандра [15]

$$P_s(\cos \theta_{13-34}) = \quad (19)$$

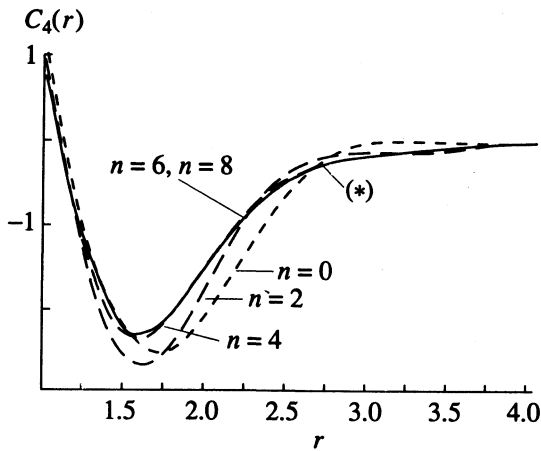
$$= \sum_{\sigma=-s}^s (-1)^\sigma P_s^\sigma(\cos \theta_{13}) P_s^{-\sigma}(\cos \theta_{34}) \exp[i\sigma(\varphi_{13} - \varphi_{34})].$$

Подставим (19) и (18) в двойной интеграл в (17), тогда

$$\iint C_n^{3/2}(\cos \theta_{13-34}) C_l^{1/2}(\cos \theta_{13}) d\Omega_{13} d\Omega_{34} = \iint \sum_{s=0}^n (2S+1) \times \quad (20)$$

$$\times \sum_{\sigma=-s}^s (-1)^\sigma P_s^\sigma(\cos \theta_{13}) P_s^{-\sigma}(\cos \theta_{34}) \times \times \exp[i\sigma(\varphi_{13} - \varphi_{34})] P_l(\cos \theta_{13}) d\Omega_{13} d\Omega_{34},$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$.



Графическое сопоставление диаграмм $C_4(r)$, рассчитанных по точным формулам [12 - 14] (кривая отмечена звездочкой) и по уравнению (22) при различных значениях n и $\lambda = 2$, $\epsilon = 0.3$.

Проинтегрируем по угловым переменным $d\Omega_{13}$. Интеграл по $d\phi_{13}$ отличен от нуля только при $\sigma = 0$, при этом

$$\int_{-1}^1 P_S(t) P_l(t) dt = \frac{4\pi}{(2S+1)} \delta_{Sl}.$$

Теперь для (20) получим

$$8\pi^2 \sum_{S=0}^n \delta_{Sl} \int P_S(\cos\theta_{34}) \sin\theta_{34} d\theta_{34}.$$

Последний интеграл отличен от нуля только когда $S = 0$, поэтому окончательно для (20) будем иметь

$$\iint C_n^{3/2}(\cos\theta_{13-34}) C_l^{1/2}(\cos\theta_{13}) d\Omega'_{13} d\Omega_{34} = 16\pi^2. (21)$$

С учетом полученного результата (21) окончательная формула для $C_4(r)$ имеет вид

$$C_4(r) = 16\pi^3 r^{-1/2} \times \sum_{(a_1, a_2, a_3, a_4)} (1+f)^{n_1} (-\lambda^3 f)^{n_2} (a_1 a_2)^{-3/2} (a_2 a_3 a_4)^{-3/2} \times (22) \times \sum_n \left(\frac{3}{2} + n\right) W_{3/2+n, 3/2, 1/2}^{3/2}(a_2, a_1, r) \times W_{3/2+n, 3/2, 3/2}^{5/2}(a_2, a_3, a_4).$$

Суммирование в формуле (22) выполняется по четным значениям n . Приведем определение

функций W и те из них, которые входят в формулу (22),

$$W_{b_1, b_2, \dots, b_n}^\sigma(a_1, a_2, \dots, a_n) = \int_0^\infty I_{b_1}(a_1 t) I_{b_2}(a_2 t) \dots I_{b_n}(a_n t) t^{-\sigma} dt, \\ W_{3/2+n, 3/2, 3/2}^{3/2}(a, b, c) = -\pi (2\pi)^{-3/2} (abc)^{-1/2} \times (-1)^{n/2} \sum_{l=0}^{n+1} \sum_{m=0}^1 \frac{(n+1+l)! (1+m)!}{l! (n+1-l)! m! (1-m)!} \times \frac{1}{(2+l+m)!} 2^{-(l+m)} a^{-l} b^{-m} [(-1)^{l+m} \times (a+b+c)^{2+l+m} + (-1)^l \text{sgn}(a-b+c) \times (a-b+c)^{2+l+m} + (-1)^m (b+c-a)^{2+l+m} + \text{sgn}(c-a-b) (c-a-b)^{2+l+m}], \\ W_{3/2+n, 3/2, 3/2}^{5/2}(a, b, c) = -(-1)^{n/2} \pi (2\pi)^{-3/2} \times (abc)^{-1/2} \sum_{r=0}^1 \sum_{l=0}^1 \sum_{k=0}^{n+1} \frac{(1+r)! (1+l)!}{r! (1-r)! l! (1-l)!} \times \frac{(n+1+k)!}{(n+1-k)! k!} \frac{1}{(3+r+l+k)!} [(-1)^{r+l+k} \times (a+b+c)^{3+r+l+k} + (-1)^{l+r} \text{sgn}(b-a+c) \times (b-a+c)^{3+r+l+k} + (-1)^{k+r} \text{sgn}(a-b+c) \times (a-b+c)^{3+r+l+k} + (-1)^r \text{sgn}(c-a-b) \times (c-a-b)^{3+r+l+k}] a^{-k} b^{-l} c^{-r} 2^{-(r+l+k)}$$

Метод получения приведенных формул дан в статье [10].

На рисунке представлены кривые для диаграммы $C_4(r)$, рассчитанные по точным формулам [12 - 14] и по формуле (22) при различных значениях n и $\lambda = 2$, $\epsilon = 0.3$. Из рисунка видно, что уже при $n = 4$ кривые почти совпадают, а при $n = 8$ уже не различимы. В точке минимума их значения отличаются от точного значения на 3 и 0.07% соответственно. Однако расчетное время при больших n быстро возрастает и в случае многокомпонентных систем значительно превышает время прямого численного интегрирования. Однако, если учесть принципиальную возможность для потенциала (1) оценить любой член ряда (2), то анализируемый метод может оказаться полезным при построении различного рода вариационных принципов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 340.
2. McQuarrie D.A. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3456.

3. *Nijboer B.R.A., Van Hove L.* // *Phys. Rev.* 1952. V. 85. № 5. P. 777.
4. *Katsura S.* // *Phys. Rev.* 1959. V. 115. № 6. P. 1417.
5. *Barker J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. № 10. P. 2558.
6. *Hauge E.H.* // *Ibid.* 1963. V. 39. № 2. P. 389.
7. *Katsura S.* // *Ibid.* 1963. V. 39. № 8. P. 2068.
8. *Kilpatrick J.E., Katsura S.* // *Ibid.* 1966. V. 45. № 6. P. 1866.
9. *Katsura S.* // *Ibid.* 1969. V. 50. № 8. P. 3579.
10. *Satoh H., Tanaka M., Katsura S.* // *Molec. Phys.* 1984. V. 53. № 5. P. 1195.
11. *Sevick E.M., Monson P.A.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 4. P. 3070.
12. *Демин С.Н., Абросимов Б.Г., Голубев В.В.* Термодинамика системы с потенциалом прямоугольной ямы варьируемой ширины. IV. Функция распределения. Свободная энергия. Давление $1 \leq K \leq 2$. М., 1992. 33 с. – Деп. в ВИНТИ 01.12.92, № 3402-В92.
13. *Демин С.Н., Абросимов Б.Г., Голубев В.В.* Термодинамика системы с потенциалом прямоугольной ямы варьируемой ширины. I. Функция распределения. Свободная энергия. Давление $2 \leq K \leq 3$. М., 1992. 29 с. – Деп. в ВИНТИ 01.12.92, № 3401-В92.
14. *Демин С.Н., Абросимов Б.Г., Голубев В.В.* Термодинамика системы с потенциалом прямоугольной ямы варьируемой ширины. III. Свободная энергия многокомпонентной системы в первом порядке по плотности. М., 1992. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 13.03.92, № 868-В92.
15. *Виленкин Н.Я.* Специальные функции и теория представлений групп. М.: Наука, 1965. С. 588.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:541.183

СОСТОЯНИЕ СЕРЕБРА В АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКЕ, ПОДВЕРГНУТОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ

© 1994 г. Е. Ю. Батян*, Г. А. Браницкий*, Н. Е. Богданчикова**, М. Н. Дулин***

* Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск

** Российская академия наук, Сибирское отделение

*** Институт катализа, Новосибирск

*** Институт теплофизики, Новосибирск

Поступила в редакцию 10.05.93 г.

Методом электронной спектроскопии диффузного отражения изучено влияние восстановительной и окислительной обработки на состояние серебра в алюмосиликатном катализаторе парциального окисления метанола до формальдегида. Установлено, что в поверхностном слое гранул серебро находится преимущественно в виде ионов; при растирании гранул ионы серебра восстанавливаются в атомы и агломерируют в кластеры с размером менее 2 нм. Показано, что хранение размолотого образца на воздухе приводит к окислению кластеров.

К настоящему времени накоплено достаточно много экспериментальных данных, полученных методами электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и др., указывающих на образование активных форм серебра в матрицах различного состава и нанесенных металлических катализаторах под воздействием реакционной среды [1, 2].

На катализаторе, в котором серебро равномерно распределено в небольшом количестве по поверхности и объему гранул алюмосиликатного носителя, достигнута конверсия метанола в формальдегид 93.2% при селективности 93.4% [3].

В данной работе рассмотрены результаты исследования методом ЭСДО изменений электронного состояния серебра в гранулах алюмосиликатного катализатора при нагревании в токе водорода, под воздействием смеси паров метанола с воздухом, а также при высокотемпературной обработке гранул и хранении полученного их растиранием порошка на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гранулы алюмосиликатной керамики с соотношением оксидов $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 9 : 1$ (мол.) и содержанием серебра 6 мас. % готовили по методике, описанной в [4]. Нитрат серебра вводили в смесь природных алюмосиликатов на стадии формирования из нее гранул с размерами 1 - 3 мм, которые затем прокаливали на воздухе при 1620 К.

Регистрацию электронных спектров диффузного отражения (ЭСДО) проводили на спектрометрах "Shimadzu UV-480", "Specord-M-40" (приставка на диффузное отражение). Для сравнения использовали алюмосиликатную керамику без серебра. Перед спектральными исследованиями образцы растирали в фарфоровой ступке на воздухе. Были получены также рентгеновские оже-электронные спектры с использованием излучения AlK_α на спектрометре ESCA-3. Размеры частиц серебра и их форму изучали на

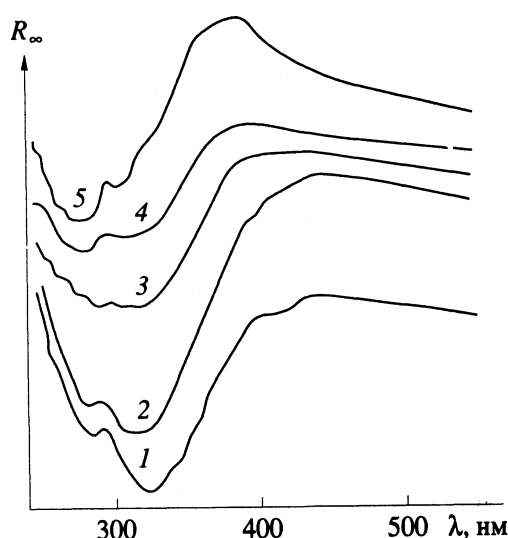


Рис. 1. Спектры диффузного отражения серебра в свежеразмолотой алюмосиликатной керамике (1) и в процессе ее хранения на воздухе в течение 3 (2), 10 (3), 17 (4), 24 ч (5).

электронном микроскопе (ЭМ) УЭМВ-100ЛМ методом углеродных реплик. Рентгеновский анализ образцов проводили на дифрактометре ХСГ-4А (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) и на приборе КРМ-1 (методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР)).

Обработку гранул водородом и метанолю-воздушной смесью, определение их каталитической активности проводили в установке проточного типа в условиях, соответствующих промышленным [3, 5]. Газообразные продукты анализировали хроматографически, формальдегид – титриметрическим методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты ЭМ-наблюдений, выполненных нами, указывают, что в исследуемой алюмосиликатной керамике частицы серебра имеют в основном размеры 1 - 4 нм. Вклад более крупных частиц (до 30 нм) незначителен. По данным МУР наиболее вероятный размер частиц серебра в образцах находится в области 2 нм. Распределение частиц серебра очень узкое и доля частиц размером более 4 нм невелика.

Кривые, приведенные на рис. 1, представляют спектры ЭСДО образца в процессе хранения в растертом виде на воздухе в течение суток. Спектр ЭСДО свежеразмолотой исходной гранулы (кривая 1) имеет максимум поглощения в области 320 - 340 нм, более слабый максимум – в области 280 нм и плечо у 410 - 420 нм. После пребывания порошка на воздухе, по-видимому, вследствие взаимодействия с кислородом воздуха, уменьшается относительная интенсивность полос поглощения (п. п.) 320 - 340 нм, растет интенсивность п. п. 280 нм и исчезает плечо в области 410 нм (кривые 2 - 5). Кроме того полосы поглощения сдвигаются в коротковолновую область: от 320 - 340 до 300 - 315 нм и от 280 до 270 нм. Последнюю полосу авторы работ [6, 7] приписывают окисленным кластерам серебра. В работах [8, 9] полоса поглощения при 310 - 315 нм связана с внутренним фотоэффектом пленки металлического серебра. В работах [10 - 15] полосы поглощения 320 - 340 нм относят к малым кластерам серебра, размер которых, по различным данным, варьируется от нескольких атомов до 2 нм.

Наши данные, полученные с помощью методов ЭМ, МУР и рентгенографии (РГ), исключают присутствие серебра в образцах в виде пленки. Это дает основание предположить, что п. п. 300 - 315 нм обусловлена смещением п. п. 320 - 340 нм вследствие частичного ее слияния с п. п. 270 - 280 нм в результате значительного уменьшения интенсивности первой и увеличения интенсивности второй при более длительном контакте образца с воздухом. Иначе говоря, одной из причин появления в спектре п. п. 300 - 315 нм, по-видимому, является плохое разрешение полосы поглощения незаря-

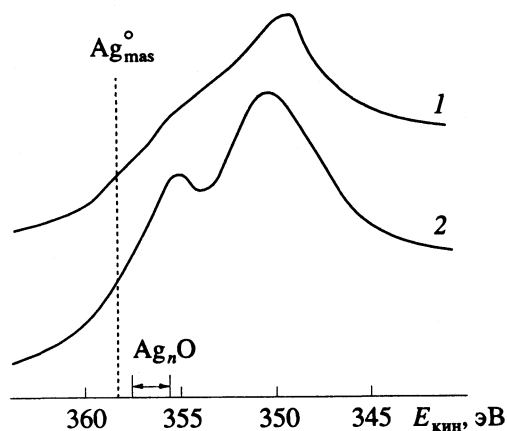


Рис. 2. Оже-электронный спектр серебра в свежеразмолотой алюмосиликатной керамике (1) и после контакта порошка с воздухом в течение 24 ч (2).

женных кластеров (320 - 340 нм) и ставшей более интенсивной полосы поглощения окисленных кластеров серебра (270 - 280 нм).

Полоса поглощения 420 - 410 нм, согласно [6, 16], обусловлена плазморезонансным поглощением кластерами и кристаллитами серебра различных размеров. В нашем случае эта полоса поглощения в спектре свежеразмолотого образца может быть обусловлена присутствием небольшого количества частиц серебра с размерами 10 - 30 нм, фиксируемых с помощью ЭМ и МУР, а ее исчезновение в процессе хранения на воздухе – окислением этих частиц.

Дополнительные результаты, подтверждающие окисление кластеров серебра при контакте размолотого образца с воздухом, были получены с помощью рентгеновской оже-электронной спектроскопии (рис. 2). Пунктирной прямой показано значение кинетической энергии $Ag MNN$ для массивного металлического серебра, а на оси абсцисс отмечен интервал значений кинетической энергии оже-перехода для массивных оксидов серебра [17]. Из рисунка видно, что спектр образца сразу после растирания представляет собой плохо разрешенную линию, включающую область кинетической энергии $Ag MNN$ металлического серебра и его оксидов. Это может указывать на присутствие в образце как окисленного, так и восстановленного серебра. После суточного контакта растертого образца с воздухом в спектре появляется линия в области 355.5 эВ, характерная для оже-перехода одновалентного серебра ($Ag(I)$), и уменьшается уширение более интенсивной линии со стороны металлического серебра.

Таким образом, при хранении образца на воздухе свыше 24 ч происходит глубокое окисление кластеров серебра, характеризующихся п. п. 320 - 340 нм.

Для выяснения влияния растирания гранул на состояние серебра был получен спектр диффузного отражения неразмолотых гранул катализатора.

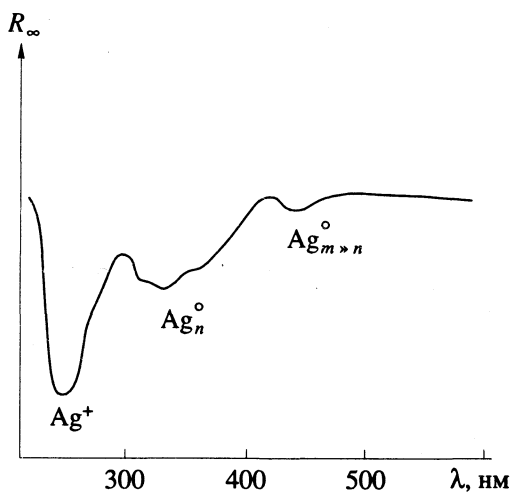


Рис. 3. Спектр диффузного отражения серебра в гранулах алюмосиликатной керамики.

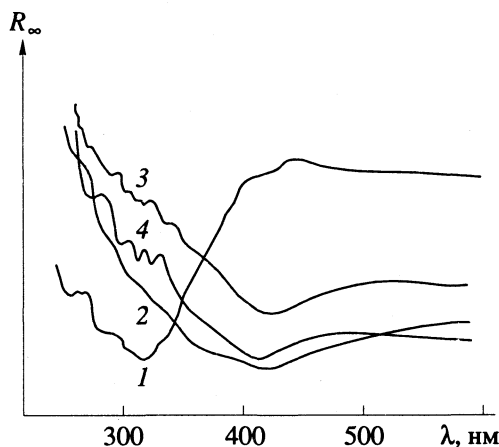


Рис. 4. Электронные спектры диффузного отражения серебра в алюмосиликатной керамике после ее обработки в течение 1 ч водородом при 298 (1), 573 (2), 772 К (3) и метанола-воздушной смесью (4) при 823 - 873 К.

Как видно из рис. 3, в спектре есть три полосы поглощения: интенсивная (240 - 260 нм), средняя (300 - 340 нм) и слабая (400 - 420 нм). Согласно литературным данным, п. п. 240 - 250 нм [6 - 9, 13] определяется переходом $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ ионов Ag^+ . Наблюдаемое в нашем образце уширение в длинноволновую область в спектре (240 - 260 нм вместо 240 - 250 нм) может быть обусловлено присутствием других заряженных форм серебра ($Ag_n^{\delta+}$). Более слабые полосы поглощения 300 - 340 и 400 - 420 нм можно приписать кластерам и кристаллитам серебра, образующимся на поверхности гранул.

Исчезновение полосы поглощения в области ионного серебра (240 - 260 нм) и резкое усиление поглощения в области малых кластеров серебра (320 - 340 нм) в спектре свежеразмолотого образца по сравнению со спектром отражения

гранулы указывают на образование кластеров в результате механо-химических процессов при размалывании гранул. Поскольку при рентгенографическом и электроннографическом исследовании нами не выявлены какие-либо фазы, содержащие окисленное серебро, то можно предположить, что ионы серебра стабилизированы алюмосиликатной матрицей.

Следует отметить, что восстановление и агрегирование серебра при растирании его соединений наблюдалось ранее [18]. Так как прочность на раскалывание гранул исследованного нами катализатора значительна, то сильное механическое воздействие, необходимое для получения порошкообразного порошка, вероятно, приводит к дестабилизации ионов серебра. При этом происходит их восстановление до атомов и агрегация последних в кластеры.

Изложенные результаты указывают на то, что в исследованной алюмосиликатной керамике серебро находится преимущественно в виде ионов Ag^+ , стабилизированных, вероятно, в полостях керамического каркаса. При механо-химическом воздействии происходит восстановление ионов серебра до атомов и их агрегация в кластеры размером 2 нм, которые практически полностью окисляются при контакте с воздухом при комнатной температуре.

С целью изучения влияния восстановительной среды на состояние серебра в катализаторе гранулы выдерживали в потоке водорода в течение 1 ч при различных температурах. Как видно из рис. 3, спектр исходного образца имеет максимум поглощения в области 240 - 260 нм, а после водородной обработки при комнатной температуре наблюдается полоса поглощения в области 300 - 340 нм (рис. 4, кривая 1). Как уже отмечалось, п. п. при 240 - 260 нм отвечает ионам серебра (Ag^+), стабилизированным в матрицах, а поглощение в области 300 - 340 нм можно отнести к малым кластерам серебра (Ag_n^o), размер которых не превышает 2 нм. Таким образом, уже при комнатной температуре в потоке водорода происходит восстановление ионной формы серебра и образование малых кластеров серебра. Обработка водородом при 573 и 773 К (кривые 2 и 3 на рис. 4) приводит к исчезновению п. п. 300 - 340 нм и появлению поглощения с максимумом в области 410 - 420 нм, характерным для плазморезонансного поглощения более крупных частицами металлического серебра. Наблюдаемое изменение оптического спектра может быть объяснено коалесценцией образующихся на начальных стадиях восстановления кластеров серебра в частицы серебра, размер которых, по данным электронной микроскопии, не превышает 10 - 20 нм.

Оптический спектр образца, обработанного метанола-воздушной смесью (кривая 4 на рис. 4),

незначительно отличается от спектра образца, восстановленного в водороде при 773 К (кривая 3 на рис. 4). Это может указывать на сходные изменения, происходящие в системе при воздействии метанола-воздушной смеси и водорода при 773 - 873 К. Однако следует отметить, что в спектр ЭСДО катализатора, обработанного реакционной смесью, большой вклад вносят окисленные (п. п. 270 - 290 нм) и малые кластеры серебра (п. п. 300 - 340 нм), размер которых не превышает 2 нм. Таким образом, наряду с процессами восстановления, в катализаторе протекают и окислительные процессы, приводящие к образованию заряженных форм серебра ($Ag_n^{\delta+}$).

Как отмечалось в работе [7], формирование активной поверхности массивного и нанесенного на пемзу серебряного катализатора происходит под воздействием реакционной среды в течение длительного времени (50 и 1800 ч соответственно). При этом в спектрах ЭСДО указанных катализаторов фиксируются полосы поглощения 240 - 250, 270 и 390 - 420 нм, которые соответствуют поглощению ионами серебра (Ag^+), окисленными кластерами ($Ag_n^{\delta+}$), кластерами (Ag_n°) и кристаллитами различных размеров. В нашем случае формирование указанных активных состояний серебра под воздействием реакционной среды (рис. 4, кривая 4) происходит в течение 1 ч, что обеспечивает высокую начальную активность катализатора. Можно предположить, что в данном случае высокоактивные в реакции частицы серебра формируются не путем дезагрегации пленки металла, как это наблюдается в случае массивных и нанесенных катализаторов [7], а путем агрегации атомов серебра, образующихся при восстановлении стабилизированных в керамике ионов Ag^+ .

Таким образом, проведенное исследование свидетельствует о том, что при воздействии восстановительной среды уже при комнатной температуре происходит восстановление стабилизированных в керамике ионов серебра до кластеров (Ag_n°) с размером менее 2 нм. Полученные кластеры при контакте с окислительной средой окисляются с образованием $Ag_n^{\delta+}$, а при нагревании в среде водорода агломерируют. При обработке реакционной смесью эти два процесса идут параллельно с большей скоростью, чем это имеет место на массивных и нанесенных катализаторах,

что и обеспечивает высокую начальную активность исследованного серебряного катализатора окисления метанола.

Авторы статьи благодарят В.В. Свиридова за участие в обсуждении результатов и проявленный интерес к работе.

Исследование профинансировано Фондом фундаментальных исследований Академии наук Беларуси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хасин А.В. // Взаимодействие катализатора и реакционной системы. Новосибирск: Наука, 1988. С. 124.
2. Пестряков Л.Н. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: УДН им. П. Лумумбы, 1988.
3. Батян Е.Ю., Браницкий Г.А., Лашук Л.И. // Тез. I Всесоюз. съезд. "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры". Пермь, 1990. С. 63.
4. Батян Е.Ю., Свиридов В.В., Ивановская М.И. и др. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 1993. № 1. С. 18.
5. Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.
6. Богданчикова Н.Е., Ануфриенко В.Ф., Давыдов А.А. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 3. С. 765.
7. Девочкин А.Н., Пестряков А.Н., Курина Л.Н. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1959.
8. Пестряков А.Н., Давыдов А.А., Курина Л.Н. // Там же. 1986. Т. 60. № 6. С. 2081.
9. Пестряков А.Н., Филочева О.Д. // Вопросы кинетики и катализа. Сборник научных трудов. Иваново: ИГМИ, 1988. С. 72.
10. Welker T., Schaber H., Martin T.P. // Growth and properties of metal clusters / Ed. by J. Bourdon. Amsterdam etc: Elsevier, 1930. P. 217.
11. Texter J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 2118.
12. Ozin G.A. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1980. V. 14. P. 7.
13. Kreibig U. // Appl. Phys. 1976. V. 10. P. 255.
14. Kaizer R. // Z. Phys. 1952. B. 132. S. 483.
15. Bogdanchikova N.E., Dulin M.N., Davydov A.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. V. 41. P. 73.
16. Kreibig U., Zacharias P. // Z. Phys. 1976. B. 231. S. 128.
17. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E. // Hand-book of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer, 1979.
18. Свиридов В.В., Браницкий Г.А. // Сборник гетерогенных химических реакций. Минск: Изд. МВО БССР, 1961. С. 129.

УДК 541.764:542.97

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ
СИТОСТЕРИНА И N,O-ДИАЦЕТИЛСОЛАСОДИНА
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

© 1994 г. А. Б. Соловьева, Е. А. Лукашова, Г. С. Гриненко, В. И. Мельникова,
Л. И. Климова, Е. В. Криканова

Российская академия наук,
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 23.06.93 г.

Обнаружена каталитическая активность порфиринов марганца и железа в присутствии борогидрида натрия в реакции стереоселективного гидроксирования ситостерина и N,O-диацетилсоласодина с образованием соответствующих 5 α -гидроксипроизводных. Найдены кинетические параметры процесса. Показано, что *мезо*-заместители порфиринового цикла и заместители D-кольца стероидного субстрата по-разному влияют на константу скорости и оборачиваемость катализатора.

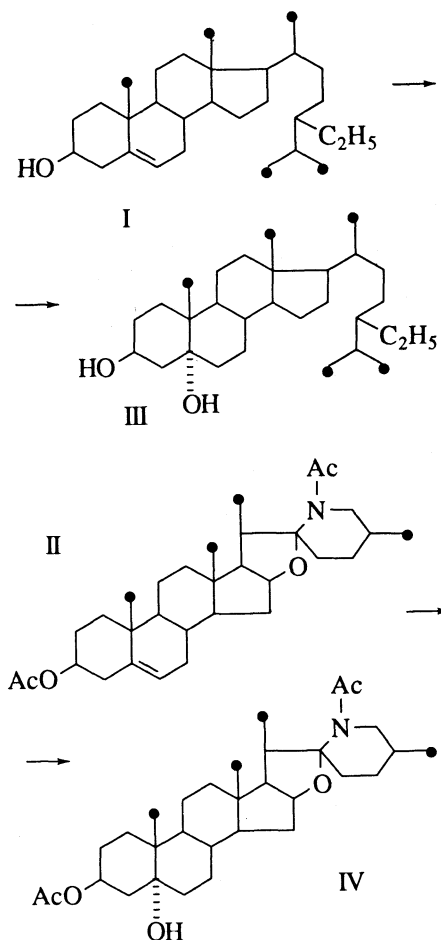
Гидроксильные производные стероидов являются важными промежуточными соединениями, используемыми для модификации стероидов по методу Бреслоу [1, 2], при котором эфиры стероидных спиртов и некоторых карбоновых кислот как внутренние реагенты избирательно взаимодействуют с дезактивированным центром молекулы. Так, иодсодержащие сложные эфиры 5 α -гидроксипроизводных холестерина и ситостерина подвергаются фотохимическому превращению в андростандион [1, 3] – полупродукт промышленного синтеза ряда половых и кортикостероидных гормонов.

Гидроксирование двойной связи C₅-C₆ стероидных олефинов осуществляется обычно в несколько стадий: фотохимическим окислением с последующим восстановлением неопределенных гидроперекисных соединений [4, 5], восстановительным расщеплением эпоксидов [6] или получением ртутисодержащих производных с последующей их гидратацией [7]. При этом не достигаются ни количественные выходы, ни регио- и стереоселективность.

В то же время в присутствии порфириновых комплексов марганца и железа (ПМп и ПFe) и борогидрида натрия протекает в одну стадию и с высокой скоростью гидроксирование двойной связи C₅-C₆ холестерина и андростена. При этом с препаративными выходами образуются только 5 α -гидроксипроизводные, т.е. реакция проходит со 100%-ной стерео- и региоселективностью.

Ниже представлены результаты исследования¹ реакции гидроксирования, катализируемые

системой ПМп–восстановитель, ситостерина (I) и соласодина (в виде его диацетильного производного) (II) – стероидных олефинов растительного происхождения, применяющихся в качестве сырья для промышленного синтеза гормональных препаратов



¹ Работа выполнена в рамках программы Российского фонда фундаментальных исследований, код проекта 93-03-18307.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитическую реакцию проводили в смешанном хлороформ-этанольном (1 : 1) растворе в термостатированном реакторе при температуре 20°C на воздухе в присутствии МПн и ПFe и активатора (восстановителя) – борогидрида натрия. Использовались следующие металлопорфирины (МП): тетрафенилпорфиринат марганца хлорида (ТФПМн), тетра(*n*-метоксифенил)порфиринат марганца ацетата (ТМФПМн), тетра(*n*-пиридил)порфиринат марганца ацетата (ТППМн), тетра(*n*-нитрофенил)порфиринат марганца ацетата (ТНФПМн), тетра(*n*-аминофенил)порфиринат марганца ацетата (ТАФПМн), тетрафенилпорфиринат железа хлорида² (ТФПFe). В реактор последовательно вводили раствор субстрата и МП в хлороформ-этанольной смеси, интенсивно перемешивали до их полного растворения, прибавляли раствор борогидрида натрия в этаноле и начинали отсчет времени реакции. За кинетикой процесса следили по поглощению реакционной системой кислорода, а также методом ТСХ (Silufol, проявитель – 5% раствор фосфорно-молибденовой кислоты в этаноле).

В качестве субстратов использовали ситостерин (I) (выделен из сульфатного мыла хвойных пород древесины) и N,O-диацетилсоласодин (II) (хроматографическая чистота не менее 98%; получен ацелированием соласодина уксусным ангидридом [8]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В присутствии системы (МП, M = Mn, Fe) – восстановитель ситостерин гидроксилируется при комнатной температуре с образованием в качестве единственного продукта 5 α -гидроксиситостерина (III) с выходом 85 - 95%. Соединение III представляет собой белые пластины с температурой плавления 220 - 222°C (из этилацетата); $R_f = 0.27$ (гексан–этилацетат 6 : 4; для исходного соединения I значение $R_f = 0.80$). ИК-спектр (KBr) (ν , см⁻¹): 3635, 3420, 3320 (ОН), 1045 (СО); ¹H-ЯМР (CDCl₃) (δ , м. д.): 0.65 (с, 3H, 18-Me), 0.99 (с, 3H, 19-Me), 0.76 - 0, 94 (неразрешенный мультиплет, состоящий из двух дублетов и триплета, (12H, 21-Me, 28, 29-Me, 26-Me), 4.08 (м, 1H, 3 β -H). По сравнению с исходным ситостерином, где для 3 β -H химический сдвиг составляет 3.52 м. д., в 5 α -гидроксиситостерине за счет влияния 5 α -гидроксила наблюдается смещение сигнала на 0.56 м. д. в слабое поле, аналогичное смещение наблюдали в случае холестерина [9], где стереохимия была установлена независимым путем.

Эффективность используемых катализаторов оценивали по двум параметрам: $k_{эф}$ “удельная” (отнесенная к молю субстрата и молю катализа-

Таблица 1. Кинетические параметры гомогенного гидроксилирования ситостерина в присутствии МП при комнатной температуре ([ситостерин] = 10⁻² М, [МП] = 2.5 × 10⁻⁴ М, [NaBH₄] = 10⁻² М) в смеси этанол/хлороформ (4 : 1)

МП	α , %	$k_{эф}$, л/(моль с)	μ
ТФПМн	70	8	160
ТМФПМн	80	10	160
ТППМн	95	25	140
ТНФПМн	80	10	160
ТАФПМн	80	10	190
ТФПFe	40	2	90

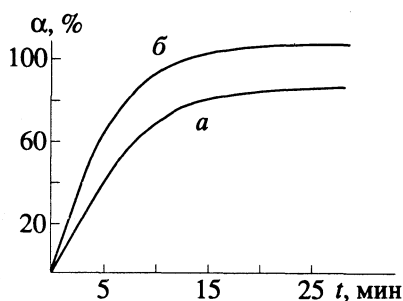
Примечание. $k_{эф} = k_{набл}/[\text{субстрат}] \times [\text{катализатор}]$, $k_{набл}$ – наблюдаемая константа скорости реакции, определяемая по наклону кинетических кривых поглощения кислорода и образования продукта в начальные моменты времени (изучаемый каталитический процесс протекал без индукционного периода).

Таблица 2. Кинетические параметры гомогенного гидроксилирования N,O-диацетилсоласодина в присутствии МП при комнатной температуре ([соласодин] = 10⁻² М, [МП] = 10⁻⁴ М, [NaBH₄] = 10⁻² М) в смеси этанол/хлороформ (4 : 1)

МП	α , %	$k_{эф}$, л/(моль с)	μ
ТФПМн	95	15	170
ТМФПМн	100	20	180
ТППМн	100	40	150
ТНФПМн	100	20	180
ТАФПМн	100	20	200
ТФПFe	50	5	80

тора) – эффективная константа скорости гидроксилирования и μ – оборачиваемость катализатора, равная количеству продукта в молях, образующегося в присутствии одного моля катализатора до его полной деградации. Величины параметров $k_{эф}$ и μ , а также выход 3 β , 5 α -ситостанола для разных МП приведены в табл. 1. Продуктом гидроксилирования N,O-диацетилсоласодина (II) в исследуемых процессах являлся только 5 α -гидрокси-N,O-диацетилсоласодин (IV), т.е. процесс, так же как и для ситостерина, протекал со 100%-ной стереоселективностью. Соединение IV кристаллизовалось в виде белых игл, температура плавления 217 - 218°C (из этилацетата), $R_f = 0.45$ (для исходного $R_f = 0.60$ (гексан–этилацетат 6 : 4)), $[\alpha]^{18D} - 30^\circ$ (с, 0.77 в хлороформе). ИК-спектр (KBr) (ν , см⁻¹): 3500, 3450 (ОН), 1735, 1712 (C=O), 1650 (C–N), 1250 (C–O); ¹H-ЯМР (CDCl₃) (δ , м. д.): 0.89 (с, 3H, 18-Me), 0.96 (д, 3H, J 6 Гц, 26-Me), 1.01 (с, 3H, 19-Me), 1.06 (д, 3H, J 6 Гц, 21-Me), 2.01 (с, 3H, 3 β -Ac), 2.20 (с, 3H–N–Ac), 4.38 - 3.82 (м, 2H, N–CH),

² Для удобства изложения в сокращенных формулах противоионы опущены.



Кинетические кривые (α – степень конверсии субстрата) образования 5 α -гидроксиситостерина (а) и 5 α -гидроксисоласодина (б) при гидроксировании субстратов системой молекулярный кислород – NaBH_4 и ТАФПМп. Условия протекания реакций см. табл. 1, 2.

5.16 (м, 1Н, 3 α -Н). Для 5 α -гидроксисоласодина наблюдается также сдвиг для 3 β -Н за счет влияния 5 α -гидроксигруппировки, равный 0.56 м. д. [10].

Кинетические параметры процесса гидроксирования N,О-диацетилсоласодина приведены в табл. 2.

Ранее была предложена кинетическая схема процесса окисления олефинов системой молекулярный кислород–МП–восстановитель [11], согласно которой каталитический процесс начинается с восстановления центрального иона – Mn или Fe в молекуле МП и образования формы катализатора PMn^{2+} и PFe^{2+} . В присутствии субстрата и кислорода далее происходит образование тройного промежуточного комплекса – восстановленный металлопорфирин–дискислород–субстрат, распадающегося в присутствии NaBH_4 с образованием продуктов и исходного ПМп. При этом полагалось, что дискислородный фрагмент в комплексе имеет синглетоподобную природу [12]. Действительно, процесс окисления сопряженных диеновых и многоядерных ароматических углеводородов указанной системой по составу продуктов и специфичности аналогичен процессу с участием свободного синглетного кислорода. Активировать молекулярный кислород до синглетоподобного состояния могут PMn^{2+} и PFe^{2+} с ионом металла в высокоспиновом ($S = 5/2$) состоянии [13]. В комплексах МП относительный вес высокоспинового состояния для $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ зависит в том числе и от донорно-акцепторных свойств мезо-заместителей порфиринового цикла [14]. Следовательно, каталитическую активность ПМп и PFe можно увеличить введением донорных заместителей в мезо-положения.

Действительно, как следует из приведенных данных, наиболее активным в окислении ситостерина и соласодина является ТППМп, имеющий пиридилные – наиболее сильные электронодонорные заместители в мезо-положениях порфиринового цикла.

В то же время оказалось, что природа заместителей в кольце D стероидного олефина практически не влияет на начальную скорость (рисунок) и глубину окисления (I) и (II), что свидетельствует, вероятно, о преимущественном участии в комплексообразовании субстрата с МП олефинового фрагмента стероидной молекулы, поскольку, как было обнаружено, непосредственное окружение олефинового фрагмента оказывает определяющее влияние на скорость процесса. Так, разница в скоростях и глубинах превращений алкеновых и стероидных углеводов составляет 2 - 3 порядка [11].

При этом оборачиваемость катализатора, μ , зависящая от устойчивости активной формы катализатора – PMn^{2+} , связана как с природой стероидных олефинов, так и со свойствами мезо-заместителей в молекуле металлопорфина. При сравнении величин $k_{\text{эф}}$ и μ в реакции гидроксирования ситостерина и соласодина видно, что для последнего возрастает оборачиваемость катализатора (при практически неизменной величине эффективной константы скорости), что свидетельствует о специфичности взаимодействия N,О-диацетилсоласодина с активной формой ПМп. Наличие в молекуле соласодина спироаминокетальной группировки может обуславливать дополнительное обратное донорно-акцепторное взаимодействие группировки N–C–O с периферией молекулы МП, повышая стабильность активной формы катализатора.

Следует отметить также, что МП, имеющие наиболее сильные донорные заместители в мезо-положениях, подвержены ускоренной деградации катализатора. Действительно, данные по оборачиваемости показывают, что в обоих изученных процессах для ТППМп, имеющего наибольшую величину $k_{\text{эф}}$, величина μ наименьшая из всех ПМп.

Одностадийный процесс гидроксирования с высокими выходами промышленно доступных ситостерина и соласодина делает возможным использование 5 α -гидроксипроизводных ситостерина и соласодина (III, IV) в качестве полупродуктов для осуществления процесса химической деградации по методу Бреслоу. Это позволит получать такие соединения, как 14 α -гидроксипроизводное андростана, обладающее противоопухолевой активностью [15]; 14 α , 17 α -диоксипроизводные прегнана, обладающие гестагенной активностью [16]. Кроме того, расщеплением спирокетального фрагмента в молекуле N,О-диацетил-5 α -гидроксисоласодина можно получить большой набор новых производных ряда соласодина, представляющих перспективные объекты для биологических исследований [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Welzel P., Hobert K., Ponty A.* // *Tetrahedron Letters*. 1983. V. 24. № 31. P. 3199.
2. *Maitra U., Breslow R.* // *Ibid.* 1986. V. 27. № 27. P. 3087.
3. *Welzel P., Hobert K., Ponty A. et al.* // *Tetrahedron*. 1985. V. 41. № 20. P. 4509.
4. *Kulig M.J., Smith L.L.* // *J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 3639.
5. *Schenck G.O., Gollnik K., Neumuller O.A.* // *Liebigs Ann. Chem.* 1957. B. 603. S. 46.
6. *McQuillin F.J., Ord W.O.* // *J. Chem. Soc.* 1959. P. 3169.
7. *Физер Л., Физер М.* // *Стероиды*. М., 1964. 207 с.
8. *Климова Л.И., Красавина Л.С., Маланина Г.Г. и др.* // *Хим.-фарм. журн.* 1970. № 9. С.12.
9. *Соловьева А.Б., Мельникова В.И., Пивницкий К.К.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. № 10. С. 2327.
10. *Cambie R.C., Potter G.J., Read R.W. et al.* // *Aust. J. Chem.* 1981. V. 34. P. 599.
11. *Ениколопян Н.С., Соловьева А.Б.* // *Журн. физ. химии*. 1988. Т. 62. № 9. С. 2289.
12. *Чугреев А.Л., Соловьева А.Б., Самохвалова А.И., Мисуркин И.А.* // *Тесрет. и эксперим. химия*. № 4. С. 428 - 435. 1987. № 4. С. 428.
13. *Hoffman B.M., Weschel C.J., Basolo F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 5473.
14. *Hansen A.F., Goff H.M.* // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23. № 26. P. 4519.
15. *Eur. Pat.* 382162.
16. *Marx A.F., Kooretan H.J.* // *J. Med. Chem.* 1978. V. 16. P. 1302.
17. *Маланина Г.Г., Климова Л.И., Филипенко Т.Я. и др.* // *Хим.-фарм. журн.* 1982. № 5. С. 82.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.2:542.993+546.215

ВЗАИМОСВЯЗАННЫЕ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ

© 1994 г. Т. М. Нагиев

Академия наук Азербайджана,
Институт теоретических проблем химической технологии, Баку

Поступила в редакцию 08.11.92 г.

Рассмотрены различные виды возможных взаимодействий между реакциями, часть из которых объединяется общей идеей об интерференции химических реакций. Расширены представления о сопряженных реакциях и выведена формула детерминанты, с помощью которой качественно и количественно охарактеризовывается тип межреакционных взаимодействий. Показано, как на основе экспериментальных данных делать выбор между различными типами интерферирующих химических реакций.

Типы межреакционных взаимодействий могут быть самые разнообразные. Наиболее наглядной иллюстрацией взаимовлияния и взаимодействия двух и более реакций представляются сопряженные процессы.

Ускоряющее действие одной реакции на другую может проявляться и без химической индукции: например, путем инициирования или синтеза катализатора в одной реакции для другой. Взаимное влияние синхронно протекающих реакций в системе охватывает значительно более широкий круг явлений, чем химическая индукция.

В данной работе сделана попытка рассмотреть практически все виды возможных взаимодействий между реакциями, часть из которых можно объединить одной общей идеей об интерференции химических реакций. Само понятие интерференции включает в себе взаимное усиление или ослабление реакций; так, например, в сопряженных процессах скорость образования конечных продуктов первичной реакции снижается, в то время как скорость образования продуктов вторичной реакции растет. Отсюда под интерферирующими химическими процессами мы будем подразумевать такое взаимное влияние реакций, течение которых синхронизировано во времени и пространстве.

При таком подходе сопряженные процессы оказываются частным случаем интерферирующих (взаимосвязанных) процессов. Руководствуясь понятием о химической интерференции, можно определить многие виды взаимодействующих реакций. Само же явление можно окончательно сформулировать так: явление, состоящее в том, что синхронно протекающие в химической системе реакции взаимно усиливаются и ослабляются, называется химической интерференцией. Это, на наш взгляд, наилучшим образом передает суть

эффекта взаимодействия. Сам же термин "интерференция", как известно, при дословном переводе с латинского означает взаимное (INTER) ударение (FERIO), что отражает общую картину. Из определения следует также, что взаимодействующие реакции можно назвать когерентными (сцепленными).

Теперь подробно остановимся на анализе химической интерференции как явления, раскрывая на частных примерах области ее проявления в различных формах. При этом будем пользоваться в основном терминологией, принятой для характеристики сопряженных процессов.

Связи и взаимодействия между сложными химическими реакциями в принципе могут быть самыми разнообразными, некоторые, наиболее существенные из них, представлены на рис. 1, на котором схематически изображены многие хорошо известные сложные реакции: последовательные, параллельные, последовательно-параллельные и т.д. Сразу же отметим, что эти схемы не описывают механизмы процессов на уровне элементарных реакций. По существу, каждое из направлений представляет собой брутто-реакцию. Для последовательных реакций промежуточные продукты (ПП) – это стабильные конечные вещества первой брутто-стадии, которые для второй стадии являются исходными веществами. На рис. 1 отображен также другой тип промежуточных соединений, которые отличаются своей крайне низкой стабильностью (свободные радикалы, лабильные комплексные соединения и т.д.) и высокой реакционной способностью по отношению к субстрату.

Для наглядности на рис. 1 реакционные стрелки в последовательных и параллельных реакциях сходятся как бы в одной точке, из чего, однако, не следует, что образующиеся по всем реакционно-способным путям конечные продукты по своему

составу одинаковы. Надо помнить, что эти схемы характеризуют сложные реакции в самом общем виде и в каждом направлении образуются свои характерные конечные продукты. В последовательных реакциях взаимосвязь осуществляется путем синтеза на первой стадии промежуточного продукта, который является исходным для второй стадии. Отсюда усиление первой сложной реакции приводит к ожидаемому усилению другой, зависимой, реакции. Из параллельных реакций взаимное влияние испытывают только те реакции, которые в качестве одного из компонентов содержат хотя бы одно общее для них вещество (на данной схеме – А).

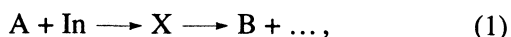
Как следует из рис. 1, изменение концентрации вещества А в результате его расходования в общем случае с различной скоростью по указанным параллельным реакционным узлам будет оказывать воздействие на их кинетику.

Таким образом, через изменение концентрации общего реагента А параллельные реакции как бы в неявной форме взаимно влияют на кинетику протекания каждой из них. Поскольку последовательно-параллельные реакции представляют собой комбинацию рассмотренных выше, то характер взаимодействия между отдельными сложными реакциями будет осуществляться аналогичным образом (рис. 1).

Сопряженные процессы на рис. 1 представлены схемой, которая четко передает их основные особенности. В частности, видно, что образующиеся в первичной реакции промежуточные соединения вызывают и ускоряют несамопроизвольную вторичную реакцию между актором и акцептором. При этом чаще всего меняется тип вторичной реакции, и она в трансформированной форме становится самопроизвольным процессом. Инициирование самопроизвольных реакций в основном осуществляется по механизму, приведенному на рис. 1. Сопоставляя его с механизмом химического сопряжения, видим существенную разницу, проявляющуюся в принципиально различной роли промежуточных соединений в реализации того или иного механизма.

Итак, взаимодействие между реакциями может осуществляться как с помощью стабильных промежуточных продуктов (последовательные реакции), лабильных, высокоактивных промежуточных соединений (инициирование, сопряженные реакции и т.д.), так и в их отсутствие (определенный тип параллельных реакций).

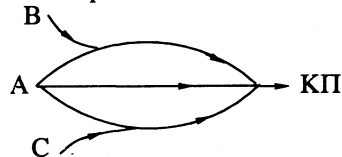
Рассмотрим трехкомпонентную сопряженную реакцию



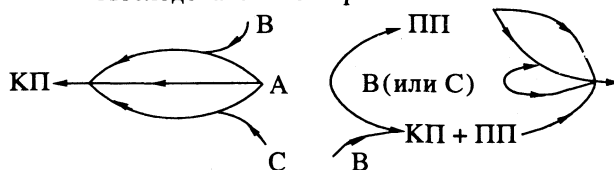
Последовательные реакции



Параллельные



Последовательно-параллельные



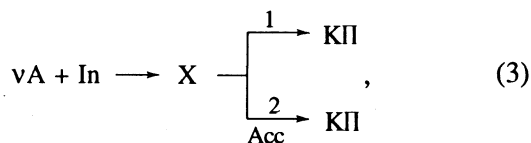
Сопряженные



Начало цепных, каталитических, полимеризационных превращений исходных веществ

Рис. 1. Схематическое изображение взаимосвязанных реакций.

Более наглядно механизм химического сопряжения можно представить в виде следующей обобщенной схемы:



где v – стехиометрический коэффициент. Сопоставляя схему (3) с ее обычной формой, выраженной реакциями (1) и (2), отметим, что в ней наилучшим образом раскрывается роль промежуточного вещества X – общего для обеих сопряженных реакций – и индуктор расходуется в количестве, обеспечивающем расход А в обеих реакциях.

Для разбираемой схемы можно получить следующее выражение:

$$(1/\nu)f_A = f_{in} = (f_{A_1} + f_{A_2})(1/\nu), \quad (4)$$

где f_{A_1} и f_{A_2} , f_{in} соответственно обозначают количество актора, затраченное в единицу времени на образование конечных продуктов в первичной (1) и вторичной (2) реакциях, а также расход индуктора.

Подставляя (4) в уравнение фактора индукции [1]

$$I = f_{Acc}/f_{in}, \quad (5)$$

получим

$$D = \nu (f_{A_1}/f_{Acc} + f_{A_2}/f_{Acc})^{-1} \text{ или} \quad (6)$$

$$D = \nu (W_{A_1}/W_{Acc} + W_{A_2}/W_{Acc})^{-1},$$

где W_{A_1} , W_{A_2} , W_{Acc} — соответственно скорости расходования актора и акцептора, f_{Acc} — расход акцептора. Определяемый уравнением (6) фактор D назван нами детерминантой [2].

Из выражений (4) и (6) следует, что отнюдь не обязательно в расчетах оперировать количеством израсходованного индуктора. Укажем также, что уравнение (6) полнее раскрывает физический смысл химической индукции, и ниже будет показано, как из него вытекает ряд весьма важных следствий, которые не удастся получить из уравнения (5). Таким образом, введя качественно новое представление о химической индукции (участие индуктора не является обязательным фактором сопряжения), уравнение для характера индукции I модифицировали таким образом, чтобы оно могло описать любой тип сопряженных процессов. С другой стороны, уравнение (6) носит достаточно универсальный характер и может описывать другие формы взаимосвязанных реакций (химической интерференции).

Подвергая уравнение (6) аналитическому разбору, приходим к ряду весьма важных следствий для различных форм химической интерференции.

1. Рассмотрим случай $f_{A_1} \gg f_{A_2}$ и f_{Acc} , $(1/\nu)f_{A_1} \approx f_{in}$. Тогда из (6) имеем

$$D = \nu f_{Acc}/f_{A_1}.$$

Это означает, что в системе в основном протекает первичная реакция, причем чем выше ее скорость, тем меньше значение фактора индукции, который в пределе стремится к нулю; разумеется, при таких условиях расход акцептора незначителен.

2. Если же $f_{A_2} \gg f_{A_1}$, то возможны три варианта химической системы с взаимосвязанными (интерферирующими) реакциями.

А. Пренебрегая значением той части актора, которая расходуется на образование конечных

продуктов первичной реакции (f_{A_1}) и при условии, что актор полностью расходуется только на образование целевых продуктов по схеме (1) - (2), имеем $f_{A_2} = f_{Acc}$. Тогда уравнение (6) сводится к

$$D = \nu f_{Acc}/f_{A_2} = \nu.$$

Согласно уравнению (4), расход индуктора фактически будет равен расходу $(1/\nu)A_2$. В таком случае химическая индукция осуществляется наиболее эффективным образом. Следовательно, совершенствуя систему сопряженных реакций, необходимо стремиться к указанному предельному соотношению.

Б. При $f_{Acc} \gg f_{A_2}$ и $(1/\nu)f_{A_2} \approx f_{in}$ имеем

$$D = \nu f_{Acc}/f_{A_2} \gg \nu.$$

Чем эффективнее каталитическое действие промежуточного вещества на вторичную реакцию или на цепное превращение субстрата, тем выше значение D .

Допустим, что первичная реакция генерирует в систему активный центр, который является катализатором вторичной реакции. Между тем катализатор может вызвать или ускорить только самопроизвольную реакцию и в лучшем случае способствовать достижению выходов, близких к равновесным, в то время как при химической индукции могут наблюдаться выходы, превышающие равновесные. Отсюда следует, что если в первичной реакции аккумулируются активные центры в форме катализатора для другой, синхронно протекающей с ней реакцией, то последняя обязательно должна быть самопроизвольной и для ее протекания первичная реакция не совершает полезной работы. Напротив, при химической индукции промежуточные вещества самопроизвольно расходятся во вторичной несамостоятельной реакции, используется химическая энергия, освобождающаяся в первичной реакции, и тем самым совершается полезная работа.

Таким образом, катализатор, синтезированный в первичной реакции, не может совершать полезной работы во вторичной реакции и такие реакции нельзя считать сопряженными, ибо это противоречит понятию самой химической индукции.

В то же время из биохимии известно, что большинство биохимически важных процессов являются сопряженными каталитическими процессами. Сопряженные каталитические реакции подчиняются закономерностям, характерным для химической индукции ($D \leq \nu$), использование катализаторов приближает систему к идеальному варианту ($D \approx \nu$), и его следует отнести к случаю А. Все эти моменты отражены в уравнении (6), и ниже показано, как по значению фактора D можно не только количественно оценить эффективность химической интерференции, но и установить в конкретных условиях, какой тип взаимодействия

реакций доминирует в исследуемой химической системе.

Действительно, в последнем случае катализатор (который вводится в систему наряду с исходным реагентом) только ускоряет взаимодействие промежуточного продукта первичной реакции с акцептором и $D < v$, следовательно, имеет место химическое сопряжение. Это означает, что как бы ни ускорялась с помощью катализатора реакция акцептора с промежуточным продуктом, фактор индукции – детерминанта – не может быть выше v .

При $D \gg v$ первичная реакция генерирует в систему катализатор для вторичной самопроизвольной реакции, при этом химическая индукция отсутствует. Отсюда приходим к очень важному заключению: значение детерминанты химической системы характеризует сопряженные реакции и является известным фактором только в том случае, когда ее значение удовлетворяет неравенству $0 < D \leq v$. Отметим также, что это неравенство характерно только для систем, в которых проявляется химическое сопряжение. Уравнение фактора индукции (5) правильно описывает трехкомпонентную систему, в которой благодаря индуктору образуется промежуточный продукт – реагент, а не катализатор. Однако использование уравнения (5) для других типов взаимосвязанных (интерферирующих) химических реакций приводит к неверным его значениям.

Более того, если первичная реакция является мономолекулярной и в этой системе имеет место химическая индукция, то определить фактор индукции из (5) практически невозможно. Это демонстрирует ограниченный характер применения уравнения (5) даже для сопряженных химических реакций.

Напротив, с помощью уравнения (6) можно определить детерминанту и по ее значению установить тип взаимосвязанных реакций. Здесь следует оговориться, что под взаимосвязанными (интерферирующими) реакциями в широком смысле будем понимать такие и только такие реакции, которые протекают через общие промежуточные вещества, способные быть реагентами, инициаторами или катализаторами вторичных реакций. Ибо в противном случае к таким реакциям можно отнести последовательные реакции, которые не являются когерентными.

Среди взаимосвязанных реакций широко распространены инициированные радикально-цепные реакции. При инициировании генерирование высокорекреационноспособных промежуточных соединений (в частности, свободных радикалов) является необходимым условием интенсификации целевой реакции. Однако инициирующее вещество применяется в виде добавок в малых количествах, причем стадия инициирования цепей должна идти со скоростью, значительно уступаю-

щей стадиям продолжения цепей, в противном случае укорачивается длина цепей и цепное превращение субстрата становится неэффективным [3]. Другими словами, инициаторы как бы играют роль “пускового механизма” радикального или цепного процесса.

Действительно, свободные радикалы, генерируемые в систему в реакции инициирования, могут вызвать цепное превращение акцептора только в самопроизвольной реакции, протекающей с достаточно длинными цепями, ибо в противном случае процесс не будет развиваться с заметной скоростью.

Детерминанта инициированных цепных реакций будет всегда больше единицы, и тем больше, чем длиннее цепь. В данном случае ситуация аналогична каталитическому воздействию первичной реакции на вторичную. Отметим, что при химической индукции первичная реакция от начала до конца сопровождает сопрягаемую реакцию (которая может быть самопроизвольной), совершая для нее в течение всего времени реакции полезную работу. Компоненты первичной реакции берутся в больших количествах, при этом целевая реакция, если она цепная, может протекать с любой длиной цепи, в том числе и с очень малой. Таким образом, химическая индукция позволяет реализовать процессы, протекающие с очень короткими цепями, что в принципе невозможно при инициировании.

В. Допустим, что $f_{A_2} > f_{Acc}$. Тогда $D = \sqrt{f_{Acc}}/f_{A_2} < v$. Это означает, что при данных условиях в принципе может иметь место химическая индукция. Однако весьма маловероятно, чтобы вторичная реакция, требующая для своего осуществления две, а то и более молекул актора, могла бы протекать со сколь-нибудь заметным выходом.

3. Наконец, рассмотрим случай, когда актор поровну расходуется в обеих реакциях, т.е. $f_{A_1} = f_{A_2}$. При этом здесь, как и в предыдущих примерах, возможен ряд вариантов:

$$\text{а) } f_{A_2} = f_{Acc}, \text{ тогда } D = \sqrt{f_{Acc}}/(f_{A_1} + f_{A_2}) = \sqrt{f_{Acc}}/2f_{A_2} = v/2;$$

$$\text{б) } f_{A_2} > f_{Acc}, \text{ тогда } f_{Acc} < 2f_{A_2}, \quad D < v;$$

$$\text{в) } f_{A_2} < f_{Acc}, \text{ тогда } \begin{cases} f_{Acc} < 2f_{A_2}, & D < v, \\ f_{Acc} = 2f_{A_2}, & D = v, \\ f_{Acc} > 2f_{A_2}, & D > v. \end{cases}$$

Не будем подробно анализировать случай 3, поскольку эти варианты химической интерференции уже рассмотрены выше.

Отметим, что при интерференции химических реакций может изменяться эффективная

$$\begin{array}{ccccc}
 f_{A_1} \gg f_{A_2} & f_{A_1} = f_{A_2} = f_{Acc} & f_{A_2} \gg f_{A_1}; f_{A_2} = f_{Acc} & f_{A_2} \gg f_{A_1}; f_{Acc} \gg f_{A_2} & f_{A_2} \gg f_{A_1}; f_{Acc} \gg f_{A_2} \\
 D = 0 & D = v/2 & D = v & D > v & D \gg v
 \end{array}$$

Рис. 2. Шкала детерминанты химической интерференции: $D = 0 - v$ – область химического сопряжения; $D > v$ – область протекания других взаимосвязанных реакций.

константа скорости вторичной реакции, нарушатся выполнение принципа независимости элементарных химических реакций, могут протекать несамостоятельные реакции, что исключается при параллельных и последовательных реакциях.

При химической индукции вторичная сопряженная реакция никогда не может быть мономолекулярной. Это объясняется тем, что промежуточный продукт первичной реакции, будучи реагентом вторичной, расходуется в ней и, что естественно, приводит к брутто-уравнению с участием более одного компонента.

Диапазон химической интерференции довольно широк, охватывает всевозможные типы взаимосвязанных реакций, в том числе не составляют исключения и мономолекулярные вторичные реакции (несопряженные). Достаточно вспомнить случай, когда первичная реакция синтезирует катализатор для вторичной (которая в принципе может быть и мономолекулярной), а также инициированные реакции. Обязательным условием реализации химической интерференции в реакционной системе является самопроизвольный характер ее первичной реакции.

На рис. 2 приведена шкала детерминанты, по которой легко определить наличие в реакционной среде того или иного типа взаимного влияния химических реакций – химической интерференции.

Кинетическое исследование химической системы, в которой имеет место взаимодействие реакций, позволяет на основе экспериментальных данных сделать выбор между различными типами интерферирующих химических реакций. Поэтому исследование химической интерференции может оказаться полезным при изучении механизмов реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. М., 1905. С. 304.
2. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. С. 216.
3. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. С. 308.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА ДИОКСИДОМ АЗОТА МЕТОДОМ ЭПР-ТОМОГРАФИИ

© 1994 г. Е. Н. Дегтярев, Т. В. Похолок, Г. Б. Парийский, О. Е. Якимченко

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 14.04.93 г.

Методом ЭПР-томографии изучен процесс нитрования диоксидом азота NO_2 и смесью $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ объемных образцов полиизопрена. Зарегистрированы пространственные распределения нитроксильных радикалов, образующихся в одной из стадий процесса. Показано, что полученные распределения отражают форму реакционного фронта сложного процесса в целом, и что форма фронта, установившаяся на начальных стадиях процесса, определяется в основном его кинетическими особенностями. Обсужден возможный механизм процесса нитрования, который приводит к зарегистрированной форме реакционного фронта.

Процессы старения каучуков в атмосфере, содержащей окислы азота, представляют большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Поскольку это многостадийные процессы, включающие диффузионную стадию и сопровождающиеся структурными изменениями в матрице, их полное количественное кинетическое описание значительно осложнено. В связи с этим представлялось целесообразным разработать метод анализа, базирующийся на определении какой-либо одной, но информативной, характеристике процесса. Такой характеристикой, по нашему мнению, может служить форма реакционного фронта.

Ранее нами было показано, что нитрование каучуков сопровождается образованием макромолекулярных нитроксильных радикалов [1], являющихся спиновыми метками, и мы полагали, что по их пространственному распределению можно судить о протекании процессов нитрования по объему образца.

В данной работе рассмотрены два вопроса: возможность применения метода ЭПР-томографии для определения формы реакционного фронта нитрования полиизопрена (ПИ) и метод анализа формы фронта, а также ее зависимости от времени и состава газовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Томограммы (спектры в неоднородном магнитном поле) регистрировали в режиме работы с постоянным градиентом магнитного поля, создаваемым П-образной пластиной, описанной в работе [2]. Восстановление двумерного изображения пространственного распределения радикалов $(\text{R})_2\text{NO}'$ проводили с использованием про-

грамм деконволюции и реконструкции по проекциям, примененных в работах [3, 4].

Образцы ПИ имели неправильную, но близкую к цилиндрической, форму с диаметром около 0.4 см и высотой 1.5 см. При выбранной форме образца можно ожидать, что вклад в процесс взаимодействия со стороны образующей будет существенно больше, чем с торцов. Образцы невулканизированного *цис*-полиизопрена марки СКИ-3С с $M_v = 1200000$ помещали в цилиндрические кварцевые ампулы, соединенные с шарообразными объемами ($V = 700 \text{ см}^3$) для хранения газа и вакуумными кранами для вакуумирования и напуска газа. Реакцию проводили при концентрациях в газовой фазе NO_2 и O_2 , равных соответственно 1×10^{-4} - 2×10^{-3} и 2×10^{-3} - 1.4×10^{-2} моль/л. Образец ПИ выдерживали определенное время в атмосфере газа или смеси газов, а затем регистрировали томограммы, каждая из которых соответствует одномерной проекции трехмерного распределения на направление градиента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [1] показано, что взаимодействие NO_2 с двойными связями полимеров сопровождается образованием полимерных диалкилнитроксильных радикалов $(\text{R})_2\text{NO}'$ с выходом 0.01 на поглощенную молекулу NO_2 . Зависимость количества радикалов от времени качественно соответствует кинетической кривой накопления промежуточного продукта для последовательных реакций. Максимальное количество радикалов $(\text{R})_2\text{NO}'$ достигается за 15 - 100 мин в зависимости от концентрации NO_2 в газовой фазе и уменьшается на 10 - 20% за 20 - 40 ч. Поглощение NO_2

продолжается, по крайней мере, в течение 50 ч по закону

$$\Delta[\text{NO}_2]_t / [\text{NO}_2]_t = k_{\text{эф}} t.$$

На рис. 1 приведены пространственные распределения радикалов $(\text{R})_2\text{NO}'$ при различных временах реакции, представленные в виде линий уровня. Рисунок 1а соответствует максимальному количеству радикалов $[(\text{R})_2\text{NO}']_{\text{max}}$ на кинетической кривой, рис. 1б – времени, при котором количество $[(\text{R})_2\text{NO}']_{\text{max}}$ уменьшилось в 2 - 3 раза. Видно, что за 2.5 ч в образце устанавливается их пространственное распределение, ширина которого изменяется на 20 - 30% за 740 ч. Из томограмм следует, что при неизбежном экспериментальном разбросе данных, максимальная локальная концентрация радикалов наблюдается в поверхностном слое образцов и постепенно уменьшается к центру. Ширина слоя, содержащего радикалы, равна ~1 мм, а в середине образца радикалы отсутствуют. “Очаговый” характер распределения уровней на фиксированном расстоянии от поверхности обусловлен, вероятно, макродефектностью объемного образца (нали-

чием пор, трещин, распределением локальных плотностей) и его неидеальной формой.

Поскольку выход радикалов на поглощенную молекулу NO_2 мал, представлялось интересным проанализировать несколько распределение радикалов $(\text{R})_2\text{NO}'$, которые являются внутренними парамагнитными метками, соответствует форме реакционного фронта для всего сложного процесса. Если радикалы $(\text{R})_2\text{NO}'$ образуются и гибнут в ходе процесса нитрования (см. ниже схему реакции) и их локальные стационарные концентрации пропорциональны локальным концентрациям растворенного в полиизопрене NO_2 , то из-за ограниченной чувствительности метода ЭПР-томографии в принципе могла бы реализоваться ситуация, при которой восстановленное двумерное изображение показывало бы отсутствие реакции в центральной зоне образца, в то время как структурные изменения в этой зоне в действительности происходили бы. Для того чтобы проверить прошла ли реакция нитрования в середине образца, после вакуумирования его разрезали приблизительно пополам (рис. 1в). При напуске

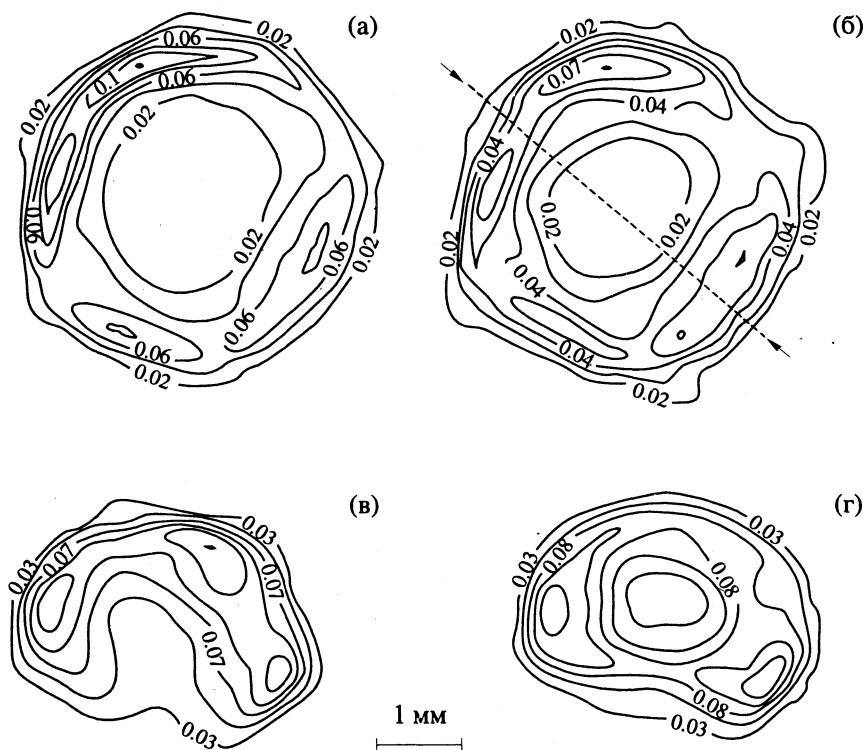


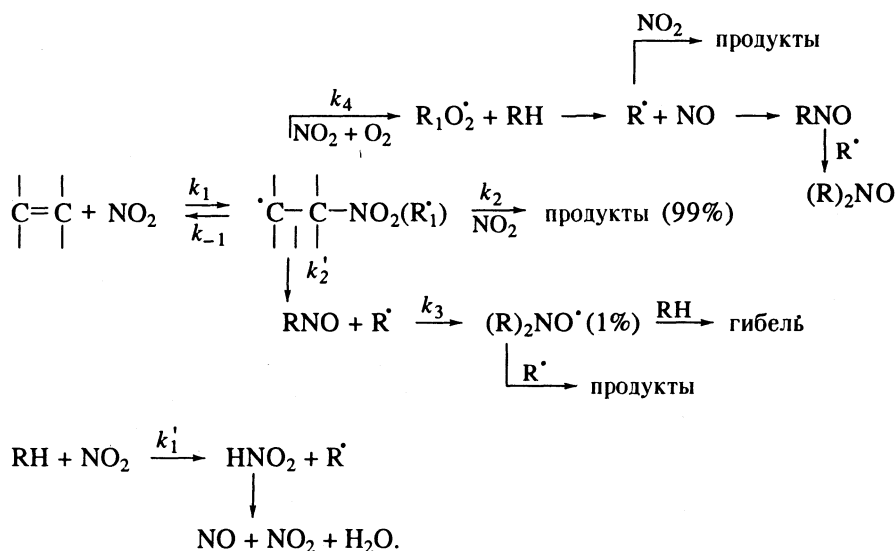
Рис. 1. “Псевдотрехмерное” пространственное распределение нитроксильных радикалов $(\text{R})_2\text{NO}'$, образующихся при нитровании чистым NO_2 ($p_{\text{NO}_2} = 7$ мм рт. ст.) полиизопрена, представленное в виде линий уровня: а – $t = 2.5$ ч, значения уровней на рис. 1а приведены в отн. ед. с шагом $\Delta I = 0.018$ от максимального значения интенсивности $I_{\text{max}} = 0.1145$ отн. ед.; б – $t = 740$ ч, $\Delta I = 0.015$, $I_{\text{max}} = 0.092$; в – разрезанный по линии, указанной на рис. 1б, образец (16) $t = 740$ ч, $\Delta I = 0.024$, $I_{\text{max}} = 0.1464$; г – экспонированный в течение 17 ч при том же давлении NO_2 образец (1в), $\Delta I = 0.0244$, $I_{\text{max}} = 0.1513$. Градиент неоднородного магнитного поля $\Delta G = 300$ Гс/см. Пространственное распределение восстановлено на сетке 101×101 .

новой порции NO_2 на свежей поверхности с той же скоростью началась реакция образования $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ и установилось распределение с той же шириной фронта, что и в исходном образце. Ширина реакционного фронта не зависит также и от размеров образца (для диаметров в 2 - 4 мм). Таким образом, становится очевидным, что по распределению радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ можно судить о глубине проникновения газа NO_2 и, следовательно, о распространении процесса в целом.

Проанализируем данные по ЭПР-томографии процесса. Эксперимент показал, что в ходе нитрования (рис. 1) за короткий промежуток времени в образце образуется фронт, ширина которого изменяется на 20 - 30% в течение нескольких временных порядков. Такая картина может наблюдаться

в двух случаях. Во-первых, если диффузионно-кинетический процесс протекает в "мембранном" режиме [5], т.е. скорость движения фронта реакции существенно меньше скорости диффузии нейтрального газа, имеющего тот же коэффициент диффузии, что и NO_2 , и, во-вторых, если в процессе нитрования происходят сильные структурные изменения, резко уменьшающие коэффициент диффузии газа, т.е. образование "защитной" пленки из менее проницаемого полимера.

По-видимому, при нитровании ПИ реализуются обе возможности. Поясним данное положение с помощью вероятной (упрощенной) схемы процесса нитрования полиизопрена NO_2 и смесью $\text{NO}_2 + \text{O}_2$, в которой приведены основные пути синтеза радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ и других продуктов:



Начальной стадией нитрования является обратимое присоединение NO_2 по двойной связи с образованием радикала R'_1 ; с соизмеримой скоростью, по-видимому, происходит зарождение аллильных радикалов R^\bullet по реакции отрыва аллильного атома H [6]. Предшественниками радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ являются нитрозосоединения RNO , которые могут образовываться в разных процессах: в реакции $\text{R}^\bullet + \text{NO}$ или через внутриклеточную изомеризацию радикала R'_1 с последующим синтезом нитроксильных радикалов в "псевдоклеточных" реакциях [7]. В NO_2 реализуются оба варианта, а в смеси $\text{NO}_2 + \text{O}_2$, по-видимому, преимущественно первый путь.

Достижение максимальной локальной концентрации радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ означает установление стационарной концентрации радикалов, обуслов-

ленное равенством скоростей их образования и гибели в соответствии со схемой реакций.

Ширина и скорость движения фронта определяется скоростью реакции присоединения NO_2 к двойным связям и кинетическими особенностями этого процесса. Соотношение реагентов таково, что при $[\text{C}=\text{C}] = 14.7$ моль/кг величина $[\text{NO}_2]_{\text{раств}} = 10^{-3} - 10^{-4}$ моль/кг, а $k_{\text{эф}} < 0.01$ л/(моль с) [6]. По оценке время достижения фронтом середины образца составляет 7 - 10 месяцев, а сам фронт должен быть очень крутым. Крутизна фронта может уменьшаться за счет обратимости стадии образования радикалов R'_1 . Для сравнения отметим, что низкомолекулярный нитроксильный радикал ТЕМПОЛ (2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-N-пиперидин-1-оксил) равномерно заполняет неэкспонированный в NO_2 образец за 42 ч.

Образование в ПИ алкильных макрорадикалов R'_1 сопровождается *цис*-, *транс*-изомеризацией

двойных связей, азотистая кислота (HNO_2) может, по-видимому, способствовать циклизации каучука; стадии синтеза макрорадикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$, а также акцептирование ими алкильных или аллильных радикалов, ведут к сшиванию полимерных цепей. Эти процессы могут приводить к уменьшению коэффициента диффузии NO_2 в ПИ. Для подтверждения этой гипотезы мы провели сравнительную оценку скорости диффузии низкомолекулярного радикала ТЕМПОЛ из газовой фазы в образцы ПИ, различное время экспонирования в NO_2 (0, 40 мин и 315 ч). Время появления в спектрах ЭПР этих образцов в однородном поле сигнала радикалов ТЕМПОЛ составило соответственно 2, 60 и 3000 мин. Исходный образец за 42 ч полностью заполняется ТЕМПОЛом. В спектрах ЭПР в неоднородном поле образца, нитрованного в течение 40 мин, сигнал радикалов ТЕМПОЛ в центре образца не был зарегистрирован и через 20 суток. Количество радикалов ТЕМПОЛ составляло 20 - 50% от количества радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$, образовавшихся при нитровании, и они локализовались во внешних слоях образца. В образец, нитрованный 315 ч, радикалы ТЕМПОЛ практически не диффундировали.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном изменении структуры полимерной матрицы в процессе нитрования, приводящие к уменьшению молекулярной подвижности и, следовательно, скоростей всех элементарных процессов, включая и диффузию газа. Безусловно, уменьшение коэффициента диффузии NO_2 в экспонированном полимере может быть меньшим, чем для более объемных молекул ТЕМПОЛА. Однако накопление макромолекулярных радика-

лов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ в достаточно толстом (~ 1 мм) слое за время выхода их концентрации на максимум свидетельствует о том, что за это время не успевает сформироваться пространственная сетка "сшитого" полимера. Кроме того, уширение реакционного фронта может быть связано с обратимостью реакции присоединения NO_2 к двойным связям.

Казалось бы, что диффузионные ограничения, обусловленные структурными изменениями, могут быть сняты при проведении нитрования в присутствии кислорода, так как в этом случае уменьшается вероятность образования сшивок, и должно наблюдаться более равномерное распределение радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ и большая ширина реакционного слоя. Однако результат получился иной. На рис. 2 представлены пространственные распределения радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ при разных временах превращения. Видно, что в присутствии O_2 вид распределения и характер его изменения в целом такой же, как и в чистом NO_2 , но ширина фронта реакции меньше. Наблюдаемые закономерности указывают на то, что форма фронта, по-видимому, определяется не столько структурными изменениями, сколько "мембранным" режимом процесса. За равные промежутки времени ширина фронта в NO_2 больше, чем в смеси $\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Очевидно, что в присутствии O_2 скорость образования радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$ должна быть значительно меньше, чем в чистом NO_2 , за счет конкуренции алкильных радикалов в реакции с O_2 и RNO , что и наблюдается в действительности ($w_{\text{NO}_2}/w_{\text{NO}_2 + \text{O}_2} = 10^2$).

Как показали расчеты систем уравнений аналогичных диффузионно-кинетических процессов [8],

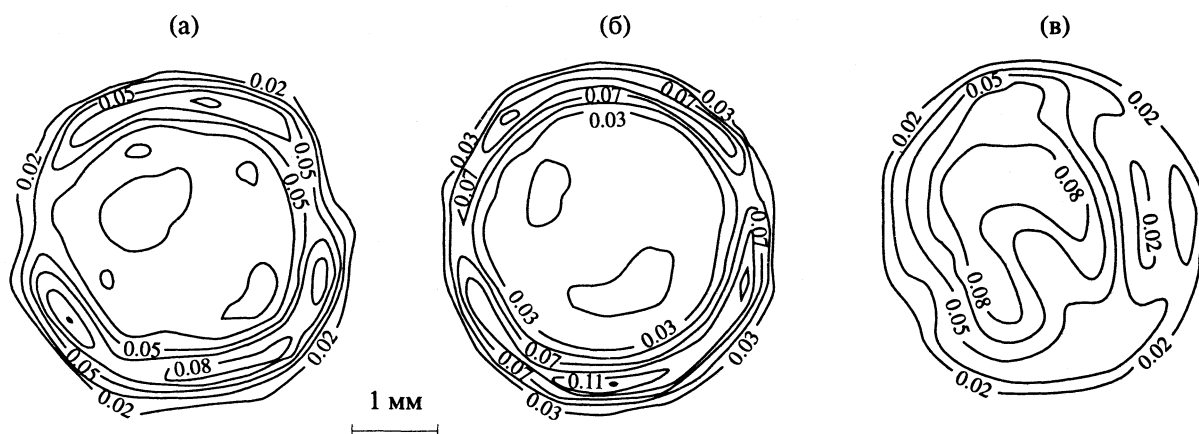


Рис. 2. "Псевдотрехмерное" пространственное распределение нитроксильных радикалов $(\text{R})_2\text{NO}^\bullet$, образующихся при нитровании NO_2 полиизопрена в присутствии кислорода, представленное в виде линий уровня ($p_{\text{NO}_2} = 10$ мм рт. ст., $p_{\text{O}_2} = 280$ мм рт. ст.): а - $t = 168$ ч, $\Delta I = 0.015$, $I_{\text{max}} = 0.0979$; б - $t = 505$ ч, $\Delta I = 0.02$, $I_{\text{max}} = 0.1309$; в - $t = 865$ ч, $\Delta I = 0.014$, $I_{\text{max}} = 0.0897$. Градиент неоднородного магнитного поля $\Delta G = 560$ Гс/см. Пространственное распределение восстановлено на сетке 101×101 .

ширина реакционного фронта определяется вероятностью присоединения молекулы NO_2 к двойным связям $\text{C}=\text{C}$, которая пропорциональна их концентрации и эффективной константе скорости реакции. Чем больше вероятность, тем уже реакционный фронт. Чем больше концентрация двойных связей, тем медленнее скорость передвижения фронта. Расход их в ходе реакции незначителен, поэтому фронт после образования практически не перемещается. Введение в систему O_2 обеспечивает дополнительный канал интенсивного расходования промежуточных полимерных радикалов R_1^\cdot , тем самым уменьшает их концентрацию ниже равновесной и увеличивает эффективную константу скорости присоединения NO_2 . Это, как уже отмечалось выше, приводит к сужению фронта реакции. Падает при этом и скорость накопления нитроксильных радикалов. Структурные изменения, происходящие в присутствии O_2 , если бы и влияли, то в сторону увеличения ширины фронта, так как O_2 ускоряет процессы деструкции макромолекул и уменьшает скорость образования слоя более плотного полимера. О том, что деструкция значительна, свидетельствуют наблюдаемое разрушение образца и резкое изменение распределения от фронтального к равномерному при больших временах реакции (рис. 2в), хотя механизм такого превращения пока не ясен.

Таким образом, в данной работе разработана методика применения ЭПР-томографии для исследования процессов нитрования полиизопрена. Изучены реакции NO_2 и $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ с объемными образцами ПИ. Зарегистрированы пространственные распределения макромолекулярных нитроксильных радикалов, образующихся в одной из стадий процесса. Показано, что полученные распределения отражают форму реакционного

фронта сложного процесса в целом. Форма реакционного фронта, установившаяся на начальных стадиях процесса, определяется в основном кинетическими особенностями процесса. Обсужден возможный механизм процесса нитрования, который приводит к зарегистрированной форме реакционного фронта.

Полученные результаты также показывают принципиальную возможность оценивать методом ЭПР-томографии по закономерностям диффузии стабильных низкомолекулярных нитроксильных радикалов структурные изменения, происходящие в твердых телах при их взаимодействии с агрессивными газами, и в тех случаях, когда в них не образуются парамагнитные центры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pokholok T.V., Pariysky G.B., Bragina G.O. // Workbook of microsposium "Degradation, stabilisation and combustion of polymers". Stara Lesna, High Tatras, June 18 - 22, 1990. P. 95.
2. Смирнов А.И., Дегтярев Е.Н., Якимченко О.Е., Лебедев Я.С. // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 1. С. 195.
3. Yakimchenko O.E., Smirnov A.I., Lebedev Ya.S. // Appl. Magn. Res. 1990. V. 1. № 1. P. 1.
4. Smirnov A.I., Yakimchenko O.E., Golovina H.A. et al. // J. Magn. Res. 1991. V. 91. P. 386.
5. Лебедев Я.С. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 3. С. 522.
6. Giamalva D.H., Kenion G.B., Church D.F., Pryor W.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 23. P. 7059.
7. Похолок Т.В., Парийский Г.Б., Брагина Г.О. // Высокмолекуляр. соединения. 1989. Т. А31. № 10. С. 2049.
8. Дегтярев Е.Н., Ермакова Е.А., Якимченко О.Е., Лебедев Я.С. М., 1987. – Деп. в ВИНТИ 04.02.87, № 791-В87.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 536-36:541.135.2

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СМЕШАННЫХ
РАСТВОРОВ С НЕЛЕТУЧИМИ РАСТВОРЕННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

© 1994 г. Д. А. Денисов

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

Поступила в редакцию 31.08.92 г.

Рассмотрено термодинамическое описание растворов, содержащих или смесь неэлектролитов или смесь электролитов с общим ионом для случая, когда смешанный раствор представляет собой идеальный изопиестический раствор, и для случая, когда смешанный раствор не является идеальным изопиестическим, при условии, что один из двух растворенных компонентов присутствует в микроконцентрациях. Показано, что для указанных случаев выполняются условия устойчивости к появлению неоднородности состава.

Известно, что вычисление свойств смешанных растворов, т.е. растворов, содержащих несколько растворенных компонентов, оказывается наиболее простым, когда смешанные растворы подчиняются правилу Здановского [1], связывающему моляльности растворенных компонентов в смешанном m_i и бинарных m_i^* изопиестических растворах

$$\sum_{i=1}^r \frac{m_i}{m_i^*} = 1, \quad (1)$$

где r – число растворенных компонентов. Соблюдение (1) означает, что рассматриваемые смешанные растворы описываются моделью идеальных изопиестических растворов [2, 3].

Эффективность и простота использования указанной модели при расчете свойств смешанных растворов побуждают к более тщательной проверке взаимной согласованности вытекающих из (1) соотношений, в частности к проверке условий устойчивости к появлению неоднородностей, вызванных наложенным возмущением.

Поскольку идеальный раствор удовлетворяет упомянутым условиям [4], может показаться очевидным выполнение этих условий и для идеальных изопиестических растворов. Однако небезынтересно вспомнить, что модель идеального раствора пренебрегает взаимодействиями между частицами всех компонентов [4], тогда как модель идеального изопиестического раствора учитывает взаимодействия между растворителем и растворенными компонентами [2, 3].

В настоящей работе ограничимся рассмотрением растворов, содержащих смесь неэлектролитов или смесь электролитов с общим ионом.

Обратимся к выражению для химического потенциала i -го растворенного компонента μ_i , вытекающему из модели идеального изопиестического раствора. Например, в случае раствора

смеси электролитов с общим анионом выражение для μ_i имеет вид [3]

$$\mu_i = \mu_i^* + v_i RT \ln \left(v_i m_i / \sum_{j=1}^r v_j m_j \right) - v_{i-} RT \ln \left(v_{i-} m_{i-} / \sum_{j=1}^r v_j m_j \right), \quad (2)$$

где v_i , v_{i-} – полное число ионов и число анионов, образующихся при диссоциации молекулы i -го растворенного компонента; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; μ_i^* – химический потенциал i -го растворенного компонента в изопиестическом бинарном растворе.

Первое слагаемое правой части (2) зависит от активности растворителя a_s , следовательно, и от концентраций смешанного раствора и является причиной существенного отличия (2) от соотношения для химического потенциала компонента идеальной смеси [4].

Учитывая связь между моляльностью m_i и числом молей i -го растворенного компонента n_i в растворе, содержащем L кг растворителя

$$m_i = n_i L^{-1}, \quad (3)$$

найдем

$$\mu_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{n_k, k \neq j, L} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{m_k, k \neq j} \quad (4)$$

Продифференцировав (2) по m_j , имеем

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{m_k, k \neq j} = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial m_j} \right)_{m_k, k \neq j} + v_i RT \left(\frac{\delta_{ij}}{m_i} - v_j / \sum_{t=1}^r v_t m_t \right) - v_{i-} RT \left[\frac{\delta_{ij}}{m_i} - v_{j-} \left(\sum_{t=1}^r v_{t-} m_t \right)^{-1} \right], \quad (5)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера, $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Учитывая уравнение Гиббса–Дюгема для бинарного раствора i -го растворенного компонента [5]

$$v_i m_i^* d\mu_i^* + 10^3 M_s^{-1} RT d \ln a_s = 0, \quad (6)$$

где M_s – масса моля растворителя, преобразуем (5) к виду

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j}\right)_{m_k, k \neq j} = -\frac{10^3 RT}{M_s v_i m_i^*} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_j}\right)_{m_k, k \neq j} + v_i RT \left(\frac{\delta_{ij}}{m_i} - v_j / \sum_{i=1}^r v_i m_i\right) - v_{i-} RT \left(\frac{\delta_{ij}}{m_i} - v_{j-} / \sum_{i=1}^r v_{i-} m_i\right). \quad (7)$$

Как следует из экспериментальных данных, например [6, 7], значение a_s смешанных растворов уменьшается с ростом концентрации любого из растворенных компонентов. Поэтому первое слагаемое правой части (7) с учетом стоящего перед ним знака минус положительно.

Проверим знак суммы остальных членов правой части (7) для случая, когда $r = 2$ и для произвольного r при условии, что все электролиты принадлежат одному и тому же валентному типу.

Если $r = 2$, то при $i = j$ соотношение (7) имеет вид

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_i}\right)_{m_k, k \neq i} = -\frac{10^3 RT}{M_s v_i m_i^*} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_i}\right)_{m_j, j \neq i} + RT \left[\frac{v_i v_j m_j}{m_i (v_1 m_1 + v_2 m_2)} - \frac{v_{i-} v_{j-} m_j}{m_i (v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2)} \right]. \quad (8)$$

Учитывая очевидные неравенства

$$v_1 v_{1-} (v_2 - v_{2-}) m_1 > 0 > v_{2-} v_2 (v_{1-} - v_1) m_2,$$

получим

$$v_1 v_2 m_2 [m_1 (v_1 m_1 + v_2 m_2)]^{-1} - v_{1-} v_{2-} m_2 [m_1 (v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2)]^{-1} > 0. \quad (9)$$

Следовательно, при $r = 2$ имеем

$$(\partial \mu_i / \partial m_i)_{m_k, k \neq i} > 0$$

и, как следует из (4), выполняется первое условие устойчивости [4]

$$\mu_{ii} > 0. \quad (10)$$

Из (2) нетрудно получить соотношение

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{\mu_2} = RT \left[\frac{v_1}{x_1} - \frac{v_1 (v_1 - v_2)}{v_1 x_1 + v_2 (1 - x_1)} - \frac{v_{1-}}{x_1} + \frac{v_{1-} (v_{1-} - v_{2-})}{v_{1-} x_1 + v_{2-} (1 - x_1)} \right], \quad (11)$$

которое приводит к условию устойчивости в виде [2]

$$(\partial \mu_i / \partial x_i)_{\mu_j} > 0,$$

где $x_i = m_i (m_1 + m_2)^{-1}$ – доля i -го растворенного компонента в общей моляльности m .

Из (2) также следует соотношение

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{\mu_2} = RT \left[-\frac{v_1}{1 - x_2} - \frac{v_1 (v_2 - v_1)}{v_1 (1 - x_2) + v_2 x_2} + \frac{v_{1-}}{1 - x_2} + \frac{v_{1-} (v_{2-} - v_{1-})}{v_{1-} (1 - x_2) + v_{2-} x_2} \right], \quad (12)$$

которое приводит к неравенству

$$(\partial \mu_i / \partial x_j)_{\mu_j} < 0, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2.$$

Для второго рассматриваемого случая (произвольное число электролитов одного и того же валентного типа), т.е. $v_1 = v_2 = \dots = v$, $v_{1-} = v_{2-} = \dots = v_{-}$, вместо (8) имеем

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_i}\right)_{m_j, j \neq i} = -\frac{10^3}{M_s v m_i^*} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_i}\right)_{m_j, j \neq i} + \frac{(v - v_{-}) m - m_i}{m m_i}.$$

Учитывая отмеченное выше о концентрационной зависимости a_s смешанных растворов, имеем условие устойчивости

$$(\partial \mu_i / \partial m_i)_{m_k, k \neq i} > 0 \quad (13)$$

и вследствие (4) приходим к неравенству (10). Нетрудно заметить, что в последнем случае имеем

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{x_p, j \neq i, r, \mu_s} = \frac{RT (v - v_{-})}{x_i} > 0,$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right)_{x_p, l \neq j, r, \mu_s} = -\frac{RT (v - v_{-})}{x_i} < 0.$$

Для растворов, содержащих смесь неэлектролитов, имеем

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln (m_i m^{-1}). \quad (14)$$

Из (14) следует

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_j}\right)_{m_k, k \neq j} = -\frac{10^3 RT}{m_i^* M_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_j}\right)_{m_r, r \neq i} + RT \left[\frac{\delta_{ij}}{m_i} - \frac{1}{m} \right]. \quad (15)$$

При $i = j$ соотношение (15) приводит к (13). В этом случае также выполняется условие (10).

Нетрудно заметить, что при $v_i = 1$ и $v_{i-} = 0$ из (2) вытекают неравенства

$$\begin{aligned} (\partial\mu_i/\partial x_i)_{x_p, l \neq i, r, \mu_s} &> 0, \\ (\partial\mu_i/\partial x_j)_{x_p, l \neq j, i, \mu_s} &< 0 \quad (j \neq i). \end{aligned}$$

Обратимся к проверке выполнения второго условия устойчивости системы к появлению неоднородностей состава [4]:

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{vmatrix} > 0. \quad (16)$$

Найдем значение якобиана

$$\frac{D(\mu_1, \mu_2)}{D(m_1, m_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_1}{\partial m_1} & \frac{\partial\mu_1}{\partial m_2} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial m_1} & \frac{\partial\mu_2}{\partial m_2} \end{vmatrix}. \quad (17)$$

Из (17) следует

$$\begin{aligned} \frac{1}{(RT)^2} \frac{D(\mu_1, \mu_2)}{D(m_1, m_2)} = & -\frac{10^3}{M_s m_1 m_2} \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \right. \\ & \left. - \frac{v_{1-} v_{2-}}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} \right) \sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{m_i^*} \frac{1}{v_{ij=1}} \sum_{m_k, k \neq j} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln m_j} \right). \end{aligned}$$

Учитывая (9), найдем, что определитель (17) положителен и, следовательно, выполняется условие (16).

Как отмечалось авторами [4], неравенства $\mu_{11} > 0$, $\mu_{22} > 0$ и (16) являются условиями устойчивости тройной системы, частный случай которой – рассматриваемый нами смешанный раствор, содержащий два электролита. Для смешанного раствора, содержащего r электролитов одинакового валентного типа, имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{(RT)^2} \frac{D(\mu_i, \mu_l)}{D(m_i, m_l)} = & (v - v_-)^2 \left(\sum_{t=1}^r m_t \right)^{-2} \left(\sum_{k=1}^r m_k \right) \times \\ & \times \left(\sum_{u=1}^r m_u - m_i - m_l \right) - \frac{10^3}{M_s} (v - v_-) \left(v \sum_{t=1}^r m_t \right)^{-1} \times \\ & \times \left\{ \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln m_i} \right)_{m_p, j \neq i} \left(\sum_{k \neq l}^r \frac{m_k}{m_i^*} + \frac{m_l}{m_i^*} \right) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln m_l} \right)_{m_p, k \neq l} \left(\sum_{u \neq i}^r \frac{m_u}{m_l^*} + \frac{m_i}{m_l^*} \right) \right\} \frac{1}{m_i m_l}. \end{aligned} \quad (18)$$

Из соотношения (18) следует

$$\begin{aligned} \frac{1}{(RT)^2} \frac{D(\mu_i, \mu_l)}{D(m_i, m_l)} = & \frac{(v - v_-)^2 (m - m_i - m_l)}{m m_i m_l} - \\ & - \frac{10^3 v - v_-}{M_s v m} \left\{ \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln m_i} \right)_{m_p, j \neq i} \left(\frac{m - m_i}{m_i^*} + \frac{m_l}{m_i^*} \right) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln m_l} \right)_{m_p, i \neq l} \left(\frac{m - m_i}{m_l^*} + \frac{m_i}{m_l^*} \right) \right\} \frac{1}{m_i m_l}. \end{aligned} \quad (19)$$

Так как, согласно последнему предположению, рассматриваемый смешанный раствор содержит более двух электролитов, как следует из (1), коэффициенты при производных $(\partial \ln a_s / \partial m_i)_{m_p, j \neq i}$ положительны. Поэтому имеет место неравенство

$$D(\mu_i, \mu_l) / D(m_i, m_l) > 0 \quad (20)$$

и выполняется $r(r-1)/2$ условий

$$\begin{vmatrix} \mu_{ii} & \mu_{il} \\ \mu_{li} & \mu_{ll} \end{vmatrix} > 0.$$

Для раствора, содержащего смесь неэлектролитов, вместо (19) будем иметь соотношение

$$\begin{aligned} \frac{D(\mu_i, \mu_l)}{D(m_i, m_l)} = & \frac{m - m_i - m_l}{m m_i m_l} - \frac{10^3}{M_s m} \left[\left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln m_i} \right)_{m_p, j \neq i} \times \right. \\ & \times \left(\frac{m - m_i}{m_i^*} + \frac{m_l}{m_i^*} \right) + \\ & \left. + \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln m_l} \right)_{m_p, i \neq l} \left(\frac{m - m_i}{m_l^*} + \frac{m_i}{m_l^*} \right) \right] \frac{1}{m_i m_l}, \end{aligned}$$

которое, очевидно, также приводит к неравенству (20).

Легко показать, что из соотношений (11) и (12) следует равенство

$$D(\mu_i, \mu_l) / D(x_i, x_l) = 0.$$

Проверим теперь, выполняются ли условия устойчивости при использовании химического потенциала растворителя μ_s . Найдем производную

$$\mu_{ss} = (\partial \mu_s / \partial n_s)_{n_p, i \neq s},$$

где n_s – число молей растворителя $n_s = 10^3 L M_s^{-1}$. Так как величина a_s полностью определяется значениями моляльностей всех растворенных компонентов [4], имеем [8]

$$\mu_{ss} = \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial m_k} \right)_{m_p, l \neq k} \left(\frac{\partial m_k}{\partial n_s} \right)_{n_p, l \neq s}. \quad (21)$$

Соотношение (21) с учетом (3) легко привести к виду

$$\mu_{ss} = -\frac{M_s}{L} 10^3 RT \sum_{k=1}^r m_k \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_k} \right)_{m_p, t \neq k} \quad (22)$$

Так как производные, входящие в правую часть (22), отрицательны, выполняется условие устойчивости [4]

$$\mu_{ss} > 0. \quad (23)$$

Найдем производную

$$\mu_{si} = RT \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_k} \right)_{m_p, t \neq k} \left(\frac{\partial m_k}{\partial m_i} \right)_{m_p, t \neq i} \frac{\delta_{ki}}{L}.$$

Учитывая (3), получим соотношение

$$\mu_{si} = RT \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_k} \right)_{m_p, t \neq k} \left(\frac{\partial m_k}{\partial m_i} \right)_{m_p, t \neq i} \frac{\delta_{ki}}{L}, \quad (24)$$

из которого следует условие устойчивости

$$\mu_{si} < 0. \quad (25)$$

Учитывая (2), получим выражение для

$$\mu_{is} = (\partial \mu_i / \partial n_s)_{n_p, j \neq s}:$$

$$\mu_{is} = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial n_s} \right)_{n_p, t \neq s} + RT \frac{\partial}{\partial n_s} \left[v_i \ln \left(v_i m_i / \sum_{j=1}^r v_j m_j \right) - v_{i-} \ln \left(v_{i-} m_{i-} / \sum_{j=1}^r v_{j-} m_{j-} \right) \right].$$

Так как в выражениях под знаком ln стоят отношения молярностей, равные отношению чисел молей растворенных компонентов и не зависящие от n_s , получим

$$\mu_{is} = (\partial \mu_i^* / \partial n_s)_{n_p, j \neq s}. \quad (26)$$

Используя (6), найдем соотношение

$$\mu_{is} = -\frac{10^3}{v_i M_s m_i^*} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_s} \right)_{n_p, j \neq s} = -\frac{10^3}{M_s} \frac{\mu_{ss}}{v_i m_i^*},$$

которое приводит к неравенству

$$\mu_{is} < 0. \quad (27)$$

Найдем выражение для $D(\mu_s, \mu_i) / D(n_s, n_i)$ в случае раствора смеси неэлектролитов

$$\begin{aligned} \frac{D(\mu_s, \mu_i)}{D(n_s, n_i)} &= \mu_{ss} \left[-\frac{10^3 RT}{M_s m_i^* L} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_i} \right)_{m_p, t \neq i} + \right. \\ &+ \left. \frac{m - m_i}{L m_i} RT \right] - \left(-\frac{10^3 \mu_{ss}}{m_i^* M_s} \right) \frac{RT}{L} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_i} \right)_{m_p, k \neq i} = \\ &= \frac{RT \mu_{ss}}{L} \left[-\frac{10^3}{M_s m_i^*} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_i} \right) + \frac{m - m_i}{m m_i} + \right. \\ &+ \left. \frac{10^3}{M_s m_i^*} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_i} \right) \right], \end{aligned}$$

которое нетрудно преобразовать к виду

$$\mu_{ii} \mu_{ss} - \mu_{is} \mu_{si} = (m - m_i) (m m_i)^{-1} RT \mu_{ss} L^{-1}. \quad (28)$$

Из соотношения (28) следует выполнение условия устойчивости

$$\mu_{ii} \mu_{ss} - \mu_{is} \mu_{si} > 0. \quad (29)$$

Для смешанного раствора, содержащего два электролита разного валентного типа, имеем

$$\begin{aligned} \mu_{ii} \mu_{ss} - \mu_{is} \mu_{si} &= \\ &= \frac{RT}{L} \left(\frac{v_i v_j m_j}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_{i-} v_{j-} m_j}{v_{1-} m_{1-} + v_{2-} m_{2-}} \right) \frac{\mu_{ss}}{m_i} \quad (i \neq j) \end{aligned} \quad (30)$$

Благодаря неравенству (9) соотношение (30) приводит к условию устойчивости (29).

Для смешанного раствора, содержащего r электролитов одинакового валентного типа, вместо (28), найдем соотношение

$$\mu_{ii} \mu_{ss} - \mu_{is} \mu_{si} = \frac{RT}{L} \frac{(v - v_-) m - m_i}{m_i} \frac{m - m_i}{m} \mu_{ss},$$

из которого также следует условие (29).

Интересно проверить, выполняются ли условия устойчивости для смешанного раствора, который не может быть достаточно точно описан с помощью модели идеальных изопиестических растворов. Ограничимся случаем, когда смешанный раствор содержит лишь два растворенных компонента, один из которых (будем для определенности отмечать его индексом 1) присутствует в микроконцентрациях [9]. Мы принимаем, что концентрации первого растворенного компонента столь малы, что изменение a_s при удалении его

из смешанного раствора не превышает точность экспериментального определения a_s .

Выражения для химических потенциалов растворенных компонентов в рассматриваемом случае имеют вид

$$\mu_1 = \mu_1^* + v_1 RT \ln \frac{v_1 m_1}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - v_{1-} RT \ln \frac{v_{1-} m_1}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} + l_1, \quad (31)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + v_2 RT \ln \frac{v_2 m_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - v_{2-} RT \ln \frac{v_{2-} m_2}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2}. \quad (32)$$

Химический потенциал макрокомпонента, как показано ранее [3], описывается тем же соотношением, что и химический потенциал растворенного компонента в идеальном изопиестическом растворе. Из (21) и (32) найдем

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}\right)_{m_2} = \left(-\frac{10^3 RT}{v_1 m_1^* M_s} + \frac{dl_1}{d \ln a_s}\right) \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1}\right)_{m_2} + \frac{RT}{m_1} \left(\frac{v_1 v_2 m_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_{1-} v_{2-} m_2}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2}\right),$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)_{m_1} = \left(-\frac{10^3 RT}{v_1 m_1^* M_s} + \frac{dl_1}{d \ln a_s}\right) \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_2}\right)_{m_1} + RT \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_{1-} v_{2-}}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2}\right).$$

Учитывая выражение для производных химического потенциала растворенных компонентов идеальных изопиестических растворов (7) и (8),

найдем соотношение для определителя $D(\mu_1, \mu_2)/D(m_1, m_2)$

$$\frac{D(\mu_1, \mu_2)}{D(m_1, m_2)} = (RT)^2 \left\{ \frac{1}{m_1} \left(\frac{v_1 v_2 m_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_{1-} v_{2-} m_2}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} \right) + \left(-\frac{10^3}{v_1 m_1^* M_s} + \frac{1}{RT} \frac{dl_1}{d \ln a_s} \right) \times \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1} \right)_{m_2} \right\} \left\{ \left[\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_{1-} v_{2-} m_1}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} \right] \times \right. \\ \left. \times \frac{RT}{m_2} - \frac{10^3}{v_2 m_2^* M_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_2} \right)_{m_1} \right\} - \\ - \left\{ \left(-\frac{10^3}{M_s} \frac{RT}{m_2^* v_2} + \frac{dl_1}{d \ln a_s} \right) \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_1} \right)_{m_2} - \right. \\ \left. - RT \left[\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_{1-} v_{2-}}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} \right] \right\} \left\{ -\frac{10^3 RT}{v_1 m_1^* M_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial m_2} \right)_{m_1} - \right. \\ \left. - RT \left[\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_{1-} v_{2-}}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} \right] \right\},$$

которое нетрудно привести к виду

$$\frac{D(\mu_1, \mu_2)}{D(m_1, m_2)} = \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - \frac{v_{1-} v_{2-}}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} \right) \times \\ \times \left(-\frac{10^3 RT}{M_s m_1 m_2} \sum_{j=1}^2 \frac{m_j}{v_j m_j^*} + \frac{1}{m_2} \frac{dl_1}{d \ln a_s} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln m_i} \right)_{m_p, j \neq i} \right).$$

Учитывая неравенство (9), а также уменьшение отклонений от модели идеального изопиестического раствора с разбавлением, т.е. отрицательное значение производной $dl_1/d \ln a_s$ [10], и отрицательные значения производных $(\partial \ln a_s / \partial m_i)_{m_p, j \neq i}$, получим неравенство (20). Очевидно, что в последнем случае мы получим для μ_{ss} соотношение (22), что означает выполнение неравенства (23).

Как и в случае идеальных изопиестических растворов легко показать, что в последнем случае

имеют место соотношения (24) и (25). Нетрудно из (31) получить

$$\mu_{1s} = \frac{\partial \mu_1^*}{\partial n_s} + RT \frac{\partial}{\partial n_s} \left[v_1 \ln \frac{v_1 m_1}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - v_{1-} \ln \frac{v_{1-} m_1}{v_{1-} m_1 + v_{2-} m_2} + \frac{l_1}{RT} \right].$$

Рассуждая, как и при выводе (26), найдем

$$\mu_{1s} = - \frac{10^3}{v_1 M_s m_1^*} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_s} \right)_{n_p, j \neq s} + \left(\frac{\partial l_1}{\partial n_s} \right)_{n_p, j \neq s}. \quad (33)$$

Так как l_1 зависит только от a_s [10], из (33) следует соотношение

$$\mu_{1s} = - \frac{10^3}{v_1 M_s m_1^*} \mu_{ss} + \frac{dl_1}{d \ln a_s} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial n_s} \right)_{n_p, j \neq s},$$

которое нетрудно привести к виду

$$\mu_{1s} = \left(- \frac{10^3}{v_1 M_s m_1^*} + \frac{dl_1}{d \ln a_s} \frac{1}{RT} \right) \mu_{ss}. \quad (34)$$

В соответствии с указанным выше из (34) следует неравенство (27) и неравенство

$$D(\mu_s, \mu_1) / D(n_s, n_1) > 0.$$

Очевидно, неравенства $\mu_{s2} < 0$, $\mu_{2s} < 0$ и $D(\mu_s, \mu_2) / D(n_s, n_2) > 0$ доказываются так же, как и соответствующие неравенства для идеального изопиестического раствора.

Таким образом, рассмотренные системы: идеальные изопиестические растворы и растворы, вообще говоря не относящиеся к таковым, содержащие два растворенных компонента, один из которых присутствует в микроконцентрациях, устойчивы к появлению неоднородностей состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Здановский А.Б. // Тр. Соляной лаборатории АН СССР. 1936. Вып. 6. С. 5.
2. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976.
3. Фролов Ю.Г., Денисов Д.А. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1980. Вып. III. С. 102.
4. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
5. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Резник Ф.Я., Витеева Л.Н. // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 277.
7. Резник Ф.Я., Орлова Н.Н., Витеева Л.Н. // Там же. С. 288.
8. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Наука, 1966. Т. I.
9. Фролов Ю.Г., Денисов Д.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2647.
10. Денисов Д.А., Фролов Ю.Г. // Там же. 1989. Т. 63. № 2. С. 373.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.65:541.8

ДИСПЕРСИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА 1B_g -ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРА И РАСПЛАВА АНТРАЦЕНА ПРИ 500 К

© 1994 г. В. М. Коровина*, Н. Г. Бахшиев**

*Таджикский государственный университет, Душанбе

**Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 04.03.93 г.

С использованием метода дисперсии эффективного поля выполнено сравнительное исследование колебательной структуры наблюдаемых на опыте спектров поглощения $\kappa(\nu)$ и спектров коэффициента Эйнштейна для поглощения $B(\nu)$ раствора (растворитель – декан) и расплава антрацена при 500 К в области интенсивной вибронной 1B_g -полосы. Подтвержден сделанный авторами ранее вывод о том, что значения частот колебательных переходов молекулы антрацена в возбужденном электронном состоянии 1B_g , полученные из спектров $\kappa(\nu)$ конденсированных систем, не согласуются с фундаментальными соотношениями теоретической спектроскопии, управляющими формированием колебательной структуры вибронных полос, тогда как аналогичные величины, найденные из спектров $B(\nu)$, удовлетворяют указанным соотношениям.

В работе [1] было впервые выполнено систематическое сравнительное исследование колебательной структуры наблюдаемых спектров поглощения $\kappa(\nu)$ и спектров коэффициентов Эйнштейна для поглощения $B(\nu)$ растворов антрацена в области вибронной полосы второго электронного перехода (1B_g -полоса), отличающейся особо высокой интенсивностью (сила осциллятора достигает 5). Нахождение спектров $B(\nu)$ осуществлялось при этом с помощью метода дисперсии эффективного поля (ДЭП), позволяющего, как известно, в рамках единой экспериментально-расчетной процедуры количественно учитывать вклады межмолекулярных взаимодействий (ММВ) резонансной (индуктивно-резонансной) природы в изменение всех основных параметров спектральных полос – их интенсивности, положения и формы (см., например, [2 - 6]).

Один из главных научных результатов работы [1], имеющий, на наш взгляд, принципиальное значение, состоит в том, что значения частот колебательных переходов в возбужденном электронном состоянии 1B_g молекулы антрацена, полученные из спектров $\kappa(\nu)$ растворов, не согласуются с фундаментальными соотношениями теоретической спектроскопии, управляющими формированием колебательной структуры вибронных полос, тогда как аналогичные величины, найденные из спектров $B(\nu)$, удовлетворяют указанным соотношениям. Представляет интерес дальнейшее изучение обнаруженных аномальных закономерностей, имеющих, очевидно, непосредственное отношение к целому ряду важных проблем совре-

менной молекулярной спектроскопии, люминесценции и спектроскопии ММВ.

Настоящая работа, являющаяся продолжением и развитием исследования [1], посвящена сравнительному анализу колебательной структуры спектров поглощения $\kappa(\nu)$ и $B(\nu)$ в области вибронной полосы 1B_g раствора и расплава антрацена при 500 К. При такой постановке задачи предоставляется возможность проследить за характером влияния на формирование изучаемой вибронной полосы не только ММВ индуктивно-резонансного типа (растворы), но и межмолекулярных сил резонансной природы (расплавы), что позволяет рассчитывать на получение значительно более полной информации, чем в [1]. Экспериментальные данные о спектрах поглощения $\kappa(\nu)$ расплава антрацена и его раствора в *n*-декане при 500 К заимствовались нами из работы [7]. Как уже отмечалось, нахождение спектров $B(\nu)$ осуществлялось традиционным путем с помощью метода ДЭП [2 - 6], причем все необходимые для расчетов соотношения и параметры заимствовались из [8].

Разложение контура полос в спектрах $\kappa(\nu)$ и $B(\nu)$ на индивидуальные вибронные компоненты гауссовой формы проводилось в помощь ЭВМ по методике, описанной в [9]¹. При отнесении индивидуальных полос к различным вибронным переходам использовались результаты работы [10],

¹ Согласно [1] (см. также [9] и цитированную там литературу), использованный нами вариант машинного метода разложения вибронных полос обеспечивает возможность определения положения максимумов индивидуальных компонент с точностью $\pm 10 - 20 \text{ см}^{-1}$.

посвященной изучению закономерностей сольватационного смещения указанных полос в широком ряду растворителей при 300 К. Материалы выполненного исследования представлены на рис. 1, 2 и приведены в табл. 1 - 4, где даны частоты максимумов вибронных компонент, а также частоты соответствующих колебательных переходов, относящихся к газовой фазе, раствору и расплаву. Используются обозначения: ν_0 – частота основного тона, а ν_1, ν_2, ν_3 и т.д. – частоты соответственно первого, второго, третьего и более высоких обертонов полносимметричного колебания молекулы антрацена в электронно-возбужденном состоянии 1B_g . Для сравнения на рис. 3 приведены спектры $\kappa(\nu)$ и $B(\nu)$ раствора антрацена в декане при 300 К, заимствованные из работы [1]. Соответствующие данные представлены также в табл. 1 - 4.

Рассмотрение данных табл. 1 - 4 показывает, что они полностью подтверждают результаты, полученные ранее в работе [1]. Действительно, с одной стороны, для раствора и расплава при 500 К частота основного колебательного перехода ν_0^k ($\nu_0^k = \nu_{01}^k - \nu_{00}^k$) молекулы антрацена, найденная по спектру $\kappa(\nu)$, во всех случаях аномально низка, будучи заметно меньше (на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$), чем для газовой фазы, а с другой – эта величина существенно превышает (также на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$) таковую для раствора при 300 К. Подобные несоответствия имеют место и в случае других колебательных переходов. Все это весьма трудно объяснить на основе как теории колебаний многоатомных молекул, так и современной теории ММВ. Наиболее же существенным является то обстоятельство, что частоты колебательных переходов $\nu_0^k, \nu_1^k - \nu_0^k, \nu_2^k - \nu_1^k$ и т.д., найденные из спектров $\kappa(\nu)$ растворов и расплава как разности $\nu_0^k = (\nu_{01}^k - \nu_{00}^k), (\nu_1^k - \nu_0^k) = (\nu_{02}^k - \nu_{01}^k), (\nu_2^k - \nu_1^k) = (\nu_{03}^k - \nu_{02}^k)$ и т.д., не удовлетворяет фундаментальным соотношениям теоретической спектроскопии (см., например, [11, 12]). Действительно, согласно квантово-механической теории, основанной на моделях гармонического и ангармонического осцилляторов, должны выполняться следующие известные соотношения:

$$\nu_0 \geq (\nu_1 - \nu_0) \geq (\nu_2 - \nu_1) \geq (\nu_3 - \nu_2) \geq \dots \quad (1)$$

Как следует из приведенных в табл. 2 экспериментальных данных, относящихся к спектрам $\kappa(\nu)$, указанные соотношения соблюдаются только в

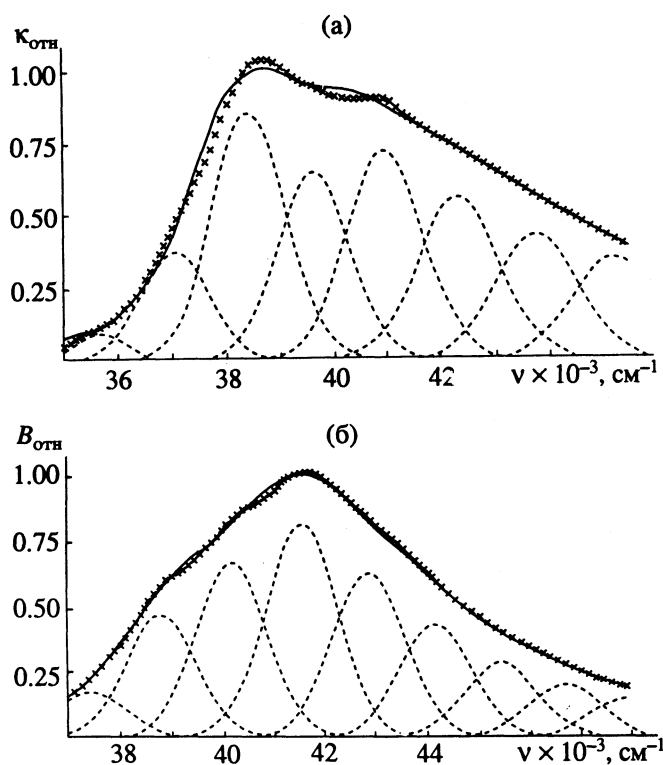


Рис. 1. Вибронные компоненты 1B_g -полосы поглощения в спектрах (а – $\kappa(\nu)$, б – $B(\nu)$) расплава антрацена при 500 К.

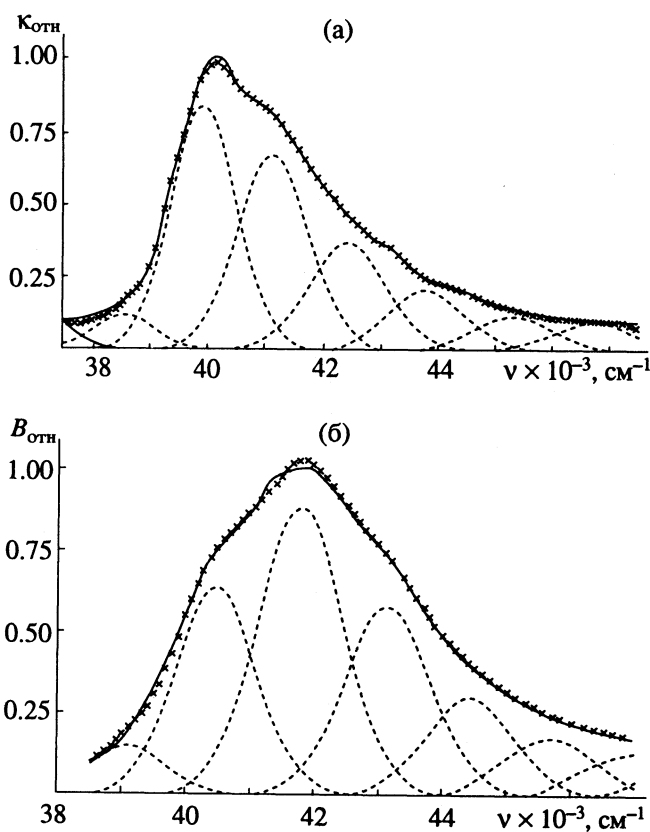


Рис. 2. Вибронные компоненты 1B_g -полосы поглощения в спектрах (а – $\kappa(\nu)$, б – $B(\nu)$) раствора антрацена в *n*-декане при 500 К.

Таблица 1. Частоты максимумов вибронных компонент 1B_b -полосы поглощения в спектрах $\kappa(\nu)$ антрацена (см^{-1})

Состояние	T, K	ν_{10}^{κ}	ν_{00}^{κ}	ν_{01}^{κ}	ν_{02}^{κ}	ν_{03}^{κ}	ν_{04}^{κ}	ν_{05}^{κ}
Газ	–	–	40950	42270	43550	44800	46020	47230
Раствор в декане	300	–	39500	40530	41760	43200	–	–
Раствор в декане	500	38550	39950	41150	42450	43850	45280	46720
Расплав	500	37050	38450	39650	40950	42350	43780	45220

Таблица 2. Частоты колебательных переходов молекулы антрацена в электронно-возбужденном состоянии 1B_b , найденные по спектрам поглощения $\kappa(\nu)$ (см^{-1})

Состояние	T, K	$\nu_{0'}^{\kappa}$	ν_0^{κ}	$\nu_1^{\kappa} - \nu_0^{\kappa}$	$\nu_2^{\kappa} - \nu_1^{\kappa}$	$\nu_3^{\kappa} - \nu_2^{\kappa}$	$\nu_4^{\kappa} - \nu_3^{\kappa}$
Газ	–	–	1320	1280	1250	1220	1210
Раствор в декане	300	–	1030	1230	1440	–	–
Раствор в декане	500	1400	1200	1300	1400	1430	1440
Расплав	500	1400	1200	1300	1400	1430	1440

Таблица 3. Частоты максимумов вибронных компонент 1B_b -полосы поглощения в спектрах $B(\nu)$ антрацена (см^{-1})

Состояние	T, K	ν_{10}^B	ν_{00}^B	ν_{01}^B	ν_{02}^B	ν_{03}^B	ν_{04}^B	ν_{05}^B
Газ	–	–	40950	42270	43550	44800	46020	47230
Раствор в декане	300	–	40010	41370	42610	43830	–	–
Раствор в декане	500	39080	40480	41820	43140	44430	45700	46950
Расплав	–	38800	40200	41560	42860	44150	45420	46670

Таблица 4. Частоты колебательных переходов молекулы антрацена в электронно-возбужденном состоянии 1B_b , найденные по спектрам поглощения $B(\nu)$ (см^{-1})

Состояние	T, K	$\nu_{0'}^B$	ν_0^B	$\nu_1^B - \nu_0^B$	$\nu_2^B - \nu_1^B$	$\nu_3^B - \nu_2^B$	$\nu_4^B - \nu_3^B$
Газ	–	–	1320	1280	1250	1220	1210
Раствор в декане	300	–	1360	1240	1220	–	–
Раствор в декане	500	1400	1340	1320	1290	1270	1250
Расплав	500	1400	1360	1300	1290	1270	1250

случае газовой фазы, тогда как для растворов и расплава имеют место их резкие нарушения, т.е.

$$\nu_0^{\kappa} < (\nu_1^{\kappa} - \nu_0^{\kappa}) < (\nu_2^{\kappa} - \nu_1^{\kappa}) < (\nu_3^{\kappa} - \nu_2^{\kappa}) < \dots \quad (2)$$

Совершенно иной результат вытекает из анализа колебательной структуры спектров коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$. Как показывают приведенные в табл. 4 данные, при использовании значений ν_0^B , $(\nu_1^B - \nu_0^B)$, $(\nu_2^B - \nu_1^B)$ и т.д., полученных из спектров $B(\nu)$ растворов и расплава как

разности $\nu_0^B = (\nu_{01}^B - \nu_{00}^B)$, $(\nu_1^B - \nu_0^B) = (\nu_{02}^B - \nu_{01}^B)$, $(\nu_2^B - \nu_1^B) = (\nu_{03}^B - \nu_{02}^B)$ и т.д., удается естественным и простым образом разрешить все упоминавшиеся выше противоречия. Действительно, прежде всего из этих данных следует, что при фазовом переходе газ–раствор–расплав, а также при изменении температуры частоты колебательных переходов молекулы антрацена в электронном состоянии 1B_b не претерпевают серьезных изменений. Полученный результат находится в пол-

ном согласии как с теорией колебательного движения многатомных молекул высокой симметрии, так и с общими положениями современной спектроскопии ММВ. Самым же важным представляется то обстоятельство, что значения частот $\nu_0^B, (\nu_1^B - \nu_0^B), (\nu_2^B - \nu_1^B)$ и т.д., найденные при колебательном анализе спектров $B(\nu)$, удовлетворяют фундаментальным соотношениям (1), т.е.

$$\nu_0^B \geq (\nu_1^B - \nu_0^B) \geq (\nu_2^B - \nu_1^B) \geq (\nu_3^B - \nu_2^B) \geq \dots \quad (3)$$

На наш взгляд, это свидетельствует о корректности осуществляемого с помощью метода ДЭП учета спектроскопических проявлений индуктивно-резонансных (растворы) и резонансных (расплавы) взаимодействий молекулы антрацена со своим ближайшим окружением.

Таким образом, материалы настоящего исследования могут рассматриваться как дополнительный серьезный аргумент в пользу вывода о том, что при колебательном анализе интенсивных вибронных полос поглощения конденсированных веществ учет факторов, связанных с дисперсией эффективного поля световой волны, приобретает особо важное значение. Как показано выше на примере полосы 1B_g антрацена, получение информации о колебательных частотах этой молекулы в электронно-возбужденном состоянии из наблюдаемых спектров $\kappa(\nu)$ приводит к результатам, лишенным физического смысла (расходящаяся система колебательных подуровней), тогда как использование спектров коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$ ликвидирует возникшие затруднения и позволяет достаточно успешно провести колебательный анализ указанной полосы. Все это свидетельствует, по нашему мнению, о необходимости широкого использования, а также дальнейшего развития и совершенствования методов количественного учета вкладов резонансных (индуктивно-резонансных) ММВ в формирование вибронных спектров конденсированных веществ и, в частности, метода ДЭП, позволяющего находить спектры коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$, определяющие спектроскопические свойства молекул в конденсированной среде. Важно подчеркнуть, что с учетом изложенного корректный колебательный анализ интенсивных вибронных полос может быть в общем случае проведен только на основе использования спектров $B(\nu)$, причем данное обстоятельство имеет принципиальный характер, непосредственно определяющий достоверность получаемых результатов.

Отметим в заключение, что материалы настоящего исследования позволяют выполнить количественный анализ сольватохромных зависимостей, относящихся к индивидуальным вибронным компонентам полосы 1B_g антрацена при фазовом переходе газ-раствор-расплавы (ср. с [10]). Мы

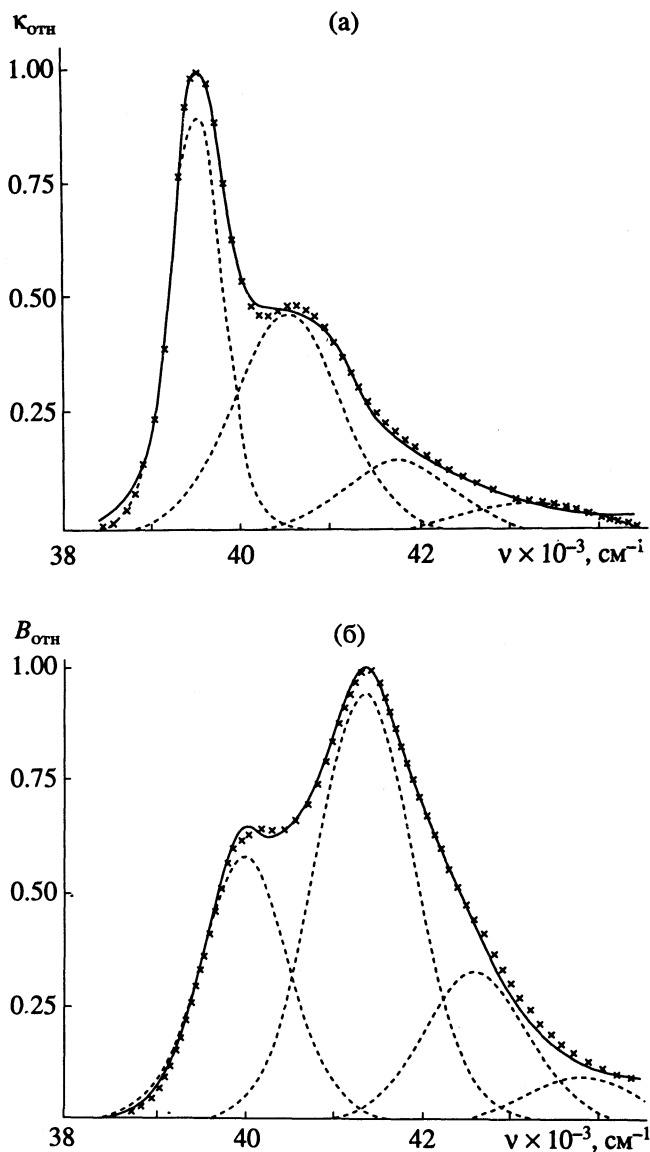


Рис. 3. Вибронные компоненты 1B_g -полосы поглощения в спектрах (а – $\kappa(\nu)$, б – $B(\nu)$) раствора антрацена в *n*-декане при 300 К.

предполагаем посвятить этому вопросу одну из следующих публикаций.

Авторы выражают искреннюю признательность В.С. Либову за полезное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровина В.М., Бахшиев Н.Г. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. № 4. С. 797.
2. Бахшиев Н.Г., Гирин О.П., Либов В.С. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 5. С. 1025.; 1963. Т. 150. № 6. С. 1256.
3. Бахшиев Н.Г., Гирин О.П., Либов В.С. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. № 3. С. 476; № 4. С. 634; № 5. С. 745.

4. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
5. *Либов В.С.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 817.
6. Сольватохромия: проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989.
7. *Альперович Л.И., Хрипунов П.К.* // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42. № 6. С. 878.
8. *Бахшиев Н.Г., Коровина В.М., Питерская И.В.* // Там же. 1984. Т. 57. № 3. С. 444.
9. *Коровина В.М., Бахшиев Н.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 2. С. 285.
10. *Коровина В.М., Бахшиев Н.Г.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. № 4. С. 694.
11. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
12. *Бахшиев Н.Г.* Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ НЕСМЕШИВАЕМОСТИ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

© 1994 г. Л. М. Павлова, К. В. Резонтов

Московский институт электронной техники

Поступила в редакцию 15.03.93 г.

Проанализированы вычислительные особенности термодинамического расчета границ области несмешиваемости жидких растворов в бинарных системах на основе использования различных моделей для аппроксимации термодинамических свойств. Предложен эффективный алгоритм решения этой задачи при использовании метода минимизации энергии Гиббса системы, который позволяет избежать влияния локальных экстремумов или тривиальных решений. Начальные приближения брутто-составов рассматриваемых смесей предложено задавать исходя из предполагаемого положения критической точки на диаграмме состояния.

В предлагаемом алгоритме предусмотрена возможность расчета на ограниченном интервале концентраций при поиске составов линии моновариантного равновесия жидкость-жидкость и приближенного поиска координат критической точки путем совместного решения системы уравнений для второй и третьей производных функции ΔG^m по концентрации. Данный алгоритм реализован в программе, написанной на языке Фортран для ЭВМ IBM PC/AT, которая апробирована на примере системы Pb-Zn с хорошо изученной областью несмешиваемости жидких растворов. Показано, что при температурах, близких к критической точке, наблюдается заметное расхождение расчетов и экспериментов. Предполагается, что причиной этого может быть либо взаимная несогласованность экспериментальных данных о термодинамических свойствах и диаграмме фазовых равновесий, либо наличие "неклассической" области растворов, при описании поведения которых термодинамический метод неприменим.

Принципиальная возможность использования метода Гиббса для термодинамического расчета фазовых диаграмм различного типа была проиллюстрирована Ван Лааром еще в 1908 г. [1]. В настоящее время проблема термодинамических расчетов решается при широком использовании компьютерной техники. Известно несколько эффективных программ, позволяющих решать такие задачи [2 - 7]. Хотя, согласно [5], реализованные в этих машинных программах алгоритмы для определения границ фазовых областей в диаграммах состояний можно отнести к разным направлениям в области соответствующих термодинамических расчетов, но все они в своей теоретической основе базируются на фундаментальном принципе равновесия фаз, сформулированном Гиббсом [8].

При расчетах области несмешиваемости жидких растворов возникают специфические вычислительные трудности [9, 10], связанные с тем, что концентрационная зависимость энергии Гиббса расслаивающихся растворов описывается одним и тем же уравнением, тогда как в большинстве программ, используемых при расчетах фазовых равновесий, термодинамические свойства сосуществующих фаз задаются индивидуальными уравнениями для каждой фазы [9]. Кроме того, в большинстве применяемых алгоритмов при

расчетах фазовых равновесий в области несмешиваемости жидких растворов закладывается априорное знание хотя бы приближенного положения границ области двухфазного равновесия жидкость-жидкость [9]. Обобщение таких алгоритмов на многокомпонентные системы затруднительно, так как при расслаивании в сложных системах в равновесии могут находиться три или большее число жидких фаз. В этих условиях установление границ расслаивания становится еще более трудной задачей.

В данной работе предлагается алгоритм расчета границ области несмешиваемости жидких растворов в бинарных системах на основе поиска минимума энергии смешения Гиббса с использованием термодинамических моделей, пригодных для описанных свойств растворов, заметно уклоняющихся от идеального поведения. При этом особое внимание уделяется расчету критической точки по следующим причинам.

Вблизи критической точки концентрационная зависимость активностей жидких компонентов практически отсутствует, что приводит к наличию почти горизонтального участка на кривых $a_i = f(x)$ в некотором интервале концентраций и к слабо выраженному минимуму на зависимости энергии смешения Гиббса жидкого раствора от состава. В таком случае сходимость алгоритма

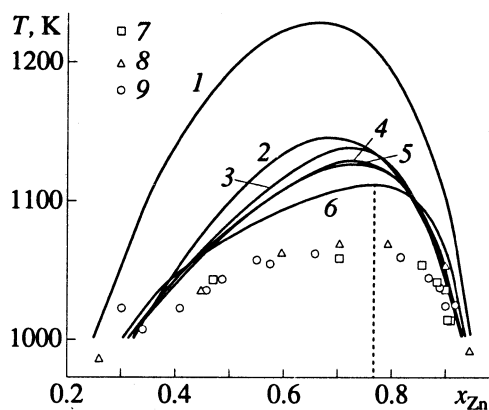


Рис. 1. Кривые моновариантного равновесия жидкость–жидкость в системе Pb–Zn, рассчитанные на основе модели Хоха–Арпсхофена при различных наборах параметров. Линии 1–6 соответствуют последовательному возрастанию числа параметров в уравнении (13), представленных в табл. 1, 7–9 – экспериментальные данные, систематизированные в [16].

бывает заметно затруднена, и наблюдается сильная зависимость эффективности расчета от удачного выбора начальных приближений. В этой связи критические состав и температуру на куполе расщавления обычно находят путем совместного решения системы двух уравнений вида:

$$\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_i^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 \Delta G^M}{\partial x_i^3} = 0, \quad (1)$$

которые представляют собой термодинамические условия, выполняемые в критической точке [11].

Вторая причина состоит в том, что в последнее время [12] в ряде работ рассматривается вопрос о “возможных размерах неклассической области” на кривой бинодали вблизи критической точки, где применение термодинамического метода для расчета области несмешиваемости жидких растворов, по мнению некоторых авторов, становится непропорциональным. Однако вопрос этот остается до конца невыясненным. В данной работе степень адекватности результатов термодинамического расчета экспериментальной бинодали вблизи критической точки сопоставлена для трех моделей: формальных простых степенных рядов, рядов Редлиха–Кистера и модели Хоха–Арпсхофена [11, 13].

Предлагается минимизировать функционал энергии смешения вида:

$$\Delta G_{\min}^M = \sum_{\alpha} \left(n_1^{\alpha} \ln \frac{n_1^{\alpha}}{n_1^{\alpha} + n_2^{\alpha}} + n_2^{\alpha} \ln \frac{n_2^{\alpha}}{n_1^{\alpha} + n_2^{\alpha}} + n_1^{\alpha} \ln \gamma_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} \ln \gamma_2^{\alpha} \right), \quad (2)$$

в котором верхние индексы α обозначают принадлежность к фазе, а в качестве независимых переменных приняты числа молей первого и второго компонентов в первой фазе. Соответствующие значения чисел молей во второй фазе определяются из соотношений:

$$n_1^{(2)} = b_1 - n_1^{(1)}, \quad (3)$$

$$n_2^{(2)} = b_2 - n_2^{(1)}, \quad (4)$$

где $b_1 \equiv x_1$, $b_2 \equiv x_2$ – концентрации, определяющие брутто-состав исходной расщавляющейся смеси в расчете на один моль. Коэффициенты активности компонентов в выражении функционала (2) находятся с привлечением термодинамических моделей раствора. В итоге задача поиска координат линии моновариантного равновесия при заданной температуре сводится к минимизации функции смешения Гиббса, зависящей от многих переменных:

$$\Delta G_{\min}^M = f(T, n_1^{(1)}, n_2^{(2)}, b_1, b_2, W_i^H, W_i^S), \quad (5)$$

где W_i^H и W_i^S – параметры модели, описывающие концентрационные зависимости избыточных энтальпии и энтропии смешения соответственно.

Раскрывая выражение (2), с учетом (3) и (4) для двухкомпонентной системы будем иметь

$$\begin{aligned} \Delta G^M = & n_1^{(1)} \ln \frac{n_1^{(1)}}{n_1^{(1)} + n_2^{(1)}} + n_2^{(1)} \ln \frac{n_2^{(1)}}{n_1^{(1)} + n_2^{(2)}} + \\ & + n_1^{(1)} \ln \gamma_1^{(1)} + n_2^{(1)} \ln \gamma_2^{(1)} + \\ & + (b_1 - n_1^{(1)}) \ln \frac{b_1 - n_1^{(1)}}{1 - n_1^{(1)} - n_2^{(1)}} + \\ & + (b_2 - n_2^{(1)}) \ln \frac{b_2 - n_2^{(1)}}{1 - n_1^{(1)} - n_2^{(2)}} + \\ & + (b_1 - n_1^{(1)}) \ln \gamma_1^{(2)} + (b_2 - n_2^{(1)}) \ln \gamma_2^{(2)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Дифференцируя выражение (6) по $n_1^{(1)}$ и $n_2^{(1)}$, получаем

$$\frac{\partial \Delta G^M}{\partial n_1^{(1)}} = \mu_1^{M(1)} - \mu_1^{M(2)}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \Delta G^M}{\partial n_2^{(1)}} = \mu_2^{M(1)} - \mu_2^{M(2)}. \quad (8)$$

Очевидно, что в состоянии равновесия при данной температуре градиенты химического потенциала в сосуществующих фазах должны быть равны нулю, чтобы удовлетворялось условие равновесия. Произведя расчеты $n_i^{(1)}$ и $n_i^{(2)}$ для

Таблица 1. Параметры критической точки для области несмешиваемости жидких растворов в системе Pb–Zn, полученные при использовании полиномов вида (11) – (13) с различным числом подгоночных параметров

ΔH^E		ΔS^E		n_k^H	m_i^H	n_k^S	m_i^S	σ_H , Дж/моль	σ_S , Дж/(моль К)	$x_{кр}$	$T_{кр}$, К
x_1	x_2 или (1–2 x_2)	x_1	x_2 или (1–2 x_2)								
Уравнение (11) или (12)											
–	1	–	0	–	–	–	–			0.5	1903.0
–	1	–	1	–	–	–	–			0.5	1103.3
–	2	–	2	–	–	–	–	1718	1.18	0.628	1156.7
–	3	–	3	–	–	–	–	498.2	0.43	0.684	1128.1
–	4	–	4	–	–	–	–	119.5	0.15	0.686	1120.7
–	5	–	5	–	–	–	–	35.9	0.090	0.702	1129.0
–	6	–	6	–	–	–	–	39.6	0.074	0.753	1131.0
–	7	–	7	–	–	–	–	48.6	0.087	0.776	1126.7
–	8	–	8	–	–	–	–	68.6	0.15	0.743	1259.8
Уравнение (13)											
–	1	–	1	–	3	–	3	248.5	0.196	0.667	1227.2
1	1	1	1	3	5	3	6	55.8	0.038	0.691	1143.4
1	2	1	2	3	3, 8	4	3, 11	9.49	0.014	0.728	1136.3
2	2	2	2	3, 4	3, 8	4, 5	3, 11	8.76	0.015	0.731	1127.1
2	3	2	3	3, 4	3, 8, 25	4, 5	3, 11, 32	8.72	0.016	0.733	1125.0
3	3	3	3	3, 4, 32	3, 8, 25	4, 5, 8	3, 11, 32	9.60	0.017	0.764	1109.9
3	4	3	4	3, 4, 32	3, 8, 25, 7	4, 5, 8	3, 11, 32, 48	11.67	0.017	0.788	1281.7

Примечание. Величины x_1 , x_2 или (1–2 x_2) соответствуют концентрациям, по которым проводится разложение избыточных свойств ΔH^E и ΔS^E ; $x_{кр}$ и $T_{кр}$ – координаты критической точки.

набора температур, можно построить купол рас­слаивания, пересчитав n_i^α в соответствующие концентрации компонентов. Для минимизации функционала (2) использовалась стандартная подпрограмма, разработанная В.А. Скоковым для персонального компьютера IBM PC/AT, пред­назначенная для поиска минимума функции с вве­дением ограничений на область допустимых зна­чений переменных. Диапазон возможных значе­ний переменных при поиске минимума задавался в виде неравенств:

$$0 < n_1^{(1)} < b_1, \quad (9)$$

$$0 < n_2^{(1)} < b_2. \quad (10)$$

Пределы ограничений (9), (10) могут быть заужены при необходимости избежать влияния локальных экстремумов или тривиальных решений, возможность появления которых всегда имеется. Тривиальные решения появляются при неудачном выборе начальных приближений по переменным поиска в случае, если расчетная температура превышает критическую или когда брутто-состав исходной смеси не попадает в

область расслаивания. Поэтому начальные брут­то-составы исследуемых смесей целесообразно выбирать, исходя из предполагаемого положения критической точки (по составу) на диаграмме со­стояния. В использованном алгоритме заложена возможность расчета на ограниченном интервале концентраций и приближенного поиска коорди­нат критической точки путем решения системы (1) методом минимизации суммы квадратов отклонений производных (1) от нуля при ограни­чениях на изменения обеих переменных (x_i и T). Алгоритм позволяет находить координаты кри­тической точки с точностью до 10^{-4} ат. доли (по концентрации) и до 10^{-1} К по температуре. Однако при большом числе коэффициентов наблюдается усиление влияния вычислительных ошибок.

В алгоритме использовались три вида описа­ния зависимости энергии смешения Гиббса от концентрации – простые степенные ряды, степен­ные ряды Редлиха–Кистера и специальные поли­номы Хоха–Арпсхофена [11, 13]. В указанных

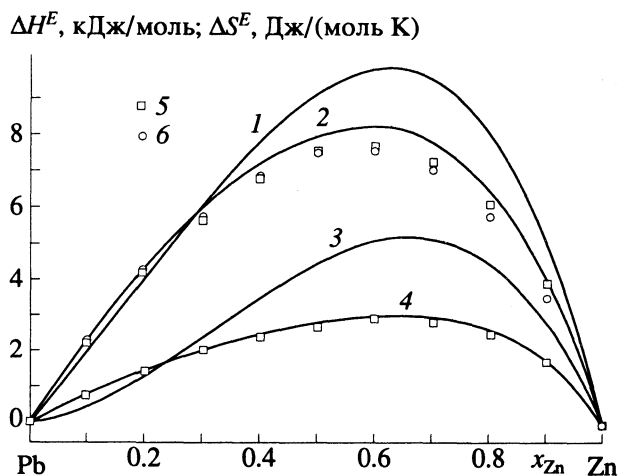


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточных энтальпии (1, 2) и энтропии (3, 4) жидких растворов в системе Pb–Zn; 1 и 3 – расчет на основе оптимального варианта модели Хоха–Арпсхофена, 2 и 4 – расчет [17] на основе данных фазовой диаграммы; 5 – экспериментальные справочные данные [18], 6 – работы [16].

приближениях выражения для энергии смешения Гиббса можно представить в следующем виде:

$$\Delta G^M = (1-x_2)x_2 \sum_{i=0}^n W_i^G x_2^i + RT[(1-x_2) \ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2], \quad (11)$$

$$\Delta G^M = (1-x_2)x_2 \sum_{i=0}^n W_i^G (x_1-x_2)^i + RT[(1-x_2) \ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2], \quad (12)$$

$$\Delta G^M = \sum_k W_k^G n_k [1-x_2 - (1-x_2)^{n_k}] + \sum_i M_i^G m_i [x_2 - x_2^{m_i}] + RT[(1-x_2) \ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2], \quad (13)$$

где W_i^G – коэффициенты степенных рядов; n_k, m_i, W_k^G, M_i^G – параметры модели Хоха–Арпсхофена. Допускается, что параметры W^G и M^G в уравнениях (11)–(13) линейно зависят от температуры:

$$W^G = W^H - TW^S, \quad M^G = M^H - TM^S. \quad (14)$$

Следует отметить, что простой степенной ряд (11) и полиномы Редлиха–Кистера (12) широко апробированы в практике термодинамических расчетов фазовых диаграмм и что, согласно [14], при описании областей несмешиваемости использование простых степенных рядов в отдельных случаях даже более предпочтительно по сравнению с полиномами Редлиха–Кистера (12). Тем не менее оба подхода могут не оправдывать себя в системах

с сильным межчастичным взаимодействием, когда для адекватного описания термодинамических свойств требуется введение большого числа подгоночных коэффициентов, для чего необходимо введение больших массивов экспериментальной информации. В этой связи нами в данной работе была привлечена модель Хоха–Арпсхофена, которая привлекательна для решения поставленной задачи тем, что отражает черты модели ассоциированных растворов. Она более предпочтительна и с вычислительной точки зрения, так как содержит параметры, не зависящие от состава раствора, и кроме того, поиск самих параметров облегчен, поскольку основан на линейной оптимизации.

В качестве тестового расчета мы произвели термодинамическое моделирование границ области несмешиваемости жидких растворов в системе цинк–свинец с использованием трех типов полиномов для описания концентрационной зависимости функции ΔG^M . Были апробированы простые степенные ряды (11), полиномы Редлиха–Кистера (12) и обобщенная модель Хоха–Арпсхофена (13). Коэффициенты W^H, M^H и W^S, M^S в уравнениях (11)–(13) находили поиском наилучшего согласования расчетных зависимостей термодинамических свойств жидких растворов (ΔH^E и ΔS^E) в функции состава с экспериментальными данными, заимствованными из справочника Хальтгрена [15], по методу наименьших квадратов. Был осуществлен формальный перебор моделей, начиная от строго регулярной до восьмипараметрической. В табл. 1 приведены результаты, иллюстрирующие зависимость расчетных значений состава и температуры критической точки для области несмешиваемости жидких растворов в системе Zn–Pb от вида используемых полиномов и числа учитываемых в них подгоночных параметров согласно соотношениям (11)–(13).

Анализ полученных результатов (табл. 1) показывает, что ни одно из взятых приближений описания температурно-концентрационной зависимости энергии смешения Гиббса не дает хорошего согласования с экспериментальными данными в области критической точки. Следует отметить, что различия в результатах при использовании простых полиномов (11) и рядов Редлиха–Кистера (12), на которые обращалось внимание в [14], как показывают наши расчеты, не наблюдаются.

Из апробированных трех моделей температурно-концентрационной зависимости энергии смешения Гиббса ближе всего к экспериментальным данным (особенно по составу критической точки) модель Хоха–Арпсхофена. На рис. 1 приведены результаты расчетов купола расслаивания в системе Pb–Zn с использованием этой модели при различном числе подгоночных параметров. Видно, что применение модели, включающей по шесть энтальпийных и энтропийных параметров

и использующей перебор 10 типов комплексов, присутствующих в растворе (рис. 1, кривая б), дает лучшее согласие расчета с экспериментом. В данном случае совпадение результатов расчета концентрации критической точки с экспериментом почти полное, рассчитанное значение температуры на ~40 К превышает экспериментальное.

В табл. 2 приведены результаты расчетов боковых ветвей области несмешиваемости в рассматриваемой системе при использовании модели Хоха–Арпсхофена в сопоставлении с последними экспериментальными данными. Видно, что при определенном удалении от температуры критической точки в область более низких температур согласие расчетов и экспериментов [16] заметно улучшается.

По совокупности всех проведенных расчетов можно заключить, что увеличение числа коэффициентов модели приводит к улучшению получаемого решения и приближению к экспериментальным данным, но только до некоторого критического числа коэффициентов. Дальнейшее увеличение числа коэффициентов приводит к появлению ложных экстремумов на поверхности двумерной функции $\Delta G^M = f(n_1^{(1)}, n_2^{(1)})$, затрудняющих поиск решения; к искажению формы купола, особенно в области критической точки; к резкому изменению расчетного положения критической точки. Кроме того, увеличение числа коэффициентов при расчете по моделям Маргулеса и Редлиха–Кистера при небольшом количестве экспериментальных точек массивов $\Delta H^E(x_2)$, $\Delta S^E(x_2)$ приводит к известному эффекту “волнистости” аппроксимированных функций. Для модели же Хоха–Арпсхофена обнаружено, что этот эффект проявляется заметно слабее, по-видимому, вследствие проявления физичности данной модели.

Следует отметить, что наблюдаемые заметные расхождения результатов расчета границы области расслаивания даже при использовании наиболее оптимального варианта модельного описания температурно-концентрационной зависимости энергии смешения Гиббса могут быть связаны с взаимной несогласованностью использованных термодинамических свойств и экспериментально построенной фазовой диаграммы. В пользу этого соображения свидетельствуют заметные расхождения экспериментальных кривых концентрационной зависимости избыточных энтальпии и энтропии при образовании жидких растворов Pb–Zn с результатами расчета тех же характеристик, полученных в работе [17] из данных по фазовой диаграмме (рис. 2, кривые 1 и 2 для избыточной энтальпии и 3, 4 – для избыточной энтропии).

Из рис. 2 видно, что аппроксимация термодинамических свойств (ΔH^E , ΔS^E) с помощью оптимального для рассматриваемой системы

Таблица 2. Составы (x_{Pb}) расслаивающихся растворов в системе Zn–Pb, рассчитанные с использованием модели Хоха–Арпсхофена, в сопоставлении с экспериментальными данными [16]

T, K	Опыт	Расчет	T, K	Опыт	Расчет
левая ветвь бинодали			правая ветвь бинодали		
690.94	0.00323	0.00394	690.94	0.0476	0.04993
694.45	0.00336	0.00412	695.42	0.0503	0.05158
699.23	0.00355	0.00438	699.23	0.0507	0.05302
701.86	0.00406	0.00452	707.31	0.0537	0.05617
712.49	0.00401	0.00514	712.93	0.0567	0.05843
712.93	0.00459	0.00517	731.62	0.0670	0.06643
723.74	0.00494	0.00586	733.88	0.0664	0.06745
731.62	0.00496	0.00641	756.69	0.0749	0.07836
732.38	0.00633	0.00647	770.84	0.0855	0.08573
756.69	0.00646	0.00842	780.03	0.0882	0.09077
770.84	0.00809	0.00973	–	–	–

варианта модели Хоха–Арпсхофена в пределах ошибки эксперимента согласуется с имеющимися экспериментальными данными (на рис. 2 эксперимент показан точками, а модельный расчет сплошными кривыми 2 и 4). Отмеченное расхождение между экспериментально найденными термодинамическими свойствами (наиболее заметное, кстати, в области составов вблизи критического) и полученными в результате решения обратной задачи на основе данных о фазовой диаграмме, может быть связано с наличием “неклассической” области растворов, для описания поведения которых термодинамический метод неприменим.

Авторы выражают благодарность В.М. Глазову за внимание и интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Laar J. // Z. Phys. Chem. 1908. В. 63. S. 216; 1909. В. 64. S. 257.
2. Eriksson G. // Chem. Scripta. 1975. V. 8. № 2. P. 100.
3. Thompson W.T., Eriksson G., Pelton A.D., Bale C.W. // Proc. Int. Symp. Comput. Software Chem. and Extr. Met., Montreal, Aug. 28 - 31, 1988. Vol. 11. Proc. Met. Soc. Can. Inst. Mining and Met. N.Y. etc., 1989. P. 87 - 106.
4. Calphad. Gunnar Eriksson special issue. 1983. V. 7. № 2.
5. Удовский А.Л., Карпушкин В.Н., Никитина Е.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 4. С. 87.
6. Dinsdale A.T., Hodson S.M., Barry T.I., Taylor J.R. // Proc. Int. Symp. Comput. Software Chem. and Extr. Met., Montreal, Aug. 28 - 31, 1988. Vol. 11. Proc. Met. Soc. Can. Inst. Mining and Met. N.Y. etc., 1989. P. 59 - 74.

7. Глазов В.М., Павлова Л.М., Плотников В.А. Моделирование условий термодинамического равновесия / ГОСФАП СССР, № 50850000771. 1984. 17 с.
8. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы / Пер. с англ. под ред. В.К. Семенченко. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. 493 с.
9. Talley P.K., Pelton A.D. // *Calphad*. 1988. V. 12. № 2. P. 171.
10. Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. // *Журн. физ. химии*. 1987. Т. 61. № 3. С. 617.
11. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
12. Singh R.R., Van Hook W.A. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 10. P. 6088.
13. Hoch M., Arpshofen I. // *Z. Metallkunde*. 1984. B. 75. H. 1. S. 23.
14. Hillert M., Wang X. // *Calphad*. 1988. V. 12. № 3. P. 255.
15. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962.
16. Esdaile J.D., Sweet F. // *Met. Trans. A*. 1983. V. 14. № 11. P. 2211.
17. Brouwer N., Oonk H.A.J. // *Z. phys. Chem. Neue Folge*. 1979. B. 117. S. 55.
18. Hultgreen R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Amer. Soc. for Met., Metals Park, Ohio. 1973.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8.541.67.539.171

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.
СИСТЕМА АЦЕТОН-ХЛОРОФОРМ

© 1994 г. В. А. Дуров, И. Ю. Шилов

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

Поступила в редакцию 17.03.93 г.

Проведено изучение надмолекулярной организации в растворах ацетон-хлороформ. Приведены выражения для расчета термодинамических функций смешения, диэлектрической проницаемости (дипольного фактора корреляции), коэффициентов изотропного и анизотропного рассеяния света. Обоснована модель, включающая образование молекулярных комплексов типа 1 : 1 и 1 : 2. Получен ряд термодинамических и структурных параметров ассоциативных процессов. Показана возможность единого описания и анализа молекулярной природы термодинамических, диэлектрических и оптических свойств в рамках обобщенных квазихимических моделей.

Роль надмолекулярной организации и ее проявления в макроскопических свойствах жидких систем осознаются лишь в последнее время [1 - 3]. Используемые методы описания и изучения строения молекулярных жидких систем в терминах радиальной функции распределения, координационных чисел [4 - 6], во-первых, описывают в основном особенности локального ближнего порядка, и во-вторых, что более важно, оставляют в тени существование пространственных надмолекулярных образований, характеризующихся дальними трансляционно-ориентационными корреляциями молекул [1 - 3].

В этой связи важную роль играет разработка теоретических подходов, позволяющих с единой точки зрения описывать, анализировать и прогнозировать комплекс макроскопических свойств жидкостей и растворов на основе молекулярных структурных представлений. В свою очередь, разработка данных подходов может быть использована для исследований надмолекулярной организации по ее макроскопическим проявлениям в свойствах жидких систем [1 - 3].

В настоящее время такие теоретические подходы для молекулярных жидкостей по необходимости являются модельными, и среди них в качестве основных можно выделить решеточные теории растворов и квазихимические модели [1 - 3, 6]. Их общая характеристика и взаимосвязи подробно обсуждаются в указанной литературе. Здесь отметим только, что решеточные теории растворов (модель Баркера-Гуггенгейма и ее модификации) развиты применительно к термодинамическим функциям смешения растворов,

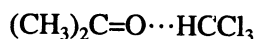
которые малочувствительны к особенностям их надмолекулярной организации [1 - 3].

С другой стороны, распространение обобщенного квазихимического метода наряду с термодинамическими функциями смешения на диэлектрические (диэлектрическая проницаемость) и оптические (рэлеевское рассеяние света) свойства жидкостей и растворов [1 - 3, 7] позволило существенно расширить возможности этого подхода как в плане описания большего числа свойств, так и с точки зрения надежности получаемой информации. Целью настоящей работы является применение квазихимических моделей [1 - 3, 7] к изучению растворов ацетон-хлороформ как характерного примера системы с ярко выраженными отрицательными (в термодинамическом смысле) отклонениями от идеальности.

Начиная с 1900 г. система ацетон-хлороформ многократно изучалась различными экспериментальными методами и рассматривалась как модельная для апробации теоретических подходов [8]. Так, в настоящее время достаточно подробно исследовано равновесие жидкость-пар, имеются данные по энтальпии смешения, изобарной теплоемкости (см. обзоры в работах [8, 9]), а также по диэлектрической проницаемости, показателю преломления, коэффициенту рэлеевского рассеяния и степени деполяризации света.

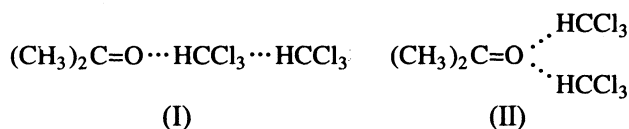
Анализ диаграммы плавкости [10, 11], содержащей две эвтектические точки, отвечающие концентрациям ацетона $x_A^0 = 0.31$ и 0.74 мол. доли, и максимум, соответствующий эквимольному раствору, а также результаты анализа ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований [12 - 15]

вполне однозначно свидетельствуют об образовании в растворах ацетон–хлороформ молекулярного комплекса состава 1 : 1:



Образованием комплекса АВ объясняются и большие (по абсолютной величине) отрицательные значения избыточных (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) функций растворов [8]. Однако анализ указанных функций в рамках модели идеального ассоциированного раствора (ИАР) [1, 6] показывает, что схема ассоциации $A + B + AB$ приводит к симметричным кривым зависимости избыточных функций от концентрации, в то время как экспериментальные зависимости функций G^E , H^E , S^E [8] заметно смещены в сторону меньших концентраций ацетона (минимум соответствует раствору с примерно 40%-ным содержанием ацетона).

Для объяснения асимметричности функций смешения была предложена более сложная схема ассоциации: $A + B + AB + AB_2$ [16]. При этом в литературе рассматривались две возможные структуры комплекса AB_2 [8, 16 - 18]:



На основе термодинамических данных выбор между двумя различными структурами комплексов состава 1 : 2 – (I) и (II) – можно осуществить только путем сравнения энтальпий образования первой ΔH_1 и второй ΔH_2 водородных связей: если для (I) структуры $\Delta H_1 \neq \Delta H_2$, то для (II) модели $\Delta H_1 \approx \Delta H_2$. Результаты Кирнса [16] ($\Delta H_1 = 10.1$ кДж/моль, $\Delta H_2 = 3.7$ кДж/моль, $T = 298$ К) подтверждают предложенную им структуру (I), в то время как в работе Апелблата с соавторами [8] полученные значения энтальпий реакций ($\Delta H_1 = 10.3$ кДж/моль, $\Delta H_2 = 9.8$ кДж/моль, $T = 293 - 363$ К) свидетельствуют в пользу второй модели. Однако эти результаты нельзя признать достаточно обоснованными в силу приближенности использованной в обеих указанных работах модели ИАР, так как, в частности, учет неспецифических взаимодействий может существенно изменить соотношение между величинами ΔH_1 и

ΔH_2 [1]. Отметим также, что модель, в которой для комплекса AB_2 предполагается структура (I), должна учитывать и димеризацию хлороформа B_2 , т.е. опираться на более сложную схему ассоциации $A + B + B_2 + AB + AB_2$. Однако представление об ассоциации молекул хлороформа не находит подтверждения в результатах исследований структуры жидкого хлороформа методом рентгено- и нейтронографии [19]. Предлагалось также объяснение несимметричности кривых избыточных функций смешения растворов ацетон–хлороформ на основе ассоциативной схемы, в которой вместо образования комплекса AB_2 предусматривается димеризация ацетона (модель $A + B + AB + A_2$) [20], что, в свою очередь, не подтверждается, например, результатами анализа диэлектрической проницаемости и дипольного фактора корреляции (см. далее).

Отметим также, что образование комплексов АВ и AB_2 (II) формально предполагалось также при описании функций смешения растворов ацетон–хлороформ в рамках модели Баркера [21] путем задания в молекулярном силовом поле молекулы ацетона двух одинаковых специфических контактных участков, отвечающих атому кислорода, а в молекуле хлороформа – одного специфического участка, соответствующего атому водорода.

Таким образом, вопрос о существовании комплекса AB_2 в растворах ацетон–хлороформ является, по существу, открытым, что требует привлечения структурно-чувствительных методов, например таких, как диэлектрометрия и рэлеевское рассеяние света [1 - 3].

В данной работе проведен анализ термодинамических, диэлектрических и оптических свойств растворов ацетон–хлороформ в рамках квазихимических моделей, развитых в работах [1 - 3]. Отметим следующие особенности используемого подхода.

Во-первых, с единых позиций рассматриваются весьма разнородные по своей природе макроскопические свойства, отражающие молекулярные характеристики разной тензорной размерности.

Во-вторых, указанные свойства рассматриваются в максимально широких, отвечающих доступным опытными данным, концентрационном и температурном интервалах.

В-третьих, рассматриваемая модель содержит минимальное число эмпирически определяемых параметров. К ним относятся, во-первых, константы равновесия K_1 , K_2 ассоциативных процессов:

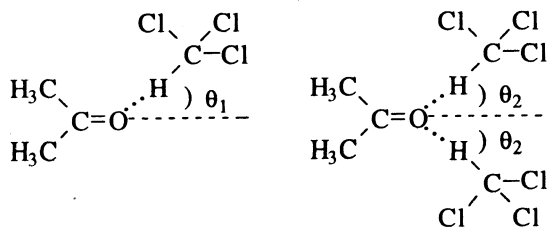
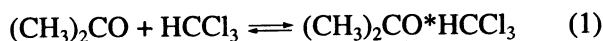


Рис. 1. Структура комплексов АВ и AB_2 .

во-вторых, энтальпии соответствующих реакций ΔH_1 , ΔH_2 и, наконец, углы, характеризующие строение комплексов θ_1 , θ_2 (рис. 1). Однако априорно неизвестными из указанных параметров являются, по существу, лишь константы равновесия K_1 , K_2 , поскольку энтальпии реакций ΔH_1 , ΔH_2 определяются по температурной зависимости констант равновесия в соответствии с уравнениями Вант-Гоффа, а в качестве первого приближения для углов θ_1 , θ_2 разумно взять значение равное 60° в силу sp^2 -гибридизации атома кислорода в молекуле ацетона.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Расчет термодинамических функций раствора производился в рамках модели неидеального ассоциированного раствора (НАР) [7], согласно которой коэффициенты активности компонентов и избыточные функции раствора выражаются следующим образом:

$$\gamma_{A(B)} = \gamma_{A(B)}^{\text{ass}} \gamma_{A(B)}^{\text{dip}} \gamma_{A(B)}^{\text{dis}}, \quad (3)$$

$$H^E = H^{E,\text{ass}} + H^{E,\text{dip}} + H^{E,\text{dis}},$$

где отдельные сомножители (слагаемые) отражают вклады в неидеальность раствора, обусловленные соответственно специфическими и отталкивательными (индекс ass), ван-дер-ваальсовыми дисперсионными (dis) и дипольными (dip) взаимодействиями.

Вклады специфических и отталкивательных взаимодействий определяются в рамках модели атермического ассоциированного раствора (ААР) [1]. Для схемы ассоциации ($A + B + AB + AB_2$) модель ААР приводит к выражениям:

$$\gamma_{A(B)}^{\text{ass}} = \frac{c_{A_1(B_1)} V_{m,A(B)}}{x_{A(B)}^0} \exp\left(1 - \frac{V_{m,A(B)}}{n_{AB} V_m}\right), \quad (4)$$

$$H^{E,\text{ass}} = V_m [c_{AB} \Delta H_1 + c_{AB_2} (\Delta H_1 + \Delta H_2)], \quad (5)$$

где c – мольно-объемная концентрация, V_m – мольный объем, x – мольная доля; здесь и далее нижние индексы А, В вместе с верхним значком "0" означают, что величина относится к брутто-компоненту (А – ацетон, В – хлороформ), индексы A_1 , B_1 , AB , AB_2 соответствуют мономерам и ассоциативным комплексам, n_{AB} – средняя степень ассоциации:

$$n_{AB} = (c_A^0 + c_B^0) / (c_{A_1} + c_{B_1} + c_{AB} + c_{AB_2}). \quad (6)$$

Диполь-дипольные и диполь-индукционные взаимодействия молекул и ассоциативных форм учитываются в рамках модели дипольного реактивного поля, и соответствующие множители в уравнении (3) имеют вид [7, 22]

$$\gamma_{A(B)}^{\text{dip}} = \exp\left(\frac{Q_{A_1(B_1)} - \bar{Q}_{A_1(B_1)} \pm x_{B(A)}^0 S}{RT}\right), \quad (7)$$

$$H^{E,\text{dip}} = x_A^0 (P_{A_1} - \bar{P}_{A_1}) + x_B^0 (P_{B_1} - \bar{P}_{B_1}), \quad (8)$$

где величины Q_k , S , P_k ($k = A, B$) определяются соотношениями

$$Q_k = -\frac{4\pi N_A^2 (\epsilon_s - 1) (\epsilon_{\infty,k} + 2) \mu_k^2}{9 (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,k}) V_{m,k}}, \quad (9)$$

$$P_k = -\frac{4\pi N_A^2 (\epsilon_s^2 - \epsilon_{\infty}) (\epsilon_{\infty,k} + 2) \mu_k^2}{9 (2\epsilon_s^2 + \epsilon_{\infty}^2) V_{m,k}}, \quad (10)$$

$$S = -\frac{4\pi N_A^2 V_m \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial x_A^0}\right) (\epsilon_{\infty} + 2)^2}{9 (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty})^2} \times \sum_{i,j} c_{A_i B_j} \frac{M_{A_i B_j}^2}{V_{m,A_i B_j}}. \quad (11)$$

В соотношениях (7) - (11): ϵ_s и ϵ_{∞} – статическая и деформационная диэлектрические проницаемости раствора (последняя оценивается по аддитивной формуле $\epsilon_{\infty} = \epsilon_{\infty,A} \Phi_A^0 + \epsilon_{\infty,B} \Phi_B^0$, где Φ_A^0 , Φ_B^0 – объемные доли брутто-компонентов), N_A – число Авогадро, μ_a , μ_b – дипольные моменты молекул А и В, $M_{A_i B_j}$ – дипольные моменты ассоциативных образований; черта сверху вместе с верхним индексом А(В) обозначает величины, относящиеся к чистым брутто-компонентам А (или В). Суммирование в формуле (11) выполняется по мономерным молекулам и молекулярным комплексам.

Сомножители в уравнениях (3), описывающие вклад дисперсионных сил, оцениваются в рамках одноцентрового континуального приближения и имеют следующий вид [7]:

$$\gamma_A^{\text{dis}} = \exp\left(\frac{\beta V_{m,A} \Phi_B^{02}}{RT}\right), \quad \gamma_B^{\text{dis}} = \exp\left(\frac{\beta V_{m,B} \Phi_A^{02}}{RT}\right). \quad (12)$$

В соотношениях (12) параметр β определяется следующим образом:

$$\beta = \frac{N_A}{2} \left(\frac{C_{aa} \Phi_A^2}{V_{m,A}} + \frac{C_{bb} \Phi_B^2}{V_{m,B}} - \frac{2C_{ab} \Phi_A \Phi_B}{(V_{m,A} V_{m,B})^{1/2}} \right). \quad (13)$$

Константы равновесия процессов комплексообразования в растворах ацетон-хлороформ (M^{-1}) при различных концентрациях ацетона (x_A^0 , мол. доли)

T, K	K_1^c	K_2^c	K_1^c	K_2^c	K_1^c	K_2^c
	$x_A^0 = 0.1$		$x_A^0 = 0.5$		$x_A^0 = 0.9$	
288	0.196	0.073	0.157	0.062	0.149	0.060
293	0.182	0.068	0.147	0.058	0.139	0.056
303	0.162	0.060	0.131	0.051	0.124	0.049
308	0.153	0.056	0.124	0.048	0.117	0.047
313	0.144	0.053	0.117	0.046	0.111	0.044
323	0.129	0.048	0.105	0.041	0.099	0.039
328	0.121	0.044	0.098	0.038	0.093	0.037

Величины Φ_i и C_{ij} (если в качестве выражения для потенциала дисперсионных сил выбрана формула Лондона) равны:

$$\Phi_i = \frac{\varepsilon_{\infty, i} - 1}{\varepsilon_{\infty, i} + 2}, \quad C_{ij} = \frac{3 I_i I_j}{2 I_i + I_j}, \quad (14)$$

а I_i – потенциал ионизации.

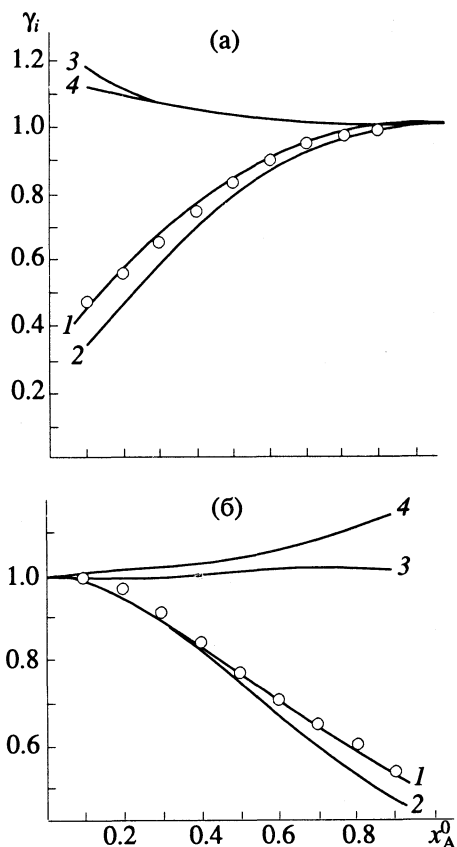


Рис. 2. Коэффициенты активности ацетона (а) и хлороформа (б) в растворах ацетон-хлороформ (x_A^0 – мольная доля ацетона, $T = 313$ К): точки – эксперимент, 1 – расчет, 2 – ассоциативный вклад, 3 – вклад дипольных взаимодействий, 4 – вклад дисперсионных сил.

Термодинамические константы равновесия K_1 и K_2 в модели НАР представляются в виде:

$$K_{1(2)} = K_{1(2)}^c K_{1(2)}^{\text{dip}} K_{1(2)}^{\text{dis}}, \quad (15)$$

где K_1^c, K_2^c – “концентрационные константы”, определяемые через мольно-объемные концентрации, а множители $K_{1(2)}^{\text{dip}}, K_{1(2)}^{\text{dis}}$ в выражении (15) учитывают соответственно дипольные и дисперсионные взаимодействия. Явный вид множителей $K_{1(2)}^{\text{dip}}, K_{1(2)}^{\text{dis}}$ приводится в работах [1, 7, 22].

Для расчетов термодинамических функций по формулам (3) – (15) и сравнения результатов с опытом были использованы следующие данные. Значения коэффициентов активности компонентов γ_A, γ_B , энтальпии смешения растворов H^E , статической диэлектрической проницаемости ε_s ($\Delta T = 288 - 328$ К) заимствованы из работ [9, 23 – 26], а значения дипольных моментов молекул ($\mu_a = 2.8$ D, $\mu_b = 1.2$ D), потенциалов ионизации ($I_a = 9.69$ эВ, $I_b = 11.42$ эВ) – из справочников [27, 28]. Деформационные диэлектрические проницаемости чистых жидкостей ε_{∞} были вычислены при помощи валентно-аддитивной схемы [29].

Константы равновесия K_1 и K_2 определялись путем минимизации стандартного отклонения расчетных и опытных значений коэффициентов активности компонентов и избыточной энергии Гиббса G^E . Температурная зависимость констант равновесия соответствует энтальпиям реакций $\Delta H_1 = \Delta H_2 = -9 \pm 1$ кДж/моль. Поскольку термодинамические константы K_1 и K_2 определяются уравнениями (15) с точностью до постоянного множителя, их абсолютные значения не представляют непосредственного интереса, и в таблице приведены численные значения “концентрационных” констант равновесия для семи температур ($T = 288 - 328$ К) и трех составов, отвечающих содержанию ацетона $x_A^0 = 0.1, 0.5$ и 0.9 мол. доли. Результаты расчетов термодинамических функций при данных значениях $K_1, K_2, \Delta H_1, \Delta H_2$ приведены на рис. 2, 3.

Из полученных данных (рис. 2, 3) видно, что основной вклад в коэффициенты активности обоих компонентов и избыточные функции смешения вносят специфические взаимодействия. В случае коэффициентов активности и энергии Гиббса G^E роль неспецифических вкладов сводится к частичной компенсации ассоциативного вклада, поэтому определение констант равновесия без учета универсальных взаимодействий (например, в рамках моделей ИАР или ААР) привело бы к их заниженным значениям. Вклады дипольных и дисперсионных взаимодействий в энтальпию смешения H^E взаимно компенсируют друг друга.

Термодинамические функции могут быть описаны и в рамках более простой модели А + В + АВ с отклонениями опытных и расчетных величин примерно того же порядка. Однако при этом не удастся воспроизвести несимметричность экспериментальных кривых функций G^E , H^E , S^E , поскольку кривые зависимостей вкладов универсальных взаимодействий практически симметричны, а сами вклады малы. Поэтому в рамках данной модели раствора несимметричность экспериментальных кривых невозможно объяснить без учета образования комплекса АВ₂. Кроме того, как отмечалось, дополнительным аргументом в пользу существования комплекса АВ₂ является равенство энтальпий реакций (1) и (2): $\Delta H_1 \approx \Delta H_2$.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Анализ надмолекулярной структуры растворов методом диэлектromетрии опирается на уравнение [1, 30, 31]:

$$\sum_{i=1}^k x_i^0 V_{m,i} \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty,i}}{2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i}} \right) = \frac{4\pi N_A \epsilon_s}{9k_B T} \times \sum_{i=1}^k g_i x_i^0 \mu_i^2 \frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)^2}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})^2}, \quad (16)$$

где k_B – константа Больцмана, а g_i – фактор корреляции i -го компонента, определяемый соотношением

$$g_i = \frac{\langle \mu_i \mu_i^* \rangle}{\mu_i^2}, \quad (17)$$

в котором μ_i – дипольный момент изолированной i -й молекулы, μ_i^* – дипольный момент сферической области в жидкости, окружающей молекулу i , при условии, что положение и ориентация молекулы фиксированы.

Фактор корреляции раствора g_p определяется соотношением [1, 30, 31]:

$$g_p = \frac{9k_B T}{4\pi N_A \epsilon_s} \times$$

$$\frac{\sum_{i=1}^k x_i^0 V_{m,i} [(\epsilon_s - \epsilon_{\infty,i}) / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})]}{\sum_{i=1}^k x_i^0 \mu_i^2 (\epsilon_{\infty,i} + 2)^2 / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})^2} = \frac{\sum_{i=1}^k g_i x_i^0 \mu_i^2 (\epsilon_{\infty,i} + 2)^2 / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})^2}{\sum_{i=1}^k x_i^0 \mu_i^2 (\epsilon_{\infty,i} + 2)^2 / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})^2}. \quad (18)$$

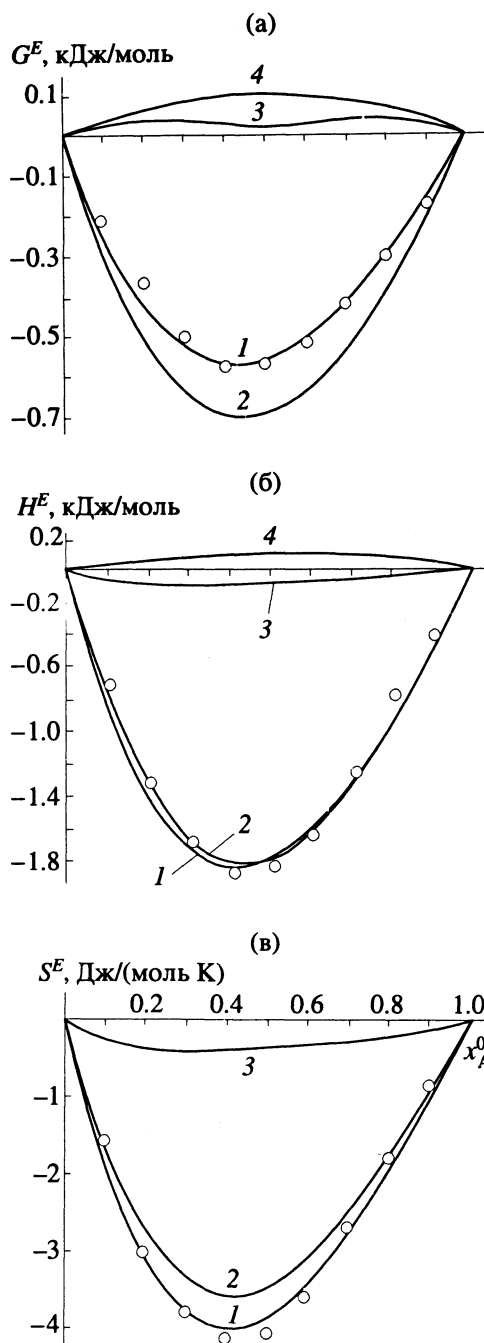


Рис. 3. Избыточные энергия Гиббса G^E (а), энтальпия H^E (б), энтропия S^E (в) растворов ацетон–хлороформ ($T = 313$ К): точки – опытные значения, 1 – расчет, 2 – ассоциативный вклад, 3 – вклад дипольных взаимодействий, 4 – вклад дисперсионных сил.

Факторы корреляции характеризуют трансляционно-ориентационную упорядоченность молекул в жидкости и могут быть рассчитаны в рамках молекулярных моделей на основе методов, описанных в работах [1, 30, 31].

Для рассматриваемой модели ассоциации А + В + АВ + АВ₂ и с учетом геометрического строения комплексов (рис. 1) соотношения для

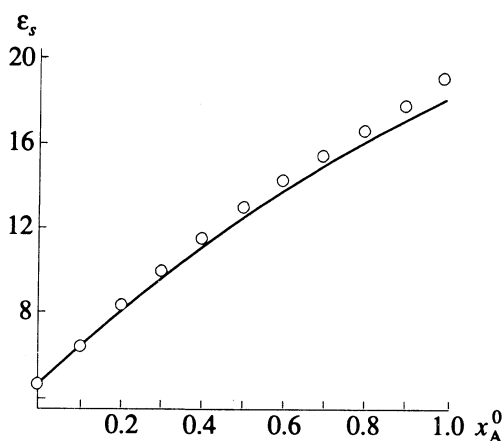


Рис. 4. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s растворов ацетон-хлороформ при 313 К: точки – опытные значения, сплошная линия – расчетные значения.

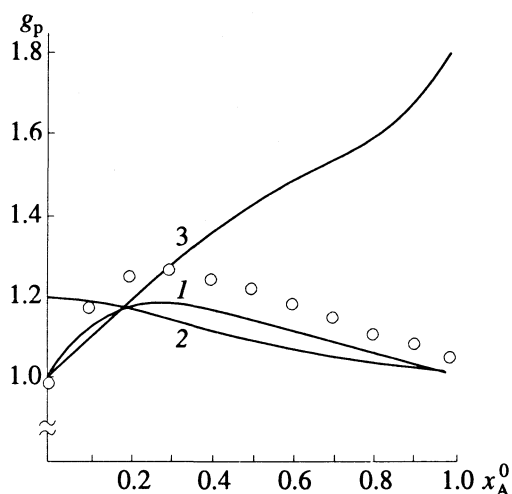


Рис. 5. Дипольные факторы корреляции (точки – эксперимент, сплошные линии – расчет) в растворах ацетон-хлороформ при 313 К: 1, 2 и 3 – факторы корреляции соответственно раствора, ацетона и хлороформа.

факторов корреляции компонентов раствора имеют вид:

$$g_A = \frac{c_{A_1}}{c_A^0} + \frac{(\mu_a + \mu_b \cos \theta_1) c_{AB}}{\mu_a c_A^0} + \frac{(\mu_a + 2\mu_b \cos \theta_2) c_{AB_2}}{\mu_a c_A^0}, \quad (19)$$

$$g_B = \frac{c_{B_1}}{c_B^0} + \frac{(\mu_b + \mu_a \cos \theta_1) c_{AB}}{\mu_b c_B^0} + \frac{2(\mu_a \cos \theta_2 + \mu_b + \mu_b \cos 2\theta_2) c_{AB_2}}{\mu_b c_B^0}. \quad (20)$$

При расчете факторов корреляции по соотношениям (19), (20) значения констант равновесия

(таблица) не подвергались дополнительному варьированию. Результаты расчета факторов корреляции и диэлектрической проницаемости в сравнении с экспериментальными данными [26] приведены на рис. 4, 5.

Расчеты показывают, что теоретическая кривая, полученная без дополнительного варьирования углов в комплексах ($\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$), неплохо описывает экспериментальную зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и фактора корреляции g_p от состава раствора (рис. 4, 5), расчетные значения ϵ_s отклоняются от опытных на 5% (g_p – на 6%). Уменьшение углов θ_1, θ_2 на 10° приводит к практическому совпадению с экспериментом (за исключением области высоких концентраций ацетона $x_A^0 = 0.9 - 1.0$ мол. доли). Следует заметить, что в отличие от зависимостей функций G^E, H^E, S^E от концентрации несимметричность кривой g_p (рис. 5) обусловлена в первую очередь различием дипольных моментов молекул А и В, а не образованием комплекса AB_2 . Поэтому описание фактора корреляции растворов ацетон-хлороформ в рамках модели $A + B + AB$ приводит к несколько более заниженным значениям величин g_p , отклонение составляет 7 - 10%.

Фактор корреляции чистого ацетона близок к единице и медленно возрастает с увеличением температуры ($g = 0.9$ при $T = 203$ К и $g = 1.1$ при $T = 323$ К), а фактор корреляции чистого хлороформа принимает значения от 0.95 до 1.0 в интервале температур 213 - 333 К. Эти факты подтверждают исходное приближение об отсутствии ассоциативных равновесий в чистых компонентах.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как известно [32], рэлеевское рассеяние света связано с флуктуациями, нарушающими оптическую однородность среды. Коэффициент рассеяния света (при угле наблюдения 90°) может быть представлен в виде суммы трех слагаемых [1, 32, 33]:

$$R_{90} = R_{90,1} + R_{90,k} + R_{90,ан}. \quad (21)$$

Первые два слагаемые отвечают изотропному рассеянию, и первое из них соответствует рассеянию света на флуктуациях температуры и давления, второе – на флуктуациях концентрации (в растворах), а третье слагаемое учитывает вклад в рассеяние света от анизотропных флуктуаций (флуктуаций ориентации) [1, 32, 33].

Коэффициент рассеяния света на флуктуациях концентрации для бинарного раствора

определяется выражением Смолуховского–Эйнштейна [1, 32, 33]:

$$R_{90, \kappa} = \frac{2\pi^2 k_B T (1 - x_A^0) V_m n^2}{\lambda_0^4 \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A^0} \right)_{T,P}} \left(\frac{\partial n}{\partial x_A^0} \right)_{T,P}^2, \quad (22)$$

где n – показатель преломления жидкости, λ_0 – длина волны падающего излучения. Из уравнения [22] видно, что описание концентрационного рассеяния с помощью квазихимических моделей фактически сводится к рассмотренному выше описанию коэффициентов активности компонентов [1 - 3].

Связь анизотропного рассеяния с молекулярным строением раствора может быть установлена с помощью формулы [1]:

$$R_{90, \text{ан}} = \frac{104}{45} \left(\frac{\pi}{\lambda_0} \right)^4 \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \frac{N_A}{V_m} \times (x_A^0 \langle \gamma_A^2 \rangle + x_B^0 \langle \gamma_B^2 \rangle), \quad (23)$$

где $\langle \gamma_A^2 \rangle$ и $\langle \gamma_B^2 \rangle$ – среднестатистические анизотропии тензора поляризуемости молекул А и В. Оптические факторы корреляции компонентов раствора определяются соотношениями [1, 34]

$$g_i^{\text{opt}} = \frac{\langle \gamma_i^2 \rangle}{\gamma_i^2}, \quad (24)$$

Развитые в рамках квазихимической концепции методы [1, 34] позволяют связать оптические

факторы корреляции со структурой жидкости и рассчитать их независимо от уравнений (23), (24). Так, для рассматриваемой схемы ассоциации $A + B + AB + AB_2$ соотношения для факторов корреляции компонентов раствора имеют вид:

$$g_A^{\text{opt}} = \frac{\gamma_a^2 c_{A_1} + \gamma_a \gamma_{AB} c_{AB} + \gamma_a \gamma_{AB_2} c_{AB_2}}{\gamma_a^2 c_A^0}, \quad (25)$$

$$g_B^{\text{opt}} = \frac{\gamma_b^2 c_{B_1} + \gamma_b \gamma_{AB} c_{AB} + \gamma_{b(1)} \gamma_{AB_2} c_{AB_2} + \gamma_{b(2)} \gamma_{AB_2} c_{AB_2}}{\gamma_b^2 c_B^0}. \quad (26)$$

Входящие в выражения (25), (26) векторы девятого порядка γ_i составлены из элементов симметричного тензора β_i второго порядка [34]:

$$\gamma_i = [\beta_{i,11} \beta_{i,12} \beta_{i,13} \beta_{i,21} \beta_{i,22} \beta_{i,23} \beta_{i,31} \beta_{i,32} \beta_{i,33}], \quad (27)$$

который, в свою очередь, определяется соотношением

$$\beta_i = \sqrt{\frac{3}{2}} (\alpha_i - \bar{\alpha}_i E_3), \quad (28)$$

где α_i – тензор поляризуемости ассоциата, $\bar{\alpha}_i$ – его средняя поляризуемость

$$\bar{\alpha}_i = \frac{1}{3} (\alpha_{i,11} + \alpha_{i,22} + \alpha_{i,33}), \quad (29)$$

а E_3 – единичная матрица третьего порядка.

Тензоры поляризуемости комплексов α_{AB} и α_{AB_2} в системе координат, связанной с главными осями молекулы ацетона, имеют вид

$$\alpha_{AB} = \begin{bmatrix} \alpha_{A,1} + \alpha_{B,1} \cos^2 \theta_1 + \alpha_{B,2} \sin^2 \theta_1 & (\alpha_{B,1} - \alpha_{B,2}) \cos \theta_1 \sin \theta_1 & 0 \\ (\alpha_{B,1} - \alpha_{B,2}) \cos \theta_1 \sin \theta_1 & \alpha_{A,2} + \alpha_{B,1} \sin^2 \theta_1 + \alpha_{B,2} \cos^2 \theta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{A,3} + \alpha_{B,2} \end{bmatrix}, \quad (30)$$

$$\alpha_{AB_2} = \begin{bmatrix} \alpha_{A,1} + 2(\alpha_{B,1} \cos^2 \theta_2 + \alpha_{B,2} \sin^2 \theta_2) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{A,2} + 2(\alpha_{B,1} \sin^2 \theta_2 + \alpha_{B,2} \cos^2 \theta_2) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{A,3} + 2\alpha_{B,2} \end{bmatrix}. \quad (31)$$

Для расчета главных элементов тензоров поляризуемости молекул ацетона ($\alpha_{A,1}$, $\alpha_{A,2}$, $\alpha_{A,3}$) и хлороформа ($\alpha_{B,1}$, $\alpha_{B,2}$, $\alpha_{B,3}$) были использованы значения средних поляризуемостей [35], анизотропии тензора поляризуемости [36] и константы Керра (для ацетона) [37]. В итоге тензоры поляризуемости молекул имеют вид:

$$\alpha_A = \begin{bmatrix} 7.15 & 0 & 0 \\ 0 & 6.85 & 0 \\ 0 & 0 & 5.36 \end{bmatrix} \times 10^{-24} \text{ см}^3, \quad (32)$$

$$\alpha_B = \begin{bmatrix} 7.06 & 0 & 0 \\ 0 & 9.18 & 0 \\ 0 & 0 & 9.18 \end{bmatrix} \times 10^{-24} \text{ см}^3.$$

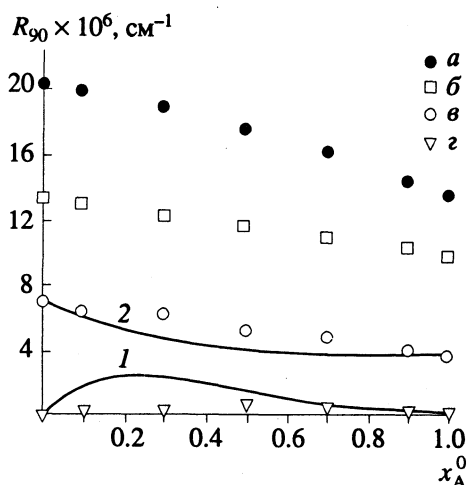


Рис. 6. Коэффициенты рэлеевского рассеяния света в растворах ацетон–хлороформ при 313 К, $\lambda_0 = 436$ нм. Точки – экспериментальные данные: *a* – полное рассеяние, *b* – рассеяние на флуктуациях плотности, *v* – рассеяние на флуктуациях концентрации; *z* – рассеяние на анизотропных флуктуациях. Сплошные линии – расчетные значения: концентрационное (1) и анизотропное (2) рассеяние света.

При расчетах коэффициентов рассеяния света на флуктуациях ориентации и концентрации использовались значения констант K_1 и K_2 из таблицы, а углы θ_1 и θ_2 принимались равными 60° . Значения показателя преломления растворов ацетон–хлороформ заимствованы из справочника [38]. Результаты расчетов изображены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, вычисленные при помощи соотношения (22) значения R_{90} согласуются с опытными в области высоких концентраций ацетона ($x_A^0 > 0.5$ мол. доли). В связи с этим следует иметь в виду, что опытные значения R_{90} определены с большой погрешностью, поскольку растворы ацетон–хлороформ имеют отрицательные отклонения от идеальности и поэтому в них коэффициенты рассеяния на флуктуациях концентрации R_{90} малы (рис. 6) [1, 32].

Экспериментальные данные [36] свидетельствуют о том, что зависимость коэффициента анизотропного рассеяния от состава раствора близка к линейной, тогда как расчет показывает, что ассоциация приводит к отрицательным отклонениям от линейной зависимости в пределах 15–20% (рис. 6). Это связано с тем, что анизотропия комплексов, отнесенная к одной молекуле, меньше, чем аддитивная анизотропия раствора $x_A^0 \gamma_A^2 + x_B^0 \gamma_B^2$. Увеличение углов θ_1, θ_2 до 70° уменьшает отклонение до 12–15%. Анализ экспериментальной погрешности в определении величин $R_{90,ан}$ ($\approx 10\%$) показывает, что расчетные величины практически не выходят за рамки доверительного интервала. Оптимальными значениями

углов θ_1, θ_2 следует считать все же величину $\approx 60^\circ$: при больших значениях углов лучше описывается анизотропное рассеяние, но хуже диэлектрическая проницаемость и наоборот. В целом оптические свойства в данном случае оказываются менее информативными.

Таким образом, анализ термодинамических, диэлектрических и оптических свойств раствора демонстрирует возможность единого описания функций смешения, диэлектрической проницаемости и рэлеевского рассеяния света, а также количественного анализа ассоциативных равновесий и межмолекулярных взаимодействий в рамках квазихимических моделей. Полученные результаты свидетельствуют в целом об адекватности модели ассоциации типа $A + B + AB + AB_2$ (включая модель структуры комплекса AB_2) ассоциативным процессам, имеющим место в растворах ацетон–хлороформ. Отметим также, что развитые методы анализа свойств растворов, опирающиеся на рассмотренную ассоциативную модель $A + B + AB + AB_2$, могут быть использованы также для изучения надмолекулярной организации ряда других систем с отрицательными отклонениями от идеальности (например, бинарных растворов кетонов, простых эфиров, сульфоксидов с хлороформом).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36–102.
2. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 211.
3. Дуров В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
4. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. 280 с.
5. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 400 с.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
7. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
8. Apelblat A., Tamir A., Wagner M. // Fluid Phase Equil. 1980. V. 4. P. 229.
9. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 5–35.
10. Korinek G.J., Schneider W.G. // Can. J. Chem. 1957. V. 35. № 10. P. 1157.
11. Campbell A.N., Kartzmark E.N. // Ibid. 1960. V. 38. № 5. P. 652.
12. Денисов Г.С. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. С. 428.
13. Domonkos L., Ratkovics F. // Monat. Chem. 1985. V. 116. № 4. P. 437.
14. Huggins C.M., Pimentel G.C., Shooley J.N. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 7. P. 1244.
15. Ejchart A., Jurczak J. // Bull. Acad. Pol. Sci. 1976. V. 24. P. 693.
16. Kearns E.R. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 314.

17. *Morcom K.W., Travers D.N.* // *Trans. Faraday Soc.* 1965. V. 61. P. 230.
18. *Fisher E., Fessler R.* // *Z. Naturforsch.* 1953. B. 8A. S. 177.
19. *Bertagnoli H.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1981. B. 85. H. 8. S. 644.
20. *Maffiolo G., Vidal J., Renon H.* // *J. Chim. Phys.* 1972. V. 69. № 4. P. 574.
21. *Barker J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
22. *Дуров В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 7. С. 1750, 1759; № 8. С. 2033.
23. *Rock H., Schroder W.* // *J. Phys. Chem. N. F.* 1957. B. 11. H. 1/2. S. 41.
24. *Mueller C.R., Kearns E.R.* // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. P. 1441.
25. *Nagata I., Tamura K., Tokuriki S.* // *Thermochimica Acta.* 1981. V. 47. P. 315.
26. *Ахатов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 368 с.
27. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
28. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 352 с.
29. *Левин В.В.* // *Физика и физикохимия жидкостей.* М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176 - 190.
30. *Дуров В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 6. С. 1587.
31. *Дуров В.А.* // *Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей.* М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 35 - 67.
32. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 249 с.
33. *Дуров В.А.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1987. Т. 28. № 1. С. 54.
34. *Дуров В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1981. Т. 55. № 4. С. 882.
35. *Шахпаронов М.И., Кораблева Е.Ю., Паначев Ф.И.* // *Современные проблемы физической химии.* 1980. Т. 12. С. 94 - 139.
36. *Беке Д.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1964. 104 с.
37. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
38. *Timmermans J.* *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions.* N.Y.; L.: Intersci. Publishers, 1959. V. 1.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ МЕДИ И ИТТРИЯ

© 1994 г. О. В. Галас, С. Л. Любимов, Б. Р. Чурагулов

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

Поступила в редакцию 14.04.93 г.

Экспериментально определены удельные объемы при атмосферном давлении и величины компрессий при 98.56 МПа смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия в интервале 298 - 333 К и в широком диапазоне концентраций. С использованием правила Таммана–Гибсона построены изотермические уравнения состояния смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия при 298.15 и 323.15 К в интервале 0.1 - 300 МПа и в широком диапазоне концентраций, позволяющие вычислять удельные объемы растворов при высоких давлениях с погрешностью, фактически совпадающей с погрешностью их экспериментального определения при атмосферном давлении. Показана возможность точного расчета удельных объемов смешанных растворов при высоких давлениях с использованием удельных объемов смешанных растворов при атмосферном давлении и уравнений состояния соответствующих бинарных растворов.

В работах [1, 2] экспериментально определены удельные объемы при атмосферном давлении и компрессии при давлениях до 200 МПа бинарных водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ в диапазоне 298 - 348 К и в широкой области концентраций. На основе правила Таммана–Гибсона [3, 4] были построены изотермические уравнения состояния этих растворов при 298.15 и 323.15 К, которые описывают собственные и надежные литературные данные до 200 МПа с погрешностью, не превышающей погрешность эксперимента.

Цель настоящей работы – получение экспериментальных значений удельных объемов смешанных водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ – H_2O , построение уравнений состояния этих растворов, а также проверка возможности построения уравнений состояния названных смешанных растворов на основе соответствующих уравнений состояния бинарных растворов.

Для изучения выбраны растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ – H_2O с соотношением молярностей нитратов меди (m_2) и иттрия (m_3) 3 : 1. С одной стороны, выбор фиксированного отношения молярностей обусловлен упрощением процедуры построения уравнения состояния смешанного раствора, который в данном случае можно рассматривать как квазибинарный, а с другой – такой раствор можно рассматривать как квазирастворитель для растворов $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – H_2O с отношением молярностей солевых компонентов 1 : 2 : 3. Известно [5], что такие растворы широко используются в криохимической технологии и распылительной сушке для приготовления прекурсоров оксидной ВТСП-керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Для приготовления растворов использовались нитрат иттрия квалификации “х. ч.” нитрат меди квалификации “ч. д. а.” и дистиллированная вода. Исходный смешанный раствор готовился из бинарных растворов известной концентрации весовым методом. Растворы более низких концентраций готовились весовым разбавлением. Взвешивание проводилось на весах Sartorius R-160 с погрешностью не хуже $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Концентрации бинарных растворов определялись по плотности при 298.15 К на основе уравнений состояния, построенных в [1]. Погрешность определения концентраций солей в смешанном растворе не превышала ± 0.2 мас. %.

Методика измерений удельных объемов растворов при атмосферном давлении подробно описана в [1], а методика измерений компрессий – в [2]. Сглаженные по температуре с использованием кубического сплайна значения удельных объемов изучаемых смешанных растворов при атмосферном давлении приведены в табл. 1. Погрешность в экспериментальных значениях удельных объемов при атмосферном давлении по нашим оценкам не превышает $\pm 4 \times 10^{-4}$ см³/г. Величина погрешности в данном случае определяется не точностью измерения удельных объемов, а погрешностью в определении концентраций солей в растворах. Экспериментальные значения компрессий приведены в табл. 2, погрешность в определении компрессий не превышает $\pm 3 \times 10^{-5}$.

Как показано в [3, 4], подход, основанный на правиле Таммана–Гибсона, может быть использован для точного расчета объемов бинарных водных растворов электролитов при высоких давлениях. При этом весьма существенно сокращается

число экспериментов необходимых для получения всего массива p - V - T - x -данных.

Приведем правило Таммана–Гибсона для бинарных водных растворов электролитов, сформулированное в [3, 4]:

1. Удельный объем раствора v^p при давлении p и температуре T можно представить в виде суммы удельного объема воды в растворе v_{1is}^p и удельного объема соли в растворе v_{2is} :

$$v^p = x_1 v_{1is}^p + x_2 v_{2is}. \quad (1)$$

2. Изотермическое уравнение состояния воды в растворе эквивалентно изотермическому уравнению состояния чистой воды, которая находится под некоторым дополнительным или эффективным давлением p_e :

$$(v_{1is}^p)_T = (v_1^{p+p_e})_T, \quad (2)$$

где x_1 и x_2 – массовые доли воды и соли в растворе соответственно, $(v_1^p)_T$ – удельный объем чистой воды при давлении p и температуре T . Параметры подхода v_{2is} и p_e не зависят от давления и являются функциями концентрации и температуры.

Объединяя соотношения (1) и (2), получаем изотермическое уравнение состояния раствора в виде

$$v^p = x_1 v_1^{p+p_e} + x_2 v_{2is}. \quad (3)$$

Для смешанного водного раствора электролитов первое положение правила Таммана–Гибсона запишется в виде

$$v^p = x_1 v_{1is}^p + (1 + x_1) \bar{v}_{2is}, \quad (4)$$

где x_1 – массовая доля воды в растворе, $1 - x_1$ – массовая доля всех солей в растворе, v_{1is}^p – удельный объем воды в смешанном растворе, а \bar{v}_{2is} – средний удельный объем всех солей, содержащихся в растворе. Второе положение правила Таммана–Гибсона для смешанного раствора записывается так же, как и для бинарного раствора.

Рассмотрим смешанный водный раствор нитратов меди и иттрия с отношением молярных концентраций 3 : 1. В этом случае $x_2 : x_3 = 3M_2 : M_3$, где x_2 и x_3 – массовые доли, а M_2 и M_3 – молекулярные массы нитратов меди и иттрия соответственно. Тогда поскольку $x_3 = M_3 x_2 / 3M_2$ и $1 - x_1 = x_2 + x_3$, соотношение (4) запишется в виде

$$v^p = x_1 v_{1is}^p + (1 + (M_3/3M_2) \bar{v}_{2is} x_2). \quad (5)$$

Если при этом ввести подстановку

$$\bar{v}_{2is} = 1 + (M_3/3M_2) \bar{v}_{2is}, \quad (6)$$

то получим запись первого положения правила Таммана–Гибсона для квазибинарного раствора:

$$v^p = x_1 v_{1is}^p + x_2 \bar{v}_{2is}, \quad (7)$$

Таблица 1. Удельные объемы ($\text{см}^3/\text{г}$) смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия ($m_2 : m_3 = 3 : 1$) различной концентрации при атмосферном давлении и различных температурах

m_2	298.15 К	303.15 К	313.15 К	323.15 К	333.15 К
3.3663	0.6390	0.6409	0.6446	0.6484	0.6522
2.9038	0.6634	0.6653	0.6691	0.6730	0.6770
2.8217	0.6682	0.6701	0.6740	0.6779	0.6820
1.9496	0.7300	0.7319	0.7360	0.7402	0.7445
1.2066	0.8041	0.8061	0.8102	0.8145	0.8191
0.6086	0.8867	0.8886	0.8925	0.8969	0.9016
0.3881	0.9240	0.9258	0.9295	0.9339	0.9387

Таблица 2. Экспериментальные значения компрессий ($\times 10^2$) смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия ($m_2 : m_3 = 3 : 1$) различной концентрации при 98.56 МПа

m_2	298.15 К	323.15 К	m_2	298.15 К	323.15 К
3.3663	2.205	2.253	1.2066	2.926	2.993
2.9038	2.290		0.6064	3.322	–
2.8217	2.291	2.420	0.3881	3.507	3.493
1.9495	2.556	2.665			

а выражение (3) запишется в виде

$$v^p = x_1 v_1^{p+p_e} + x_2 \bar{v}_{2is}. \quad (8)$$

Уравнение (8) содержит два параметра подхода p_e и \bar{v}_{2is} и также как и для бинарных растворов непосредственно связано с уравнением состояния чистой воды. Параметры p_e и \bar{v}_{2is} могут быть рассчитаны из значений удельных объемов смешанного раствора при атмосферном и хотя бы одном высоком давлениях.

Описание зависимости удельного объема воды от давления было выбрано нами в виде

$$v_1^p = v_1^o - v_1^o \beta_1^o p + k_1 p^2 + k_2 p^3 + k_3 p^4 + k_4 p^5. \quad (9)$$

Значения v_1^o и β_1^o взяты из [6, 7], а параметры $k_1 - k_4$ определены статистической обработкой данных [6] по удельным объемам воды до 450 МПа в диапазоне 273.15 - 373.15 К с шагом 10 К. Коэффициенты температурной зависимости этих параметров приведены в [2]. Полином (9) описывает удельные объемы воды в указанном диапазоне температур и давлений со среднеквадратичным отклонением $\pm 2 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$, что не превышает погрешности взятых для описания данных.

Таблица 3. Коэффициенты уравнений (11) и (12)

T, K	a_1	a_2	b_1	$-b_2$	$-b_3$
298.15	88.43	-0.736	819.118	100.939	5.505
323.15	83.54	0.923	597.646	62.508	1.828

Объединение уравнений (8) и (9) приводит к изотермическому уравнению состояния раствора в виде

$$v^p = x_1 \left(v_1^o - v_1^o \beta_1^o (p + p_e) + \sum_{i=1}^4 k_i (p + p_e)^{i+1} \right) + x_2 \bar{v}_{2is} \quad (10)$$

Процедура расчета первичных значений параметров \bar{v}_{2is} и p_e полностью аналогична процедуре расчета параметров v_{2is} и p_e для бинарных растворов и подробно описана в [2].

На втором этапе сначала проводилось описание зависимости полученных значений \bar{v}_{2is} от концентрации. Для такого описания была использована общая весовая регрессия, так как погрешность в значениях \bar{v}_{2is} при одинаковой погрешности в значениях удельных объемов возрастает с уменьшением концентрации раствора. Для изучаемых смешанных растворов нитратов меди и иттрия в изученном интервале температур параметр \bar{v}_{2is} , также как и параметры v_{2is} этих солей в их бинарных растворах, очень слабо зависит от концентрации, и в пределах погрешности его определения концентрационная зависимость может быть аппроксимирована линейным уравнением:

$$\bar{V}_{2is}, \text{ см}^3/\text{моль} = a_1 + a_2 m_2, \quad (11)$$

где $\bar{V}_{2is} = \bar{v}_{2is} M_2$. Коэффициенты уравнения (11) приведены в табл. 3.

Далее при заданной температуре, рассчитывая значения \bar{V}_{2is} по уравнению (7), из соотношения (10)

Таблица 4. Величины удельных объемов (v^p , см³/г) смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия ($m_2 : m_3 = 3 : 1$) при различных концентрациях и давлениях от 0.1 до 300 МПа

m_2	0.1	50	100	150	200	250	300	m_2	0.1	50	100	150	200	250	300
298.15 K								323.15 K							
3.5	0.6327	0.6253	0.6187	0.6128	0.6075	0.6025	0.5978	3.5	0.6420	0.6344	0.6275	0.6213	0.6156	0.6105	0.6057
3.0	0.6580	0.6500	0.6429	0.6365	0.6308	0.6255	0.6204	3.0	0.6676	0.6592	0.6517	0.6449	0.6388	0.6332	0.6280
2.5	0.6885	0.6797	0.6719	0.6649	0.6586	0.6528	0.6473	2.5	0.6984	0.6891	0.6808	0.6733	0.6665	0.6603	0.6547
2.0	0.7258	0.7159	0.7071	0.6992	0.6922	0.6857	0.6797	2.0	0.7359	0.7254	0.7161	0.7077	0.7001	0.6932	0.6869
1.5	0.7718	0.7604	0.7502	0.7412	0.7331	0.7258	0.7190	1.5	0.7822	0.7702	0.7595	0.7499	0.7413	0.7335	0.7263
1.0	0.8298	0.8162	0.8042	0.7935	0.7840	0.7755	0.7677	1.0	0.8402	0.8261	0.8137	0.8026	0.7926	0.7835	0.7753
0.5	0.9043	0.8877	0.8731	0.8601	0.8486	0.8384	0.8291	0.5	0.9145	0.8976	0.8828	0.8697	0.8579	0.8472	0.8375

Таблица 5. Отклонения (Δv , см³/г) экспериментальных значений удельных объемов смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия ($m_2 : m_3 = 3 : 1$) различной концентрации при 0.1 и 98.56 МПа, 298.15 и 323.15 К от значений, рассчитанных по уравнению (10)

m_2	$\Delta v \times 10^4$	$\Delta v^* \times 10^4$	$\Delta v \times 10^4$	$\Delta v^* \times 10^4$	$\Delta v \times 10^4$	$\Delta v^* \times 10^4$	$\Delta v \times 10^4$	$\Delta v^* \times 10^4$
	0.1 МПа, 298.15 К		0.1 МПа, 323.15 К		98.56 МПа, 298.15 К		98.56 МПа, 323.15 К	
3.3663	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	-2.3	0.6	6.0
2.9038	0.1	0.1	0.1	0.2	0.7	-1.9		
2.8217	-0.2	-0.1	-0.4	-0.2	-0.9	-0.3	0.9	2.1
1.9495	0.1	-0.1	-0.3	0.0	0.8	0.9	-0.6	2.0
1.2066	0.2	0.2	0.2	0.0	-0.6	0.4	-1.3	0.4
0.6064	0.0	0.2	0.9	0.2	0.3	1.2		
0.3881	-0.9	-0.6	0.3	-0.4	0.3	1.5	0.3	-0.5
$\sigma \times 10^4$, см ³ /г	0.4	0.3	0.5	0.2	0.7	1.5	0.9	3.4

Примечание. При расчете Δv использованы значения \bar{v}_{2is} , при расчете Δv^* – величины \bar{v}_{2is} , полученные из (13); σ – среднеквадратичные отклонения от среднего.

определяли величины p_e , используя значения удельных объемов растворов как при атмосферном, так и при высоком давлении.

Описание параметра p_e от концентрации было проведено в виде

$$p_e, \text{ МПа} = b_1 m_2 + b_2 m_2^2 + b_3 m_2^3. \quad (12)$$

Коэффициенты уравнения (12) также представлены в табл. 3.

Таким образом, с использованием правила Таммана–Гибсона при 298.15 и 323.15 К построены изотермические уравнения состояния смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия ($m_2 : m_3 = 3 : 1$) в широком диапазоне концентраций при давлениях от 0.1 до 300 МПа. В табл. 4 приведены расчетные значения удельных объемов изучаемых растворов при давлениях до 300 МПа, а в табл. 5 – отклонения расчета от эксперимента.

Из уравнения (10) видно, что если при данной температуре нам известен один из параметров p_e или \bar{v}_{2is} , то неизвестный параметр может быть рассчитан из данных по удельным объемам растворов при атмосферном давлении. Это привело бы к тому, что трудоемкие измерения удельных объемов при высоких давлениях не были бы необходимы для построения уравнения состояния раствора. Слабая зависимость от концентрации значений v_{2is} нитратов иттрия и меди в их бинарных водных растворах [2], а также значения \bar{v}_{2is} в изучаемом смешанном растворе делает правомерным допущение о том, что значение \bar{v}_{2is} может быть записано в виде

$$\bar{v}_{2is} = (x_2 v_{2is(1)} + x_3 v_{2is(2)}) / (x_2 + x_3), \quad (13)$$

где $v_{2is(1)}$ и $v_{2is(2)}$ – удельные объемы нитратов меди и иттрия в их бинарных водных растворах соответственно.

Основываясь на таком допущении, мы взяли значения v_{2is} для нитратов иттрия и меди в их бинарных водных растворах из [2], с использованием которых по формуле (6) рассчитали \bar{v}_{2is} . Далее из (10) по стандартной процедуре рассчитали p_e и провели их концентрационное описание,

причем для расчета p_e использовали значения удельных объемов смешанных растворов только при атмосферном давлении. Построенные таким способом уравнения состояния изучаемых смешанных растворов при 298.15 и 323.15 К описывают экспериментальные значения удельных объемов при 100 МПа с погрешностями, не превышающими погрешность эксперимента. Отклонения расчета от эксперимента представлены в табл. 5.

Таким образом, на основе правила Таммана–Гибсона построены уравнения состояния смешанных водных растворов нитратов иттрия и меди (с фиксированным соотношением концентраций солевых компонентов) без использования экспериментальных значений удельных объемов смешанных растворов при высоких давлениях. Следует отметить, что фиксирование отношения концентраций солевых компонентов в данном случае не является принципиальным. При наличии значений удельных объемов смешанных водных растворов нитратов иттрия и меди при атмосферном давлении для любого соотношения концентраций солевых компонентов уравнения состояния этих растворов могут быть построены на основе правила Таммана–Гибсона с использованием соответствующих значений v_{2is} в бинарных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галас О.В., Любимов С.Л., Чурагулов Б.Р. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 25.
2. Галас О.В., Любимов С.Л., Чурагулов Б.Р. // Там же. 1992. Т. 66. № 12. С. 3205.
3. Любимов С.Л. // Там же. 1984. Т. 58. № 12. С. 2961.
4. Любимов С.Л. // Там же. 1989. Т. 63. № 4. С. 946.
5. Можаяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 504.
6. Haar L., Gallagher J.S., Kell G.S. // NBS/NRC Steam Tables Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units. Washington: N.Y.; L.: McGraw-Hill, 1984. 320 p.
7. Chen T.C., Fine R.A., Millero F.J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2142.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.565.2.:536.242

ТЕРМОХИМИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ 9,10-АНТРАХИНОНА И ЕГО ОКСИ- И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ

© 1994 г. В. И. Смирнов, Г. А. Крестов, А. В. Баранов

Российская академия наук,

Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 13.05.93 г.

Методом калориметрии определены энтальпии растворения 9,10-антрахинона и некоторых окси- и аминзамещенных в девяти органических растворителях при 298,15 К. Рассчитаны стандартные значения (ΔH_{pc}°) и переноса из стандартного растворителя (бензола) в исследуемый ($\Delta H_{пер}^{\circ}$).

Проведен корреляционный анализ ΔH_{pc}° изученных антрахинонов со свойствами органических растворителей с привлечением линейного пятипараметрового уравнения, учитывающего полярность, поляризуемость, плотность энергии когезии, основность и электрофильность растворителя. Показано, что сольватация 9,10-антрахинона, а также его оксизамещенных (в положениях 1, 4, 5, 8) слабо зависит от природы органического растворителя и носит универсальный характер (в случае оксизамещенных это связано с образованием внутримолекулярных связей, которые не разрушаются даже в сильных электронодонорных растворителях – диметилформамид, диметилсульфоксид). Установлено, что при введении аминогрупп в любые положения молекулы 9,10-антрахинона, а оксигрупп – в положения 2, 3, 6, 7 сольватация усиливается за счет специфической составляющей, которая определяется числом заместителей, электронодонорной способностью растворителя и электроотрицательностью атомов, образующих водородные связи при специфической сольватации.

В представленной работе проведено термохимическое исследование процессов растворения и сольватации 9,10-антрахинона (I), 1-NH₂,9,10-антрахинона (II), 1,4-NH₂,9,10-антрахинона (III), 1,4-OH,9,10-антрахинона (IV), 1-NH₂,4-OH, 9,10-антрахинона (V), 1,4-NH₂,2-ОСН₃,9,10-антрахинона (VI), 2-NH₂,9,10-антрахинона (VII), 1,4-(NH-CH₂-CH₂-OH), 5,8-OH,9,10-антрахинона (VIII), 1,2-OH,9,10-антрахинона (IX) в бензоле (1), толуоле (2), нитробензоле (3), ацетонитриле (4), диоксане (5), ацетоне (6), диметилформамиде (7), диметилсульфоксиде (8), пиридине (9) при 298,15 К.

Исследование выполняли на калориметре с изотермической оболочкой [1], имеющем точность определения энтальпий растворения до 0.1%. Органические растворители очищали и осушали по методикам, описанным в [2]. Исследованные вещества марки “ч” перекристаллизовывали из раствора в гексане и высушивали под вакуумом до постоянной массы.

Результаты исследований показали независимость ΔH_{pc} изученных веществ от концентрации раствора в области 10⁻² - 10⁻⁴ моль/кг, поэтому за стандартное значение энтальпий растворения (ΔH_{pc}°) принято среднее из результатов 5 - 8 опытов. Значения ΔH_{pc}° приведены в табл. 1.

При интерпретации полученных результатов исходили как из природы органических раствори-

телей, так и из строения антрахинона и его замещенных, т.е. из следующих возможных взаимодействий: диполь-дипольного (поскольку молекула антрахинона имеет дипольный момент); π - π -взаимодействия с молекулами растворителей, имеющих систему сопряженных связей (бензол, пиридин) или π -орбитали двойных или тройных связей (ацетон, ацетонитрил); дисперсионного; донорно-акцепторного (образование водородных связей с молекулами органических растворителей).

Для выяснения характера взаимодействия антрахинон-органический растворитель мы привлекли линейное пятипараметровое корреляционное уравнение, использованное нами в [3 - 5]

$$\Delta H_{pc}^{\circ} = A_0 + A_1 f(n) + A_2 f(\epsilon) + A_3 f(\delta^2) + A_4 f(B) + A_5 f(E) \quad (1)$$

(где $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ и $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ – параметры, характеризующие поляризуемость и полярность растворителя, $\delta^2 = (\Delta H_{исп} - RT)/V$ – плотность энергии когезии, B – основность и E – электрофильность растворителя; параметры растворителей представлены в [6 - 8]), и провели корреляцию ΔH_{pc}° всех изученных соединений со свойствами органических растворителей.

Результаты вычислений, множественные коэффициенты корреляции (R) и оценка “добротности”

уравнения по F -критерию Фишера [9] приведены в табл. 2, а в табл. 3 представлены парные коэффициенты корреляции значений ΔH_{pc}° для соединений II - IX с отдельными параметрами растворителей.

Как показывают множественные коэффициенты корреляции, уравнение (1) удовлетворительно описывает энергетику процесса взаимодействия окси(амино)замещенный антрахинон-органический растворитель, а парные коэффициенты корреляции свидетельствуют, что для всех замещенных антрахинонов, кроме IV, основной вклад в энергетику взаимодействия с молекулами органических растворителей вносит электронодонорная способность растворителя, следовательно, изученные антрахиноны выступают в качестве доноров протона.

Из данных табл. 1 следует, что 9,10-антрахинон, по-видимому, образует при сольватации молекулярные π - π -комплексы, энергия образования которых слабо зависит от природы органического растворителя. С введением в молекулу 9,10-антрахинона NH_2 - или OH -групп появляется дополнительный центр сольватации, а именно специфической. Однако следует ожидать, что атом водорода OH - и NH_2 -групп, находящихся в положениях 1, 4 (очевидно, и в 5, 8) молекулы 9,10-антрахинона, участвует в образовании с соседним атомом кислорода внутримолекулярной водородной связи. Из данных по $\Delta H_{пер}^{\circ}$ следует, что, начиная с ацетонитрила, аминокантрахиноны сольватируются специфически (образуют водородные связи с молекулами растворителей) и тем сильнее, чем больше электронодонорная способность растворителя и электроотрицательность атомов, участвующих в образовании водородных связей (водородная связь аминокантрахинон-пиридин слабее, чем аминокантрахинон-диметилсульфоксид). Об отсутствии внутримолекулярной водородной связи в растворе аминокантрахинона можно судить, сравнив значения $\Delta H_{пер}^{\circ}$ для II, III и VII, анилина и 1,4-диаминобензола, которые, в силу своей природы, не могут образовывать внутримолекулярные водородные связи, а их сольватация, как видно из табл. 1 и 4, носит в указанных растворителях идентичный характер. Как свидетельствуют значения $\Delta H_{пер}^{\circ}$, внутримолекулярная водородная связь в II и III в растворах электронодонорных растворителей, начиная с ацетонитрила, отсутствует. При этом нельзя не отметить, что II, III и VII специфически сольватируются сильнее, чем анилин и 1,4-диаминобензол в соответствующих растворителях. Это, по-видимому, связано со снижением электронной плотности в бензольных кольцах II, III вследствие индукционного эффекта ($-I$ -эффект) и эффекта сопряжения ($-C$ -эффект) двух $C=O$ -фрагментов [11],

Таблица 1. Стандартные значения энтальпий растворения ΔH_{pc}° и переноса ($-\Delta H_{пер}^{\circ}$) соединений I - IX в органических растворителях при 298.15 К (кДж/моль)

Растворитель	ΔH_{pc}°	$-\Delta H_{пер}^{\circ}$	ΔH_{pc}°	$-\Delta H_{пер}^{\circ}$	ΔH_{pc}°	$-\Delta H_{пер}^{\circ}$
	I		II		III	
1	30.1 ± 0.2	0	34.7 ± 0.2	0	46.7 ± 0.3	0
2	27.0 ± 0.3	3.1	33.1 ± 0.3	1.6	45.4 ± 0.3	1.3
3	25.5 ± 0.3	4.6	31.9 ± 0.2	2.8	42.4 ± 0.2	4.3
4	25.1 ± 0.2	5.0	27.8 ± 0.2	6.9	32.4 ± 0.2	14.3
5	23.4 ± 0.2	6.7	22.3 ± 0.2	12.4	25.3 ± 0.2	21.4
6	26.5 ± 0.2	3.6	23.6 ± 0.3	11.1	26.4 ± 0.2	20.3
7	23.1 ± 0.1	7.0	13.8 ± 0.1	20.9	8.2 ± 0.1	38.5
8	26.2 ± 0.1	3.9	14.7 ± 0.1	20.0	7.2 ± 0.1	39.5
9	27.3 ± 0.1	2.8	16.6 ± 0.1	18.1	14.0 ± 0.2	32.7
	IV		V		VI	
1	25.9 ± 0.3	0	30.3 ± 0.2	0	41.1 ± 0.2	0
2	24.1 ± 0.3	1.8	25.1 ± 0.3	5.2	35.8 ± 0.3	5.3
3	23.9 ± 0.2	3.4	24.4 ± 0.2	5.9	33.4 ± 0.2	7.7
4	23.8 ± 0.2	2.1	20.5 ± 0.3	9.8	30.4 ± 0.3	10.7
5	24.4 ± 0.3	1.5	17.7 ± 0.2	12.6	29.1 ± 0.2	12.0
6	25.6 ± 0.3	0.3	19.6 ± 0.3	10.7	22.9 ± 0.3	18.2
7	21.2 ± 0.1	4.7	8.5 ± 0.1	21.8	8.3 ± 0.1	32.8
8	22.4 ± 0.2	3.5	13.3 ± 0.1	17.0	9.4 ± 0.1	31.7
9	25.8 ± 0.1	0.1	12.1 ± 0.1	18.2	15.4 ± 0.1	25.7
	VII		VIII		IX	
1	29.8 ± 0.2	0	32.6 ± 0.2	0	29.1 ± 0.3	0
2	28.0 ± 0.3	1.8	31.8 ± 0.2	0.8	28.3 ± 0.2	0.8
3	27.3 ± 0.2	2.5	30.4 ± 0.3	2.2	26.0 ± 0.2	3.1
4	23.1 ± 0.3	6.7	23.2 ± 0.2	9.6	19.0 ± 0.3	10.1
5	15.6 ± 0.2	14.2	21.7 ± 0.2	10.9	13.2 ± 0.2	15.9
6	17.1 ± 0.3	12.7	20.4 ± 0.2	12.2	12.1 ± 0.2	17.0
7	8.6 ± 0.1	21.1	9.5 ± 0.1	23.1	5.5 ± 0.2	23.6
8	10.4 ± 0.1	19.4	10.9 ± 0.1	21.7	7.3 ± 0.1	21.8
9	11.8 ± 0.1	18.0	8.9 ± 0.1	23.7	4.9 ± 0.1	24.2

что способствует смещению электронной плотности с атома азота NH_2 -групп в бензольное кольцо и ослаблению связи $N-H$, а следовательно, усилению связи II и III с молекулами электронодонорных растворителей.

Значение $\Delta H_{пер}^{\circ}$ для соединения IV показывает, что его внутримолекулярные водородные связи прочнее, чем образующиеся между свободной OH -группой (как в IX) и молекулами электронодонорных растворителей, и не разрушаются ни в

Таблица 2. Значения регрессионных коэффициентов A_i уравнения (1) для соединений II - IX, множественный коэффициент корреляции R , вычисленные значения F -критерия Фишера ($F_{\text{выч}}$) ($F_{\text{табл}} = 9.36$, число растворителей $n = 9$)

Соединение	A_0	A_1	A_2	$-A_3$	$-A_4$	A_5	R	$F_{\text{выч}}$
II	4.9	103.4	20.9	0.03	0.04	2.2	0.99	24.9
III	1.5	172.6	31.1	0.05	0.07	3.4	0.99	54.0
IV	11.2	46.8	6.8	0.01	-0.01	1.02	0.95	12.8
V	1.2	102.0	20.7	0.03	0.04	2.1	0.99	19.9
VI	16.0	198.8	26.0	0.05	0.04	5.2	0.99	136.6
VII	10.8	132.6	26.9	0.03	0.04	2.6	0.98	13.8
VIII	9.4	91.7	10.2	0.02	0.05	1.9	0.99	43.1
IX	9.9	133.9	15.3	0.02	0.05	2.2	0.99	20.9

Таблица 3. Значения парных коэффициентов корреляции (r) между зависимой переменной ($\Delta H_{\text{pc}}^\circ$) для соединений II - IX и параметрами органических растворителей

Соединение	$f(n)$	$f(\epsilon)$	δ^2	B	E
II	0.201	0.513	0.717	0.917	0.140
III	0.221	0.546	0.756	0.911	0.179
IV	0.242	0.498	0.497	0.427	0.043
V	0.205	0.516	0.729	0.908	0.155
VI	0.145	0.645	0.775	0.986	0.038
VII	0.248	0.472	0.671	0.907	0.164
VIII	0.196	0.572	0.674	0.950	0.086
IX	0.297	0.528	0.601	0.942	0.140

Таблица 4. Стандартные значения энтальпий переноса ($-\Delta H_{\text{пер}}^\circ$, кДж/моль) анилина, 1,4-диаминобензола [10], 1,4-диоксибензола [12] и 1,4-диоксинафталина [13] в органических растворителях при 298.15 К

Растворитель	Анилин	1,4-Диаминобензол	1,4-Диоксибензол	1,4-Диоксинафталин
1	0	0	0	0
2	-0.4	0.1	-	3.8
3	3.3	6.1	2.0	15.3
4	5.0	10.0	13.3	30.6
5	10.8	16.3	22.4	32.3
6	10.4	15.3	24.2	32.9
7	15.2	25.1	36.8	39.9
8	14.8	24.3	37.1	37.4
9	12.0	19.2	41.3	41.3

одном из изученных растворителей. Поэтому IV сольватируется только универсально. Иная картина наблюдается, когда в молекуле 9,10-антрахинона имеются ОН-группы, не принимающие участия в образовании внутримолекулярной водородной связи (соединения VIII и IX). Значения $\Delta H_{\text{пер}}^\circ$ для указанных соединений свидетельствуют об их специфической сольватации молекулами электронодонорных растворителей. Группы ОН, связанные с системой сопряженных связей молекулы 9,10-антрахинона непосредственно, как в IX, сольватируются сильнее, чем связанные с ней через цепочку $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, как в VIII. Это, видимо, обусловлено преобладающим дестабилизирующим воздействием +С-эффекта ОН-группы на состояние связи О-Н в IX, что способствует образованию водородных связей с молекулами электронодонорных растворителей, а для VIII – преобладающим -I-эффектом, который стабилизирует О-Н-связь, тем самым ослабляя водородные связи, образующиеся с молекулами растворителей.

Замена одной ОН-группы в IV на NH_2 -группу в случае V резко усиливает сольватацию V, поскольку происходит специфическая сольватация NH_2 -группы молекулами электронодонорных растворителей. Сравнение значений $\Delta H_{\text{пер}}^\circ$ для II и V показывает, что внутримолекулярная водородная связь между атомом кислорода антрахинона и атомом водорода ОН-группы в растворе не разрушается. Введение в положение 2 молекулы III электронодонорной метоксигруппы ($-\text{OCH}_3$) в случае VI несколько снижает энергию специфической сольватации по сравнению с III (что, по-видимому, связано со стерическими помехами, которые создает метоксигруппа молекулам органических растворителей при специфической сольватации соседней NH_2 -группы); преобладающее действие +С-эффекта сопряжения этой группы мешает полному проявлению таких эффектов NH_2 -группами, что стабилизирует N-H-связи (под действием -I-эффекта), т.е. водородные связи с молекулами электронодонорных растворителей ослабляются.

Таким образом, проведенные исследования показали, что сольватация 9,10-антрахинона молекулами исследованных органических растворителей носит универсальный характер и слабо зависит от их природы. Введение в молекулу 9,10-антрахинона протонодонорных ОН- и NH₂-групп усиливает его сольватацию за счет специфической сольватации заместителей. При этом NH₂-группы могут быть введены в любые свободные положения бензольных колец, а ОН-группы – только в положения 2, 3, 6, 7, так как в положениях 1, 4, 5, 8 они образуют внутримолекулярные водородные связи с атомами кислорода 9,10-антрахинона, которые не разрушаются даже в сильных электронодонорных растворителях. Специфический вклад в сольватацию 9,10-антрахинона увеличивается с ростом числа протонодонорных заместителей, электронодонорной способности органического растворителя, электроотрицательности атомов, образующих водородные связи в результате специфической сольватации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прусов А.И., Захаров Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1523.
2. Органикум / Пер. с нем. М.: Мир, 1992. Т. 1, 2.
3. Смирнов В.И., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 12. С. 52.
4. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я., Крестов Г.А. // Там же. 1990. Т. 33. № 4. С. 42.
5. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2025.
6. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
7. Коппель И.А., Паю А.И. // Реакционная способность органических соединений. 1974. Т. 11. С. 121.
8. Коппель И.А., Паю А.И. // Там же. 1974. Т. 11. С. 139.
9. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высш. шк., 1988.
10. Смирнов В.И., Касторина Е.В., Перлович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1466.
11. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: РГУ, 1966. С. 202.
12. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3213.
13. Смирнов В.И., Касторина Е.В., Крестов Г.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 6. С. 1.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7:541.572.5

ПРИРОДА ГИДРОФОБНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ I. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ПОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1994 г. С. В. Зенин, Б. В. Тяглов

Малое предприятие "Центр научной организации общества", Москва

Поступила в редакцию 17.06.93 г.

На основании предполагаемого механизма взаимодействия гидрофобных образований в водных растворах объяснены нелинейные аррениусовские зависимости константы равновесия в системах АМФ + АМФ и АМФ + Рне. Рассчитаны соответствующие разности между изменениями энтальпии и энтропии образования ассоциатов растворителя и комплексов растворителя с веществом ($\Delta H = -39.7$ и -36.4 кДж/моль, $\Delta S' = -117.15$ и -119.66 Дж/(моль К)).

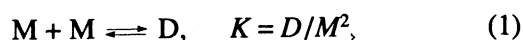
Природа нековалентных взаимодействий между основаниями нуклеотидов в водных растворах имеет как донорно-акцепторный, так и гидрофобный характер [1 - 10]. Ранее было показано, что сближение ароматических циклов при нековалентном комплексобразовании в водных растворах ("стэкинг"-взаимодействие) происходит в основном за счет растворителя, т.е. за счет гидрофобных сил [4, 5, 7, 9, 10]. В данной работе дано теоретическое обоснование возникновения подобных силовых полей и получено экспериментальное подтверждение расчетных формул.

Понятие гидрофобной поверхности подразумевает отсутствие на ней центров образования водородных связей (ЦОВС). Вследствие этого молекулы воды, подходящие к такой поверхности, будут отличаться от своего обычного состояния в глубине сетки водородных связей водной среды направленностью всех ЦОВС приповерхностного слоя в сторону от поверхности, чтобы реализовать образование водородных связей. Таким образом возникает градиент концентрации ЦОВС по направлению от поверхности в глубину водной среды ($dM/d\Omega$). Таких ориентированных ЦОВС в приповерхностном слое молекул воды окажется практически вдвое больше, чем в обычном состоянии в глубине водной среды, хотя общее количество ЦОВС, интегрированное в любой точке по всем направлениям, естественно остается одним и тем же:

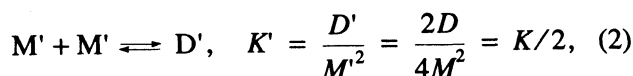
$$\int_{4\pi} \frac{dM}{d\Omega} d\Omega = M_0.$$

Развитие подобных представлений приводит к необходимости рассмотрения основных понятий теории ориентационных полей. Пусть в ансамбль частиц, обладающих некоторым набором свойств

для взаимного связывания, внедрится некая частица с площадью поверхности s , не обладающая указанными свойствами частиц ансамбля. В этом случае поверхность s оказывается гидрофобной или в частном случае для жидкостей соответственно сольвофобной. Отсутствие вблизи поверхности возможности для частиц реализовать все взаимные столкновения и связи, характерные для равномерно распределенных в объеме частиц, приводит к проявлению всех свойств взаимного столкновения и связывания частиц лишь по одну сторону от поверхности, т.е. приводит как бы к повышению эффективной концентрации всех видов частиц ансамбля и их образований в ~ 2 раза. Соответственно если процесс ассоциации в глубине среды можно записать в виде



то вблизи поверхности –

т.е. $1/K' = 2/K$.

"Избыток" концентрации у поверхности s , равный M , воздействует на окружающие частицы, приводя к соответствующей "поляризации облаков соударения" с этими частицами. Очевидно, что для сферической поверхности $s = 4\pi r_0^2$ имеем

$$Msdx = M_x 4\pi x^2 dx, \quad (3)$$

где M_x – избыток концентрации на расстоянии x . Следовательно,

$$M_x = Ms/4\pi x^2 = Mr_0^2/x^2. \quad (4)$$

Аналогично получим $D_x = Dr_0^2/x^2$.

Очевидно, что в силу неизменности числа центров образования связей у каждой частицы “поляризация облаков соударений” для нее, вызывая с какой-либо стороны увеличение числа центров, приводит в остальной части к соответствующему уменьшению.

Таким образом, всегда при наличии поверхности должны возникать две области повышенной и пониженной эффективных концентраций, приводящих соответственно к двум типам ассоциативного взаимодействия с константами равновесия K_1 и K_2 , подчиняющимися следующим соотношениям:

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{K} \left(1 + \frac{s}{4\pi x^2} \right) = \frac{1}{K} \left(1 + \frac{r_0^2}{x^2} \right), \quad (5)$$

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K} \left(1 - \frac{s}{4\pi x^2} \right) = \frac{1}{K} \left(1 - \frac{r_0^2}{x^2} \right). \quad (6)$$

В выражении (6) значение $x > r_0$, так как при $x = r_0$ находятся лишь частицы с повышенной эффективной концентрацией.

В жидкости энергетические характеристики процессов с появлением поверхности изменяются относительно обычных параметров процессов ассоциации согласно равенствам:

$$\ln \left[\frac{1}{K} \left(1 + \frac{r_0^2}{x^2} \right) \right] = \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_+, \quad (7)$$

$$\ln \left[\frac{1}{K} \left(1 - \frac{r_0^2}{x^2} \right) \right] = \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_-, \quad (8)$$

$$2 \ln(1/K) = 2\Delta G/RT. \quad (9)$$

Суммируя (7) и (8) и вычитая (9), получим

$$\begin{aligned} \ln \left(1 - \frac{r_0^4}{x^4} \right) &= \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_+ + \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_- - \\ &- 2 \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) = \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_{\text{оп}}, \end{aligned} \quad (10)$$

где ΔG – соответствующее изменение свободной энергии при осуществлении каждого из видов ассоциации. Уравнение (10) в виде

$$\Delta G_{\text{оп}} = RT \ln(1 - r_0^4/x^4) \quad (11)$$

означает зависимость от x изменения свободной энергии ориентации 1 моля частиц среды. Для того чтобы просуммировать по всему объему изменение энергии, происходящее при появлении одной сферы s , разделим правую и левую части уравнения (11) на объем 1 моля частиц среды (V),

получив плотность энергии, и произведем интегрирование:

$$\begin{aligned} \Delta G_s &= \int_{r_0}^{\infty} \frac{RT}{V} \left[\ln \left(1 - \frac{r_0^4}{x^4} \right) \right] 4\pi x^2 dx = \\ &= - \frac{RT 4\pi r_0^3}{V 3} (3 \ln 2 + \pi/2). \end{aligned} \quad (12)$$

Для моля сфер s имеем

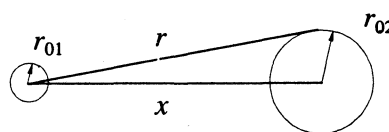
$$\Delta G = - \frac{RTN 4\pi r_0^3}{V 3} (3 \ln 2 + \pi/2). \quad (13)$$

Энергия взаимодействия двух сфер s_1 и s_2 при их слиянии в сферу s_3 будет равна

$$\Delta G_{\text{вз}} = - \frac{RTN 4\pi}{V 3} (3 \ln 2 + \pi/2) (r_{01}^3 + r_{02}^3 - r_{03}^3), \quad (14)$$

где r_{01}, r_{02}, r_{03} – радиусы соответствующих сфер.

Для расчета энергии и силы взаимодействия двух сфер радиусами r_{01} и r_{02} на расстоянии x заметим, что энергия поля вокруг сферы s_1 при наличии s_2 уменьшается на величину энергии поля в объеме сферы s_2



Соответственно сила воздействия поля от s_1 на объем $V_2 = 4\pi r_{02}^3/3$ будет равна

$$F_{12} = \quad (15)$$

$$= \int_{x-r_{02}}^{x+r_{02}} \frac{RT}{V} \left[\frac{4r_{01}^2}{(1-r_{01}^4/r^4)r^5} \right] 2\pi r^2 \left(1 - \frac{x^2 - r_{02}^2 + r^2}{2rx} \right) dr,$$

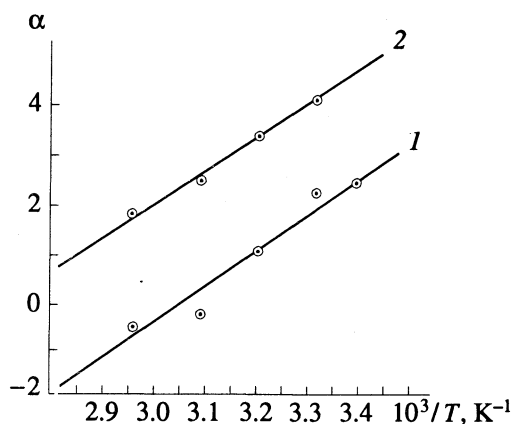
где $2\pi r^2 [1 - (x^2 - r_{02}^2 + r^2)/2rx] dr = dV$,

$$dV = \int_{x-r_{02}}^{x+r_{02}} \frac{4}{3} \pi r_{02}^3.$$

При условии $x \gg r_{01}$ и $x \gg r_{02}$ можно вывести следующую удобную для расчетов формулу для силы взаимодействия между сферами s_1 и s_2 на расстоянии x :

$$F_{\text{вз}} \approx \frac{RT (s_1 + s_2) (s_1^{1/2} + s_2^{1/2}) (s_1 s_2)^{1/2}}{V 8\pi^{3/2} x^3}. \quad (16)$$

Согласно выражению (14), соответствующая константа равновесия ассоциации сфер не зависит от температуры, т.е. при появлении в жидкости сольвофобных сфер s_1 и s_2 их взаимодействие осуществляется только за счет энтропийных факторов.



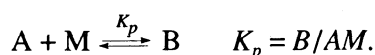
Зависимости $\alpha = \ln \left[\frac{d(-\Delta G/RT)}{d(1/T)} \right]$ от $1/T$ для определения термодинамических характеристик ассоциации молекул: 1 – аденозинмонофосфата (АМФ), 2 – АМФ и фенилаланина (Phe).

Учитывая, что ориентационное поле ЦОВС в водных растворах вызвано гидрофобными поверхностями, целесообразно данный вид ориентационного поля называть гидрофобным полем. Соответственно полученные выше $F_{вз}$ и $\Delta G_{вз}$ будут выражениями для гидрофобной силы и энергии гидрофобного взаимодействия. Целесообразность термина “гидрофобность” следует из важной роли оснований нуклеотидов и ароматических остатков аминокислот в формировании гидрофобных свойств макромолекулярных образований в водных средах. Причем изменение степени гидрофобности за счет величин s в (14) и (16) приводит к изменению степени ориентированности ЦОВС, передающейся от гидрофобной площадки в среду. Такого рода “гидрофобная волна” в своем распространении, несомненно, будет оказывать влияние на стэкинг-взаимодействие и другие виды гидрофобного взаимодействия, являясь определенным сигналом или переносчиком информации.

Для того, чтобы приведенную формулу (14) для энергии гидрофобного взаимодействия можно было применить к расчету стэкинг-взаимодействия, необходимо учесть, что в реальных взаимодействиях абсолютно гидрофобных компонентов практически не бывает.

В общем случае на поверхности взаимодействующих в водных растворах веществ присутствуют как центры образования связей с растворителем, так и сольвофобные площадки.

Пусть в целом процесс ассоциации между веществом А и растворителем М записывается в виде



С учетом зависимости эффективной концентрации M' от x при наличии поверхности s в веществе А можно записать

$$\frac{1}{K_p'} = \frac{M'A}{B} = \frac{MA}{B} \frac{s}{4\pi x^2} = \frac{1}{K} \frac{s}{4\pi x^2}.$$

Тогда случай создания ориентационного поля вокруг сферы s с центрами комплексообразования с растворителем запишется аналогично (5), (6) в виде:

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{K} + \frac{1}{K_p} \frac{s}{4\pi x^2} = \frac{1}{K} \left(1 + \frac{K}{K_p} \frac{s}{4\pi x^2} \right), \quad (17)$$

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K} - \frac{1}{K_p} \frac{s}{4\pi x^2} = \frac{1}{K} \left(1 - \frac{K}{K_p} \frac{s}{4\pi x^2} \right). \quad (18)$$

Соответственно (13) и (14) примут более сложный вид, который лучше записать в форме производной по $1/T$ и упростить при условии $K > K_p$:

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{d(1/T)} \approx \frac{2r_0^3 \pi^2 \Delta H}{VR} \left(\frac{K}{K_p} \right)^{3/2}, \quad (19)$$

$$\frac{d(\Delta G_{вз}/RT)}{d(1/T)} \approx \frac{2\pi^2 \Delta H}{VR} \times \left[r_{01}^3 \left(\frac{K}{K_{p1}} \right)^{3/2} + r_{02}^3 \left(\frac{K}{K_{p2}} \right)^{3/2} - r_{03}^3 \left(\frac{K}{K_{p3}} \right)^{3/2} \right]. \quad (20)$$

В случае близкого по природе связывания молекул растворителя отдельными молекулами вещества и их ассоциатами ($K_{p1} \approx K_{p2} \approx K_{p3}$) выражение (20) упрощается:

$$\frac{d(\Delta G_{вз}/RT)}{d(1/T)} = \frac{2\pi^2 \Delta H}{VR} (r_{01}^3 + r_{02}^3 - r_{03}^3) \left(\frac{K}{K_p} \right)^{3/2}. \quad (21)$$

В общем случае с учетом (14) получим

$$\Delta G_{общ} = \Delta G + \Delta G_{вз}, \quad (22)$$

т.е. зависимость $\Delta G_{общ}/RT$ от $1/T$ для взаимодействия подобных систем оказывается нелинейной, что и наблюдалось в наших исследованиях ассоциации АМФ [10] и комплексообразования АМФ с фенилаланином [9].

Согласно (21) при обработке данных по взаимодействию соединений с наличием как мест связывания, так и сольвофобных площадок от зависимости в аррениусовских координатах следует перейти к следующей:

$$\ln \left[\frac{d(-\Delta G/RT)}{d(1/T)} \right] = C - \frac{3\Delta H}{2RT} + \frac{3\Delta S}{2R}, \quad (23)$$

где ΔH и ΔS – разности между изменениями энтальпии и энтропии образования ассоциатов

растворителя и комплексов растворителя с веществом,

$$C = \ln \left[-\frac{2\pi^2}{V} (r_{01}^3 + r_{02}^3 - r_{03}^3) \frac{\Delta H}{R} \right].$$

Расчетные данные для построения графика согласно (23) получены из работ [9, 10]. Соответствующие зависимости (рисунок) представляют собой прямые, практически близкие к параллельным.

Из рисунка получены следующие значения: для системы АМФ + АМФ

$$\Delta H \approx -39.7 \text{ кДж/моль}, \Delta S' = \Delta S + (2/3)RC \approx -117.15 \text{ Дж/(моль К)},$$

для системы АМФ + фенилаланин

$$\Delta H \approx -36.4 \text{ кДж/моль}, \Delta S' = \Delta S + (2/3)RC \approx -119.66 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Следует обратить внимание на значительную величину ΔH , составляющую примерно величину изменения энтальпии двух водородных связей. Это обусловлено природой ассоциации молекул

воды, рассмотрение которой требует отдельного изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зенин С.В., Тяглов Б.В., Сергеев Г.Б. и др. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 861.
2. Зенин С.В., Тяглов Б.В., Сергеев Г.Б. и др. // Молекуляр. биология. 1974. Т. 8. С. 331.
3. Тяглов Б.В., Зенин С.В., Сергеев Г.Б. и др. // Там же. 1974. Т. 8. С. 594.
4. Зенин С.В., Сергеев Г.Б. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 838.
5. Зенин С.В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 615.
6. Тяглов Б.В., Громова Е.С., Зенин С.В. и др. // Молекуляр. биология. 1975. Т. 9. С. 652.
7. Зенин С.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 1219.
8. Тяглов Б.В., Зенин С.В., Громова Е.С. и др. // Молекуляр. биология. 1976. Т. 10. С. 347.
9. Зенин С.В. // Там же. 1976. Т. 10. С. 981.
10. Зенин С.В., Поляков В.А., Русак А.Ф., Сергеев Г.Б. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 834.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.183

АССОЦИАЦИЯ ЛИГНИНА С МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1994 г. Н. А. Мамлеева, Т. Р. Писарева, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 13.05.93 г.

Исследовано воздействие водной среды на лигнин (ЛГ) методами ИК-, УФ- и эксклюзионной жидкостной хроматографии. Показано, что в водных растворах сульфатного ЛГ образуются продукты гидролиза ЛГ с более низкими значениями молекулярных масс; водорастворимый лигнин (ЛГр) характеризуется высоким содержанием кислородсодержащих, в том числе кислотных, функциональных групп. Исследована ассоциация метиленового голубого (МГ) с ЛГр в водных средах. На основании спектрофотометрических данных определено эффективное значение константы комплексобразования. Предполагено, что комплекс ЛГр с МГ образуется за счет ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий.

Технические лигнины (ЛГ), являющиеся крупнотоннажными отходами целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности, привлекают внимание исследователей как продукты, на основе которых могут быть созданы эффективные адсорбенты. Это связано с высокой дисперсностью и пористостью ЛГ, а также с наличием ряда функциональных групп, способных сорбировать различные субстраты [1 - 3].

Систематических исследований сорбционных свойств ЛГ до настоящего времени не проводили. В работе [4] изучена сорбция оксибензилового спирта ЛГ из водных растворов. Отмечена зависимость теплот сорбции молекул спирта от степени заполнения поверхности ЛГ, что рассматривалось авторами работы как доказательство высокой энергетической гетерогенности сорбционных центров полимера. Предполагалось, что сорбционное взаимодействие оксибензилового спирта с ЛГ может включать, кроме водородных связей, и ароматические кольца; при этом образуются характерные для фенолов *n*-комплексы [4].

Авторы немногочисленных публикаций, посвященных сорбции катионных красителей ЛГ, отмечают высокую сорбционную способность ЛГ и считают принципиально возможным использование гидролизного ЛГ для очистки сточных вод текстильных производств [5 - 7]. Однако отсутствие надежных данных о механизме сорбционного взаимодействия различных соединений с ЛГ, недостаточное внимание к выбору условий проведения сорбционного процесса препятствуют созданию на их основе адсорбентов для широкого промышленного использования в различных химико-технологических процессах.

Все это определяет необходимость комплексного физико-химического исследования сорбционных свойств ЛГ, включающего в себя изучение

функциональных групп поверхности, их возможного модифицирования под воздействием растворителя, а также изучение взаимодействий продуктов химического модифицирования носителя с адсорбатом в контактном растворе.

Первая часть данной работы посвящена изучению влияния растворителя на состав функциональных групп ЛГ, анализу процессов превращений ЛГ под действием воды, а также исследованию водорастворимой фракции ЛГ и ее комплексобразования с красителем в водном растворе. В качестве красителя использовали метиленовый голубой (МГ) – катионный краситель с надежно охарактеризованными спектральными и адсорбционными свойствами [8 - 17]. Исследование проводили с применением методов УФ- и ИК-спектроскопии, а также метода эксклюзионной жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования служил сульфатный ЛГ хвойных пород древесины (ФРГ), краситель МГ – марки “ч. д. а.”.

Молекулярно-массовый анализ препаратов ЛГ осуществляли с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии по методике [18]. Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе фирмы Bio-Rad (США). В качестве адсорбента использовали сферон Р-1000; элюирование проводили диметилформамидом. Калибровку для определения молекулярных масс ЛГ проводили по времени выхода из колонки с использованием узкодисперсных полистиролов.

Взаимодействие ЛГ с водой (рН = 6.9) исследовали при $t = 20^\circ\text{C}$ ($m_{\text{ЛГ}} = 0.2$ г, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 12$ мл). Через определенные промежутки времени раствор

отделяли декантацией, затем центрифугировали в течение 10 мин на центрифуге МРВ-6 (4000 об/мин); полученный раствор анализировали спектрофотометрически.

Концентрацию растворов МГ (1×10^{-6} - 1×10^{-5} М) определяли спектрофотометрически, используя экспериментально полученное значение коэффициента экстинкции $\epsilon_{665} = 6.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометрах СФ-10 и СФ-26.

Инфракрасные спектры поглощения регистрировали на "Specord 75 IR" в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Образцы для записи ИК-спектров готовили по методике [19]. Порошок ЛГ запрессовывали в таблетки с KBr (ЛГ : KBr = 1 : 100), содержащим $0.3\% \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. В качестве внешнего стандарта при определении относительной оптической плотности (ООП) использовали оптическую плотность полосы $\nu = 2075 \text{ см}^{-1}$. Среднее значение $\overline{\text{ООП}}$ рассчитывали как среднее арифметическое для трех одинаковых образцов с указанием среднеквадратичного отклонения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было обнаружено, что при длительном контакте ЛГ с водой часть полимера переходит в водную фазу. Измерение УФ-спектров поглощения растворов лигнина (ЛГр), соответствующих различным временам контакта ЛГ с водой, показало, что с течением времени происходит не только увеличение оптической плотности раствора (например, при 276 нм), но и изменение формы УФ-спектра (рис. 1). Это указывает на изменение химического состава растворенных в воде фракций полимера. Спектры поглощения, приведенные на рис. 1, указывают на относительное возрастание оптической плотности при $\lambda = 276 \text{ нм}$, соответствующей поглощению ароматических групп ЛГ [2].

Исследование зависимости D_{276} от времени контакта образца с водой показало, что в течение первых 0.5 ч в раствор переходит 50 - 70% от максимального количества; затем процесс постепенно замедляется и выходит на насыщение через 10 сут. Максимальное количество водорастворимых фракций составило 5% от исходной навески образца.

Сопоставление кривых гель-фильтрации, полученных для образцов исходного ЛГ (не имевшего контакта с водой (ЛГ_{исх.})) и ЛГр (время контакта 10 сут), показало, что последний образец характеризуется более высоким содержанием низкомолекулярных фракций полимера. Максимум на кривой гель-фильтрации ЛГ_{исх.} соответствует среднечисловому значению молекулярной массы $M_n = 2660$, а в случае ЛГр - 1410 (рис. 2).

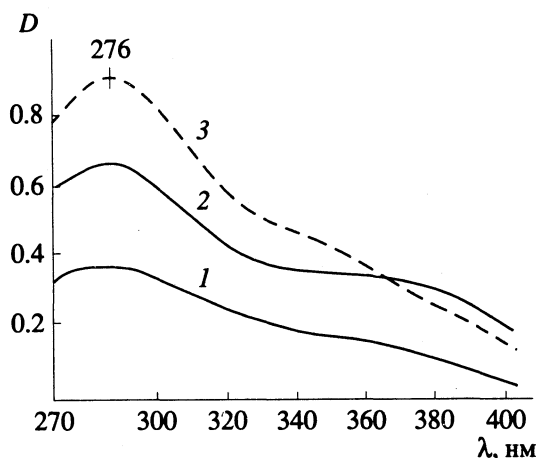


Рис. 1. УФ-спектры поглощения водных дисперсий ЛГ, образовавшихся при контакте порошка ЛГ с водой в течение различных промежутков времени: 1 - 0.5, 2 - 15, 3 - 213 ч.

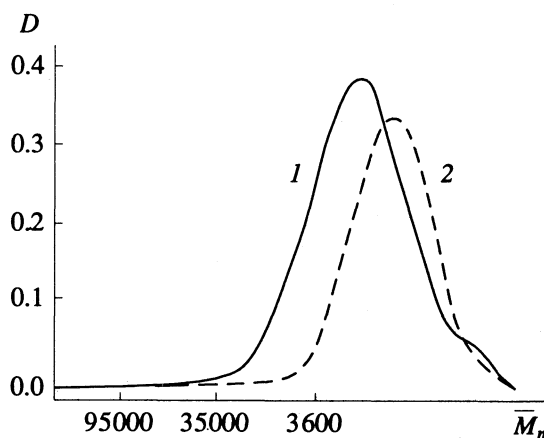


Рис. 2. Кривые гель-фильтрации исходного лигнина (1) и образца ЛГр, полученного после контакта ЛГ с водой в течение 10 сут (2).

Дополнительная информация о строении и составе ЛГр и нерастворившегося остатка (ЛГн) была получена при сопоставлении ИК-спектров этих образцов с ИК-спектром исходного лигнина. В табл. 1 приведены соответственно значения отношения $\overline{\text{ООП}}_\nu$ образцов ЛГр и ЛГн к $\overline{\text{ООП}}_\nu$ образца ЛГ_{исх.} не имевшего контакта с водой. Из рис. 3 видно, что ИК-спектры всех перечисленных образцов характеризуются одинаковым набором полос поглощения, типичным для ЛГ. Однако, как видно из рис. 3 и табл. 1, у разных образцов интенсивность некоторых полос поглощения существенно отличается.

Для водорастворимого образца наиболее значительное увеличение $\overline{\text{ООП}}$ по сравнению с исходным наблюдается при $\nu = 1595 - 1715, 1370 - 1380, 1075 - 1100, 770$ и 515 см^{-1} . Так, средние значения

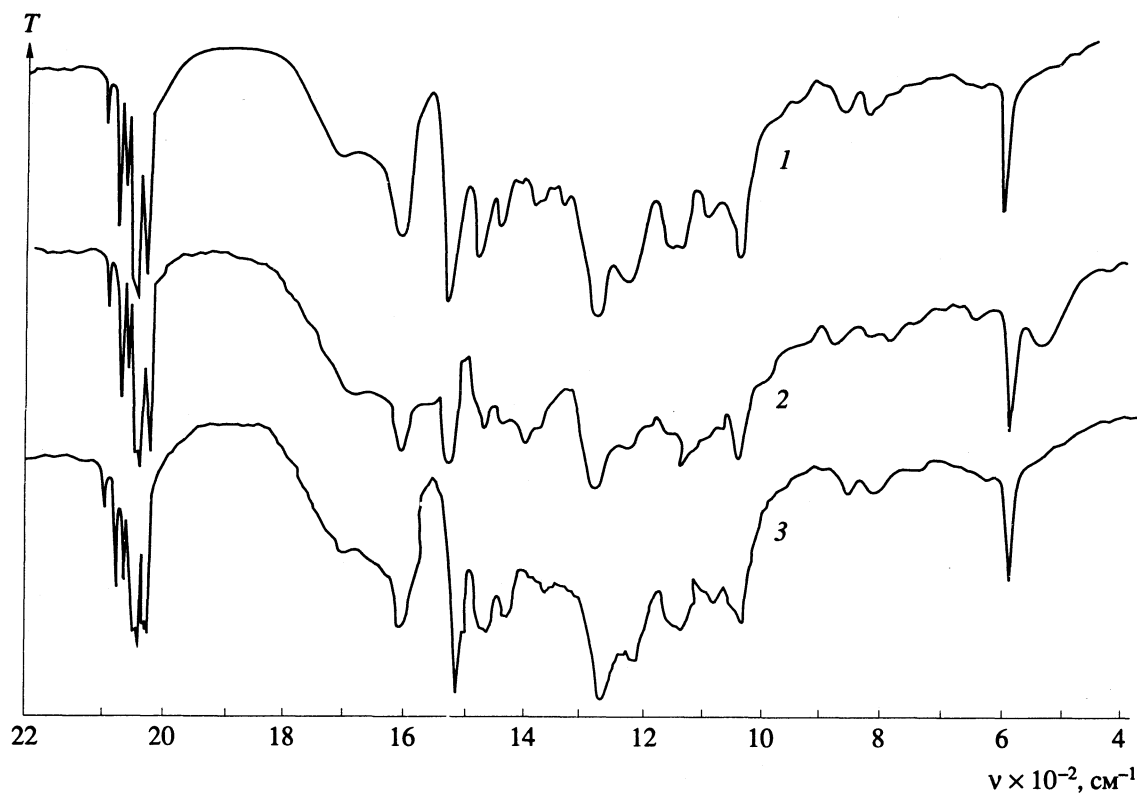


Рис. 3. ИК-спектры поглощения твердых образцов лигнина: 1 – исходного, 2 – ЛГр, 3 – ЛГн.

ООП при 1715 и 1660 см^{-1} в 1.47 и 1.59 раза больше, чем у исходного образца. Согласно [2], поглощение при $\nu = 1715$ см^{-1} принадлежит валентным колебаниям карбонильных и карбоксильных групп алифатической цепи, а поглощение при $\nu = 1660$ см^{-1} соответствует колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в параамещенных арилкетонах.

Увеличение ООП при 1370 и 1380 см^{-1} может быть обусловлено симметричными валентными

колебаниями в ионе $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^-$, принадлежащим

солям карбоновых кислот, образовавшихся при их взаимодействии с КВг, входящим в состав таб-

Отношения $\overline{\text{ООП}}$, образцов ЛГн и ЛГр к соответствующей величине для исходного образца лигнина (ν , см^{-1})

ν	ЛГн	ЛГр	ν	ЛГн	ЛГр
2940	1.28 ± 0.02	1.26 ± 0.01	1330	1.28 ± 0.06	1.03 ± 0.06
2875	1.30 ± 0.01	1.23 ± 0.01	1270	1.41 ± 0.02	1.11 ± 0.03
2820	1.16 ± 0.01	1.12 ± 0.01	1230	1.29 ± 0.02	0.93 ± 0.01
1715	1.70 ± 0.08	1.47 ± 0.09	1140	1.22 ± 0.01	1.01 ± 0.02
1660	1.43 ± 0.05	1.59 ± 0.03	1120	1.14 ± 0.02	1.27 ± 0.01
1620	1.33 ± 0.09	1.35 ± 0.10	1075	1.17 ± 0.01	1.36 ± 0.01
1595	1.21 ± 0.01	1.26 ± 0.01	1025	1.22 ± 0.02	1.20 ± 0.02
1515	1.27 ± 0.01	0.90 ± 0.01	960	1.14 ± 0.04	1.46 ± 0.03
1470	1.85 ± 0.02	0.83 ± 0.02	915	1.00 ± 0.06	1.83 ± 0.05
1425	1.25 ± 0.02	1.04 ± 0.02	860	1.03 ± 0.08	1.55 ± 0.07
1380	1.39 ± 0.02	1.86 ± 0.02	770	1.21 ± 0.05	1.85 ± 0.04
1370	1.29 ± 0.02	1.50 ± 0.02	515	1.05 ± 0.02	2.80 ± 0.02

летки. Этому предположению не противоречит и возрастание поглощения при $1595 - 1620 \text{ см}^{-1}$, так как в области $1540 - 1650 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения асимметричных валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ аниона карбоновой кислоты. Увеличение $\overline{\text{ООП}}_{515}$ и $\overline{\text{ООП}}_{770}$ можно объяснить колебаниями этих групп в оксалат-ионах [20].

ИК-поглощению в области $1075 - 1190 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентные $\text{C}-\text{O}$ -колебания в карбоновых кислотах и вторичных спиртах. В области $875 - 960 \text{ см}^{-1}$ наблюдают поглощение, соответствующее внеплоскостным деформационным колебаниям, а области $2500 - 3100 \text{ см}^{-1}$ соответствует поглощение валентных колебаний OH -групп димеров карбоновых кислот [20]. С учетом этого существенное возрастание $\overline{\text{ООП}}$ в области $860 - 960 \text{ см}^{-1}$ и небольшое увеличение поглощения при $\nu = 2820 - 2940 \text{ см}^{-1}$, сопровождающееся искажением спектра в этой области, также можно объяснить присутствием в образце ЛГр кислотных карбоксильных групп.

Более высокие значения $\overline{\text{ООП}}$ полос поглощения, соответствующих кислотам и спиртам, позволяют предположить, что переход ЛГ в водную фазу осуществляется как при растворении определенных фракций исходного образца и сопутствующих ему низкомолекулярных продуктов деградации (фенолы, ванилиновый альдегид, ванилиновая кислота, ванилиновый спирт и др.), так и переходом в воду соединений, образовавшихся вследствие гидролиза сложноэфирных групп в молекуле полимера. Представлением о гидролизе сложноэфирных групп можно объяснить и медленный переход ЛГ в водную фазу, и изменение УФ-спектра поглощения ЛГр, обусловленное постепенным изменением состава водного раствора. Это предположение вполне согласуется с результатами исследования методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (рис. 2).

По сравнению с исходным лигнином ИК-спектр ЛГр в области скелетных $\text{C}-\text{C}$ -колебаний ароматического кольца (1515 и 1425 см^{-1}) и валентных колебаний гваяцильных и сирингильных колец ($1330, 1270, 1230 \text{ см}^{-1}$) изменяется незначительно. Напротив, ИК-спектр поглощения ЛГн указывает на более высокое содержание ароматических фрагментов у этого образца по сравнению с исходным ЛГ. Об этом свидетельствует увеличение $\overline{\text{ООП}}$ полос поглощения при $\nu = 1595, 1515, 1425 \text{ см}^{-1}$, а также $1330, 1270$ и 1230 см^{-1} . Соответственно возрастают $\overline{\text{ООП}}_{1140}$ и $\overline{\text{ООП}}_{1120}$ полос, принадлежащих деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связей в гваяцильных и сирингильных кольцах [2].

Относительное увеличение $\overline{\text{ООП}}$ в области, соответствующей валентным $\text{C}-\text{H}$ ($2940 - 2820 \text{ см}^{-1}$)

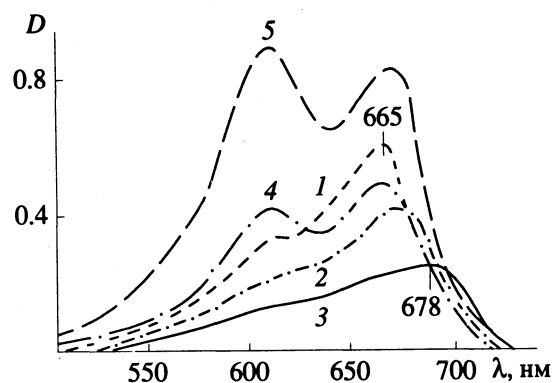


Рис. 4. Спектры поглощения МГ в водных растворах в присутствии ЛГр при концентрациях $[\text{МГ}] = 4.0 \times 10^{-6}$ (1 - 3), 8.6×10^{-5} (4), 1.7×10^{-4} М (5); $[\text{ЛГр}] = 0$ (1, 4, 5), 1.1×10^{-4} (2), 2.1×10^{-4} М (3).

и деформационным (1470 см^{-1}) колебаниям в метильных, метиленовых и метоксильных группах, можно также объяснить более высоким содержанием гваяцильных и сирингильных колец, в состав которых входят метоксильные группы.

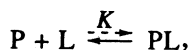
Как и для образца ЛГр, в ИК-спектре ЛГн выше, чем у исходного лигнина, $\overline{\text{ООП}}$ полос, принадлежащих кислотным карбоксильным группам ($\nu = 1715, 1380, 1370 \text{ см}^{-1}$), а также гидроксильным группам первичных и вторичных спиртов ($\nu = 1075, 1025 \text{ см}^{-1}$) [2, 20]. Вероятно, увеличение содержания этих групп у ЛГн обусловлено гидролизом сложноэфирных групп в макромолекулах полимера.

Таким образом, образцы ЛГр и ЛГн содержат все функциональные группы, присущие исходному лигнину. У образца ЛГн выше, чем у образца ЛГр концентрация ароматических функциональных групп; ЛГр характеризуется более высоким содержанием гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп, принадлежащих, в частности, карбоновым кислотам.

На рис. 4 приведены спектры поглощения растворов МГ в присутствии и в отсутствие ЛГр. Сопоставление спектров 1, 4 и 5 рис. 4 позволяет продемонстрировать спектральные изменения, обусловленные агрегацией МГ. От них принципиально отличаются изменения спектра поглощения, вызванные присутствием ЛГр: видно, что присутствию ЛГр в растворе МГ приводит к смещению максимума поглощения при 665 нм , соответствующего $\pi-\pi^*$ -переходу в электронном спектре поглощения красителя, в длинноволновую область спектра. Кроме того, наблюдается уменьшение оптической плотности раствора в области $\lambda \leq 665 \text{ нм}$. Аналогичные изменения спектров поглощения наблюдали в водных растворах МГ, содержащих салицилат натрия [11], а также в растворах МГ с анионным красителем – эозином [12],

что авторы работы [12] объясняли образованием комплекса красителей состава 1 : 1.

Можно предположить, что отмеченные выше спектральные изменения также обусловлены образованием комплекса МГ с ЛГр по схеме:



$K = [PL]/[P][L]$, где $[P]$, $[L]$ и $[PL]$ – равновесные концентрации красителя, ЛГр и их комплекса в растворе, K – константа комплексообразования.

Исследования проводили с растворами МГ с концентрацией $[P_0] = 4.5 \times 10^{-6}$ М. На основании определенной нами спектрофотометрически по методике [21] константы димеризации МГ ($K_d = 1.7 \times 10^4$ М⁻¹) была рассчитана концентрация димеров МГ в растворах. В условиях эксперимента их доля не превышала 5%, поэтому в выражении для материального баланса ими можно пренебречь

$$[P_0] = [P] + [PL].$$

Общая концентрация ЛГр ($[L_0]$) варьировалась в пределах 0.5×10^{-4} - 5×10^{-4} М в расчете на $\bar{M}_n = 1410$; $[L_0]$ можно выразить как

$$[L_0] = [L] + [PL],$$

однако измерение спектров поглощения растворов ЛГр и ЛГр с красителем показало их совпадение в области 400 - 430 нм. Так как в этой области МГ не поглощает, можно считать $[L_0] = [L]$.

Выразив оптическую плотность D_{665} как

$$D_{665} = (\epsilon_1[P] + \epsilon_2[PL])l,$$

где ϵ_1 и ϵ_2 – коэффициенты экстинкции мономера $[P]$ и комплекса $[PL]$, l – длина оптического пути, нетрудно получить выражение

$$\frac{l}{\epsilon_1 [P_0] - D} = \frac{1}{K [P_0] (\epsilon_1 - \epsilon_2)} + \frac{1}{[L_0] (\epsilon_1 - \epsilon_2)}.$$

Линеаризация экспериментальных данных в координатах $1/(\epsilon_1[P_0] - D) - 1/[L_0]$ позволила определить $\epsilon_2 = (3.0 \pm 0.3) \times 10^4$ М⁻¹ см⁻¹ и эффективное значение константы комплексообразования $K = (1.8 \pm 0.1) \times 10^4$ М⁻¹. Полученное значение ϵ_2 и K в дальнейшем использовали для определения концентрации МГ и его комплекса с ЛГр в контактно-растворе при исследовании сорбции МГ на ЛГ.

Исследование комплексообразования МГ с 2,4,6-тринитрофенолом (пикриновая кислота), HSCN, HClO₄, HI привело к выводу об образовании ионных ассоциатов за счет электростатического притяжения, обусловленного ион-ионными и ион-дипольными взаимодействиями [22].

Константы устойчивости комплексов состава 1 : 1 для пикрат-, хлорат- и иодид-ионов составили 2.3×10^7 , 2.3×10^6 и 2.5×10^5 М⁻¹. Это позволило авторам работы [22] сделать вывод о существенной роли природы аниона, и, в частности, наличия ароматической структуры как фактора, повышающего устойчивость комплекса.

Полученное нами эффективное значение константы комплексообразования МГ с ЛГр определено для величины среднечисловой молекулярной массы ($\bar{M}_n = 1410$ г/М). Хотя это и ограничивает возможность его корректного сопоставления с известными для МГ данными по комплексообразованию в растворе, тем не менее позволяет отметить, что полученное значение K находится в разумном согласии с приведенными выше величинами.

Проведенное исследование позволяет заключить, что наличие ароматических и отрицательно-заряженных групп кислородсодержащих (в том числе ионизированных) групп у макромолекул ЛГр с одной стороны и ароматической структуры у катиона МГ – с другой, обуславливает образование различных комплексов ЛГр с МГ за счет ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чудаков М.И. // Промышленное использование лигнина. М.: Госбумиздат, 1962. 183 с.
2. Сарканен К.В., Людвиг И.Х. // Лигнины – структура, состав и реакции. М.: Лесная промышленность, 1975. 613 с.
3. Лебтахи Х. // Коллоидно-химические свойства технических лигнинов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988. 239 с.
4. Киселева Т.В., Золднерс Ю.В. // Химия древесины. 1988. № 6. С. 96.
5. Понькина И.А., Гелес И.С., Литвинова В.Б. // Там же. 1990. № 4. С. 81.
6. Верхановский В.Г., Никифоров А.Ф., Пушкарёв В.В. // Химия и технология воды. 1982. Т. 14. № 1. С. 29.
7. Никифоров А.Ф., Локай О.В., Пушкарёв В.В. // Там же. 1987. Т. 9. С. 73.
8. Braswell E.H. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 16. P. 3653.
9. Braswell E.H. // Ibid. 1972. V. 76. № 26. P. 4026.
10. Ghosh A.K., Mukerjee P. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 5. P. 6408.
11. Touton E., Tishen P. // J. Pharm. Sci. 1986. V. 75. № 4. P. 384.
12. Zober G., Schutz H., Klärner R. // Z. Chem. 1974. № 7. S. 272.

13. *Bergmann K., O'Konski C.T.* // *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. № 10. P. 2169.
14. *Мамченко А.В., Мартич В.Е., Якимова Т.И.* // *Журн. физ. химии.* 1983. Т. 57. № 6. С. 1461.
15. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфитт, К. Рочестер. М., 1986. 490 с.
16. *Лицов Н.И., Николаевская В.И., Качан А.А.* // *Укр. хим. журн.* 1978. Т. 44. № 12. С. 1275.
17. *Taylor R.K.* // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 1985. V. 35A. № 4. P. 195.
18. *Нефедов П.П., Русаков А.Е., Иванов М.А., Щербакова Л.Д.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1983. Т. 25А. С. 673.
19. *Смила А.К., Эриньш П.П., Закис Г.Ф.* // *Химия древесины.* 1975. № 1. С. 50.
20. *Смит А.* // *Прикладная ИК-спектроскопия.* М.: Мир, 1982. 383 с.
21. *Кропачева Т.Н., Мамлеева Н.А., Некрасов Л.И.* // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. № 8. С. 2016.
22. *Stuzka V., Cibulec J., Kotoucek M.* // *Acta Universitatis Palackinae Olomucensis. Fac. Rerum Naturalium. Chemica XXV.* 1986. V. 85. P. 123.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42:535.33/36

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ ТИОФЕНА В РАСТВОРАХ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 1994 г. А. К. Атаходжаев*, А. Жумабоев*, А. И. Лизенгевич**, В. Е. Погорелов**,
Ф. Х. Тухватуллин*, У. Н. Ташкенбаев*, А. А. Турсункулов*

*Самаркандский государственный университет им. А. Навои

**Киевский государственный университет им. Т.Г. Шевченко

Поступила в редакцию 24.12.92 г.

Для тиофена и его растворов в ацетонитриле, циклогексане и четыреххлористом углероде определены разности частот параллельной и перпендикулярной по отношению к поляризации возбуждающего света составляющих полосы комбинационного рассеяния 1080 см^{-1} . Показано, что ширина изотропной составляющей этой полосы чувствительна к разбавлению тиофена; уширение ее в растворах диметилсульфоксида и ацетонитрила связано с неоднородным уширением.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является удобным и широко используемым методом изучения молекулярной релаксации в жидкостях. Плодотворность этого метода основана на возможности с помощью поляризационных измерений выделения изотропных и анизотропных компонент рассеянного излучения, связанных с различными факторами уширения колебательных полос. Форма полос определяется процессами колебательной и ориентационной релаксации [1 - 4].

Цель данной работы – изучение влияния межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на процессы молекулярной релаксации. Объектом исследования был выбран жидкий тиофен и его растворы в циклогексане, четыреххлористом углероде, хлороформе, ацетонитриле, диметилсульфоксиде и метаноле.

Тиофен ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) хорошо растворим в углеводородах и других органических соединениях, его температура кипения $t_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$, температура плавления $t_{\text{пл}} = -38^\circ\text{C}$, молекулярный дипольный момент $\mu = 0.55\text{ D}$, точечная группа симметрии молекулы тиофена C_{2v} . Тиофен может принимать участие в диполь-дипольных ММВ. Наличие атома серы и π -электронов делает возможным образование водородной связи между молекулой тиофена и другой протондонорной молекулой [5, 6].

В качестве исследуемой в спектре КР тиофена была выбрана полоса с частотой $\omega_s = 1080\text{ см}^{-1}$, соответствующая полностью симметричному (A_1) деформационному колебанию, степень деполяризации полосы $\rho = 0.43$ [7]. Изолированность этой полосы в спектре КР тиофена делает ее особенно пригодной для исследования влияния ММВ на контур, а потому и для изучения влияния ММВ

различных типов на релаксацию колебательного возбуждения в жидком тиофене.

Спектры КР регистрировали на спектрометре ДФС-52. Возбуждение производили аргоновым лазером ЛГН-503 с длиной волны излучения 488 нм при мощности $\leq 1\text{ Вт}$. Все измерения проводили в 90° -ной геометрии рассеяния при поляризованном возбуждающем свете. Поляризующее действие спектрометра компенсировали деполяризующим клином, установленным перед входной щелью. Наблюдаемая ширина возбуждающей линии во всех опытах составляла 1.8 см^{-1} . Минимизацию аппаратных искажений проводили по методу [8]. Измерения проводили при температуре 25°C .

Межмолекулярное взаимодействие в спектрах КР проявляется в частотном сдвиге и уширении колебательных полос. При этом изотропная и анизотропная компоненты полос КР могут обладать разной чувствительностью к ММВ.

Проведенные исследования показали, что в чистом тиофене параллельная и перпендикулярная составляющие полосы 1080 см^{-1} сдвинуты друг относительно друга на $2.2 \pm 0.2\text{ см}^{-1}$; анизотропная компонента сдвинута в сторону больших частот. При разбавлении тиофена в ацетонитриле, циклогексане и четыреххлористом углероде различие в частотах $I_{\parallel}(\omega)$ и $I_{\perp}(\omega)$ уменьшалось сначала медленно и только при большом разбавлении (менее 0.25 мол. доли) наблюдалось более резкое сближение полос. При этом для концентраций 0.1 - 0.05 мол. доли (предельные концентрации, при которых еще имелась возможность уверенно проводить измерения спектров) несовпадение частот указанных полос оставалось заметным (рис. 1).

Эффект несовпадения положений полос изотропной и анизотропной компонент в чистых жидкостях обнаружен давно и наблюдался в разных веществах [9 - 17]. Исчезновение сдвига полос при растворении наводит на мысль, что причина этого явления заложена во взаимодействии одинаковых молекул. Были предложены разные объяснения механизмов, приводящих к такому несовпадению частот [9, 17 - 19]. Корректная теория эффекта разработана в работе [20]. Согласно этой работе, разница в положениях изотропной и анизотропной полос обязана своим происхождением резонансному обмену квантами колебательной энергии. Величина сдвига полос зависит от наличия ближнего ориентационного порядка, но даже в отсутствие этого несовпадение частот должно наблюдаться. Существенно, что явление можно описать только, если не проводить расщепления корреляционной функции на колебательную и ориентационную части.

Кроме относительного сдвига [20] можно предсказать и асимметрию полос

$$m_{is}^{(3)} = n_k n \langle V_{kl}^3 \rangle, \quad m_{an}^{(3)} = n_k n \langle V_{kl}^3 P_2(\mathbf{e}_k \mathbf{e}_l) \rangle, \quad (1)$$

где $m^{(3)}$ – третий момент спектрального распределения, n_k – среднее число заполнения осциллятора молекулы k , n – плотность числа частиц среды, V_{kl} – потенциал резонансного обмена колебательными квантами молекул k и l , P_2 – полином Лежандра, \mathbf{e} – единичный вектор вдоль оси молекулы, $\langle \rangle$ – усреднение по пространственным и ориентационным положениям взаимодействующих молекул.

Результаты исследования ширины линии 1080 см^{-1} тиофена в растворах представлены на рис. 2. Обнаружена различная концентрационная зависимость ширины полосы для разных растворителей.

Видно, что использованные растворители можно разделить на две группы. Первая группа – это растворители, разбавление в которых приводит к сужению изотропной составляющей полосы 1080 см^{-1} тиофена, вторая группа – это растворители, разбавление в которых приводит к уширению этой полосы. К первой группе относятся вещества, молекулы которых имеют сравнительно большие размеры, нулевой (C_6H_{12} , CCl_4) или малый (CHCl_3) дипольный момент. Разбавление в этих веществах приводит к троекратному сужению полосы. Для всех растворителей этой группы экспериментальные точки ложатся практически на одну и ту же прямую.

Ко второй группе растворителей принадлежат вещества, молекулы которых имеют значительный дипольный момент. Особенно велик дипольный момент диметилсульфоксида (3.96 D) и ацетонитрила (3.92 D). Сама молекула тиофена также имеет дипольный момент, хотя и небольшой (0.55 D). В рассматриваемом случае наблюдается

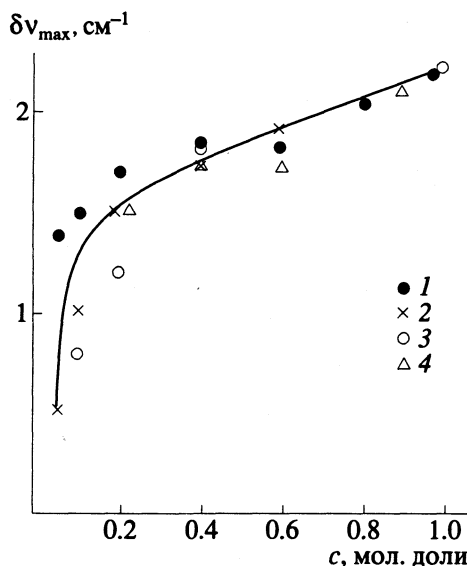


Рис. 1. Различие (δv_{\max}) в положении перпендикулярной (v_{\max}^{\perp}) и параллельной (v_{\max}^{\parallel}) составляющих полосы 1080 см^{-1} тиофена в растворах с циклогексаном (1), ацетонитрилом (2), нитрометаном (3), четыреххлористым углеродом (4): $\delta v_{\max} = v_{\max}^{\perp} - v_{\max}^{\parallel}$, c – концентрация тиофена.

значительное уширение полосы тиофена. Особенно сильное уширение наблюдается в случае диметилсульфоксида. При сильном разбавлении (концентрация тиофена 0.2 мол. доли) ширина полосы 1080 см^{-1} увеличивается вдвое. Несколько меньшее, но все же существенное, увеличение ширины полосы имеет место в случае ацетонитрила (рис. 2).

Следует отметить, что уширение полосы тиофена в диметилсульфоксиде нельзя связать с увеличением ориентационной подвижности молекул тиофена в этих растворах, так как вязкость растворителя почти в 4 раза превышает вязкость чистого тиофена. При таком соотношении вязкостей анизотропная составляющая полосы 1080 см^{-1} тиофена при разбавлении в диметилсульфоксиде должна уменьшаться. Таким образом, уширение полосы тиофена в диметилсульфоксиде следует связывать с изменением ширины изотропной компоненты полосы, т.е. с процессами колебательной релаксации. Разбавление в нитрометане почти не сказывается на ширине полосы – во всем интервале концентраций в пределах ошибок опыта ширина полосы 1080 см^{-1} остается постоянной – 4.2 см^{-1} .

Такое сильное различие в ширине полос при разбавлении тиофена в различных растворителях связано, скорее всего, с особыми свойствами молекул второй группы растворителей. В силу близости величин молекулярных дипольных моментов диметилсульфоксида и нитрометана диполь-дипольное взаимодействие этих молекул

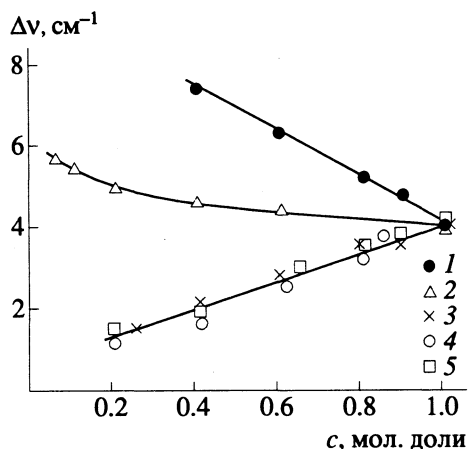


Рис. 2. Концентрационные зависимости ширины ($\Delta\nu$) изотропной составляющей линии 1080 см^{-1} тиофена в растворах с диметилсульфоксидом (1), ацетонитрилом (2), циклогексаном (3), четыреххлористым углеродом (4), хлороформом (5); c — концентрация тиофена.

с молекулами тиофена должно вносить близкие по величине вклады в контуры полос в соответствующих концентрационных исследованиях. Тем не менее полоса тиофена в диметилсульфоксиде значительно шире соответствующей полосы в нитрометане. Хотя и в растворах тиофена в нитрометане полоса не сужается (по сравнению с CCl_4 , C_6H_{12} , CHCl_3), а несколько уширяется. Эти факты можно осмыслить, если принять во внимание возможность неоднородного уширения линий в растворах. Действительно, для диметилсульфоксида (ДМСО) температура плавления $t_{\text{пл}} = 18.5^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = 189^\circ\text{C}$. Для нитрометана соответствующие температуры составляют $t_{\text{пл}} = -28.5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 101.5^\circ\text{C}$. Поэтому, ввиду большей близости к твердой фазе, при температуре эксперимента в случае растворения тиофена в ДМСО скорее следует ожидать большей структурной неоднородности, чем в случае растворения в CH_3NO_2 , а потому и большего неоднородного уширения, чем в нитрометане. В то же время неоднородное уширение в нитрометане таково, что полностью компенсирует резонансное сужение исследуемой полосы при растворении в нем тиофена.

Особо следует рассмотреть случай метилового спирта. Разбавление тиофена в метаноле приводит к небольшому монотонному уширению полосы 1080 см^{-1} . В сильно разбавленном растворе (0.05 мол. доли) ширина этой полосы увеличивается до $5 \pm 0.2\text{ см}^{-1}$. Следует учитывать, что в случае хлороформа и метанола возможно образование межмолекулярной водородной связи между тиофеном и молекулами растворителя. Водородная связь хлороформа с тиофеном должна быть слабой [5]. Значительно прочнее Н-связь

должна быть с молекулами метанола. В связи с этим образование Н-связи между молекулами CHCl_3 и тиофена в силу ее слабости почти не сказывается на поведении полосы 1080 см^{-1} , ширина этой полосы определяется другими процессами. Так же как и в других недипольных нейтральных растворителях, разбавление тиофена в хлороформе приводит лишь к сужению полосы. По-видимому, в случае метанола образование направленной Н-связи CH_3OH –тиофен способствует значительному вкладу неоднородного уширения в контур этой полосы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Собельман И.И. // Тр. ФИАН СССР. 1958. Т. 9. С. 313.
2. Погорелов В.Е., Лизенгевич А.И., Кондиленко И.И., Буян Г.П. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 4. С. 683.
3. Орлова Н.Д. // Молекулярная спектроскопия. 1981. Вып. 5. С. 85.
4. Yarwood J. // Annual Reports on the Progress of Chemistry. 1982. V. 79. P. 157.
5. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
6. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К., Мурадов Г. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 6.
7. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
8. Tanabe K., Hiraishi J. // Spectrochim. Acta. 1980. V. 36A. P. 341.
9. Perchard C., Perchard J.P. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 27. P. 445.
10. Fini G., Mirone P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1974. V. 70. P. 1776.
11. Mirone P., Fini G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2241.
12. Fini G., Mirone P. // Spectrochim. Acta. Part. A. 1976. V. 32. P. 625.
13. Perchard C., Perchard J.P. // J. Raman Spectrosc. 1975. V. 3. P. 277.
14. Perchard C., Perchard J.P. // Ibid. 1975. V. 6. P. 74.
15. Schwarz M., Wang C.H. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 26.
16. Jones D.R., Wang C.H., Christensen D.H., Nielson O.F. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 11. P. 4475.
17. Корсунский В.И., Лаврик Н.Л., Наберухин Ю.И. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. № 5. С. 794.
18. Mirone P., Fini G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2241.
19. Bratos S., Tarjus G. // Phys. Rev. 1981. V. 24A. P. 1591.
20. Wang C.H., McHale J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 7. P. 4039.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.21

МНОГОУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ НАДАТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

© 1994 г. Ю. К. Товбин

Научно-исследовательский физико-химический институт им. П.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Предложен многоуровневый подход к описанию надатомной структуры пористых тел, суть которого состоит во введении ряда промежуточных структурных элементов разного размера (разного уровня), отражающих специфику изучаемого объекта. Показано, что данный подход позволяет последовательно рассчитать формфакторы элементов разного уровня, начиная с атомного, при описании кривых малоуглового рентгеновского рассеяния и учесть влияние атомной структуры на кривые индикатрисы рассеяния.

Вопрос о надатомной структуре пористых тел имеет важное значение для интерпретации равновесных и кинетических адсорбционных измерений, с которыми сталкиваются при исследовании массопереноса молекул в процессах очистки и сушки газов, пропитки пористых тел, гетерогенного катализа и т.д. [1, 2]. Для исследования пористости твердых тел применяют широкий набор методов: пикнометрический, адсорбционный, ртутной порометрии и т.д. Одним из наиболее распространенных методов исследования служит метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов [3 - 5]. С его помощью определяют пористость твердого тела, удельную поверхность пор, их форму и функцию распределения пор по размерам [6 - 11]. Эта информация извлекается из анализа кривой индикатрисы рассеяния: зависимости интенсивности рассеяния I от угла рассеяния, обычно представляемой в виде $I(s)$, где $s = |s| = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ – длина волны, s – вектор рассеяния, 2θ – угол рассеяния. Для этой цели используют минимизацию разницы между экспериментальной и рассчитываемой зависимостями

$$\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [I_s(s) - I_p(s)]^2 ds \rightarrow 0. \quad (1)$$

Для расчета величин I_p привлекают модельные представления о структуре пористого тела. В общем случае ее можно представить в виде $I_p(s) = NF^2(s)L(s)$, где N – число рассеивающих субчастиц, $F^2(s)$ – усредненный квадрат амплитуды упругого рассеяния субчастицы; вид функции $L(s)$ зависит от свойств системы и способа задания субчастиц, которые моделируют неоднородность распределения рассеивающего вещества. Так, для

изотропной разупорядоченной системы, согласно классическому выражению Цернике–Принса,

$$L(s) = 1 - \int_0^{\infty} [1 - P(r)] 4\pi r^2 (\sin sr / sr) dr / v,$$

где v – средний объем, приходящийся на субчастицу, $P(r)v^2$ – вероятность нахождения двух субчастиц на расстоянии r . В более сложных случаях в конечных выражениях вероятностные характеристики системы нельзя отделить от структурных характеристик, тогда $L(s) = 1$, а усредненный квадрат амплитуды рассеяния системы имеет вид [5]

$$F^2(s) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} F^2(s, R) h(R) m^2(R) dR, \quad (2)$$

$$\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} h(R) dR = 1,$$

где R – эффективный размер субчастицы, $h(R)$ – плотность функции распределения субчастиц по размерам (величина $h(R)dR$ отвечает числу субчастиц, размеры которых заключены в интервале от R до $R + dR$); функция $m(R)$ определяет связь между выбранным эффективным размером с полной длиной рассеяния субчастицы; $F^2(s, R)$ – усредненный квадрат амплитуды рассеяния субчастицы размера R . Традиционным приближением при анализе индикатрис является предположение о постоянстве рассеивающей плотности вещества в субчастице.

Цель данного сообщения – изложение идеи альтернативного подхода для решения задачи описания индикатрисы рассеяния, в котором в качестве исходных рассеивающих элементов берутся атомы твердого тела. Такая постановка задачи является стандартной (и даже грубым приближением) для структурного анализа кристаллических

твердых тел и жидких систем на больших углах рассеяния [12 - 14]. При анализе надатомной структуры в них определенным упрощением служит наличие периодической структуры в идеальных кристаллах (свойства симметрии определяют правила трансляции элементарного мотива на любые расстояния) и полное отсутствие какой-либо структуры на больших расстояниях от произвольной начальной координаты в жидкостях.

В случае некристаллических твердых тел, к которым относятся пористые адсорбенты, задача описания структуры усложняется. Это обусловлено необходимостью определения расположения большого числа атомов в условиях, когда отсутствуют правила их трансляции на разные расстояния. Поэтому введение понятия субчастицы, размер которых соизмерим с характерным размером неоднородностей рассеяния, наблюдаемым в эксперименте, автоматически требует введения усредненных формфакторов (длин или амплитуд рассеяния). Как следствие, экспериментальные измерения проводятся порознь для областей больших и малых углов рассеяния. Хотя они относятся к одному объекту и каждая из них дополняет информацию, получаемую из другой области.

При анализе рассеяния на больших углах основной вклад в величину I дают группы соседних атомов. (Напомним, что основной вклад от неоднородностей с характерным размером R дают углы, для которых $s \leq \bar{s} = 2\pi/R$). При этом способ их расположения в пространстве зависит от строения более крупных объектов, в которые эти группы входят как составляющие. С другой стороны, при анализе рассеяния на малых углах основной вклад дают большие группы узлов с характерным размером в десятки и сотни ангстрем, однако сами по себе они не обязательно должны быть однородными и могут иметь сложное строение, резко различающееся по составу и способу расположения разных атомов. Таким образом, для интерпретации экспериментальных кривых индикатрис рассеяния некристаллических твердых тел целесообразно использовать обе области значений углов рассеяния совместно. Иными словами, целесообразно единое описание индикатрисы в широкой области изменения угла рассеяния, причем естественно, что данное описание должно проводиться с помощью единой структурной модели твердого тела.

Задача определения структуры, как и любая другая задача, решение которой ищется путем подбора параметров модели, определяемых из сравнения экспериментальных и рассчитанных кривых, решается неоднозначно [15]. Естественно поэтому ограничиться получением непротиворечивых представлений о структуре пористого тела с экспериментальными данными для $I_3(s)$. Любая независимая информация об объекте,

полученная другими методами [1], может быть дополнительно использована при решении.

Метод малоуглового рассеяния применяется для исследования неоднородностей, размеры которых лежат в области от 10^1 до 10^4 Å. Очевидно, что для объемов порядка R^3 , где $R \geq 10^2$ Å, точное описание всех межатомных расстояний — очень трудоемкая задача. Поэтому выделим несколько уровней характерных размеров. К первому уровню естественно отнести размеры атомов L_1 . Ко второму уровню отнесем специфические для данного объекта группы атомов с характерным размером порядка $L_2 \sim 10$ Å. К третьему уровню отнесем группы атомов с характерным размером $L_3 \sim 10^2$ Å и т.д. Пусть m — номер наибольшего уровня, который отвечает размеру субчастицы порядка $\sim 10^3$ Å. К каждому уровню могут относиться разные группы атомов. Их фиксированный состав и способ расположения определим как сорт элемента данного уровня. После объединения атомов в элементы будем оперировать с последними как с новыми структурными единицами, сохраняя их внутреннее строение. Это резко сокращает число степеней свободы, с которыми приходится работать при описании $I_3(s)$. На первом уровне описания варьируются межатомные расстояния. На втором и следующих уровнях при описании структуры варьируются расстояния между выделенными точками элементов (центры массы, центры зарядов или какие-либо выделенные атомы) и их ориентации в пространстве как целого. Процедура поиска параметров при минимизации выражения (1) проводится итеративно.

С точки зрения методов, используемых при анализе диффузного рассеяния кристаллических тел, данный подход, стартуя с атомного уровня, представляет процедуру закругления описания распределения электронной плотности системы. (В частности, даже не обсуждаются температурные эффекты.) В общем случае атомный формфактор зависит от состава окружающих его атомов и способа их расположения. Пренебрежение этой зависимостью оправдывается тем, что доля внешних электронов тяжелых атомов невелика, а внутренние электроны практически не зависят от влияния соседних атомов. Для легких атомов (водород, литий) это может быть грубым приближением. С точки зрения методов, используемых при анализе рассеяния аморфными телами на малых углах, предлагаемый подход позволяет детализировать внутреннюю структуру субчастиц на атомном уровне.

Чтобы получить выражения для формфакторов субчастиц, представим электронную плотность системы $\rho(\mathbf{r})$ в виде суммы слагаемых, относящихся к электронным плотностям отдельных атомов $\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$:
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$
 где

индекс i указывает номер атома с координатой \mathbf{R}_i , M – число атомов системы. Используемая форма записи допускает различие в сортах атомов, находящихся в разных точках пространства, хотя явно это не отмечается. Координата \mathbf{R}_i отсчитывается “напрямую” от некоторой точки начала координат. Изменим способ задания координат атомов следующим образом:

$$\mathbf{R}_i \equiv \mathbf{R}(j(m)) + \mathbf{R}(j(m), j(m-1)) + \dots + \mathbf{R}(j(m), \dots, j(2), j(1)),$$

где $\mathbf{R}(j(m))$ – вектор от начала координат до координаты субчастицы (элемент уровня m) с номером $j(m)$; $\mathbf{R}(j(m), j(m-1))$ – вектор от координаты субчастицы, содержащей атом i , до координаты элемента $j(m-1)$ уровня $(m-1)$, содержащего атом i , и т.д.; $\mathbf{R}(j(m), \dots, j(2), j(1))$ – вектор от координаты элемента $j(2)$ до атома i , который является элементом $j(1)$ уровня 1. Такая форма записи отвечает характеру разбиения пространства на элементы разных уровней, однако она громоздка, поэтому будем использовать сокращенную запись, в которой в квадратных скобках указываются только координаты текущего уровня, а координаты элементов высших уровней подразумеваются фиксированными и опускаются: $\mathbf{R}[j(n)] \equiv \mathbf{R}(j(m) \dots j(n))$, тогда $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}[j(m)] + \mathbf{R}[j(m-1)] + \dots + \mathbf{R}[j(1)]$. Индекс $j(n)$ означает номер элемента уровня n . Число элементов уровня n в элементе уровня $(n+1)$, содержащем рассматриваемый элемент $j(n)$, обозначим через $N(n|j(m) \dots j(n+1))$ (в полной записи) или $N[n]$ (в сокращенной записи).

Используя сокращенную форму записи, перепишем выражение для электронной плотности системы:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j(m)=1}^{N[m]} \dots \sum_{j(2)=1}^{N[2]} \sum_{j(1)=1}^{N[1]} \rho_{j(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}[j(1)]). \quad (3)$$

В уравнении (1) рассчитываемая интенсивность рассеяния определяется формулой

$$I_p(s) = \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(is\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2.$$

Подставляя в нее выражение (3), получим

$$I_p(s) = \left| \sum_{j(m)=1}^{N[m]} \dots \sum_{j(1)=1}^{N[1]} f[j(1)] \exp\{is\mathbf{R}[j(1)]\} \right|^2 = \sum_{j(n), l(n)=1}^{N[m]} \dots \sum_{j(2), l(2)=1}^{N[2]} \sum_{j(1), l(1)=1}^{N[1]} f[j(1)] \times f[l(1)] \exp\{is(\mathbf{R}[j(1)] - \mathbf{R}[l(1)])\}, \quad (4)$$

где $f[j(1)] = \int \rho_{j(1)}(\mathbf{r}') \exp(is\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ – формфактор атома, находящегося в точке $\mathbf{R}[j(1)]$; $l(n)$ – номер другого элемента уровня n (дифракция происходит между элементами $j(n)$ и $l(n)$); элементы высшего уровня m однозначно указывают область

пространства, а элементы промежуточных уровней n могут иметь разное число элементов уровня $(n-1)$, поэтому для них $N[n]_j \neq N[n]_l$, где $(m-1) \leq n \leq 1$.

Формула (4) дает атомное описание структуры твердого тела и является переформулировкой исходной постановки задачи. Ее упрощение связано с использованием усредненных формфакторов элементов на промежуточных уровнях структурной модели, которые определяются следующим образом:

$$f[j(n)] \exp\{is\mathbf{R}[j(n)]\} = \sum_{j(n-1)=1}^{N[n-1]} f[j(n-1)] \exp\{is\mathbf{R}[j(n-1)]\}, \quad (5)$$

где $\mathbf{R}[j(n)]$ – координата выделенной точки в элементе $j(n)$ уровня n . Такая иерархическая связь формфакторов соседних уровней сохраняет информацию о внутреннем строении элементов. С помощью определения (5) выражение (4) переписывается как

$$I_p(s) = \sum_{j(m), l(m)=1}^{N[m]} \dots \sum_{j(n), l(n)=1}^{N[n]} f[j(n)] f[l(n)] \times \exp\{is(\mathbf{R}[j(n)] - \mathbf{R}[l(n)])\}. \quad (6)$$

Число сумм в формуле (6) уменьшается с увеличением номера уровня. Для наивысшего уровня m формула (6) дает обычное в теории малоуглового рассеяния описание с помощью субчастиц [4, 5], если считать, что координата \mathbf{R}_j относится к центру массы субчастицы, и опустить введенные выше символы, тогда j и l просто означают номера субчастиц и

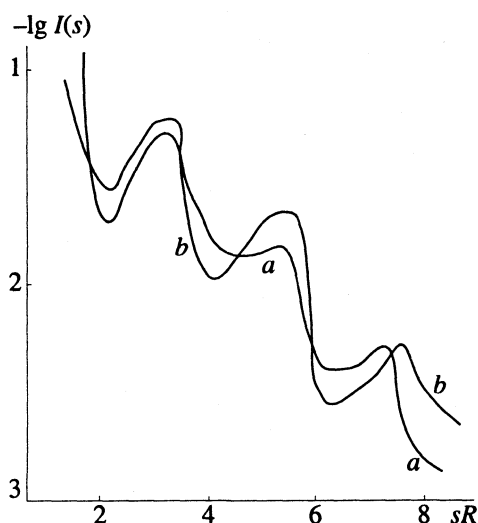
$$I_p(s) = \sum_{j, l=1}^N f_j f_l \exp\{is(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)\}. \quad (7)$$

Формально величины f_i в (7) могут отражать атомное строение субчастиц (для этого надо использовать соотношение (5) и нижеследующее выражение (8)), однако число межатомных расстояний настолько велико, что варьировать их как параметры модели нереально.

Если использовать двухуровневое описание твердого тела ($m=2$), то формула (6) будет иметь вид

$$I_p(s) = \sum_{j(2), l(2)=1}^{N[2]} \sum_{j(1), l(1)=1}^{N[1]} f[j(1)] \times f[l(1)] \exp\{is(\mathbf{R}[j(1)] - \mathbf{R}[l(1)])\}. \quad (8)$$

Если даже отказаться от атомного описания строения твердого тела, то формула (8) дает более точное описание индикатрисы по сравнению с обычным использованием формфакторов субчастиц с постоянной плотностью рассеивающего вещества за счет детализации ее внутреннего



Индикатрисы рассеяния системы параллелепипедов с непрерывным (а) и слоевым (б) распределением рассеивающего вещества.

строения на нижележащем уровне. В частном случае, если первый уровень описания относится к атомам, а второй уровень – к их повторяющимся мотивам в кристаллическом теле, когда $N[1]_j = N[1]_i$, то формула (8) совпадает с известным выражением [16, 17] для расчета рассеяния рентгеновского излучения в упорядоченных сплавах.

Реальный выигрыш от выражения (6) получается, если учесть, что по мере уменьшения величины s , вместо полного расчета $I_p(s)$ через межатомные расстояния, можно перейти к приближенному описанию через межэлементные расстояния разного уровня (уровень n с уменьшением s увеличивается). Обозначим через L_n^* расстояние и через $s_n^* = 2\pi/L_n^*$ значение угла, на которых возможна замена рассеивающего элемента уровня $(n - 1)$ на элемент уровня n . Начиная расчет $I_p(s)$ с учетом вкладов атомов (элементов с размером L_1), будем вести его до значений $s = s_1^*$, после чего расчет будет вестись до значений $s = s_2^*$ со структурными элементами второго уровня и т.д. Естественно, что значения L_n^* зависят от свойств конкретной системы, они должны определяться из сравнения расчетов, выполненных с элементами соседних уровней. В реальных условиях, по-видимому, будут достаточны оценки $L_n^* = \xi_n L_n$, где $1 < \xi_n \leq 3$ и $m \sim 3 - 4$.

В пористых телах геометрические размеры пор и способ их взаимного расположения характеризуются своими функциями распределений.

В данном подходе процедура усреднения вводится стандартным образом:

$$\tilde{f}[j(n)] = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f[j(n)] h_n(R) m(R) dR, \quad (9)$$

где функция распределения $h_n(R)$ берется как среднее по множеству всех структурных элементов рассматриваемого вида уровня n , реализуемых во всем объеме образца. Выражение (9) позволяет учесть внутреннюю структуру элементов, начиная с атомарного уровня. Согласно формуле (9), квадрат амплитуды рассеяния субчастицы приводится к виду (2) только в случае постоянства плотности рассеивающего вещества в любом малом объеме субчастицы. В общем случае h_n может быть многомерной функцией распределения, если усреднение проводится по нескольким переменным Π_n в области их значений

$$V(\Pi_n): \int_{V(\Pi_n)} h_n(\Pi_n) dV(\Pi_n) = 1.$$

На более высоких уровнях могут существовать свои различия в структурах элементов и для них необходимо введение своих функций распределений h_{n+1}, \dots, h_m со своими наборами параметров Π_{n+1}, \dots, Π_m , определяемых в областях их значений $V(\Pi_{n+1}), \dots, V(\Pi_m)$. В зависимости от конкретных свойств системы структурные параметры на разных уровнях могут быть взаимосвязаны или нет. Переход к усредненным функциям $\tilde{f}[j(n)]$ исключает зависимость их значений конкретных номеров элементов высших уровней $j(n+1), \dots, j(m)$, оставляя неизменной формулу (6) при замене $f[j(n)]$ на $\tilde{f}[j(n)]$.

В заключение приведем модельный расчет, иллюстрирующий различие в кривых индикатрисы рассеяния, обусловленное наличием неоднородностей атомного уровня. На рисунке показаны зависимости $I_p(s)$, рассчитанные (по стандартным формулам [5]) для прямоугольного параллелепипеда размером $40 \times 20 \times 10 \text{ \AA}$ при непрерывном и слоевом распределении плотности рассеивающей плотности вещества; расстояние между слоями $\sim 3 \text{ \AA}$. Количество вещества в обоих случаях одно и то же. Для простоты принято, что параллелепеды расположены друг от друга на расстояниях $\sim 10 \text{ \AA}$, и этот мотив регулярно заполняет все пространство. Данный пример качественно моделирует наличие микропор в активированных углях: микрокристаллы графита имеют слоевую структуру с расстоянием между слоями $\sim 3.35 \text{ \AA}$ и достаточно плотную гексагональную упаковку в слоях с расстоянием между атомами углерода $\sim 1.42 \text{ \AA}$ [18]. В реальных углях небольшие ансамбли таких параллельных микрокристаллов расположены хаотически [19]. Плотности вещества подобраны так, чтобы обе кривые на малых углах

давали одно и то же значение $I_p(s \rightarrow 0)$. В области углов, отвечающей наиболее важной для пористых адсорбентов области размеров от 10 до 100 Å, обе кривые существенно отличаются. Эти отличия вызваны только учетом дискретности слоевой структуры. Расчет с конкретными вкладами атомов углерода должен дать дополнительное отличие от этих кривых. Эти расчеты будут представлены в дальнейшем.

Таким образом, неоднородности на атомном уровне могут влиять на характер кривых рассеяния в области размеров микро- и мезопор и предлагаемый подход дает возможность учета влияния атомного строения адсорбентов на индикаторы рассеяния при их интерпретации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
2. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
3. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 164 с.
4. *Guinier A., Fournet G.* Small-angle Scattering of X-rays. N.Y.: Chapman Hall Ltd., 1955. 268 p.
5. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1985. 280 с.
6. *Porod G.* // Kolloid. Z. 1951. V. 124. S. 83.
7. *Бакман А.С., Курочкин Е.И., Нагорный В.Г.* // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1983. Вып. 31. С. 67.
8. *Черемской П.Г.* Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
9. *Плавник Г.М.* // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 737.
10. *Плавник Г.М.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 672.
11. *Плавник Г.М.* // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 210.
12. *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
13. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. Т. 1. М.: Наука, 1979. 384 с.
14. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980. 328 с.
15. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1985.
16. *Кривоглаз А.М., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
17. *Даниленко В.М., Кривоглаз А.М., Матыгина З.А., Смирнов А.А.* // Физика металлов и металловедение. 1957. Т. 4. С. 28.
18. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
19. *Fujiwara K., Nishikawa K., Iijima T., Kaneko K.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1991. V. 87. P. 2763.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.212:519.245

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК, ЦЕНТРАЛЬНО- И ЗЕРКАЛЬНО-СИММЕТРИЧНЫЕ СВЯЗИ МОЛЕКУЛ В ВОДЕ И РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 1994 г. Ю. Г. Бушуев, А. К. Лященко

*Российская академия наук,
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*
Поступила в редакцию 02.02.93 г.

Методом Монте-Карло проведено моделирование жидкой воды с потенциалом взаимодействия 3D между ее молекулами, а также моделирование гидратных оболочек частицы с леннард-джонсовским потенциалом взаимодействия (Ne) и частицы с измененной ориентационной частью потенциала 3D воды (4+). Показано, что центрально-симметричные водородные связи, определяемые взаимориентациями соседних молекул воды, являются более стабильными (низкоэнергетическими) по сравнению с зеркально-симметричными или связями при произвольных взаимориентациях. Установлено, что введение в воду указанных неэквивалентных молекулам воды частиц приводит к сдвигу равновесия конфигураций в сторону стабилизации центрально-симметричных связей и увеличения их доли. Показано, что модель случайной тетраэдрической сетки не применима к 3D-воде и рассмотренным растворам.

Ориентационный порядок определяет существование и конкретные особенности сетки Н-связей в воде и растворах. Его характер был изучен различными экспериментальными методами (дифракция рентгеновских лучей и нейтронов, диэлькометрия и диэлектрическая радиоспектроскопия, ЯМР и др. [1 - 4]). Исследования жидкой воды показали наличие тетраэдрической упорядоченности во взаимном расположении молекул воды. Однако реальный эксперимент не позволяет найти угловые распределения с выделением конкретных дискретных структур и конфигураций, поскольку при интерпретации результатов приходится прибегать к решению некорректных математических задач, допускающих существование множества решений [5]. Как правило, необходимо проводить математическую или физическую регуляризацию.

Методы компьютерного моделирования позволяют получать информацию, недоступную эксперименту, и, в частности, находить дискретные молекулярные конфигурации (координаты всех частиц и энергии взаимодействия). Модели жидкой воды ранее многократно исследовались методами молекулярной динамики и Монте-Карло [6 - 10]. При этом варьировались потенциальные функции и методики моделирования. Были получены новые интересные результаты о пространственной упорядоченности во взаимном расположении молекул в конденсированном состоянии, энергетике взаимодействий и динамике их движения [11, 12]. Известны десятки наборов потенциальных функций, каждый из которых дает результаты, несколько отличающиеся от других.

Кроме того, рассчитанные зависимости чаще ограничиваются лишь небольшим числом функций радиальных и энергетических распределений, не дающих полного представления о дискретных ориентационных подсистемах. Подобно трансляционным структурам, они могут быть рассмотрены на разных уровнях, отвечающих усреднению конфигураций за различные временные интервалы.

Как было показано в работе [13], из функций атом-атомных радиальных распределений в случае жидкости, состоящей из молекул сложного строения, невозможно восстановить парную корреляционную функцию $g(1, 2)$, которая зависит от 9 переменных, и однозначно описывает ориентационную структуру жидкости. Более информативным является метод разложения по сферическим гармоникам. Парную корреляционную функцию $g(1, 2) = g(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12})$, где (R, Ω_{12}) – полярные координаты вектора, соединяющего атомы кислорода двух молекул воды; Ω_1, Ω_2 – эйлеровы углы, задающие ориентацию первой и второй молекулы относительно лабораторной системы координат, можно разложить в ряд по полной системе бимолекулярных базисных функций $\Phi_{mn}^{l_1 l_2 l_{12}}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12})$

$$g(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) = \sum g_{mn}^{l_1 l_2 l_{12}}(R) \Phi_{mn}^{l_1 l_2 l_{12}}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}). \quad (1)$$

В работе [10] для воды приведен конкретный вид (в декартовом представлении) части перенормированных g -коэффициентов, удобный для

непосредственного расчета в машинном эксперименте. Было показано [8, 10], что для различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия эти функции различаются (вместе с тем сохраняя многие общие черты).

В настоящей работе для анализа ориентационного порядка в воде была выбрана модель "3D" воды. В ней молекула воды имеет четыре тетраэдрически симметричных направления, по которым реализуются взаимодействия, описываемые с помощью короткодействующего неэлектростатического потенциала. Однако, несмотря на отсутствие ряда специфических черт, отвечающих реальным взаимодействиям, данная модель успешно воспроизводит многие свойства жидкой воды (в том числе и аномальные [12]).

Ориентационный порядок в воде и растворах может быть проанализирован путем выделения:

1) взаимных пространственных угловых распределений,

2) взаимоповоротов и ориентаций молекул друг относительно друга.

Метод разложения по базисным функциям, о котором говорилось выше, дает полную информацию об этих параметрах, но его недостаток состоит в сложности интерпретации полученных зависимостей. С другой стороны, анализ конфигураций с точки зрения ориентационной симметрии расположения соседних молекул дает наглядную дискретную картину. Он позволяет рассмотреть физические обоснования появления тех или иных ориентационных структур.

Вопрос о взаимных ориентациях соседних молекул жидкой воды остается открытым до настоящего времени. Не ясно, являются ли эти ориентации произвольными (как должно было бы быть в модели случайной сетки связей воды), или имеются преимущественные взаимоориентации (как это наблюдается в твердых телах). В структурах кристаллов с правильной тетраэдрической упорядоченностью преобладают зеркально-симметричные (з. с.) и (или) центрально-симметричные (ц. с.) связи между молекулами воды [1, 14, 15]. В случае обычного льда 1 реализуется 3/4 ц. с. и 1/4 з. с. связей, в случае кубического льда, который появляется при низких температурах, все связи ц. с. Структуры клатратных гидратов газов и жидкостей определяют з. с. связи. Можно ожидать присутствия их значительной доли в жидком состоянии. Это связано с тем, что з. с. и ц. с. связи создают возможность образования циклов или ячеек в сетке Н-связей (гексагонов, пентагонов), состоящих из молекул воды с оптимальным для каждой молекулы воды тетраэдрическим окружением.

Характер построения более сложных полиэдров и наличие или отсутствие искаженных и порванных Н-связей также тесно связаны с особенностями взаимоповоротов соседних молекул.

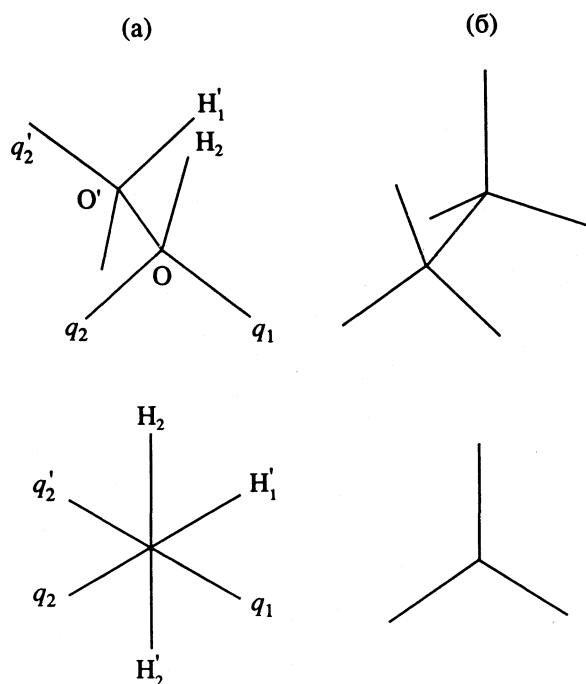


Рис. 1. Схема центрально- (а) и зеркально-симметричных (б) Н-связей в различных проекциях.

Тетраэдрический каркас оказывается совершенным только при фиксированных дискретных ориентациях соседних частиц [16 - 18]. Это было показано геометрическим путем и составляет особенность тетраэдрической упаковки молекул. Тем самым, доли ц. с. и з. с. связей между молекулами воды могут определять степень тетраэдрической упорядоченности молекул в воде и растворах на довольно больших расстояниях.

В воде мы рассматриваем три типа конфигураций молекул и отвечающих им Н-связей: ц. с., з. с. (изображенные на рис. 1) и связи без определенного типа симметрии (б. с.). Можно ожидать, что под действием растворенных частиц соотношение трех этих составляющих будет меняться. Мы рассмотрели два простейших варианта, где потенциал 3D модифицирован таким образом, что взаимодействие растворенной частицы с водой отражает минимальные изменения системы при гидрофильной гидратации (что условно соответствует иону NH_4^+) и гидрофобной гидратации (атом неона - Ne). Сетка Н-связей анализировалась при различных энергетических пороговых критериях Н-связи. Это позволило проследить за изменениями системы по мере продвижения к наиболее стабильным низкоэнергетическим состояниям сетки. В результате удастся выделить существенные отношения или связи между структурными элементами в каждой из рассматриваемых систем и описать различные ориентационные структуры в воде и растворах.

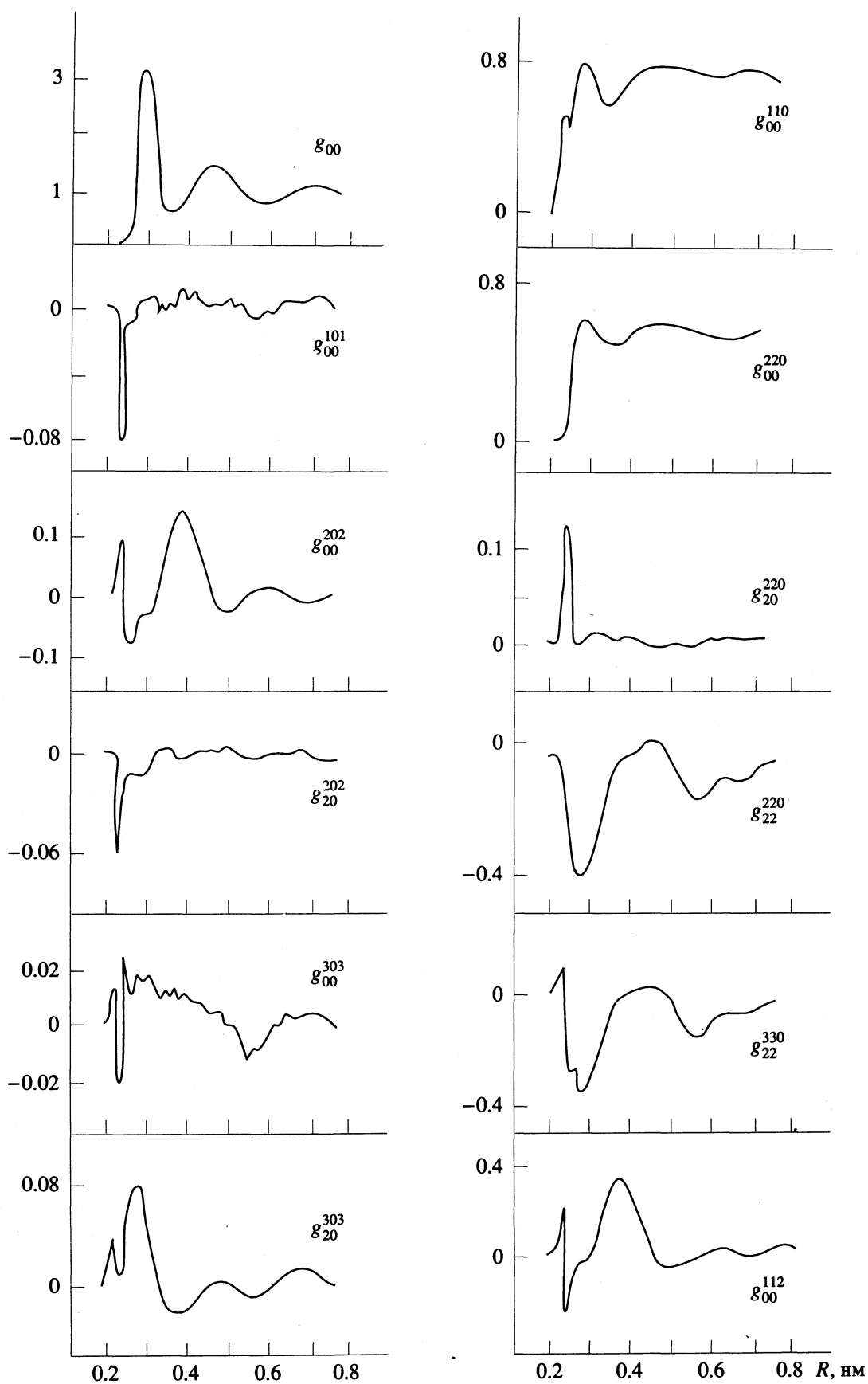


Рис. 2. Функция радиального распределения $g_{00}(R)$ и средние значения g -коэффициентов по сгенерированному ансамблю чистой воды.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Вычисления проводились для основной ячейки, содержащей 125 частиц, взятой с периодическими граничными условиями, в *NVT*-ансамбле при 298 К, плотность воды равнялась экспериментальной при давлении, равном стандартному. При исследовании гидратации одна молекула воды заменялась на другую частицу. Для моделирования воды использовалась обычная схема Метрополиса, а при изучении гидратации – схема предпочтительной выборки (по методике, предложенной в работе [9], с весовым фактором, пропорциональным $1/(R^2 + c)$, где $c = 50 \text{ \AA}^2$).

Потенциал, описывающий взаимодействия молекул воды, брался из работы [12]. Потенциал одноцентрный (атом О), леннард-джонсоновская часть имеет параметры $\sigma = 282 \text{ пм}$, $\epsilon = -0.297 \text{ кДж/моль}$, в описании угловой зависимости участвуют функции, подобные функциям, описывающим sp^3 -гибридные орбитали. Область действия потенциала ограничена 440 пм. Поскольку взаимодействие двух молекул воды в данной модели представлено в громоздкой математической форме с 10 параметрами и множеством функций, описывающих угловую зависимость, мы сочли нецелесообразным приводить здесь соответствующие формулы.

Частица Ne рассматривалась как “леннард-джонсоновская” частица с параметрами взаимодействия, идентичными соответствующим характеристикам 3D-воды. Потенциал взаимодействия частицы 4+ с водой рассчитывался на основе потенциала воды путем замены отрицательных значений функции, описывающей угловую зависимость взаимодействия, на положительные. Это соответствует частице с четырьмя однотипными тетраэдрически направленными взаимодействиями, у которой все остальные параметры взаимодействия такие же, как у 3D-воды. Поскольку по определению энергия взаимодействия двух молекул отлична от нуля только при взаимном расстоянии меньше 440 пм, не требовалось дополнительного специального обрезания области действия потенциала. В каждом случае генерировалась марковская цепь длиной более 12000 шагов (принятых смещений всех 125 молекул). На равновесном участке каждая 625-я или 1250-я конфигурация записывалась в файл для дальнейшей обработки, что обеспечивало статистическую независимость при усреднении по ансамблю.

Конфигурации из молекул воды с различной ориентационной симметрией изображены на рис. 1. Тип связей определялся следующим образом. На треугольник молекулы донора атома H_1 , задаваемого координатами взаимодействующих центров молекулы H_2 , q_1 , q_2 проектировался вектор $O'H_1'$ молекулы акцептора водорода. По скалярному произведению этой проекции с вектором, проведенным из центра треугольника H_2 , q_1 , q_2

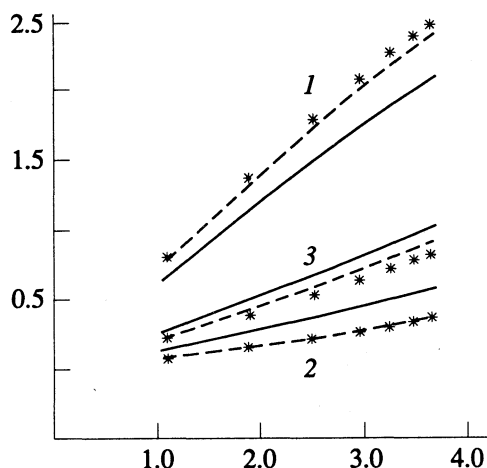


Рис. 3. Зависимости среднего числа Н-связей определенного типа от полного среднего числа Н-связей, приходящихся на одну молекулу в воде (сплошная линия) и растворах (пунктир – 4+, звездочки – Ne): 1 – центральносимметричные, 2 – зеркальносимметричные, 3 – остальные.

в вершину H_2 , находился угол, определяющий тип связи (ц. с., з. с., б. с.). Допускалось отклонение его значений от идеальных на $\pm 20^\circ$. Наряду с тетраэдрическими связями рассматривались искаженные по углу $O-H_1-O'$ связи между соседними молекулами воды. Степень искажения Н-связи коррелировала с пороговым значением ее энергии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определенные нами функция радиального распределения (ФРП) воды, средняя внутренняя энергия, распределения молекул по числу Н-связей совпадают с ранее полученными в работе [7] результатами (хотя число частиц в ячейке и программа реализации метода моделирования отличаются). Вид графика g_{00} приведен на рис. 2 и соответствует как экспериментальной, так и расчетным ФРП, определенным при других потенциалах взаимодействия между молекулами воды. На этом же рисунке приведены некоторые из функций угловых распределений для 3D-воды, рассчитанные в соответствии с формулой (1), в базе и нормировке, принятым в работе [10]. Нами найдены 11 наборов подобных функций для воды и растворов путем статистической обработки списков координат частиц, полученных методом Монте-Карло.

Функции, характеризующие пространственное распределение молекулярных центров g_{mn}^{10l} , являются типичными для тетраэдрически-упорядоченных систем. В случае идеального тетраэдрического порядка при $l = 1, 2, 3$ и $m = n = 0$ функции g_{mn}^{10l} должны равняться нулю на расстояниях, соответствующих первой (275 пм) и второй (455 пм) сферам окружения случайно выбранной молекулы.

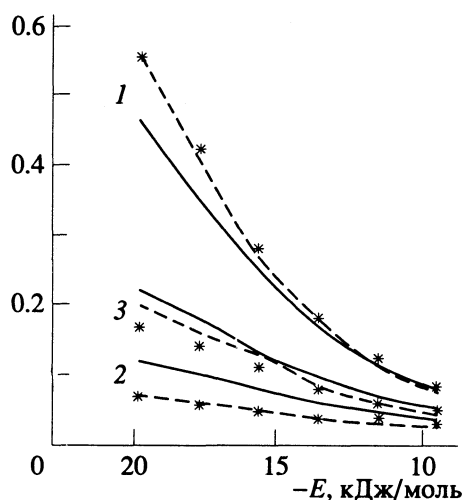


Рис. 4. Зависимости количества Н-связей, приходящихся на одну молекулу воды и попадающих в энергетический интервал шириной 2.09 кДж/моль, от энергии Н-связи E . Обозначения см. рис. 3.

Функция g_{20}^{303} на этих расстояниях соответственно равна 0.192 и 0.013. Отклонения от идеальных значений, наблюдаемые для разных моделей воды, характеризуют степень тетраэдрической разупорядоченности. Функции, рассчитанные для 3D-воды, свидетельствуют о значительной тетраэдрической упорядоченности. Их сопоставление с результатами, полученными для моделей воды ST2, МСУ [10], ДМ и МП [8], показывает, что модель 3D принадлежит к классу моделей ST2 и ДМ.

Функции g_{mn}^{110} , определяемые взаимной ориентацией двух молекул, резко отличаются от ранее полученных в моделях с другими потенциалами взаимодействия между молекулами воды [8, 10]. При идеальном тетраэдрическом порядке и свободном вращении молекул относительно Н-связи должны выполняться следующие условия при $R = 275$ пм: $g_{00}^{110} = 0.333$, $g_{00}^{220} = g_{20}^{220} = 0$, $g_{22}^{220} = -0.333$, $g_{22}^{330} = -0.555$, $g_{00}^{112} = 0.666$. Для 3D-воды $g_{00}^{110} = 0.772$, $g_{00}^{220} = 0.603$, $g_{20}^{220} = 0.007$, $g_{22}^{220} = -0.384$, $g_{22}^{330} = -0.329$, $g_{00}^{112} = -0.016$. Это свидетельствует о значительной заторможенности вращения соседних молекул воды.

Особенно необычным является поведение функций $g_{00}^{110}(R)$ и $g_{00}^{220}(R)$, значения которых существенно отличны от нуля на расстояниях, сопоставимых с половиной длины ребра элементарной ячейки. Наблюдается ориентационный порядок на довольно значительных расстояниях. Первая из этих функций пропорциональна среднему скалярному произведению векторов дипольных моментов молекул в воде и через интеграл связана с фактором Кирквуда [10]. Вектора

дипольных моментов молекул воды в таком случае должны быть очень сильно скоррелированными. Здесь остается открытым вопрос, имеет ли полученный результат прямое отношение к реальной воде в локальных микроскопических объемах и на малых временных интервалах. При других потенциалах взаимодействия между молекулами воды такое поведение функций $g_{00}^{110}(R)$ и $g_{00}^{220}(R)$ не наблюдается при тех же исходных условиях моделирования. В случае используемого неэлектростатического потенциала не ясно, можно ли ожидать полностью адекватного описания ориентационных свойств воды. Кроме того, значительные коррективы может вносить размер элементарной ячейки и влияние стартовой конфигурации. Тем не менее, наличие выделенного направления свидетельствует о том, что затухание радиальных корреляций О-О, О-Н, Н-Н в рассмотренном случае не приводит к соответствующему исчезновению ориентационных корреляций на тех же расстояниях между молекулами.

В случае присутствия растворенного вещества (Ne, 4+), функции, характеризующие угловые распределения молекул воды в пространстве, меняются по сравнению с чистой водой. Это отличие максимально для частицы Ne на функциях $g_{00}^{110}(R)$. Корреляции дипольных моментов молекул в такой модельной системе должны усиливаться. Другой дефект, частица 4+, лишь незначительно изменяет g -коэффициенты воды.

Для выделения особенностей конкретных дискретных структур мы анализировали статистические распределения трех типов Н-связей (з. с., ц. с. и б. с.), о которых говорилось выше. Для этого делаются "срезы" в пространстве угловых переменных. На рис. 3 представлена зависимость среднего числа ц. с., з. с. и б. с. связей, приходящихся на одну молекулу воды, от среднего числа Н-связей на молекулу воды. Как видно из рисунка, наблюдается неравномерное распределение молекул по виду связей. Равной доли ц. с. и з. с. связей следовало бы ожидать, исходя из способа их определения и выбранного потенциала межмолекулярных взаимодействий, симметричного относительно взаимных поворотов двух соседних молекул воды (связанных между собой прямой неискаженной Н-связью). Однако этого не наблюдается в компьютерном эксперименте. Доля ц. с. связей значительно превосходит как долю з. с., так и долю связей без определенного типа симметрии.

Таким образом, симметричный потенциал парного взаимодействия молекул в вакууме при попадании молекул в сетку Н-связей воды отвечает появлению ориентационно выделенных состояний. По-видимому, это связано со взаимной упаковкой "тетраэдрически взаимодействующих"

молекул и комплементарностью образующихся пространственных структур. В единой сетке Н-связей снимается "энергетическое вырождение" и различные ориентационные состояния соседних молекул четко выделяются.

Введение в систему искажения в виде частиц (Ne) или 4+ приводит к сдвигу динамического равновесия в сторону образования большего количества ц. с. связей. Причем, данное явление наблюдается при всех исследованных значениях энергетического критерия Н-связи, варьируемого от -8.36 до -20.9 кДж/моль. Как это показано на рис. 3, частицы 4+ и Ne ведут себя сходным образом, но сдвиг в большей степени проявляется для системы, содержащей Ne. Число ц. с. связей в воде с ужесточением критерия Н-связи уменьшается примерно в 3 раза, а число з. с. — примерно в 4. Следовательно, ц. с. связи являются более прочными. Это подтверждается распределением связей определенного типа по энергетическим интервалам Н-связи. Ширина каждого из них составляет 2.09 кДж/моль. Данное распределение показано на рис. 4. Из рисунка видно, что основная часть ц. с. связей в воде является низкоэнергетической. Присутствующие в системе частицы Ne или 4+ сдвигают общее распределение в сторону увеличения доли сильных ц. с. связей. При гидратации число слабых ц. с. связей не изменяется (энергия в интервале от -8 до -15 кДж/моль). Уменьшается число б. с. связей во всех энергетических интервалах. Причем, это уменьшение наиболее заметно проявляется для сильных связей при гидратации Ne. Доля з. с. связей в каждом энергетическом интервале уменьшается при гидратации частиц.

Об упрочнении ц. с. связей в исследованных растворах свидетельствует зависимость средней энергии связи от порогового критерия, определяющего наличие или отсутствие Н-связи (рис. 5). Центральные симметричные связи оказываются более прочными (низкоэнергетическими). Наибольшие различия, как и следовало ожидать, наблюдаются при небольших по абсолютной величине пороговых значениях ($-8 \dots -12$ кДж/моль). Из графика видно, что гидратируемые частицы повышают среднюю энергию з. с. связей по сравнению с чистой водой и понижают среднюю энергию ц. с. связей. Энергия ц. с. связей в системе, содержащей частицы 4+, наиболее низкая, что свидетельствует о максимальной устойчивости этих конфигураций. Тем самым, при гидратации указанных частиц доля ц. с. связей максимально растет в случае Ne, а средняя энергия ц. с. связей оказывается минимальной в случае 4+. Таким образом, имеются тонкие особенности в механизме воздействия разных частиц на ориентационную упорядоченность молекул воды.

Принято считать, что характерной чертой гидрофобной гидратации является стабилизация клатратоподобных структур, построенных на основе

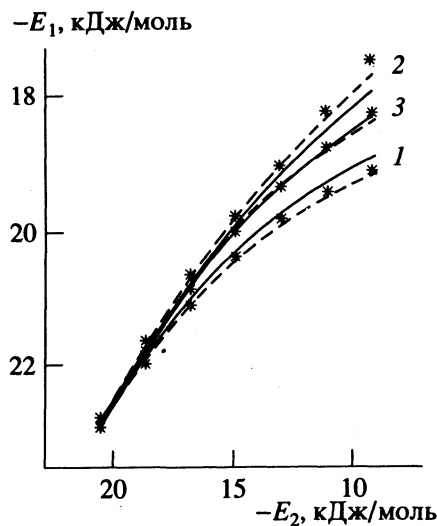


Рис. 5. Зависимости средней энергии Н-связи E_1 от порогового значения критерия энергии Н-связи E_2 . Обозначения см. рис. 3.

плоских пентагональных замкнутых циклов, обладающих з. с. Н-связями [15, 19 - 21]. Клатратоподобные комплексы, сходные с теми, которые реализуются в твердых телах, возможны только при определенных размерах неполярных частиц в додекаэдрических, тетраэдрических или гексаэдрических постройках. Эти молекулы занимают полости тетраэдрических каркасов. Рассматриваемая в более общем плане гидрофобная гидратация отвечает случаям взаимодействия неполярных частиц самого разного размера с молекулами воды. Такая частица как атом неона по своим размерам не соответствует полостям клатратного каркаса. Поэтому газообразный неон не образует клатратных структур [22, 23]. Его гидрофобная гидратация может быть связана с размещением частицы в полости, отвечающей фрагментам льда I или кубического льда, в которых преобладают ц. с. связи. Экспериментально были обнаружены твердые растворы внедрения газообразного неона во льду I [22]. Как показывает настоящее исследование, модельный Ne стабилизирует ц. с. конфигурации в жидкой воде, т.е. именно те конфигурации, которые характерны для кубического льда и льда I.

Следует отметить, что сходство поведения полярной частицы и Ne подтверждает точку зрения о том, что стабилизация в воде (в частности, в случае ц. с. связей) может осуществляться за счет полярных частиц, близких по размеру и строению к молекулам воды, а не только за счет неполярных молекул. Увеличение доли ц. с. связей в воде можно рассматривать как один из факторов, приводящих к стабилизации ориентационной структуры воды в целом. При этом, она определяется особенностями взаимоориентаций в элементарном фрагменте, состоящем из двух соседних

молекул воды, находящихся в конденсированном состоянии в единой сетке Н-связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. С. 280.
2. Hasted J.B. Aqueous Dielectrics. L.: Chapman and Hall, 1973.
3. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 66.
4. Свищев И.М., Гончаров В.В. // Там же. 1990. Т. 31. № 3. С. 66.
5. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Изд. 3-е, испр. М.: Наука, 1986. 288 с.
6. Rahman A., Stillinger F.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 24. P. 7943.
7. Stanley H.E., Blumberg R.L., Geiger A. // Phys. Rev. 1983. V. 28B. № 3. P. 1626.
8. Бушуев Ю.Г., Железняк Н.И. // Специфика сольватационных процессов в растворах. Иваново: Изд. ИХТИ, 1991. С. 4.
9. Kincaid R.H., Scheraga H.A. // J. Comput. Chem. 1982. V. 3. № 4. P. 525.
10. Steinhäuser O. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. B. 87. № 2. S. 128.
11. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 256 с.
12. Kataoka Y., Hamada H., Nose S., Yamamoto T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5699.
13. Nezbeda I., Labik S., Malijeovsky A. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54. № 5. P. 1137.
14. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 1962. Т. 4. № 2. С. 220.
15. Маленков Г.Г. // Там же. 1966. Т. 7. № 3. С. 31.
16. Yasushi Ishii // Techn. Rept. ISSP. 1987. ISSN0082. Tokyo. Japan. Ser. A, № 1881.
17. Бульенков Н.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
18. Лященко А.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 167.
19. Water. A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1973. V. 2.
20. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
21. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 79.
22. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991. С. 11.
23. Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 546.212:519.245

**КЛАСТЕРЫ, ЦИКЛЫ И ПОЛИЭДРЫ В ВОДЕ И РАСТВОРАХ
ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

© 1994 г. Ю. Г. Бушуев, А. К. Лященко

*Российская академия наук,
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*

Поступила в редакцию 16.03.93 г.

Методом Монте-Карло произведено моделирование воды с потенциалом взаимодействия $3D$ и ее изменений при гидратации "леннард-джонсоновской" частицы и частицы с измененной ориентационной частью потенциала $3D$ ($4+$). Рассчитаны концентрации циклов, образованных молекулами воды. Показано, что при всех энергетических критериях существования H -связи концентрация гексагонов превышает концентрацию пентагонов; при исследованных вариантах гидратации частиц это равновесие еще более сдвигается в сторону образования гексагонов. Рассчитаны функции радиального распределения геометрических центров замкнутых циклов. Определены основные полиэдры, характеризующие виды взаимной ассоциации циклов, которые можно отождествить с фрагментами V -структуры воды. Показано, что наиболее стабильными постройками, характеризующими надмолекулярную структуру воды, являются ассоциаты гексагонов в конформации "кресло" и их ассоциаты с неплоскими пентагонами. В воде и растворах не выделены додекаэдрические постройки или их фрагменты из молекул воды. В рассматриваемой сетке связей выделены низкоэнергетические кластеры, которые при учете более слабых H -связей формируют замкнутые циклы и ассоциаты циклов.

Структура частично упорядоченных систем, к которым принадлежит жидкая вода, может рассматриваться на разных уровнях. При этом к анализу структур конкретного объекта более последовательно подходить в рамках системного подхода, требующего выделения в объекте конкретной системы или подсистемы, обладающей структурой. Основой структурного исследования является выделение элементов системы (структурных единиц) и устойчивых отношений между элементами (в частности, отношений эквивалентности).

При укрупнении структурных элементов (атомы, функциональные группы атомов, молекулы, совокупности молекул и др.) в воде и водных растворах можно пытаться построить над заданным объектом иерархию систем, где каждому уровню соответствуют свои структуры [1 - 4]. В работе [5] утверждается, что в сложных ассоциированных жидкостях существует иерархия динамических режимов, проявляющаяся в прямом эксперименте, характеризуемая своими специфическими временами релаксации. Эта динамическая последовательность ассоциируется с последовательностью структур, определяемой иерархией пространственных масштабов. При этом структурные элементы не обязательно должны быть тождественны атомам или молекулам. В частности, в пространственной колебательно-усредненной V -структуре элементы задаются расположением центров колебаний молекул.

Исходный структурный элемент может быть задан также единичной молекулярной плотностью и (или) ее распределением вблизи произвольного центра. Тогда рассматривается пространственная D -структура воды, которую характеризуют функции радиальных распределений (ФРП), полученные из рентгеновских или других данных. В случае V -структуры усреднение расположения частиц производится в пикосекундном временном масштабе, что на уровне конфигурационного пространства соответствует гомоморфному отображению определенных областей конфигурационного пространства в точки. В случае D -структуры производится усреднение по "бесконечному" промежутку времени. Это соответствует усреднению по всему конфигурационному пространству (в силу предполагаемой эргодичности). К сожалению, дискретные I - (мгновенная) и V -структуры реальной жидкой воды не могут быть определены в прямом физическом эксперименте. С другой стороны, ФРП, характеризующие пространственную D -структуру, не позволяют рассмотреть особенности межмолекулярного порядка в воде на расстояниях, превышающих 0.5 - 1.0 нм. В простых жидкостях размывание ФРП на таких расстояниях связано с отсутствием преимущественной скоррелированности в расположении частиц. Однако такой характер взаиморасположений молекул для воды и других жидкостей с H -связями не является обязательным и единственно возможным. В случае ассоциированных жидкостей сложного строения достаточно

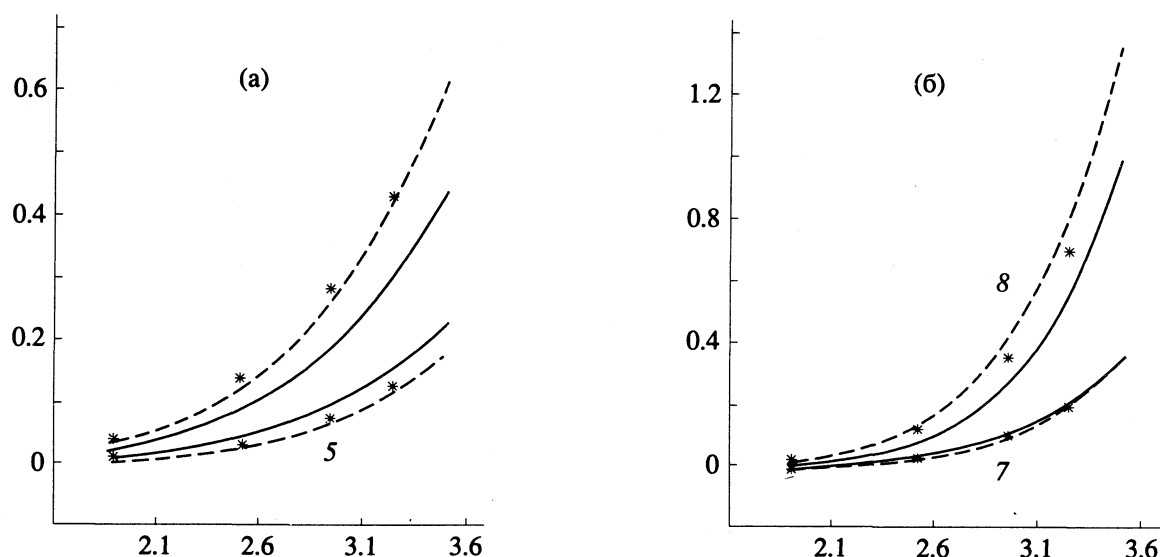


Рис. 1. Зависимости количества замкнутых циклов, приходящихся на молекулу, от среднего числа Н-связей, образуемых молекулой воды в воде (сплошные кривые) и растворах (пунктир – потенциал 4+, точки – Ne): а – пяти- и шестиугольники, б – семи- и восьмиугольники.

быстрое затухание осцилляций атом-атомных ФРР может определяться также существованием набора достаточно жестких и протяженных друг относительно друга произвольным образом (как это может осуществляться в полимерных структурах в жидком и стеклообразном состоянии).

Закономерности упорядочения частиц на расстояниях, превышающих те, которые обычно рассматриваются для описания ближнего порядка с использованием ФРР (0 - 1 нм), могут быть отнесены к закономерностям среднего-промежуточного порядка, определяющего надмолекулярную пространственную структуру воды. В то же время вопрос, существует или нет такая структура в жидкостях (и, в частности, в воде), пока остается открытым, хотя и имеется целый ряд доводов в пользу такой точки зрения, основанных на данных об упорядоченности в “тетраэдрической” воде и ее изменениях в растворах [6, 7]. Совокупность рассматриваемых связей в сетке воды, между элементами, определяющими ее межмолекулярную (ближний порядок) и надмолекулярную (средний-промежуточный порядок) структуру, может исследоваться в компьютерном моделировании методом Монте-Карло, путем выделения определенных структурных единиц (элементов) и связанных с ними пространственных, энергетических и числовых взаимоотношений.

В данной работе рассматриваются достаточно сложные объекты, построенные из молекул воды (замкнутые циклы, ассоциаты циклов, кластеры). В первом случае в качестве элементов (структурных единиц) выбираются конкретные многоугольники (замкнутые циклы из Н-связей) с одинаковым числом кислородных вершин (пентагон,

гексагон и др.). При этом число ребер изменялось от трех до восьми. Во втором случае рассматривались геометрические центры циклов (“центры тяжести” соответствующих циклов из атомов кислорода). Так же как на молекулярном уровне, для описания пространственной структуры воды используются функции радиального распределения О-О, О-Н, Н-Н; в случае надмолекулярных структур, реализующихся на больших расстояниях, можно использовать подобные функции, выбрав в качестве структурных элементов системы рассматриваемые геометрические центры определенных замкнутых циклов. Отношение между структурными элементами здесь задаются взаимным радиальным расположением этих центров. Данный метод анализа применялся в частном случае определения характера “ассоциации” пентагонов в работе [8]. Нами в настоящей работе выделяются корреляции пентагон-пентагон (5 × 5), пентагон-гексагон (5 × 6), гексагон-гексагон (6 × 6), гептагон-гептагон (7 × 7), октагон-октагон (8 × 8), а также перекрестные члены (5 × 7, 5 × 8, 6 × 7, 6 × 8, 7 × 8).

В третьем случае в качестве структурного элемента рассматривается кластер, причем любой формы (группа взаимосвязанных молекул при определенном критерии связи). Принято считать, что сетка связей – это бесконечный кластер [9, 10]. Для заведомо ограниченных систем – ячеек, используемых в компьютерном моделировании, считается, что кластер является бесконечным (“перколированным”), если его пространственный размер превышает длину ребра ячейки [11] (единая сетка Н-связей). Ясно, что при энергетическом критерии, выделяющем только сильные связи, такая сетка существовать не может и система будет разбиваться на мелкие кластеры.

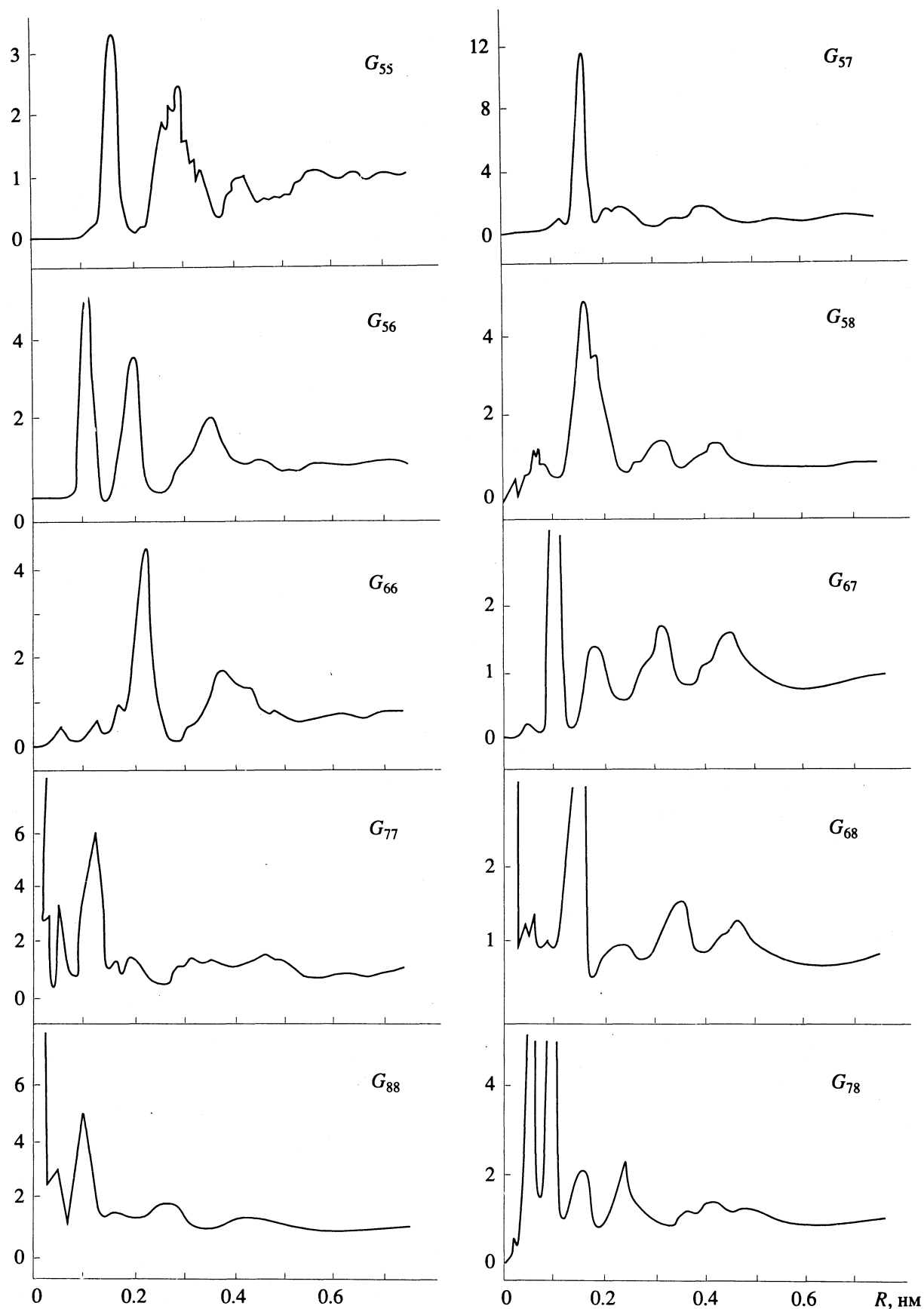


Рис. 2. Функции радиальных распределений геометрических центров замкнутых циклов для 3D-воды при критерии Н связи $E_{\text{НВ}} < -12.54$ кДж/моль.

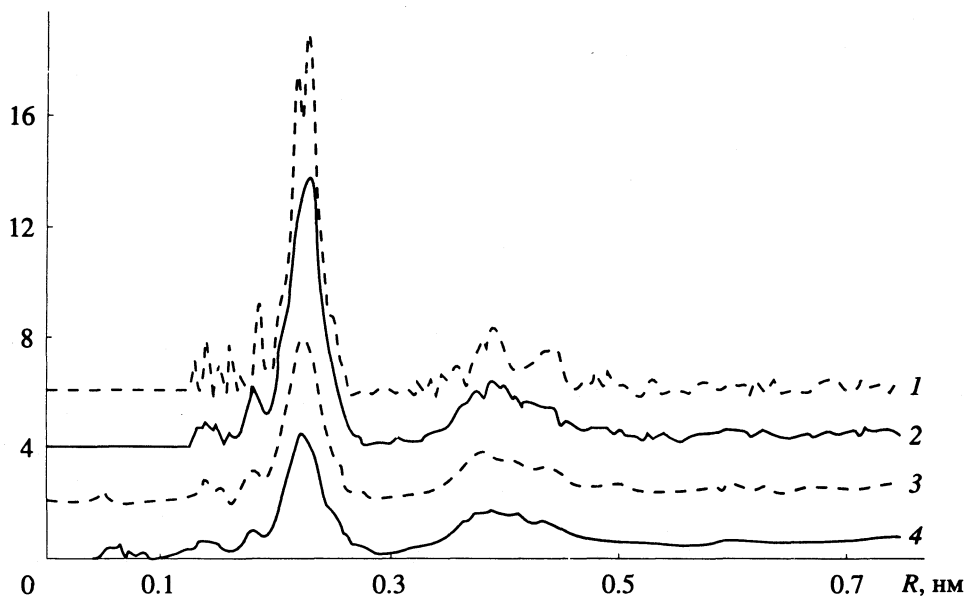


Рис. 3. Функции радиальных распределений геометрических центров гексагонов в воде при четырех энергетических критериях Н-связи. Кривые разнесены друг от друга от оси y на 2 единицы: $E_{\text{НВ}} < -18.81$ (1); -16.72 (2); -14.63 (3); -12.54 кДж/моль (4).

Распределения кластеров по количеству принадлежащих им частиц при заданном критерии связи определяют структурные отношения рассматриваемой системы. Устойчивость отношений обеспечивается усреднением по сгенерированному ансамблю.

В таком общем подходе метод Монте-Карло позволяет рассматривать структурные закономерности исходной атомно-молекулярной системы, связанные с корреляциями и взаимодействиями значительно большей совокупности частиц, находящихся в циклах, ассоциатах циклов и кластерах, по сравнению с вариантом, когда структурной единице соответствует отдельная частица и сравниваются функции радиального распределения О–О, О–Н и Н–Н, характеризующие усредненное расположение частиц друг относительно друга в области ближнего порядка.

В настоящей работе нас интересуют надмолекулярные структуры в случае простой модели 3D-воды. Выбор модели для этих целей не случаен. Во-первых, она представляет простейший вариант (молекула воды с выраженным тетраэдрически симметричным, неэлектростатическим, короткодействующим потенциалом взаимодействия). Во-вторых, именно такая модель позволяет в достаточно чистом виде выделить особенности системы, связанные с тетраэдрическими закономерностями. В-третьих, 3D-вода интенсивно исследовалась и была показана хорошая воспроизводимость экспериментальных свойств воды [12]. Мы полагаем, что прежде чем значительно усложнять потенциал взаимодействия необходимо понять поведение простейшей системы. В еще

большой степени сказанное относится к растворам. Выбор гидратируемых частиц остается тем же, что и в работе [7] и также не случаен. Он отвечает простейшему случаю изменения сетки воды под действием растворенных, неэквивалентных молекуле воды частиц.

Методика моделирования 3D-воды и способы построения потенциалов модельных растворенных частиц описаны в первой части работы [7]. Расчет проводился в NVT-ансамбле для 125 частиц, $T = 298$ К. Использовались периодические граничные условия. Рассматривалась гидратация частиц, имеющих идентичную с молекулой воды леннард-джонсоновскую часть потенциала взаимодействия. Первый случай условно соответствует гидратации газа неона (Ne), второй – иона (4+) без электростатической части потенциала. Эффективно эта частица описывает молекулу или ион с четырьмя одинаковыми положительными полюсами. Анализ замкнутых циклов проводился по оригинальному алгоритму, кластерный анализ системы – по алгоритму, предложенному в работе [8]. В отличие от работ [13, 14], в расчет брались все возможные циклы определенного типа, а не только “non-short-circuited” (циклы, не допускающие разбиения на более мелкие), что позволило проследить за характером пентагонов и гексагонов.

На рис. 1 изображены графики зависимостей концентраций циклов (число циклов определенного типа на молекулу воды) от среднего числа Н-связей, приходящихся на одну молекулу (n). Последняя величина изменяется по мере изменения энергетического порогового критерия Н-связи и связана с вероятностью образования связи P соотношением $\bar{P} = n/4$. При всех значениях критерия

связи число гексагонов превышает число пентагонов, причем при гидратации обеих частиц (Ne , $4+$) наблюдается сдвиг равновесия в сторону образования гексагонов. Их преобладание не является неожиданным, поскольку вода кристаллизуется в лед, состоящий из гексагонов. Этот результат несколько отличается от полученного в работе [13], где при слабых критериях Н-связи число пентагонов примерно равно числу гексагонов. По нашему мнению, здесь сказываются отличия в методиках подсчета циклов.

Следует отметить, что совсем не обнаружено треугольников. Очень небольшое количество четырехугольников, наблюдаемых только при слабых критериях связи (~ -12 кДж/моль), свидетельствует о высокой степени тетраэдричности в пространственном расположении молекул воды. Семи- и восьмиугольники по мере усиления критерия связи разрушаются быстрее пятиугольников и шестиугольников. Модельный расчет показал, что их количество связано с особенностями взаимной ассоциации более мелких циклов (пяти- и шестиугольников). Соответственно, при усилении энергетического критерия, определяющего наличие Н-связи (усилении взаимодействия вода-вода), эта ассоциация резко уменьшается. За порогом перколяции ($n < 1.53$), где трехмерная бесконечная сетка Н-связей в воде распадается на кластеры, число всех циклов мало и они практически не ассоциированы.

При гидратации частиц типа “ Ne ” и “ $4+$ ” наблюдается сдвиг динамического равновесия между пятиугольниками и шестиугольниками в сторону увеличения концентрации шестиугольников. Не обнаружено существенного изменения концентрации семиугольников при всех исследованных энергетических критериях существования Н-связи, а количество восьмиугольников заметно повышается (причем наиболее сильно в присутствии частиц $4+$). Таким образом, соотношения разных фрагментов сетки воды меняются по-разному под действием различных растворенных частиц.

Для анализа взаимного пространственного расположения циклов был рассчитан ряд ФРП центр цикла-центр цикла: 5×5 , 6×6 , 7×7 , 8×8 , 5×6 , 5×7 , 5×8 , 6×7 , 6×8 , 7×8 . Это было сделано при разных критериях Н-связи (от -12.55 до -16.74 кДж/моль). Часть из этих функций, полученных для чистой воды при энергии связи -12.55 кДж/моль, приведена на рис. 2.

При понижении энергии, отвечающей критерию Н-связи (более сильные Н-связи), выделяются наиболее устойчивые циклы, в меньшей степени искаженные колебательными движениями молекул, что приводит не только к сужению и увеличению высоты пиков ФРП, но и к исчезновению некоторых из них при приближении к порогу перколяции. На рис. 3 на примере ФРП центров гексагонов показаны характерные для этого

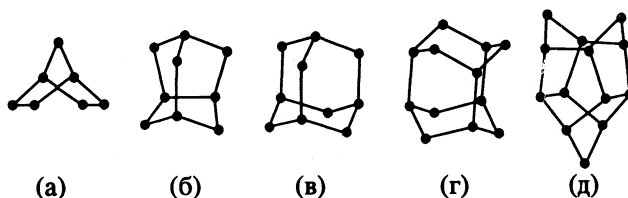


Рис. 4. “Идеальные” полиэдры, построенные из молекул воды. В вершинах – атомы кислорода, ребра – Н-связи: а – фрагмент, встречающийся во льду III, б – искаженная алмазоподобная постройка, в – “алмазная” постройка (кубический лед), г – гексагональный лед, д – конфигурация, предложенная Стиллинджером.

процесса изменения. Большой “статистический шум” (наблюдаемый при минимальных энергиях связи), возникающий из-за заметного уменьшения концентрации замкнутых циклов при приближении к порогу перколяции, в этом случае затрудняет интерпретацию результатов.

Сохранение наборов специфических расстояний при варьировании энергетического критерия связи, на которых четко прослеживаются особенности ФРП центров циклов (рис. 2 и 3), указывает на существование в сетке связей, исследуемой на уровне I -структуры, устойчивых корреляций стабильных циклов. По-видимому, данные корреляции относятся к колебательно-усредненной V -структуре, так как колебательные движения молекул, принадлежащих замкнутому циклу, должны слабо сказываться на взаимной упорядоченности геометрических центров циклов. Поэтому рассматриваемые ФРП допускают интерпретацию с помощью набора модельных дискретных конфигураций, состоящих из тетраэдрически организованных фрагментов молекул воды. Подбрав полиэдры, построенные из “идеальных” циклов (неискаженных тепловыми колебаниями молекул), в которых межцикловые расстояния центр-центр соответствуют характерным расстояниям в исходной системе, можно пытаться восстановить локальные фрагменты дискретной V -структуры.

Нами проведен анализ ФРП центров циклов с использованием нескольких десятков пробных полиэдров. Он показал, что ФРП можно качественно интерпретировать с помощью геометрических моделей, приведенных на рис. 4. При этом сравниваются характерные расстояния центр-центр циклов на ФРП (r) и те же расстояния, выделяемые на геометрических моделях. Для разных фрагментов они четко различаются. Первым максимумом G_{55} и G_{56} соответствует конфигурация, изображенная на рис. 4а. Подобный фрагмент характерен для льда III. Небольшому пику G_{66} при 180 пм соответствует расположение гексагонов в искаженной алмазоподобной структуре (рис. 4б). Она определяется как исходная “алмазная” конфигурация, отвечающая кубическому льду (рис. 4в), у которой в основании

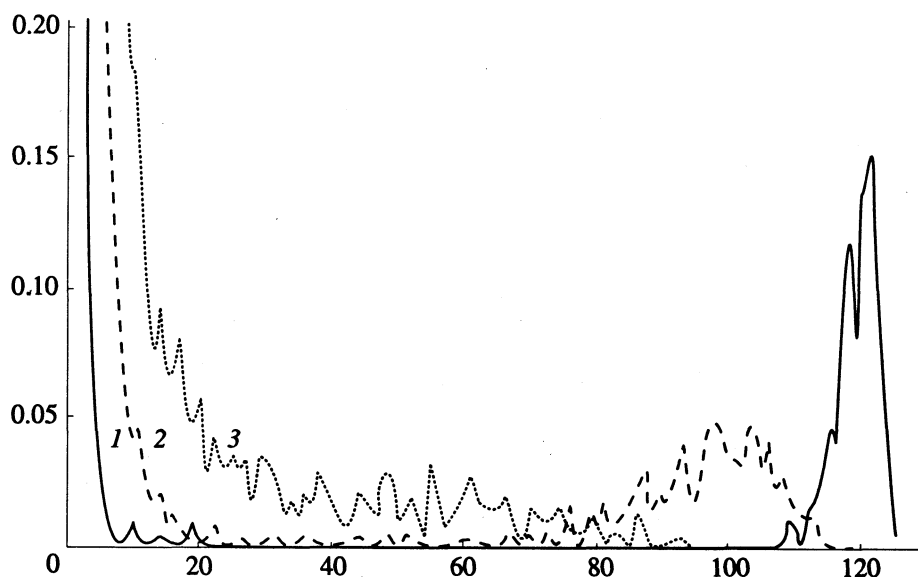


Рис. 5. Зависимости концентрации кластеров (в относительных единицах) от числа входящих в них молекул воды при разных критериях Н-связи $E_{\text{НВ}}$: < -12.54 (1); < -16.72 (2); < -18.81 кДж/моль (3).

расположен не гексагон, а неплоский пентагон (в таком фрагменте реализуются центрально-симметричные связи). Вклады в основной максимум G_{66} (225 пм) дают соответственно алмазная постройка на рис. 4в (четыре ассоциированных гексагона в конформации “кресло” с характерным расстоянием гексагон–гексагон, равным 225 пм), и постройка, отвечающая ячейке гексагонального льда, изображенной на рис. 4г ($r = 225$ пм). Важно отметить, что вклад последней постройки в этот пик незначителен. Для нее также характерны расстояния 298 и 378 пм. Однако в воде не обнаружено заметного вклада от ассоциатов гексагонов в конформации “ванна–ванна” (298 пм). В то же время вклад от конформации “кресло–кресло” (пик 378 пм) явно проявляется. Структура, отвечающая кубическому льду (рис. 4в), также дает основной вклад в G_{88} ($r = 0$), а соответствующая гексагональному льду – в максимумы этой функции при 55 и 105 пм.

Из проведенного сопоставления разных структурных фрагментов видно, что главные вклады в надмолекулярную структуру 3D-воды, наряду с алмазной, дает искаженная алмазоподобная постройка. Пять ее характерных расстояний точно соответствуют положению максимумов ФРП центров циклов: 267 (5×5), 199 (5×6), 156 (5×7), 100 (6×7), 48 пм (7×8), а остальные три – 186 (6×6), 124 (6×8), 137 пм (5×8) тоже заметно проявляются в максимумах ФРП. Многие из максимумов ФРП можно интерпретировать также с помощью конфигурации, изображенной на рис. 4д: 5×5 – 285, 419; 5×6 – 217, 296, 303; 6×6 – 359; 5×7 – 163, 215, 226, 233; 5×8 – 145, 304, 313; 6×7 – 104, 260; 6×8 – 145, 334; 7×8 – 92, 143, 233, 240; 8×8 – 11, 111, 437 пм (это только часть характерных расстояний, проявляющихся в ФРП). Кроме

полиэдров, изображенных на рис. 4, рассматривались конфигурации Тгс, Н-2 и т.д. [15], предположительно образующие специфические фрактальные структуры в присутствии некоторых биологических объектов. Им соответствуют конфигурации гексагонов в конформации “твист–ванна”. Их вклад в данной модели воды оказался незначительным. В то же время интересно отметить, что соответствующий ассоциатам твист–ванна небольшой пик G_{66} в районе 130 - 150 пм, наблюдаемый в воде и растворе 4+, практически пропадает в растворе Ne.

Корреляции во взаимном расположении циклов на рис. 2 и 3 прослеживаются до расстояний в 700 пм. Будучи надмолекулярными образованиями, ассоциаты циклов имеют достаточно большой пространственный размер. Поэтому на данных об их распределениях могут сказываться размер элементарной ячейки и выбор типа граничных условий, используемых в компьютерном моделировании. В принципе, следующим шагом при рассмотрении иерархии систем, построенных над объектом “компьютерная вода”, явился бы прямой анализ вкладов сложных надмолекулярных образований, путем расчета ФРП их геометрических центров. Однако это требует моделирования в значительно большем объеме элементарной ячейки. Здесь нас ограничивают чисто технические сложности, определяемые возможностями используемого компьютера.

Как известно, явление гидрофобной гидратации связывается со стабилизацией пентагональных конфигураций воды в клатратных комплексах. В рассматриваемой модели 3D-воды вклад от структур додекаэдрического типа мал. Это показывает функция G_{55} . При гидратации модельных

частиц 4+ и Ne не обнаружено увеличения ни количества пентагонов, ни усиления характерных корреляций 5×5 в районе 320 - 330 пм. Как показывает анализ ФРП центров циклов для гидратной воды, исходное положение максимумов в целом сохраняется, но высота большинства пиков значительно увеличивается. Это характерно в большей степени для гидратации Ne. Сдвиг некоторых максимумов ФРП при гидратации обеих частиц по отношению к их положению в чистой воде (G_{55} (285 пм) и G_{58} (150 пм)) в сторону меньших расстояний свидетельствует об увеличении концентрации, и, тем самым, стабилизации фрагментов, подобных искаженной алмазной структуре (рис. 4б). С ней связан значительный рост максимума функции G_{78} (50 пм) в случае гидратации "неона". Отличие в гидратации Ne по сравнению с 4+ проявляется также в значительном росте максимума G_{58} (315 пм), характерном для полиэдра, изображенного на рис. 4д.

В целом можно утверждать, что в случае рассмотренных гидратируемых частиц, характеризующихся полярными и неполярными взаимодействиями с молекулами воды, наблюдается стабилизация структуры воды, связанной с взаимным пространственным расположением замкнутых циклов. Причем не обнаружено значительных изменений в типе их ассоциации. Влияние гидратируемых частиц на окружающую воду не приводит к появлению новых специфических межцентровых расстояний, а следовательно, и иных построек из молекул воды, не характерных для воды чистой. Здесь явление гидратации можно связать со сдвигом динамических равновесий между концентрациями различных циклов. Наблюдаются и конформационные сдвиги равновесий среди циклов определенного сорта. В конфигурациях, дающих основные вклады в ФРП центров циклов в 3D-воде и растворах, преобладают гексагоны в конформации "кресло" и неплоские пентагоны.

Полученные результаты о наличии определенных дискретных циклических конфигураций и их ассоциатов хорошо согласуются с ранее сделанными заключениями о закономерностях ориентационного порядка в воде [7]. Как было показано в этой работе, в чистой воде преобладают конфигурации, в которых соседние молекулы воды связаны "центрально-симметричными" (ц. с.) Н-связями, по сравнению с "зеркально-симметричными" и связями, отвечающими произвольным взаимным ориентациям соседних молекул воды. В гидратной воде это равновесие еще более сдвигается

в сторону образования ц. с. связей, причем в большей степени это характерно при гидратации Ne. В то же время именно ц. с. связи преобладают в постройках, где наблюдаются гексагоны в конформации кресло и неплоские пентагоны.

Как уже отмечалось, еще одной характеристикой структур в воде может служить распределение кластеров по размеру (числу частиц). При критериях Н-связи, когда сохраняется единая сетка (перколюрованный кластер), оно резко асимметрично (рис. 5). Здесь дефектами сетки являются мономеры и мелкие кластеры, состоящие из малого числа молекул воды. При приближении к порогу и за порогом перколяции ($E_{НВ} < -18.8$ кДж/моль) единая сетка распадается на кластеры конечного размера. Распределение кластеров по числу находящихся в них частиц более равномерно. При этом за порогом перколяции кластеры образуют "деревья" из ц. с. Н-связей (разветвленные цепи или их фрагменты без самопересечений). Эти кластеры представляют низкоэнергетическую основу сетки воды. Являясь наиболее стабильными и "долгоживущими" образованиями, они должны быть связаны с конфигурациями V-структуры воды. По мере ослабления критерия наличия Н-связи можно проследить за объединением кластеров более слабыми связями. С их помощью идет процесс формирования циклов (в большей степени гексагонов в конформации кресло). При дальнейшем ослаблении критерия связи наблюдается взаимная ассоциация циклов.

На уровне анализа распределения кластеров по числу частиц исходная и гидратная вода отличаются друг от друга. Такая частица как 4+ смещает равновесие в сторону образования более связанной сетки. В ней становится меньше высокоэнергетических дефектов. В случае неполярной частицы (Ne) сетка несколько дестабилизируется, так как в ней наблюдается больше дефектов. При изменении критерия связи от -12.5 до -16.7 кДж/моль сетка с Ne быстрее распадается на мелкие кластеры, чем чистая вода.

Таким образом, одна и та же растворенная частица может по-разному действовать на "компьютерную" воду, если в одном и том же объекте рассматриваются отличающиеся системы, определяемые выбором структурных элементов. Например, такая частица как Ne стабилизирует взаимную пространственную упорядоченность циклов и в то же время уменьшает связанность в сетке Н-связей. Тем самым, одни структуры в воде могут стабилизироваться при дестабилизации других. Здесь нет противоречия, поскольку разные структуры могут быть независимы друг от друга и характеризовать разные стороны упорядочения в таких сложных системах, которыми являются жидкая вода или растворы на ее основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Система. Симметрия. Гармония / Под ред. В.С. Тюхтина, Ю.А. Урманцева. М.: Мысль, 1988. 315 с.
2. Аверьянов А.Н. Системное познание мира: методологические проблемы. М.: Политиздат, 1985.
3. Бушуев Ю.Г., Железняк Н.И. / Специфика сольватационных процессов в растворах. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1991. С. 4.
4. Гуриков Ю.В. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 2. С. 74.
5. Fontana M.P., Rosi B. // J. Mol. Liq. 1989. V. 41. № 1 - 4. P. 347.
6. Лященко А.К. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 281.
7. Бушуев Ю.Г., Лященко А.К. // Там же. 1994. Т. 68. № 3. С. 518.
8. Sevick E.M., Monson P.A., Ottino J.M. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 2. P. 1198.
9. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
10. Blumberg R.L., Stanley H.E., Geiger A., Mausbach // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 10. P. 5230.
11. Stanley H.E., Blumberg R.L., Geiger A. // Phys. Rev. 1983. V. 28B. № 3. P. 1626.
12. Kataoka Y., Hamada H., Nose S., Yamamoto T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5699.
13. Speedy R.J., Mezei M. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 1. P. 171.
14. Rahman A., Stillinger F.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 24. P. 7943.
15. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 147.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541(64+183.12):543.422.27+539.283

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА
НА СТРУКТУРУ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ
КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ**

© 1994 г. Г. П. Вишневецкая, Р. Ш. Сафин, Е. Н. Фролова, В. Д. Копылова, Н. В. Портных

*Российская академия наук, Казанский научный центр,
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского*

Поступила в редакцию 10.06.93 г.

Методом ЭПР исследована природа металлоцентров, образующихся при различных концентрациях сорбированной меди в катионитах КБ-2, КБ-2Э и КБ-2Т. Показано, что такими центрами могут быть моноядерные комплексы, их ассоциаты и полиядерные соединения. Установлено, что в ионитах с исходной солевой формой образование полиядерных соединений происходит при более высоких концентрациях сорбированной меди, чем образование ассоциированных моноядерных центров. Отмечено, что интенсивное образование полиядерных соединений сопровождается перестройкой моноядерных центров. Определено влияние влагосодержания образцов, природы и количества сшивающего агента на структурную организацию металлосодержащих карбоксильных катионитов в исходной Na-форме.

Ранее нами было показано [1 - 5], что структурная организация металлосодержащих ионитов является сложной, т.е. при сорбции ионов металлов могут образовываться не только изолированные центры различного состава, но и их ассоциаты, в которых проявляются как диполь-дипольные, так и обменные взаимодействия, а также полиядерные соединения. Идентифицировать эти центры удалось с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), используя его избирательность по отношению к соединениям различной природы, состава и строения.

Преимущественное образование тех или иных соединений в матрице ионита и их взаимные перестройки зависят от многих причин, например, от природы активных группировок и сшивающих агентов, влагосодержания, степени сшивки, величины рН равновесного раствора, концентрации сорбированных ионов. Существенную роль может играть и исходная форма ионита – водородная или солевая. Для ионитов с карбоксильными активными группировками наиболее изученной оказалась исходная H-форма, в которой часть карбоксильных групп предварительно ассоциирована за счет образования водородных связей [6]. Структурная же организация металлосодержащих ионитов с исходной солевой формой (обычно Na-формой), имеющих фибриллярную структуру [7], изучена значительно меньше.

В данной работе мы применили метод ЭПР для исследования металлоцентров, образующихся в медьсодержащих карбоксильных катионитах в исходной Na-форме, в зависимости от концентрации сорбированной меди, влажности образцов, природы сшивающего агента и степени

сшивки ионита. Основная цель проводимых исследований состояла в выяснении особенностей образования и распределения в матрице изучаемых ионитов изолированных, ассоциированных и полиядерных центров меди(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбоксильные катиониты получали гидролизом 10 - 15%-ным раствором NaOH сополимеров метилакрилата с различными количествами дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) – КБ-2Э × 3, КБ-2Э × 7, КБ-2Э × 16, а также определенными количествами дивинилбензола (ДВБ) – КБ-2 × 7 и тетравинильного агента (ТВА) – КБ-2Т × 2. Получение металлосодержащих образцов осуществляли контактированием катионитов с водными растворами $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ различных концентраций при 293 - 295 К. Минимальное и максимальное количество сорбированных ионов Cu^{2+} в единицах статической обменной емкости ($\text{СОЕ}_{\text{Cu}^{2+}}$) для каждого ионита указано в табл. 1, здесь же приведены концентрации карбоксильных групп в полимерной фазе ($\text{СОЕ}_{\text{COO}^-}$) и массовое процентное содержание воды в гидратированных ионитах в отсутствие меди (m).

Конформационное состояние полилигандов, размеры микропор существенно зависят от содержания в матрице полимера свободной воды. Поэтому указанные иониты исследовались в воздушно-сухом (ВС), дегидратированном (ДГ) и гидратированном (Г) состояниях. Образцы ВС готовили выдерживанием ионитов на воздухе до

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых катионитов

Катионит	Сшивающий агент	СОЕ _{Сu²⁺} , мг-экв/г	СОЕ _{СОО⁻} , мг-экв/г	<i>m</i> , мас. %
КБ-2Э × 3	ДВЭДЭГ	0.117 - 2.22	12.8	89.5
КБ-2Э × 7	ДВЭДЭГ	0.127 - 3.50	12.27	83.0
КБ-2Э × 16	ДВЭДЭГ	0.116 - 3.95	11.6	70.5
КБ-2 × 7	ДВБ	0.120 - 5.40	11.36	77.3
КБ-2Т × 2	ТВА	0.120 - 3.53	11.5	82.6

постоянной массы (содержание воды составляло ~10%). Образцы ДГ получали путем термической обработки ВС-ионита при 378 К в течение 6 ч, после чего образцы сразу же запаивались в измерительные ампулы. Образцы Г выдерживали в течение 24 ч в дистиллированной воде до предельно набухшего состояния.

Спектры ЭПР снимали на спектрометрах JES-3BS и ЭПР ПС 100Х в 3-сантиметровом диапазоне длин волн при комнатной температуре. Параметры спектров уточнялись путем их моделирования на ПЭВМ. Анализ относительных интегральных интенсивностей спектров ЭПР осуществляли путем подсчета площадей под интегральными кривыми спектров на основе общеизвестных принципов [5, 8]. На рис. 1 - 3 точки соответствуют усредненным по результатам трех измерений экспериментальным данным. Ошибка

измерения не превышала 10%. Сплошные линии проведены по экспериментальным точкам.

Оптические спектры отражения в видимой и УФ-областях были получены на спектрометре "Specord M-40" относительно образца ионита, не содержащего ионов меди.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры наблюдаемых анизотропных спектров ЭПР исследуемых катионитов (см. рис. 4 и табл. 2) не зависят от природы сшивающего агента и согласуются с параметрами изученных ранее изолированных комплексов меди в катионите КБ-2 в исходной натриевой форме [4]. Эти комплексы содержат две или четыре карбоксильные группировки в плоскости металла [2, 9], однако их структура является более однородной, а связь экваториальных лигандов с центральным атомом более сильной по сравнению с комплексами в исходной кислой форме катионита. Обязанные ассоциированным комплексам меди изотропные сигналы в исследуемых катионитах наблюдаются при степенях сорбции меди значительно меньших, чем в исходной Н-форме (~5 и ~20% от СОЕ соответственно).

Полученные данные согласуются с особенностями строения матриц карбоксильных катионитов в различных исходных формах, а именно: фибриллярной структуре Na-формы катионита свойственно более регулярное расположение ионогенных групп, чем глобулярной структуре

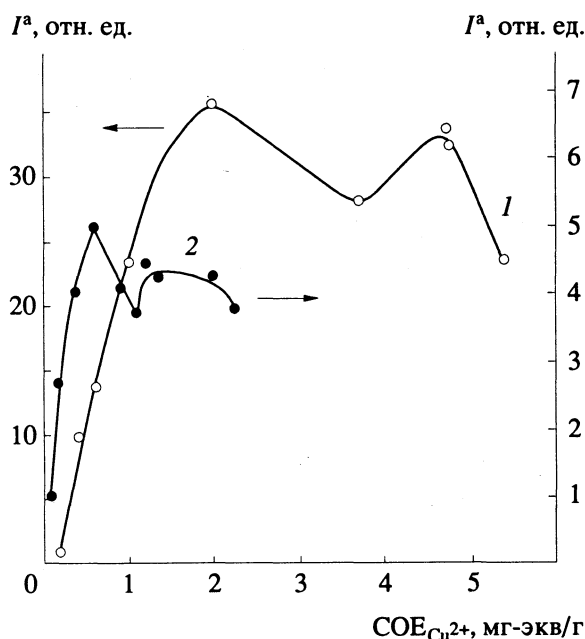


Рис. 1. Изменение интенсивности сигнала ЭПР ассоциированных комплексов (I^a) с ростом концентрации сорбированной меди для ВС-катионитов: 1 – КБ-2 × 7, 2 – КБ-2Э × 3.

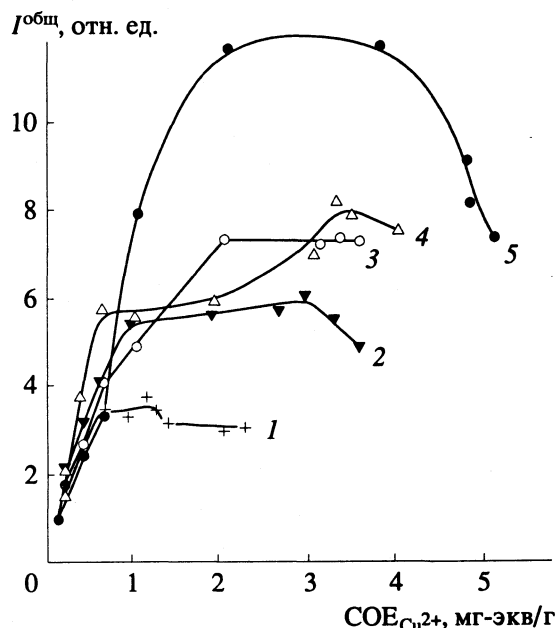
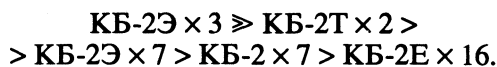


Рис. 2. Зависимости общей интенсивности сигнала ЭПР изолированных и ассоциированных центров ($I^{\text{общ}}$) от концентрации сорбированной меди(II) в ВС-катионитах: 1 – КБ-2Э × 3; 2 – КБ-2Т × 2; 3 – КБ-2Э × 7; 4 – КБ-2Э × 16; 5 – КБ-2 × 7.

Н-формы ионита [7]. В кислой форме ионита металл мигрирует в глубь зерна через межглобулярное пространство, распределяясь по всему объему более равномерно, а повышенные локальные концентрации сорбированных ионов, как правило, образуются в местах, где имеются ассоциированные за счет водородных связей карбоксильные группировки [6]. Для исходной же Na-формы ионита зона сорбции постепенно перемещается от периферии к центру зерна [7].

Рассмотрим более подробно особенности образования ассоциированных и неассоциированных форм мооядерных комплексов в ионитах с различной природой швивающих агентов, различными степенями шшивок и различными концентрациями сорбированной меди.

Изотропный сигнал с усредненным g -фактором ($g_a = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$) возникает в результате усреднения СТС обменными взаимодействиями по механизму, характерному для концентрированных систем [10, 11]; при этом величина обменного интеграла J в нашем случае должна превышать A_{\parallel} и $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$. При таком виде обмена сохраняется индивидуальность отдельных изолированных центров. В исследованных ионитах изотропный сигнал появляется при общем малом количестве сорбированной меди, начиная с 5% от СОЕ. Интенсивность же его существенно зависит от степени шшивки и природы швивающего агента. Выделение из суммарного спектра этого сигнала, обязанного проявлению обменных взаимодействий между ионами меди в ассоциатах, показало, что при малых степенях сорбции наиболее интенсивный сигнал возникает в ионитах с малой степенью шшивки и интенсивность его (I^a) уменьшается в ряду:



Поскольку для образования высоких локальных концентраций меди(II) требуется повышенная плотность ионогенных группировок, увеличение количества швивающего агента, приводящее к разделению лигандов в полимерной цепи, препятствует образованию ассоциатов. Существенную роль играет и гибкость матрицы: при близких степенях шшивки более гибкий ДВЭДЭГ (по сравнению с ДВБ и, особенно, ТВА) создает более благоприятные условия для образования повышенного количества ассоциатов. Заметим, что суперпозиция спектров от индивидуальных и ассоциированных комплексов меди (см. рис. 4) свидетельствует о неоднородности распределения сорбированных ионов в каркасе смолы, однако эта неоднородность значительно меньше, чем для смолы в исходной Н-форме.

Ширина обменной линии в спектре ЭПР определяется взаимодействиями между ионами внутри отдельного ассоциата, размеры которого

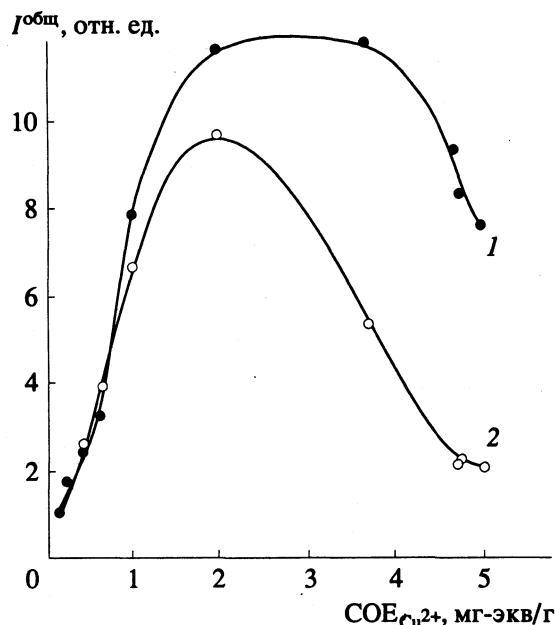


Рис. 3. Зависимости общей интенсивности сигнала ЭПР ($I^{\text{общ}}$) от концентрации сорбированной меди в ВС- (1) и ДГ-катионите (2) КБ-2 \times 7.

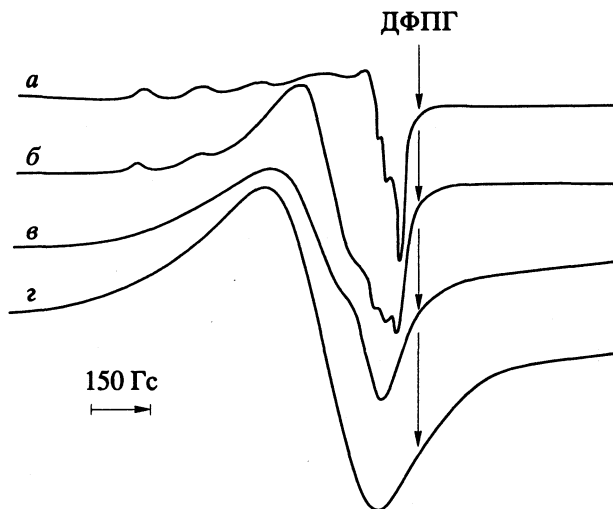


Рис. 4. Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} в ВС-образцах катионита КБ-2Э \times 16 с различным содержанием металла: а — 0.116, б — 0.601, в — 1.80, г — 3.95 мг-экв/г.

лимитируются плотностью ионогенных группировок в отдельной ячейке; интенсивность же линии является суммарной для всех ассоциатов в смоле. Обменные взаимодействия в ассоциате, усредняя сверхтонкие взаимодействия, приводят к синглетизации спектра. Но, кроме того, они усредняют и диполь-дипольные взаимодействия, возникающие при повышенных локальных концентрациях ионов, причем диполь-дипольные взаимодействия могут усредняться не полностью и давать основной вклад в ширину линии ассоциата.

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР комплексов Cu^{2+} в воздушно-сухих карбоксилсодержащих ионитах и их изменение в процессе увеличения концентрации сорбированной меди

Образцы	$g_{\parallel} \pm 0.005$	$g_{\perp} \pm 0.005$	$A_{\parallel} \pm 3, \text{ Гс}$	$A_{\perp} \pm 3, \text{ Гс}$	$g_a \pm 0.005$	$\delta H_a \pm 5, \text{ Гс}$
I	2.366	2.060	131	—	2.158	—
II	2.33	2.060	146	22.5	2.148	160 - 180
III	2.4	2.073	—	—	2.183	290 - 320

Примечание. Образец I – КБ-2 в Н-форме; образец II – КБ-2 в Na-форме, концентрации сорбированных ионов не превышают для КБ-2Э × 3 – 0.624, КБ-2Т × 2 – 1.840, КБ-2Э × 7 – 1.986, КБ-2 × 7 – 1.969, КБ-2Э × 16 – 0.960 мг-экв/г; образец III – КБ-2 в Na-форме, концентрация сорбированных ионов (мг-экв/г) свыше 0.910 для КБ-2Э × 3, 2.610 для КБ-2Т × 2, 3.049 для КБ-2Э × 7, 3.688 для КБ-2 × 7, 1.80 для КБ-2Э × 16.

В изученных нами катионитах в воздушно-сухом состоянии ширина линии ассоциата имеет значение $\delta H = 160 - 180 \text{ Гс}$, а при дегидратации смолы она увеличивается до $\delta H = 200 \text{ Гс}$. Уширение линии при дегидратации ионита является необычным, поскольку при стягивании полимерных цепей в процессе удаления влаги и сближении ионитных комплексов обмен, казалось бы, должен увеличиться, и линия должна сузиться, как это наблюдалось для ионитов в исходной Н-форме [12].

Некоторые особенности следует отметить и в зависимости интенсивности ЭПР-сигнала ассоциата (I^a) от концентрации сорбированной меди. Так, при малых и средних концентрациях меди в ионитах КБ-2 × 7, КБ-2Э × 7 и КБ-2Э × 16 наблюдается пропорциональный увеличению концентрации сорбированного металла рост интенсивности сигнала ассоциата (для КБ-2 × 7 при концентрациях от 0.2 до 2 мг-экв/г). Для ионитов же с малой степенью сшивки (КБ-2Э × 3 и КБ-2Т × 2) рост величины I^a даже в области малых концентраций (0.2 - 0.4 мг-экв/г) значительно отстает от роста концентрации меди (см. рис. 1, на котором в качестве примера приведена концентрационная зависимость величин I^a для ассоциатов меди в смолах КБ-2 × 7 и КБ-2Э × 3).

При определенных концентрациях для всех исследованных ионитов в зависимости интенсивности сигнала ассоциата $I^a(c)$ наблюдается выраженный спад, после которого интенсивность может снова возрасти или уменьшиться, но не столь резко, как в первом случае. Границы начала и конца этого спада соответствуют следующим концентрациям:

Катионит	КБ-2Э × 3	КБ-2Т × 2	КБ-2Э × 7	КБ-2 × 7	КБ-2Э × 16
c, мг-экв/г	0.62 - 0.91	1.84 - 2.6	1.98 - 3.05	1.96 - 3.7	1.0 - 1.8

Они полностью совпадают с границами начала и конца перестройки индивидуальных комплексов

меди (а, следовательно, и их ассоциатов), зарегистрированной по изменению параметров и формы спектров ЭПР (см. рис. 1, 4 и табл. 2). Перестройка комплексов проявляется в изменении g_a и ширины линии изотропного сигнала, обязанного ассоциатам, а также в изменении g_{\perp} анизотропного сигнала от изолированных комплексов и возрастании его интенсивности в той области концентраций, где наблюдается первый спад сигнала ассоциата. Суперпозиция сигналов от изолированных комплексов и их ассоциатов на фоне возросшей ширины последних приводит к тому, что сверхтонкая структура как в параллельной, так и в перпендикулярной ориентациях не разрешается. Приведенные в табл. 2 значения g_{\parallel} для перестроенных комплексов определялись из значения g_a и g_{\perp} изолированного комплекса. Для уточнения параметров спектры ЭПР моделировались на ПЭВМ.

Возросшие после перестройки комплексов значения g -факторов указывают на ослабление связей меди с экваториальными лигандами. В ВС-ионитах, в матрице которых имеется свободная вода, это ослабление может достигаться за счет замещения кислородов части карбоксильных групп на кислороды молекул воды (значения g_{\parallel} и g_a для всех ионитов кроме сильносшитого КБ-2Э × 16 приближаются к значениям этих параметров для аквакомплексов). Но поскольку спектр индивидуального комплекса при комнатной температуре остается анизотропным, следует считать, что в ближайшее окружение меди помимо молекул воды входит по крайней мере одна карбоксильная группировка.

Ослабление связи медь-лиганд может происходить также и в результате того, что кислород при двойной связи в карбоксильной группировке $\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{<OH} \end{matrix}$ перестает участвовать в комплексообразовании, и лиганд координируется с медью только за счет кислорода ОН-группы. Такая ситуация, по-видимому, осуществляется в сильносшитом КБ-2Э × 16, влагоемкость которого существенно меньше, чем других изученных ионитов. Параметры спектров ЭПР для КБ-2Э × 16 имеют следующие значения: $g_{\parallel} = 2.365 \pm 0.005$, $g_a = 2.160 \pm 0.005$. Эти же значения g -факторов характерны для всех дегидратированных ионитов. Отсюда следует, что в ВС-образце КБ-2Э × 16 связь меди с лигандами в процессе перестройки ослабляется, но не в такой степени, как в ВС-ионитах с меньшими количествами сшивающих агентов. В том случае, когда количества комплексов, уже прошедших перестройку, и еще не испытавших ее, примерно равны, удается наблюдать сигнал, обязанный ассоциату с усредненным g -фактором: $g_a = (2.148 + 2.183)/2 = 2.165$. После завершения перестройки в процессе сорбции меди количество ассоциатов вновь

возрастает. Ближе к максимальной сорбции рост $I^a(c)$ замедляется или наблюдается повторный спад (как для КБ-2Э \times 3, см. рис. 1). Ширины линий в спектрах ЭПР вновь образованных ассоциатов существенно больше первоначальных (табл. 2), что несомненно указывает на ослабление в них обменных взаимодействий. Еще сильнее линии, обязанные ассоциатам, уширяются в процессе дегидратации (до 500 Гс).

Необычные экспериментальные факты: непропорциональность интенсивности сигнала ЭПР ассоциата, когда он является основным в наблюдаемом спектре, изменению концентрации сорбированной меди; провалы в зависимости $I^a(c)$ ассоциата; перестройка изолированных комплексов и их ассоциатов; более слабый обмен в ассоциатах в ДГ-ионитах можно объяснить, если предположить, что в полимерной матрице помимо центров, наблюдаемых методом ЭПР, образуются соединения, спектры ЭПР которых при используемых условиях не регистрируются. Чтобы проверить это предположение, мы исследовали зависимости площадей под кривыми поглощения, пропорциональные суммарной интенсивности сигналов изолированных комплексов и их ассоциатов, от концентрации сорбированных ионов. Для этого спектры ЭПР записывались при условиях, одинаковых для всех катионитов. Полученные значения $I^{\text{общ}}(c)$, приведенные к интенсивности спектра образца с минимальной концентрацией меди в каждой серии, представлены для ВС-катионитов на рис. 2. На рис. 3 приведены зависимости $I^{\text{общ}}(c)$ для ВС- и ДГ-образцов одного из катионитов (в данном случае для КБ-2 \times 7).

Приблизительно пропорциональный концентрации сорбированных ионов рост суммарной интенсивности спектров ЭПР в ВС-ионитах, в зависимости от их марки, наблюдается в областях концентраций 0.12 - 0.6; 0.12 - 1.0; 0.12 - 1.8 мг-экв/г. При более высоких концентрациях рост интенсивности замедляется, а в некоторых ионитах (КБ-2 \times 7, КБ-2Э \times 3, КБ-2Т \times 2) при определенных концентрациях происходит ее уменьшение. Следовательно, помимо моноядерных центров и их ассоциатов, спектры которых мы наблюдаем, в определенной области концентраций действительно образуются соединения, не дающие при используемых частотах и температурах наблюдаемого сигнала ЭПР. В ДГ-образцах начало их образования сдвигается в сторону меньших концентраций сорбированных ионов (см. рис. 3).

Какова природа этих соединений? Прежде всего ими могут быть полиядерные структуры, в которых ионы меди связаны мостиковыми карбоксильными группами, и в которых обменные взаимодействия $J_{ij}S_iS_j$ приводят к сильной делокализации электрона по центрам, образующим кластеры или цепочки. Такие соединения аномальны в магнитном отношении вследствие сильных

обменных взаимодействий между ионами меди. Ранее для карбоксильных катионитов в исходной Н-форме был обнаружен сигнал ЭПР от двуядерных комплексов меди, в которых ионы меди связаны в пары четырьмя карбоксильными группировками. Основное состояние в димере является немагнитным ($S = 0$), а сигнал ЭПР наблюдается от возмущенного триплетного состояния с $S = 1$; величина $J = 214 \text{ см}^{-1}$, $D = 0.36 \text{ см}^{-1}$ [1, 2, 5]. Очень незначительное количество таких "изолированных" димеров наблюдалось нами и в ионитах с исходной Na-формой при высоких концентрациях сорбированной меди. Вполне вероятно, что в ионитах с фибриллярной структурой основное количество димеров находится на близких расстояниях друг от друга, и димеры активно взаимодействуют между собой. Диполь-дипольные и межмолекулярные обменные взаимодействия должны в этом случае уширять спектр настолько, что в изученном диапазоне температур и частот он не будет регистрироваться [13]. Кроме того, сигнал ЭПР может не наблюдаться, если в кластерных или цепочечных соединениях с антиферромагнитным обменом возбужденные магнитные состояния расположены слишком высоко от основного немагнитного состояния. Не исключено и эффективное релаксационное уширение линий от мультиплетов с полным спином $S = 1, 2 \dots$.

С другой стороны, замедление роста или даже уменьшение общей интенсивности сигнала ЭПР с ростом концентрации сорбированного металла может быть также обязано, хотя это и маловероятно, переходу меди в другое, непарамагнитное, валентное состояние (например, одновалентное), или образованию нерастворимых гидроксидов меди, не дающих сигнала ЭПР.

Для выяснения природы образующихся соединений мы провели несколько независимых экспериментов. Поскольку в образовании карбоксильных полиядерных соединений задействовано повышенное количество функциональных группировок, и не все они расположены в удобных для комплексообразования конформациях, можно ожидать, что растяжение полимерных цепей при набухании ионита в процессе его гидратации приведет к разрыву части связей с высокомолекулярными лигандами в полиядерных соединениях. Разрушение полиядерных соединений способствует образованию моноядерных центров и их ассоциатов, т.е. интенсивность наблюдаемого сигнала ЭПР в этом случае должна возрастать. В изученных нами катионитах в зависимости от их марки и концентрации сорбированной меди при гидратации действительно наблюдается возрастание интенсивности регистрируемого сигнала в 1.1 - 1.7 раза, причем сильнее всего возрастает интенсивность в ионитах с наибольшей концентрацией ионов Cu^{2+} . Отметим, что аналогичное возрастание интенсивности при гидратации ионита наблюдалось и для исходной Н-формы

ионита, в которой велика концентрация дивалентных комплексов меди [4].

Гидратация, несомненно, не может вызвать окисление или восстановление меди или разрушить гидроксиды меди, если таковые имеются в фазе ионита. Отсюда увеличение интенсивности спектра ЭПР, вероятнее всего, обусловлено разрушением именно соединений, в которых ионы меди связаны карбоксильными мостиками, и которые при используемых частотах и температурах не дают наблюдаемого сигнала ЭПР. Для подтверждения данного вывода были получены оптические спектры отражения отрезков с различными концентрациями сорбированной меди. Оказалось, что при концентрациях, соответствующих замедлению роста или падению интенсивности спектров ЭПР, в оптических спектрах наряду с полосой с максимумом $\sim 13\,500\text{ см}^{-1}$, приписываемой $d-d$ -переходам, появляется и растет по интенсивности с увеличением концентрации меди полоса в области $25\,000 - 27\,000\text{ см}^{-1}$. Согласно литературным данным [14, 15], эта полоса обусловлена переносом заряда с несвязывающей орбитали мостичного лиганда на связывающую орбиталь иона меди в полиядерных соединениях.

Обработка образцов, содержащих повышенные концентрации меди(II), 2%-ным водным раствором аммиака также привела к увеличению интенсивности наблюдаемых спектров ЭПР от изолированных комплексов и их ассоциатов. Разрушение полиядерных соединений в этом случае, по-видимому, сопровождается вхождением молекул аммиака в ближайшее окружение меди. Изучение кинетики данного процесса позволило установить, что наиболее интенсивно полиядерные соединения разрушаются в течение первого часа контакта образцов с аммиачным раствором, затем разрушение, в зависимости от марки смолы, замедляется или прекращается совсем.

Таким образом, можно считать доказанным, что в карбоксильном катионите в исходной Na-форме при сорбции меди помимо моноядерных центров и их ассоциатов, в которых индивидуальность отдельных центров сохраняется, образуются и полиядерные соединения.

Если в исходной водородной форме полиядерные (дивалентные) соединения образуются в основном при малых степенях сорбции, а ассоциаты со слабым обменом – при повышенных концентрациях сорбированной меди (более 20% от СОЕ), то в исходной солевой форме наблюдается обратная картина. А именно: ассоциаты моноядерных центров начинают образовываться при малых степенях сорбции, а полиядерные соединения – при повышенных. Эти особенности в основном связаны с различием морфологической структуры ионитов: фибриллярной структурой исходной солевой формы и глобулярной структурой водородной формы. В последнем случае карбоксильные

группировки распределены в матрице ионита неравномерно и в местах их скопления ассоциированы за счет водородных связей, что настраивает катионит на образование полиядерных соединений меди при малых степенях сорбции металла.

В солевой форме ионита карбоксильные группы расположены относительно регулярно, поэтому ионы металла максимально сорбируются поверхностью зерна, и зона сорбции постепенно перемещается в глубь образца. В этих условиях изолированные центры меди легко создают повышенные локальные концентрации – ассоциаты уже при малых степенях сорбции. Когда количество ассоциатов в образце достигает некоторой критической величины, характерной для каждой марки ионита, создаются предпосылки для образования полиядерных соединений, в которых два или более иона меди связаны карбоксильными группами в пары, цепочки или кластеры, и в которых ионы меди находятся на более близких расстояниях ($r = 2.5 - 3\text{ \AA}$), чем в ассоциатах ($r = 7 - 8.5\text{ \AA}$) [5, 13].

При повышенных концентрациях сорбированного металла в условиях жесткой конкуренции за выгодно расположенные лиганды при одновременном формировании изолированных комплексов, их ассоциатов и полиядерных соединений образование последних может происходить в результате вовлечения лигандов или комплексов из структуры ассоциата (отсюда спады в зависимости $I^a(c)$ и перестройка комплексов), а также вновь сорбированных ионов металла, если они “садятся” в область ассоциированных комплексов. Особенно благоприятные условия для образования полиядерных соединений создаются в дегидратированных ионитах (см. рис. 1), так как в процессе удаления влаги полимерные цепи сближаются, следовательно, сближаются и ионы металла. Частичное “растаскивание” ассоциатов моноядерных комплексов при образовании полиядерных соединений естественно должно приводить к ослаблению обменных взаимодействий между ионами меди внутри ассоциатов и, как следствие, к возрастанию ширины линии их сигнала ЭПР, что особенно заметно проявляется в ДГ-ионитах.

При повышенных концентрациях вновь сорбируемая медь, которая по каким-либо причинам не вовлекается в структуру интенсивно образующихся полиядерных соединений, в основном формирует комплексы с меньшим количеством карбоксильных групп в первой координационной сфере металла (“перестроенные” комплексы), поскольку основная часть выгодно расположенных группировок задействована при образовании полиядерных соединений. Изолированные “перестроенные” комплексы в условиях, близких к максимальной сорбции меди, также образуют ассоциаты и в конце концов могут включаться в структуру полиядерных соединений.

Благоприятствуют образованию полиядерных соединений и повышенная гибкость полимерных цепей, и малая степень сшивки ионитов. Так, при одинаковых степенях сшивки в КБ-2Э × 7 и КБ-2 × 7 полиядерные соединения начинают образовываться при меньших концентрациях сорбированной меди в ионите с более гибким сшивающим агентом (см. рис. 2), а в КБ-2Э × 3 раньше, чем в КБ-2Э × 16 (разные степени сшивки при одинаковом сшивающем агенте).

Наличие полиядерных соединений необходимо учитывать при практическом использовании ионитов, особенно в катализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Липунов И.Н., Казанцев Е.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. № 5. С. 651.
2. Vishnevskaja G.P., Saphin R.Sh. et al. // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 5. P. 1329.
3. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21Б. № 10. С. 767.
4. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Радионов Б.К. // Там же. 1987. Т. 29Б. № 4. С. 247.
5. Вишневецкая Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992. 165 с.
6. Юфрякова Н.К., Чувелева Э.А., Назаров П.П. и др. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 7. С. 1767.
7. Эфендиев А.А., Шахтахтинская А.Т. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. № 2. С. 314.
8. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. 557 с.
9. Астанина А.Н., Смирнов Г.Л., Скворцова Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1786.
10. Anderson P.W., Weiss P.R. // Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. № 2. P. 269.
11. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М., Тимеров Р.Х., Усачева Н.Ф. // ЖЭТФ. 1961. Т. 41. № 4. С. 1076.
12. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Рамазанов Р.Г., Горожанин В.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. № 5. С. 688.
13. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.: Наука, 1988. 181 с.
14. Dubicki L., Martini R.L. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 9. P. 2203.
15. Яблоков Ю.В., Гаврилов В.В., Романенко Л.Н. // Радиоспектроскопия. М.: Наука, 1973. С. 31 - 75.

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРОВ С ПЛЕНОЧНЫМИ КРЕМНЕЗЕМНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

© 1994 г. А. Ю. Фадеев, Ю. К. Алешин, Г. В. Лисичкин

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

Поступила в редакцию 02.04.93 г.

Рассмотрены методы получения пористых пленочных кремнеземных покрытий на поверхности пьезокварцевых резонаторов. Проведено химическое модифицирование поверхности пленок кремнийорганическими соединениями. Исследованы адсорбционные свойства полученных датчиков. Определены структурно-геометрические характеристики образованных пористых покрытий.

Свойство пьезокварцевых резонаторов (ПКР) уменьшать частоту резонанса при увеличении массы вещества, адсорбированного на поверхности резонатора, определяет их широкое использование в современных измерительных приборах [1]. Уравнение, связывающее изменение частоты (Δf) с изменением массы (Δm), в простейшей форме выглядит следующим образом [2]:

$$-\Delta f = K\Delta m. \quad (1)$$

Высокая массочувствительность (доли нг) определяет интерес к использованию ПКР в качестве своеобразных микровесов в научных исследованиях (например, для изучения начальных стадий химических реакций [3], адсорбции [4, 5], фазовых переходов [6] происходящих на поверхности ПКР, в качестве детекторов газовых и жидкостных хроматографов [7], для целей иммуноферментного анализа [8] и др.).

Наиболее широкое применение в аналитической практике получили резонаторы с нанесенными сорбирующими покрытиями. Активные исследования в этом направлении проводятся уже около 30-ти лет и в основном связаны с разработкой новых типов покрытий с целью получения чувствительных и избирательных сорбционных датчиков [9 - 11]. В большинстве случаев в качестве материала покрытия используются органические соединения, в том числе полимерные, удерживаемые на поверхности только силами адгезии. Такие покрытия недолговечны, подвержены микробиологическому воздействию, изменяют свои свойства в процессе эксплуатации, окисляются и т.д.

В связи с изложенным представляется актуальной разработка покрытий ПКР на основе минеральных оксидов. На наш взгляд, пленки минеральных оксидов с развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью являются перспективными материалами для создания сорбционных датчиков на основе ПКР. Дополнительно

открывается возможность направленного регулирования адсорбционных свойств датчиков за счет химического модифицирования поверхности оксида.

Данная работа посвящена разработке методов модифицирования ПКР пленками на основе пористого кремнезема и исследованию адсорбционных и структурно-геометрических характеристик таких покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для исследования адсорбции на пьезокварцевых резонаторах. Блок-схема установки изображена на рис. 1. Поток I_1 газа-носителя

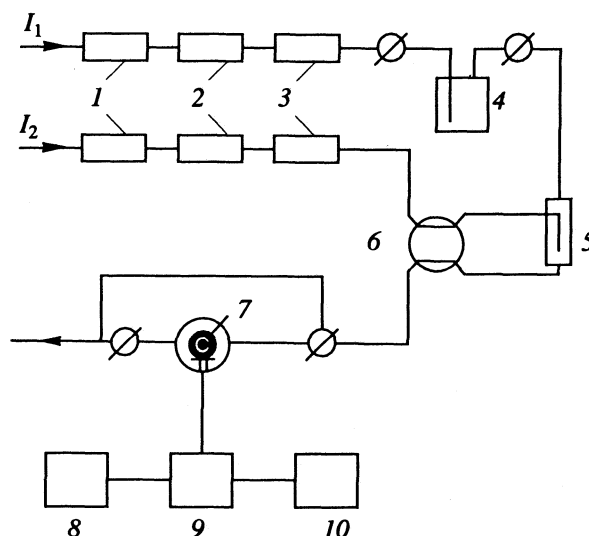


Рис. 1. Блок-схема установки для исследования адсорбции на пьезокварцевых резонаторах: 1 – регулятор давления, 2 – регулятор расхода, 3 – осушитель, 4 – барботер, 5 – смеситель, 6 – четырехходовой кран, 7 – резонатор, 8 – генератор, 9 – блок питания, 10 – частотомер.

(азота), пройдя блок подготовки, насыщался в барботере 4 парами органического вещества, далее в смесителе 5 разбавлялся потоком чистого газа-носителя I_2 в соотношении, определяемом скоростями потоков v_1 и v_2 соответственно. Результирующий поток поступал в измерительную ячейку с ПКР, после установления адсорбционного равновесия (5 - 45 мин) резонансную частоту записывали. Относительное давление паров в потоке рассчитывали по уравнению [5]:

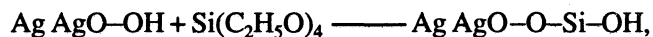
$$p/p_0 = v_1/(v_1 + v_2). \quad (2)$$

Уравнение (2) было проверено экспериментально газохроматографически. Незначительные отклонения (10 - 15%) наблюдались в области "больших" разбавлений (p/p_0 меньше 0.05). Изотермы адсорбции получали в виде зависимости $\Delta f = F(p/p_0)$. Далее по уравнению

$$-\Delta f \text{ (кГц)} = 1.2 \Delta m \text{ (мкг)} \quad (3)$$

вычисляли адсорбцию в единицах массы. Уравнение (3) было получено путем нанесения известных количеств аэросила на поверхность ПКР и измерением соответствующих изменений частоты.

Нанесение кремнеземных покрытий. В работе использовали ПКР (АТ-срез) с базовой частотой 10 МГц, диаметр напыленных серебряных электродов 6 мм. Перед нанесением покрытий все образцы обрабатывали раствором тетраэтоксисилана в толуоле при комнатной температуре



промывали дистиллированной водой и высушивали. Такая обработка приводит (после гидролиза этоксилильных групп) к получению слоя силанольных групп на поверхности. Полученные силанольные группы в дальнейшем участвуют в образовании химических (силоксановых) связей с материалом покрытия, обеспечивая прочную адгезию к подложке.

Покрытия из аэросила. В работе использовали аэросилы марок А-380, А-300 и А-175, обладающих согласно паспортным данным удельными поверхностями 380, 300 и 175 м²/г и средним размером частиц около 7, 10 и 15 нм соответственно.

Навеску аэросила (10 - 50 мг) диспергировали в 10 - 20 мл водного раствора с заданными рН, обрабатывали суспензию при помощи ультразвукового излучателя (мощность 100 Вт) 5 - 10 мин и оставляли на 24 ч. Микрошприцем отбирали 0.4 - 10 мкл суспензии и помещали в центр электрода резонатора. Для нанесения на другую сторону резонатора эту операцию повторяли. Образец сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 100°C в течение 10 - 15 мин.

Покрытия из тетраэтоксисилана. Аликвоту тетраэтоксисилана растворяли в водном растворе с заданным рН, обрабатывали ультразвуком и

оставляли на 6 ч. Далее все операции проводили как для покрытий из аэросила.

Химическое модифицирование полученных кремнеземных пленок триметилхлорсиланом и гамма-аминопропилтриэтоксисиланом проводили 5%-ным раствором модификатора в абсолютном толуоле.

Определение структурно-геометрических характеристик пленок кремнезема проводили на основе полученных изотерм адсорбции толуола. Удельную поверхность определяли по методу БЭТ [12], полагая адсорбционную площадку толуола на кремнеземе равной 0.58 нм² [13]. Эффективный диаметр пор рассчитывали по уравнению Томпсона-Кельвина из десорбционной ветви гистерезиса [12].

Анализ поверхности методом электронной микроскопии. Анализ проводили при помощи электронного микроскопа JTV 100CX, оснащенного сканирующей приставкой JEM ASID 4D. Образцы исследовали при ускоряющем напряжении 40 кВ в режиме отраженных электронов, увеличение от 500 до 50000 раз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения тонких пористых кремнеземных пленок на поверхности серебряных электродов ПКР, на наш взгляд, лучше подходит золь-гель метод. Данный метод хорошо разработан и широко применяется, например, для получения тонких пленок минеральных оксидов на подложках [14]. Кроме того, структурные характеристики кремнезема, получаемого по золь-гель методу, можно варьировать в значительной степени, управляя размером частиц золя и условиями перехода золя в гель [15, 16], что позволяет получать покрытия с заданной пористой структурой.

В рамках выбранного метода мы использовали два варианта, отличающиеся способом получения золя кремневой кислоты: а) гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана; б) использование готового золя, полученного диспергированием в воде частиц непористого кремнезема - аэросила. В качестве варьируемых параметров были выбраны рН золя и, кроме того, для покрытий из аэросила - размер и форма частиц.

Характеристики исследованных образцов и условия их получения приведены в табл. 1. Для всех образцов были получены полные изотермы адсорбции-десорбции толуола и рассчитаны структурно-геометрические характеристики. На рис. 2 приведены типичные изотермы, полученные на ПКР с нанесенными кремнеземными пленками. В соответствии с общепринятой классификацией [17], ярко выраженный выпуклый к оси ординат начальный участок и характерная петля десорбционного гистерезиса позволяют отнести изотермы, полученные на пленках из аэросила, к изотермам адсорбции на мезопористых твердых

Таблица 1. Условия получения и структурные характеристики кремнеземных покрытий кварцевых пьезорезонаторов

Образец	pH(золя)	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{пор}$, нм	$V_{пор}$, мл/г
1	3.0	170	2-3	0.07
2	5.0	194	2-3	0.10
3	7.0	316	2-3	0.22
4	7.4	341	3-4	0.16
5	8.2	251	2-3	0.12
6	9.0	220	2-3	0.12
7	8.2	146	2-4	0.14
8	8.2	170	2-4	0.15
9	2.3	-	-	0.62
10	4.4	-	-	0.59

Примечание. Образцы 1 - 6 - аэросил А-380; 7 - аэросил А-175; 8 - аэросил А-300; 9, 10 - $(C_2H_5O)_4Si$.

Таблица 2. Адсорбционные характеристики (наклон начального участка изотермы адсорбции, Гц/(Па мкг моль)) пьезокварцевых резонаторов с нанесенными покрытиями для различных сорбатов

Покрытие	Толуол	Пиридин	Нитробензол	Нафталин
Аэросил А-380	3.7	6.5	108	284
Аэросил А-380/ NH_2	0.8	2.2	30	200
Аэросил А-380/ТМС	0.7	1.2	18	170

телах. С другой стороны, общий вид изотерм, полученных на пленках из тетраэтоксисилана, позволяет предположить помимо мезопор наличие микропористости. Таким образом, для этих образцов уверенно можно было определить

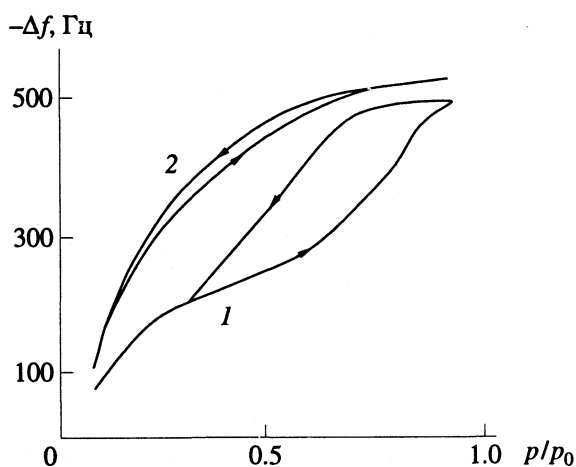


Рис. 2. Изотермы адсорбции толуола на пьезокварцевом резонаторе с покрытием из аэросила (1) и тетраэтоксисилана (2): образцы 3 и 10 (табл. 1) соответственно.

только суммарный объем пор по конечной точке изотермы. В связи с этим основное внимание в работе было уделено покрытиям на основе аэросила (образцы 1 - 8, табл. 1).

Сравнительно невысокие удельные объемы пор исследованных образцов свидетельствуют об очень плотной упаковке частиц в пленке. Действительно, при нанесении на подложку тонких пленок золя кремневой кислоты высушивание происходит быстрее, чем гелеобразование, и частицы кремнезема оказываются стянутыми в плотно упакованное состояние силами поверхностного натяжения при испарении воды. Значение координационного числа упаковки частиц, которое можно вычислить из данных по пористости образца в рамках глобулярной модели, составляет 9 - 11, тогда как для силикагелей получаемых нейтрализацией силиката натрия эта величина обычно составляет 5 - 6 [16].

Зависимости удельной поверхности и суммарного объема пор пленок, полученных из аэросила, от pH золя приведены на рис. 3. Видно, что обе зависимости имеют максимум в области pH 7.0 - 8.0. На наш взгляд, полученные результаты можно объяснить следующим образом. В кислой среде частицы кремнезема практически не заряжены (изоэлектрическая точка кремнезема $pI = 2.0$ [16]) и могут сильно агрегировать в растворе, что приводит к потерям величины поверхности в местах контакта первичных глобул. Малый объем пор связан с тем, что такие пленки подвергаются сильному сжатию силами поверхностного натяжения, которые могут быть значительны при таких малых размерах пор [16]. В области pH 6 - 8 частицы уже несут на поверхности отрицательный заряд и агрегируют не так сильно. Отсюда больше диаметр пор и удельная поверхность, следовательно меньше и сжатие при высушивании, а следовательно больше объем пор. Дальнейшее

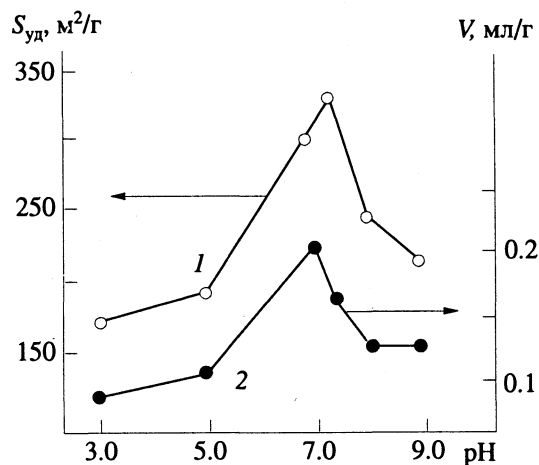


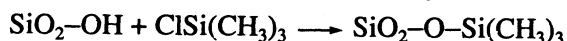
Рис. 3. Зависимости удельной поверхности (1) и суммарного объема пор (2) для покрытий, полученных из аэросила А-380 от pH золя.

повышение pH золя приводит к заметной пере-конденсации кремнезема в растворе, приводящей в свою очередь к росту среднего размера частиц при уменьшении их числа. Удельная поверхность падает, также падает и объем пор, так как связь между крупными частицами менее прочная и они сильно уплотняются при высушивании.

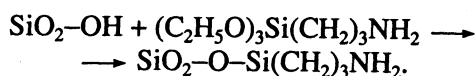
Аналогичные результаты наблюдали авторы [18], которые изучали получение пористого кремнезема из золь в условиях быстрого перехода золя в ксерогель.

Кривые распределения объемов пор по размерам, рассчитанные по уравнению Томпсона-Кельвина, имели один четкий максимум в области 2 - 4 нм, положение которого практически не зависело от условий получения пленки (табл. 1). Однако к этим результатам следует относиться с осторожностью потому, что они находятся на пределе применимости метода расчета [17]. Кроме того, вероятно, существует второй максимум на кривой распределения в области больших диаметров. Так, на электронных микрофотографиях хорошо видны поры с размерами 30 - 50 нм (рис. 4).

Для химического модифицирования поверхности полученных пленок были выбраны образцы с наибольшим объемом пор (образец 3, табл. 1). Модифицирование проводили кремнийорганическими соединениями по хорошо известной схеме. Обработка триметилхлорсиланом блокирует доступные силанольные группы поверхности



и приводит к более однородной и менее специфичной по сравнению с исходной поверхности [19, 20]. Обработка гамма-аминопропилтриэтоксисиланом приводит к образованию сорбента, специфичного к "кислым" сорбатам [19]



Адсорбционные свойства "чистой" и модифицированных нанесенных пленок испытывали по отношению к ряду органических соединений (табл. 2). Представленные в табл. 2 величины численно равны изменению частоты резонатора, помещенного в поток с относительным давлением пара сорбата 0.1 от насыщенного. Значения изменения частоты приведены к единице массы нанесенной пленки и единице давления сорбата, что позволяет сравнивать специфичность сорбентов между собой. Видно, что во всех случаях адсорбция резко уменьшается при переходе к модифицированным образцам. Из литературы известно, что замена силанольных групп поверхности объемными триметилсилильными группами уменьшает как величину адсорбции, так и энергию взаимодействия сорбат-сорбент [19, 20]. Введение в привитый слой аминогруппы увеличивает возможности специфических взаимодействий, кроме того, после модифицирования поверхности

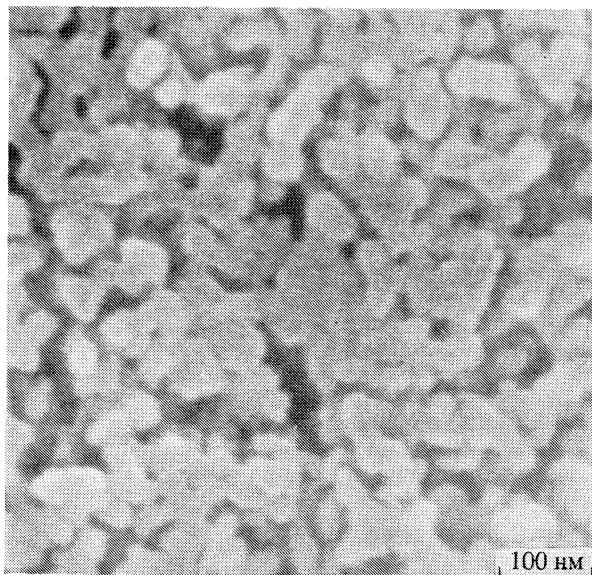


Рис. 4. Электронная фотография пьезокварцевого резонатора с нанесенным покрытием из аэрозоля (образец 3, табл. 1). Напыление - золото, увеличение 50000 раз.

триэтоксисиланами и гидролиза этокси-групп в привитом слое образуются доступные силанольные группы [19]. В связи с этим адсорбция на аминированной пленке несколько выше, чем на триметилсилилизированной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 183.
2. Sauerbrey G.Z. // Z. Phys. 1959. В. 155. S. 206.
3. Haller L., White P. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1784.
4. Enders H.E. et al. // Sensors and Actuators. В., 1992. В. 6. S. 285.
5. Martin S.J., Ricco A.J., Ginley D.S., Zipperman T.E. // IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control. 1987. V. UFFC-34. № 2. P. 142.
6. Okahata Y., Ebato H. // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 2185.
7. Shulz W.W., King W.H. // J. Chromatogr. 1973. V. 11. P. 343.
8. Ngeh-Ngwainbi J., Suleiman A.A., Guilbault G.G. // Biosensors & Bioelectronics. 1990. V. 5. P. 13.
9. Guilbault G.G., Jordan J.M. // CRC Critical Reviews in Anal. Chem. 1988. V. 19. P. 1.
10. McCallum J.J. // Analust. 1989. V. 114. P. 1173.
11. Okahata Y., En-na G., Ebato H. // Anal. Chem. 1990. V. 62. P. 1431.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 75.

13. *McClellan A.L., Harnsberger H.F.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1967. V. 23. P. 577.
14. *Кауль А.Р.* // *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* 1989. Т. 34. С. 492.
15. *Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.* Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1973. 200 с.
16. *Айлер Р.К.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Гл. 4, 5.
17. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 121.
18. *Труханова Н.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1990.
19. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
20. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1985. С. 93.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543:544

АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИММ-ГЕПТАЗИНА

© 1994 г. Т. Б. Гаврилова, Ю. С. Никитин, Т. А. Рудницкая

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

Поступила в редакцию 26.05.93 г.

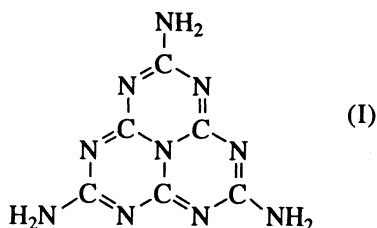
Методом газовой хроматографии исследованы свойства поверхности новых органических адсорбентов ряда симм-гептазина с различными заместителями в кольце: мелема, его димера (димелемона) и циамеллуровой кислоты. Установлено, что поверхность производных симм-гептазина характеризуется достаточно высокой однородностью и невысоким дисперсионным потенциалом, а также наличием активных центров, способных к образованию водородной связи с функциональными группами молекул. Изучены различия в удерживании молекул на этих адсорбентах. Показано, что замена заместителей в гептазиновом кольце приводит к изменению геометрии и химии поверхности. Сделан вывод о возможности использования производных симм-гептазина для селективного газохроматографического анализа и накопления широкого набора органических соединений из окружающей среды.

В последние годы для изучения химии и геометрии поверхности широко используют хроматографические методы. Большой интерес представляет исследование свойств поверхности производных симм-гептазина, относящихся к практически неизученным органическим адсорбентам [1]. Известно, что многие производные симм-гептазина отличаются большой термической стойкостью (выше 400°C) и малой растворимостью как в органических, так и неорганических растворителях [2].

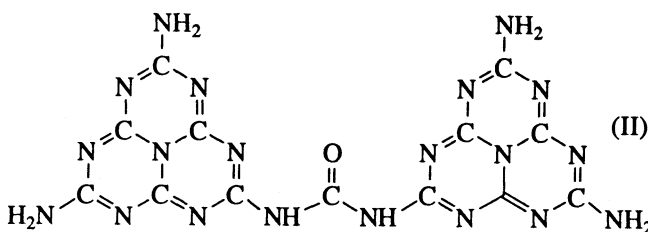
В настоящей работе проведено исследование свойств поверхности производных симм-гептазина методом газовой хроматографии.

Для хроматографического изучения были выбраны адсорбенты ряда симм-гептазина с разными заместителями в кольце:

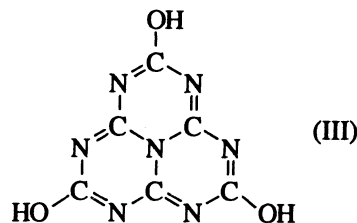
мелем (2,6,10-триамино-симм-гептазин)



димер мелема-димелемон (N,N'-бис(6,10-диамино-симм-гептазин-2-ил)мочевина)



циамеллуровая кислота (2,6,10-триокси-симм-гептазин)



Получение и свойства соединений I - III описаны в работах [2 - 5]. Величина удельной поверхности, определенная методом тепловой десорбции азота и методом парамагнитного зонда [6], составляет для мономеров I и III - 10 и 8 м²/г соответственно, а для II - 25 м²/г. Газохроматографические исследования проводились на хроматографе марки "Цвет-165" с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовался азот, скорость которого составляла 20 мл/мин. Применялись стеклянные колонны длиной 0.5 м и внутренним диаметром 1 - 1.5 мм.

В работе были определены термодинамические характеристики адсорбции молекул разной природы: абсолютные удерживаемые объемы (V_A), относительные удерживаемые объемы к гептану ($V_{отн}$) и дифференциальные теплоты адсорбции при близком к нулевому заполнению поверхности (\bar{q}_1).

Как следует из табл. 1, наблюдается снижение величин адсорбции (V_A) *n*-алканов в ряду II-I-III, т.е. при изменении заместителя в гептазиновом кольце меняется свободная энергия дисперсионного взаимодействия этих адсорбатов с поверхностью.

Различие в адсорбции *n*-алканов на I и II с ростом углеродной цепи молекул усиливается. Это

Таблица 1. Величины удерживаемых объемов (V_A , мл/м²) при 150°C, дифференциальных теплот адсорбции (\bar{q}_1 , кДж/моль) молекул разной полярности на адсорбентах I - III

Адсорбат	V_A	$V_{отн}$	\bar{q}_1	V_A	$V_{отн}$	\bar{q}_1	V_A	$V_{отн}$	\bar{q}_1
	I			II			III		
<i>n</i> -Гептан	0.44	1	48	0.66	1	46	0.12	1	42
<i>n</i> -Октан	0.96	2.2	50	1.62	2.5	52	0.28	2.3	49
<i>n</i> -Нонан	2.09	4.7	52	3.48	5.3	56	0.71	5.9	53
Толуол	0.62	1.4	51	1.32	2.0	50	0.32	2.7	58
Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир	0.80	1.8	55	1.51	2.3	59	0.86	7.2	69
<i>n</i> -Пропилацетат	2.45	5.7	65	4.90	7.4	67	3.31	27.6	69
<i>n</i> -Бутанол	5.41	12.3	72	8.52	12.9	70	3.90	32.5	68
<i>n</i> -Пентанол	12.1	27.5	74	17.0	25.7	74	8.40	70.0	72
<i>n</i> -Гексанол	31.6	71.8	76	39.6	60.0	77	15.8	131	76
Анилин	19.1	47.8	72	—	—	—	—	—	—
Валериановая кислота	—	—	—	—	—	—	48.7	406	82

также видно из уравнений для зависимости $\lg V_A$ от числа атомов углерода в молекуле *n*-алканов на этих адсорбентах (табл. 2), которые определены для 4 - 5 молекул одного гомологического ряда с коэффициентом корреляции не менее 0,999. Большие значения коэффициента b для *n*-алканов на адсорбенте II по сравнению с I свидетельствуют о более высоком вкладе $-\text{CH}_2$ -группы в удерживание этих молекул, что, по-видимому, связано с большей энергией взаимодействия метиленовых групп с поверхностью II. Действительно, из табл. 1 видно, что вклад метиленового звена в теплоту адсорбции $\Delta\bar{q}_1$ на II и III составляет в среднем 4 - 5 кДж/моль, а на I составляет всего 2 кДж/моль. Эта величина значительно ниже не только по сравнению с $\Delta\bar{q}_1$ на II и III, но и по сравнению с $\Delta\bar{q}_1$ на жидкой фазе - сквалане [7].

Замена аминогрупп в гептазиновом кольце на ОН-группы (III) практически не влияет на величину поверхности, но приводит к уменьшению абсолютных удерживаемых объемов *n*-алканов (табл. 1). Возможно, распределение и доступность силовых центров, ответственных за дисперсионные взаимодействия молекул с поверхностью amino- и оксипроизводных, различны.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $\lg V_A = a + bn_C$ при адсорбции *n*-алканов и *n*-спиртов на адсорбентах I - III

Адсорбат	$-a$	b	$-a$	b	$-a$	b
	I		II		III	
<i>n</i> -Алканы	2.73	0.34	2.90	0.39	3.66	0.38
<i>n</i> -Спирты	0.81	0.38	0.42	0.33	0.63	0.34

Сопоставление абсолютных удерживаемых объемов ароматических и кислородсодержащих соединений показывает, что они адсорбируются на димелемоне сильнее, чем на мономерах (табл. 1), вследствие значительного вклада дисперсионных взаимодействий этих молекул с поверхностью димера.

Влияние химии поверхности изучаемых адсорбентов наиболее наглядно демонстрируют величины относительных удерживаемых объемов полярных молекул. Значения $V_{отн}$ ароматических соединений, простых и сложных эфиров на поверхности производных *симм*-гептазина увеличиваются в ряду I-II-III. Более высокую полярность поверхности II по сравнению с I можно объяснить наличием группы мочевины в молекуле II.

На аминопроизводных *симм*-гептазина близки величины $V_{отн}$ *n*-бутанола. Однако уже для *n*-гексанола на II значение $V_{отн}$ меньше, чем на I. Возможно, в отличие от I на II по мере удлинения углеводородного радикала вклад водородной связи ОН-группы спирта с поверхностью ослабевает. Можно предположить, что влияние активных центров поверхности II на адсорбцию спиртов уменьшается из-за стерических препятствий при росте углеводной цепи молекул адсорбатов.

При адсорбции на III величины $V_{отн}$ для всех кислородсодержащих соединений в 2 - 4 раза выше, чем на I и II.

Характерная особенность изучаемых адсорбентов - высокие значения теплот адсорбции кислородсодержащих соединений по сравнению с углеводородами (табл. 1). Значение \bar{q}_1 *n*-гексанола возрастает по отношению к \bar{q}_1 *n*-гептана на I, II и III на 28, 31 и 34 кДж/моль соответственно. Это свидетельствует о большом вкладе энергии

Таблица 3. Значения удельных удерживаемых объемов органических веществ при 20°C (V_g , л/г) и 300°C (V_g , мл/г) на адсорбентах гептазинового ряда (I - III) и тенаксе GC (IV)

Адсорбаты	I		II		III		IV
	20°C	300°C	20°C	300°C	20°C	300°C	20°C
<i>n</i> -Гептан	1.6	0.1	5.3	0.6	0.3	0.06	131.1
Метилэтилкетон	17.6	0.1	96.5	0.5	66.9	0.07	39.8
Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир	7.6	0.1	63.3	0.5	34.0	0.03	—
<i>n</i> -Пропилацетат	111	0.2	599	0.8	171	0.2	257
<i>n</i> -Бутанол	517	0.2	1600	1.2	148	0.2	54.9
Дихлорметан	—	—	2.8	0.03	—	—	—
Ацетоальдегид	—	—	4.0	0.03	—	—	—
Нитробензол	1.6×10^3	0.9	—	—	431	0.5	—
Бензонитрил	1.1×10^3	0.5	—	—	689	0.5	—
Анилин	2.0×10^3	1.1	—	—	—	—	—
Фенол	—	—	—	—	3.1×10^3	0.6	—
Валериановая кислота	—	—	—	—	1.6×10^4	1.0	—

водородной связи в удерживание спиртов на поверхности производных *смм*-гептазина.

На поверхности III обратимо адсорбируются карбоновые кислоты, что отличает III от аминокислотных производных. Адсорбция кислот, образующих водородную связь с активными центрами поверхности III, заметно больше, чем адсорбция всех остальных молекул. Вклад водородной связи в общую теплоту адсорбции валериановой кислоты с поверхностью составляет ~40 кДж/моль.

Удерживание молекул на поверхности III не коррелирует ни с дипольным моментом, ни с поляризуемостью. Например, валериановая кислота ($\mu = 1.45D$) удерживается значительно сильнее бензонитрила ($\mu = 4.39D$) и нитробензола ($\mu = 4.22D$), которые не несут протонодонорной функции (рис. 1). Из рис. 1 видно, что бензонитрил, обладающий электронодонорными свойствами, адсорбируется на III сильнее нитробензола. Очевидно, для этого адсорбента играют большую роль в адсорбции молекул выходящие на поверхность кислые OH-группы, которые вызывают также сильную адсорбцию органических оснований, например анилина.

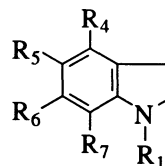
На поверхности I, в отличие от III, происходит обратимая адсорбция органических оснований, и нитробензол удерживается сильнее бензонитрила (рис. 1). Согласно модели, предложенной в работе [2], активными центрами I являются боковые атомы азота, которые, вероятно, и выходят на поверхность. Следовательно, производные *смм*-гептазина проявляют высокую специфичность по отношению к молекулам с активными функциональными группами. Разные заместители в гептазиновом кольце изменяют свойства поверхности этих соединений.

Исследованные адсорбенты были использованы для решения практических задач по анализу

трудноразделяемых смесей органических соединений с близкими физико-химическими свойствами. Была изучена селективность этих адсорбентов по отношению к изомерам. Хроматограмма рис. 2 демонстрирует возможность селективного разделения простых и сложных эфиров на диметилеоне. Как видно из рис. 2, наблюдается полное разделение как структурных изомеров (диизопропиловый эфир—ди-*n*-пропиловый эфир), так и изомеров положения (*n*-бутилпропионат—*n*-амил-ацетат), причем адсорбция эфиров тем меньше, чем ближе разветвление к функциональной группе. По-видимому, это связано со стерическими препятствиями при формировании водородной связи функциональных групп молекул с поверхностью.

Свойства поверхности циамеллуровой кислоты позволяют использовать ее для прямого анализа одноосновных кислот (рис. 3).

Адсорбент — мелем, у которого в гептазиновом кольце оксигруппы заменены на аминокгруппы, пригоден для газохроматографического анализа органических оснований, например производных



индола (рис. 4) R_6 , R_7 , R_1 , R_2 . Как следует из

хроматограммы, два последних компонента (пики 3 и 4) полностью разделились. Более слабое удерживание 1-циклогексил-2,4,6-триметилиндола (пик 3) можно объяснить экранированием активного атома азота объемным радикалом циклогексила.

Низкий адсорбционный потенциал поверхности мелема по отношению к углеводородам позволил

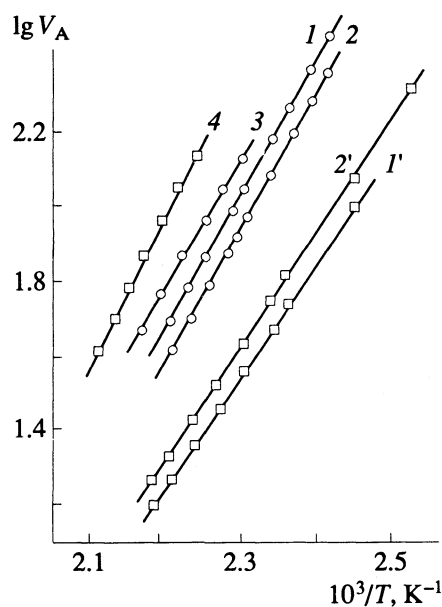


Рис. 1. Зависимости $\lg V_A$ от обратной температуры для нитробензола (1, 1'), бензонитрила (2, 2'), анилина (3) и валериановой кислоты (4) на мелеме (1 - 4) и циамеллуровой кислоте (1', 2').

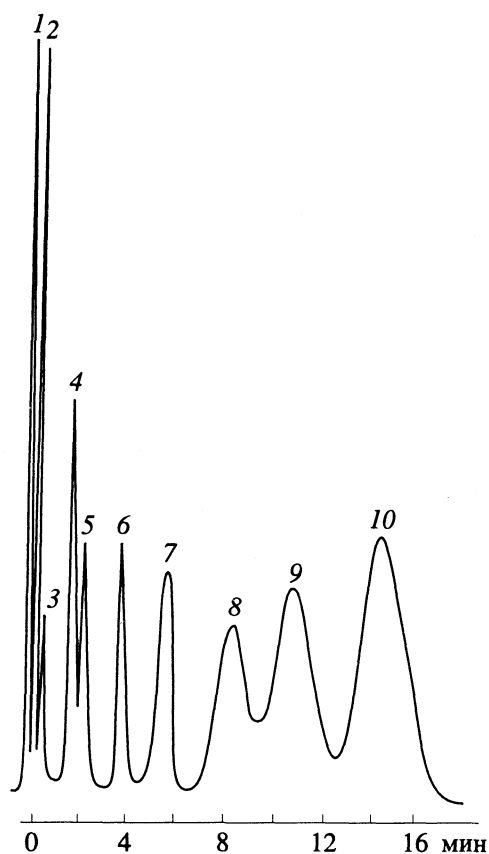
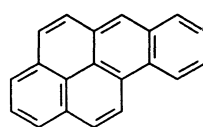
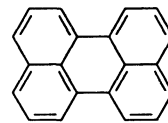


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси эфиров на димелемоне при 135°C. Колонна 0.5 м × 1.5 мм; 1 - диизопропиловый эфир, 2 - ди-*n*-пропиловый эфир, 3 - этилацетат, 4 - метилбутират, 5 - *n*-пропилацетат, 6 - ди-*n*-бутиловый эфир, 7 - втор-бутилпропионат, 8 - изобутилпропионат, 9 - *n*-бутилпропионат, 10 - *n*-амилацетат.

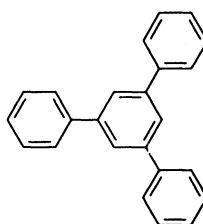
использовать его для газохроматографического анализа полиароматических соединений (рис. 5):



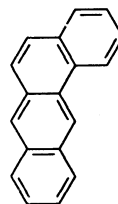
(1)



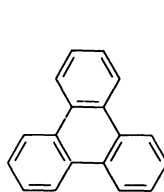
(2)



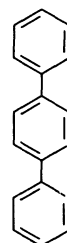
(3)



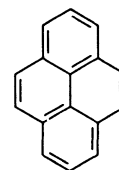
(4)



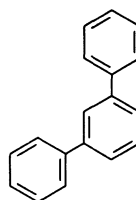
(5)



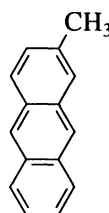
(6)



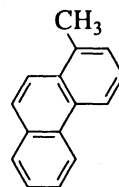
(7)



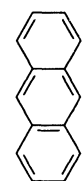
(8)



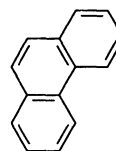
(9)



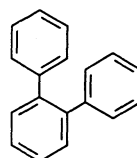
(10)



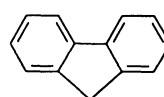
(11)



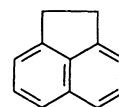
(12)



(13)



(14)



(15)



(16)

На колонне, содержащей всего 0.2 г адсорбента возможно разделение изомеров терфенила, фенантрена с антраценом и перилена с бензпиреном. Критерий разделения R_f для этих пар составляет 0.8 - 0.9.

Характерная особенность адсорбентов ряда *симм*-гептазина (сильное удерживание полярных молекул и высокие значения их теплот адсорбции

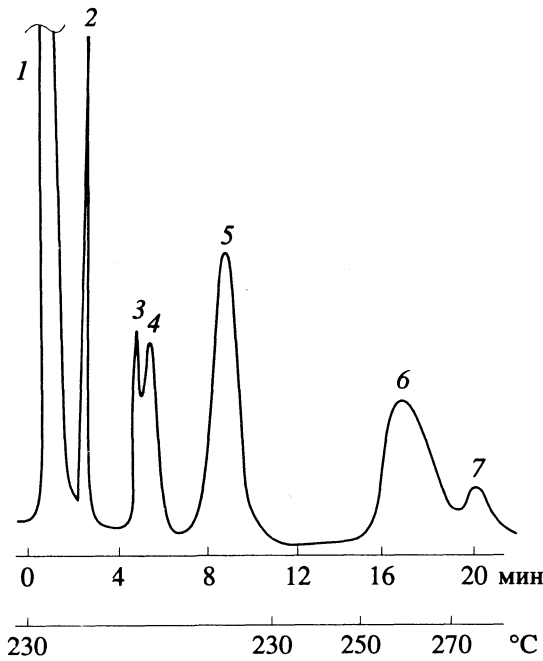


Рис. 3. Хроматограмма разделения производных бензойной кислоты на цамеллуровой кислоте; 1 – C_2H_5OH , 2-7 – $HOOC-C_6H_4-R$, R : 2 – H , 3 – CH_3 , 4 – Cl , 5 – OCH_3 , 6 – NO_2 , 7 – OH . Колонна $0.5 \text{ м} \times 1.5 \text{ мм}$.

по сравнению с углеводородами) может быть использована для концентрирования токсичных соединений из воздушной среды. Для нахождения оптимальных условий концентрирования и термодесорбции были определены удерживаемые объемы при 20 и 300°C (табл. 3). Мелом целесообразно использовать для накопления средне- и труднолетучих соединений, а также органических оснований, например анилина. Термодесорбция этих соединений происходит полностью и быстро при 300°C.

Адсорбционная емкость (V_g при 20°C) III по отношению к кетонам, простым и сложным эфирам заметно превосходит те же величины на I; можно применять III также для концентрирования фенолов и органических кислот, поверхность при этом полностью регенерируется при 300°C. Например, для валериановой кислоты, несмотря на высокую адсорбционную емкость при 20°C ($1.6 \times 10^4 \text{ л/г}$), время выхода из колонны при 300°C составляет ~6 с.

Вследствие высокого адсорбционного потенциала поверхности II удобно использовать для накопления легколетучих соединений таких, как дихлорметан, ацетальдегид, ацетон и другие. На рис. 6 для сравнения приведены V_g ацетона при 20 и 200°C для II и ряда других часто используемых адсорбентов-накопителей [8 - 10]. Удерживаемый объем ацетона на II при комнатной температуре значительно превышает соответствующие значения на полимерных адсорбентах (тенакс GC и по-

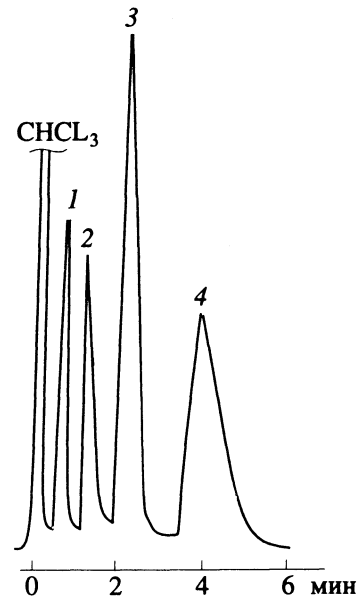


Рис. 4. Хроматограмма разделения смеси замещенных индолов, полученная на колонне ($0.5 \text{ м} \times 1 \text{ мм}$) с мелом при 260°C; 1 – $R_i = CH_3$ ($i = 1, 2, 4, 5$), H ($i = 6, 7$); 2 – $R_i = CH_3$ ($i = 1, 2, 4, 6$), H ($i = 7$), $HC(CH_3)_2$ ($i = 5$); 3 – $R_i = CH_3$ ($i = 2, 4, 6$), H ($i = 5, 7$), C_6H_{11} ($i = 1$); 4 – $R_i = CH_3$ ($i = 1, 2, 6, 7$), H ($i = 5$), $H_2C-C(CH_3)_3$ ($i = 4$).

лисорбе-1) и карбохроме С. Термодесорбцию на II, как и на указанных адсорбентах, целесообразно проводить при 200°C. Используя активные угли, можно добиться более высокой адсорбции легколетучих соединений, но термодесорбция с углей затруднена [10].

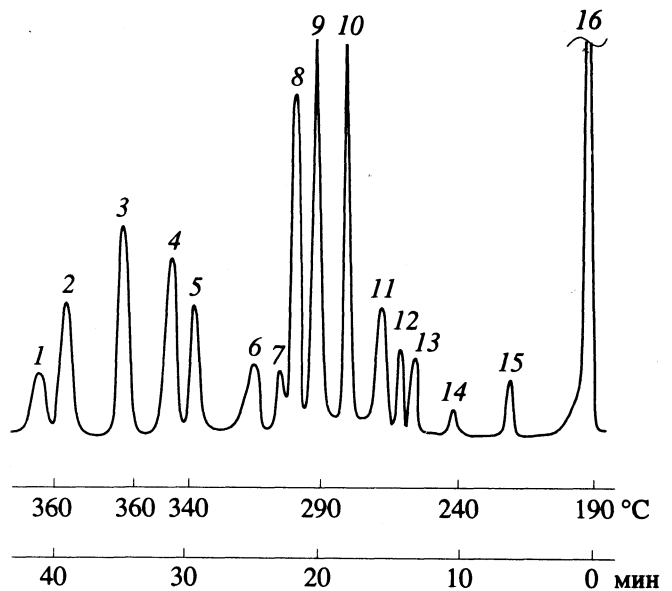


Рис. 5. Хроматограмма разделения полиароматических соединений на мелме. Колонна $0.5 \text{ м} \times 1 \text{ мм}$; 1 - 16 – см. в тексте.

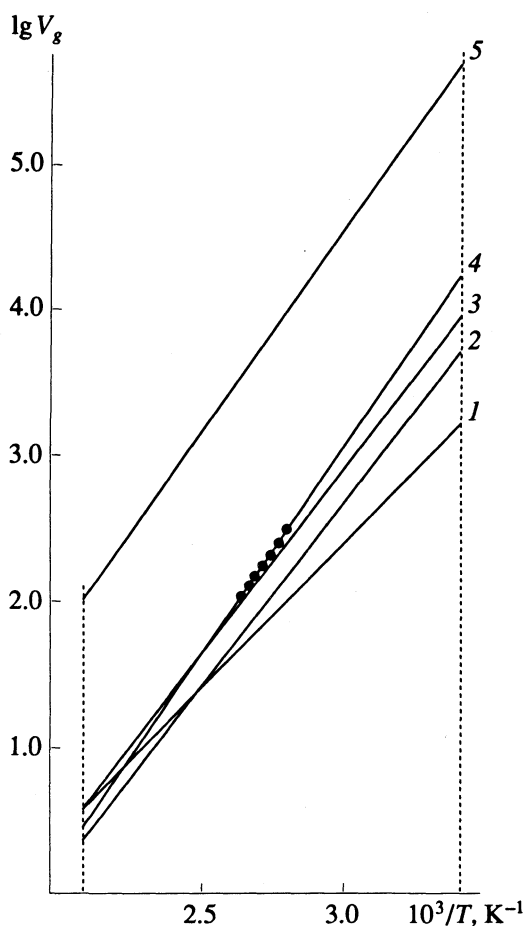


Рис. 6. Зависимости $\lg V_g$ от обратной температуры для удерживания ацетона на карбохроме-С (1), тенаксе GC (2), полисорбе-1 (3), димелемоне (4) и активном угле (5); $s = 20$ (2), 25 (4), 70 (1) и 270 $\text{м}^2/\text{г}$ (3).

Отличительной особенностью адсорбентов на основе *симм*-гептазина от различных адсорбентов-накопителей является более сильная адсорбция молекул с активными функциональными группами по сравнению с углеводородами. Например, на тенаксе GC *n*-бутанол удерживается значительно слабее *n*-гептана (табл. 3), в то время как на исследованных адсорбентах порядок выхода меняется и *n*-бутанол адсорбируется в

~500 раз сильнее *n*-гептана. Эти свойства поверхности производных *симм*-гептазина могут найти применение для селективного выделения соединений с активными функциональными группами из сложных смесей.

Таким образом, поверхность адсорбентов на основе *симм*-гептазина достаточно однородна и характеризуется наличием активных центров, способных к образованию водородной связи с функциональными группами адсорбатов. Меняя заместители в гептазиновом кольце, можно достичь изменения как химии поверхности, так и ее геометрии. Производные *симм*-гептазинового ряда представляют собой набор адсорбентов, который можно использовать для селективного газохроматографического анализа и концентрирования широкого ряда органических соединений из окружающей среды.

Авторы выражают глубокую признательность профессору А.И. Финкельштейну за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилова Т.Б., Рудницкая Т.А., Финкельштейн А.И. // А. с. 1539654 СССР // Б. И. 1990. № 4.
2. Финкельштейн А.И., Спиридонова Н.В. // Успехи химии. 1964. Т. 33. С. 900.
3. Гаврилова Т.Б., Никитин Ю.С., Рудницкая Т.А., Финкельштейн А.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1080.
4. Финкельштейн А.И. // Журн. общ. химия. 1961. Т. 31. С. 1132.
5. Рожнова М.В., Финкельштейн А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 4. С. 113.
6. Лунина Е.В., Лебедева О.Е., Мотина А.Д. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1002.
7. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. // Межмолекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 155.
8. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С., Протонина И.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3018.
9. Авгуль Т.В., Ковалева Н.В. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 11. С. 2037.
10. Бардина И.А., Калашиникова Е.В., Ковалева Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 301.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183:620.197

**ОЦЕНКА ГИДРОФОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
И ИХ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 1994 г. Э. М. Агрес

Научно-исследовательский институт нефтехимических процессов, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

Показано, что константы гидрофобности Ханша, вопреки своему названию, не могут служить в качестве универсальной меры гидрофобности органических соединений, вместо них следует использовать логарифмы предельных значений коэффициентов активности в водных растворах.

Большой интерес к коэффициентам распределения различных соединений в жидких двухфазных системах обусловлен (помимо непосредственного отношения этих величин к эффективности экстракции) тем, что рядом авторов была обнаружена корреляция между биологической активностью органических соединений и их коэффициентом распределения в двухфазной системе органический растворитель-вода [1 - 11]. Распространено мнение о том, что коэффициент распределения или его десятичный логарифм, названный Ханшем параметром гидрофобности, являются количественной мерой последней, а именно, чем выше коэффициент, тем гидрофобнее органическое соединение. Однако на некоторых примерах можно показать, что подобная корреляция не вполне правомерна.

Из равенства химических потенциалов растворенного вещества I в обеих фазах следует, что равновесный термодинамический коэффициент распределения K_I , определяемый как отношение мольных долей I в органической и водной фазах ($K_I = x_{I, \text{орг}} / x_{I, \text{H}_2\text{O}}$), равен [12]

$$K_I = f_{I, \text{H}_2\text{O}} / f_{I, \text{орг}}, \quad (1)$$

где $f_{I, \text{орг}}$ и $f_{I, \text{H}_2\text{O}}$ — коэффициенты активности I в органической и водной фазах соответственно. При экспериментальном определении коэффициентов распределения P обычно используют более удобные для практического применения молярные концентрации, определяя P как отношение молярных концентраций: $P = c_{I, \text{орг}} / c_{I, \text{H}_2\text{O}}$. Так как для разбавленных растворов $x_I = c_I M / 1000 \rho$ (M — молекулярная масса растворителя, ρ — его плотность, г/см³), то очевидно, что

$$P_I = K_I \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{орг}}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{орг}}$ и $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — мольные объемы органического растворителя и воды соответственно. Из уравнений (1) и (2) следует, что

$$\lg P_I = \lg f_{I, \text{H}_2\text{O}} - \lg f_{I, \text{орг}} - \lg V_{\text{орг}} + 1.26. \quad (3)$$

В настоящее время накоплен обширный материал по экспериментальным значениям $\lg P$. Особая роль в их получении, систематизации и обобщении принадлежит Ханшу с сотр. В монографии [10] приведено около 15000 значений коэффициентов распределения, собранных из почти тысячи источников. Ханшем разработан также метод расчета суммарной величины $\lg P$ в водно-октанольных системах по фрагментарным константам, основанный на суммировании вкладов частей (фрагментов) молекул и взаимодействий между ними. В дальнейшем, вслед за авторами [13 - 18], величины $\lg P$ будем называть константами гидрофобности Ханша (КГХ).

Следует отметить, что экспериментальное определение КГХ связано с целым рядом сложностей. Во-первых, для того, чтобы КГХ действительно была константой и не зависела от концентрации, необходимо, как это следует из соотношения (3), чтобы в каждой из сосуществующих фаз раствор был разбавлен настолько, чтобы не выходил за область Генри (иными словами, чтобы в каждой из фаз соблюдалось условие $f_i / f_i^\circ \approx 1$) или, по крайней мере, чтобы

$$\frac{f_{I, \text{H}_2\text{O}}}{f_{I, \text{H}_2\text{O}}^\circ} = \frac{f_{I, \text{орг}}}{f_{I, \text{орг}}^\circ} \quad (\text{надстрочный индекс } ^\circ \text{ означает}$$

предельное значение соответствующего коэффициента активности). Тогда

$$\text{КГХ} = \lg f_{I, \text{H}_2\text{O}}^\circ - \lg f_{I, \text{орг}}^\circ - \lg V_{\text{орг}} + 1.26. \quad (4)$$

В противном случае КГХ будет зависеть от количества растворенного вещества в системе.

Во-вторых, желательно аналитическое определение концентрации растворенного вещества в обеих фазах, особенно в сильно разбавленных

растворах соединений, специфически адсорбирующихся на поверхности сосуда (стекла) [9], или на межфазной границе обеих жидкостей, или на свободной поверхности верхней жидкости. В этом случае определение концентрации только в одной из фаз с расчетом концентрации во второй фазе по материальному балансу может привести к значительным ошибкам. Тем не менее, в подавляющем большинстве опубликованных работ (см., например, [10]) концентрация определялась только в одной из фаз без учета возможной адсорбции.

В-третьих, органический растворитель и вода должны как можно меньше растворяться друг в друге. В противном случае приходится говорить о сосуществовании двух смешанных водно-органических растворителей, в которых значения предельных коэффициентов активности могут заметно отличаться от соответствующих величин в чистом органическом растворителе и воде.

В-четвертых, нужно быть уверенным в том, что определяемые концентрации действительно являются равновесными, но попытка ускорить установление межфазного равновесия с помощью встряхивания может привести к образованию стойкой эмульсии [9, 19].

Однако (даже если перечисленные факторы можно не принимать во внимание) нет оснований утверждать, что всегда КГХ будут правильно передавать характер изменения гидрофобности. Очевидно, что гидрофобность, как это следует из буквального смысла этого понятия, целиком и полностью определяется характером взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами воды и не должна зависеть от того, как это вещество будет вести себя в том или ином органическом растворителе. Поэтому в качестве меры гидрофобности (или гидрофильности) естественно использовать степень отклонения разбавленного водного раствора от идеальности¹, а именно, предельное значение избыточной парциальной мольной энергии Гиббса μ_1^E или предельный коэффициент активности растворенного вещества $f_{1, \text{H}_2\text{O}}^\circ$.

В качестве примера рассмотрим данные таблицы. В таблице органические соединения размещены в порядке увеличения их гидрофобности: этанол (Э) < диоксан (Д) < метилэтилкетон (М) < < нитрометан (Н). Значения предельных коэффициентов активности в воде и органических растворителях при 25°C взяты из [21], где они определены статическим методом с газохроматографическим

анализом равновесного пара [22]. Имеющиеся экспериментальные значения КГХ взяты из [10] (за исключением одного случая).

Из данных таблицы следует, что рассчитанные по уравнениям (1) и (4) величины $\lg K$ и КГХ увеличиваются в последовательности: $D < H < Э < M$ для октанола; $Э < D < H < M$ для бензола и $Э < H < D < M$ для остальных растворителей и не совпадают с указанной выше последовательностью увеличения гидрофобности². Очевидно, нет особых оснований считать, что величины $\lg f_{1, \text{H}_2\text{O}}^\circ$, $\lg f_{1, \text{H}_2\text{O}}^\circ - \lg f_{1, \text{орг}}^\circ$ и $\lg f_{1, \text{H}_2\text{O}}^\circ - \lg f_{1, \text{орг}}^\circ - \lg V_{\text{орг}}$ всегда будут изменяться симбатно при замене одного органического соединения или растворителя другим. Поэтому, вообще говоря, КГХ не могут служить не только количественным, но и качественным критерием гидрофобности.

Нарушение последовательности КГХ при переходе от одного растворителя к другому наблюдалось многими авторами. Так, упомянутая выше корреляция между биологической активностью органических соединений и экспериментальными значениями КГХ имела место не для каждого исследованного растворителя, поскольку последовательность изменения КГХ не всегда сохранялась при переходе от одного растворителя к другому³. То же самое отмечалось, например, и при экстракции фенолов различными растворителями [19]. Для учета электронного фактора было предложено [25] в соотношение, связывающее биологическую активность химического соединения с его КГХ, ввести дополнительно слагаемое, учитывающее электронную характеристику молекулы, а именно, индукционную константу заместителя.

Интересно отметить, что адекватный по сути шаг, но во встречном направлении, был сделан в [13 - 18] при изучении защитных свойств органических ингибиторов коррозии путем добавления слагаемого, пропорционального КГХ, в соотношение, связывающее эффективность ингибитора

² Аналогичным образом, критерием липофильности (или липофобности) органического соединения следует считать его предельный коэффициент активности в органическом растворителе, причем чем меньше $f_{1, \text{орг}}^\circ$, тем липофильнее растворитель. Из данных таблицы следует, в частности, что липофильность уменьшается в ряду $Э > M > D > H$ в октаноле, $D > M > Э > H$ в циклогексане и $D > M > H > Э$ в остальных растворителях, т.е. при оценке липофильности следует указывать растворитель. Здесь же отметим, что при определении чисел гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), например, по аддитивной схеме Дэвиса [24] следует учитывать, что групповые числа ГЛБ также в принципе должны зависеть от природы органического растворителя.

³ В связи с этим приходилось делать [10] дополнительное и, на наш взгляд, далеко не беспорочное допущение о том, что в каждом случае именно тот растворитель, для которого наблюдалась наилучшая корреляция, лучше других моделирует гидрофобные взаимодействия в соответствующей биосистеме.

¹ Данная оценка гидрофобности растворенного вещества отличается от таковой для поверхности адсорбента. Для последнего случая ранее нами было предложено [20] использовать разность поверхностных натяжений на границах адсорбент-вода и адсорбент-вакуум: чем больше эта разность, тем гидрофобнее адсорбент.

с той или иной его электронной характеристикой, например, с константой нуклеофильности по Эдвардсу или с логарифмом молекулярной рефракции, или с индукционной константой заместителя.

Подобное совпадение формы эмпирических уравнений, описывающих закономерности в столь далеких друг от друга системах, тем не менее, не кажется нам случайным. По-видимому, и эффективность ингибиторов, и эффективность биологически активных соединений в значительной степени определяется их адсорбцией из водных растворов на соответствующей межфазной поверхности раздела, будь то поверхность корродирующего металла или поверхность клетки, через которую соединение проникает внутрь последней.

В [26, 27] нами были получены и проанализированы уравнения, описывающие адсорбцию из предельно разбавленного водного раствора⁴, которые при использовании десятичных логарифмов имеют вид

$$\lg x_{I, \text{ адс}} = \lg x_{I, \text{ об}} + \lg f_{I, \text{ H}_2\text{O}}^\circ + 0.69 \quad (5)$$

для свободной поверхности раствора, и

$$\lg x_{I, \text{ адс}} = \lg x_{I, \text{ об}} + \lg f_{I, \text{ H}_2\text{O}}^\circ + \frac{n u_{\text{H}_2\text{O}} - u_I}{2.3RT} + 0.69 \quad (6)$$

для твердого адсорбента. В уравнениях (5) и (6): $x_{I, \text{ об}}$ и $x_{I, \text{ адс}}$ – мольные доли растворенного органического соединения I в объемном растворе и в адсорбционной пленке соответственно, $u_{\text{H}_2\text{O}}$ и u_I – мольные потенциальные энергии взаимодействия адсорбированных молекул воды и органического соединения соответственно с поверхностью адсорбента, n – коэффициент вытеснения, равный отношению молярных поверхностей органического соединения и воды в адсорбционной пленке.

Как следует из уравнений (5) и (6), специфическая адсорбция может быть обусловлена либо объемными свойствами раствора, а именно, гидрофобностью растворенного соединения (причем этот фактор универсален, независимо от природы адсорбента), либо несбалансированным взаимодействием органического соединения и воды с поверхностью адсорбента, причем этот фактор специфичен и его конкретное выражение зависит от природы адсорбента и компонентов раствора, либо обоими факторами одновременно.

Совокупностью действия обоих факторов и можно, на наш взгляд, обосновать упомянутые выше коррелятивные соотношения. Необходимо, однако, еще раз подчеркнуть, что вместо КГХ в

Рассчитанные и экспериментальные значения констант гидрофобности Ханша (КГХ) для некоторых органических соединений и растворителей (в скобках указаны значения $\lg V_{\text{опр}}$ [см³/моль])

Растворитель	$\lg f_{I, \text{ опр}}^\circ$	$\lg K$	КГХ	
			расчет	опыт
этанол ($\lg f_{I, \text{ H}_2\text{O}}^\circ = 0.49$)				
1 (2.20)	-0.04	0.53	-0.41	-0.30; -0.32; -0.31; -0.15; -0.32
2 (2.12)	1.47	-0.98	-1.84	-2.26; -2.10
3 (2.04)	1.56	-1.07	-1.85	-2.37; -2.10; -1.96; -2.10
4 (1.95)	1.04	-0.55	-1.24	-1.58; -1.62; -1.34; -1.49; -0.01
5 (1.91)	0.70	-0.21	-0.86	-0.85; -0.85
6 (1.99)	1.34	-0.85	-1.58	-1.40; -2.93; -1.61; -1.74
7 (1.78)	1.56	-1.07	-1.59	-1.84
1,4-диоксан ($\lg f_{I, \text{ H}_2\text{O}}^\circ = 0.71$)				
1	0.32	0.39	-0.55	-0.42; -0.27
2	0.59	0.12	-0.82	
3	0.61	0.10	-0.68	-0.68 [23]
4	-0.07	0.78	0.09	
5	-0.76	1.47	0.82	
6	0.07	0.64	-0.09	-0.13
7	0.49	0.22	-0.30	
метилэтилкетон ($\lg f_{I, \text{ H}_2\text{O}}^\circ = 1.39$)				
1	0.31	1.08	0.14	0.29; 0.26; 0.50
2	0.65	0.74	-0.12	
3	0.73	0.66	-0.12	
4	0.09	1.30	0.61	
5	-0.58	1.97	1.32	
6	0.33	1.06	0.33	
7	0.73	0.66	0.14	
нитрометан ($\lg f_{I, \text{ H}_2\text{O}}^\circ = 1.41$)				
1	0.89	0.52	-0.42	-0.33; 0.08; -0.35
2	1.46	-0.05	-0.91	
3	1.57	-0.16	-0.94	-0.93
4	0.46	0.95	0.26	
5	0.37	1.04	0.39	
6	1.14	0.27	-0.46	-0.40
7	1.50	-0.09	-0.61	

Примечание. Для органических растворителей приняты следующие обозначения: 1 – октанол, 2 – гексан, 3 – циклогексан, 4 – бензол, 5 – хлороформ, 6 – четыреххлористый углерод, 7 – сероуглерод.

⁴ Некоторые термодинамические аспекты адсорбции из разбавленных растворов с интерпретацией совокупности экспериментальных данных по адсорбции на свободной поверхности и на различных адсорбентах были рассмотрены ранее в [20, 28 - 30].

них следует использовать логарифмы предельных значений коэффициентов активности в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer H. // Arch Exp. Pathol. Pharmacol. 1899. В. 42. № 1. С. 110.
2. Overton E. Studien über die Narkose. Jena: G. Fischer, 1901. 196 S.
3. Collander R. // Physiol. Plant. 1954. V. 7. № 3. P. 420.
4. Meyer K. H., Hemmi H. // Biochem. Z. 1935. В. 277. Н. 1/2. С. 39.
5. Burton D.E., Clark K., Gray G.W. // J. Chem. Soc. 1964. P. 1315.
6. Hansch C., Quinlan J.E., Lawrence G.L. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. № 1. P. 347.
7. Hansch C., Muir R., Fujita T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 18. P. 2817.
8. Smith R.N., Hansch C., Ames M. // J. Pharm. Sci. 1975. V. 64. № 4. P. 559.
9. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 525.
10. Hansch C., Leo A. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. N.Y.: J. Wiley, 1979. 339 p.
11. Тюрина Л.А., Кадыров Ч.Ш., Симонов В.Д. Машинный поиск закономерностей строения – биологическое действие химических соединений // Итоги науки и техники. Сер. Органическая химия. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 18. 156 с.
12. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1981. 314 с.
13. Кузнецов Ю.И., Олейник С.В., Андреев Н.Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 4. С. 906.
14. Кузнецов Ю.И., Олейник С.В. // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 2. С. 224.
15. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н. // Там же. 1987. Т. 23. № 3. С. 495.
16. Кузнецов Ю.И., Лукьянчиков О.А. // Там же. 1988. Т. 24. № 2. С. 241.
17. Kuznetsov Yu.I., Valuev I.A., Lukiantchikov O.A. // Int Soc. of Electrochemistry. 37-th Meeting Ext. Abstr. 1986. V. 1. P. 243.
18. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 1. С. 96.
19. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1973. 216 с.
20. Агрес Э.М. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 989.
21. Rohrschneider L. // Anal. Chem. 1973. V. 45. № 7. P. 1241.
22. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
23. Коренман И.М. Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами. Вып. 2. Горький: Изд-во ГГУ им. Н.И. Лобачевского, 1975. 83 с.
24. Davies J.T. Proc. 2-nd Int. Congr. Surface Activity. L.: Butterworths, 1957. V. 1. P. 426.
25. Hansch C., Deutsch E.W., Smith N. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 12. P. 2738.
26. Агрес Э.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3293.
27. Агрес Э.М. // Там же. 1992. Т. 66. № 12. С. 3299.
28. Агрес Э.М., Алцыбеева А.И., Федоров В.С., Левин С.З. // Там же. 1976. Т. 50. № 1. С. 168.
29. Агрес Э.М. // Там же. 1976. Т. 50. № 5. С. 1212; 1978. Т. 52. № 4. С. 985.
30. Агрес Э.М. Тез. докл. I Всесоюз. симп. "Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических и органических средах". Ростов-на-Дону, 1977. С. 5.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.64.532.72

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПЛЕНОК
МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

© 1994 г. Л. М. Полухина*, Ю. А. Хрусталеv**, Л. А. Вячеславова***

* *Московская государственная академия легкой промышленности*

** *Российская академия наук, Институт физической химии*

*** *Институт машиноведения, Москва*

Поступила в редакцию 25.06.93 г.

Методом скользящего пучка рентгеновских лучей исследована структура поверхностных слоев жестких поливинилхлоридных пленок, полученных из порошков исходных полимеров и после их механоактивации. Установлены особенности структурных и фазовых изменений по глубине анализируемых поверхностных слоев от ~2 до ~25 мкм. Обнаружено появление новообразований в пленках на основе механоактивированного суспензионного поливинилхлорида и увеличение доли ориентированной аморфной фазы в механоактивированном эмульсионном поливинилхлориде по сравнению с исходными образцами пленок. На основании проведенных исследований объяснено улучшение физико-механических свойств пленок на основе механоактивированных порошков полимера.

На долю поливинилхлорида (ПВХ) приходится порядка 90% от общего количества полимеров, используемых для получения покрытий различного назначения. Свойства покрытий существенно зависят от молекулярных и структурно-морфологических характеристик исходного порошкообразного полимера. Одним из методов регулирования объемных и поверхностных свойств порошков ПВХ является механическая активация [1, 2]. Наиболее существенные, стабильные изменения при механоактивации ПВХ связаны с уменьшением молекулярной массы, разупорядочением физической структуры, увеличением свободной поверхностной энергии.

Пленки на основе механоактивированного ПВХ имеют улучшенные физико-механические параметры по сравнению с ПВХ без механической обработки: повышаются прочностные характеристики, морозостойкость, устойчивость к многократным деформациям [2]. Отмеченные выше положительные особенности пленок ПВХ, вероятно, обусловлены изменением их структуры, так как уменьшение молекулярной массы при активации полимера незначительно (не превышает 10% от исходной величины) [1].

В предыдущей работе одного из авторов [3] были исследованы процессы взаимодиффузии в системе эмульсионный ПВХ–диоктилфталат с целью определения структурных изменений в пленках полимера, обусловленных механоактивацией. Установлено появление новых образований, недоступных для диффузанта в силу их высокой упорядоченности, оценена доля этих структур порядка 30%. Было сделано предположение, что механоактивация приводит к

разупрочнению структуры исходного порошкообразного полимера и появлению низкомолекулярной фракции, что способствует возникновению новой нематической фазы при сдвиговых ориентационных воздействиях на полимер в процессе его переработки. Однако прямого подтверждения этому в работе [3] получено не было.

Цель данной работы – изучение структурных особенностей пленок ПВХ, полученных из порошков исходного полимера и после его механоактивации.

Для изучения структурного состояния пленок использовался метод неразрушающего контроля – метод скользящего пучка рентгеновских лучей [4, 5], позволяющий получить сведения о структуре и свойствах поверхностных слоев разной толщины вплоть до 10^{-8} - 10^{-6} м, которые во многом определяют физико-механические свойства полимерных материалов.

Экспериментальной основой метода скользящего пучка рентгеновских лучей для исследования структурно-фазового состояния материалов являются рентгеносъемки, проводимые от плоской поверхности образцов в переоборудованной стандартной камере РКД, позволяющей регистрировать рентгеновскую картину под строго фиксированным углом падения рентгеновских лучей на материал вплоть до долей градуса. Чем меньше угол наклона образца по отношению к падающему рентгеновскому лучу α , тем меньше глубина слоя, участвующего в отражении, которая подчиняется соотношению [6]:

$$t = \frac{\ln(I_0/I) \sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)}{\mu \sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)}, \quad (1)$$

Таблица 1. Фазовый состав пленок из исходных порошков ПВХ-Е и ПВХ-С ($t_{0,75} = 2 \dots 5$ мкм)

Линия	θ_{cp}	$(d/n)_{cp}, \text{Å}$	I
1	6°	7.9	ОС
2	12°	4.3	С
3	21°	2.49	СР
4	14°	3.69	СР
5	15°15'	3.41	СЛ
6	17°30'	2.97	СЛ
7	19°30'	2.67	СЛ
8	21°30'	2.44	СР
9	23°45'	2.21	СР
10	25°45'	2.05	СР
11	30°	1.78	СР
12	36°30'	1.50	ОСЛ
13	39°	1.42	СЛ
14	44°	1.28	СЛ
15	48°30'	1.19	ОСЛ
16	60°30'	1.02	ОСЛ

Примечание. Для линий 1 - 3 – диффузные отражения, 4-16 – дифракционные отражения. Для описания интенсивности I приняты следующие сокращения: ОС – очень сильная, С – сильная, СР – средняя, СЛ – слабая, ОСЛ – очень слабая.

где I_0, I – интенсивность соответственно падающего и отраженного луча; μ – линейный коэффициент поглощения для исследуемого материала; α – угол наклона исследуемой поверхности образца к направлению луча в камере; θ – угол между падающим лучом и плоскостью (hkl) – угол дифракции.

В формулу (1) входит необходимый для расчета глубины слоя, участвующего в отражении, параметр μ , который для соединений, состоящих из K -элементов, вычисляется [7] по формуле

$$\mu = \rho \sum_{i=1}^{i=k} (\mu_i / \rho_i) \alpha_i, \quad (2)$$

где i – число компонентов в соединении; α_i – весовая доля каждого компонента; ρ – плотность вещества; μ_i / ρ_i – массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей каждым компонентом [7].

Съемки проводили в $\text{CoK}\alpha$ -излучении под углами наклона (α) исследуемой поверхности образца к направлению рентгеновского луча в камере 1°, 2°, 20°, что позволило исследовать анализируемый материал в слоях разной толщины. Расчеты, проведенные по формулам (1), (2), показали, что при рентгеносъемках методом скользящего пучка рентгеновских лучей под углами наклона образцов ПВХ по отношению к падающему рентгеновскому лучу в камере 1°, 2° и 20° глубина слоя, участвующего в отражении, составляет

~2, 5 и 25 мкм соответственно (расчет проведен для случая, когда 75% излучения поглощается участвующим в отражении слоем).

Объектами исследования являлись жесткие непластифицированные пленки из порошков исходного (ПВХ_н) и механоактивированного (ПВХ_м) полимеров, полученные на вальцах при 423 ± 5 К и давлении 15 МПа. Толщина пленок не превышала 120 - 150 мкм. Так как свойства и структура ПВХ существенно зависят от способа его получения, в работе исследованы пленки на основе двух марок ПВХ, широко используемых в производстве искусственных кож: эмульсионной полимеризации ЕП-6602 (ГОСТ 14039-78) – (ПВХ-Е) и суспензионной полимеризации С-7059 м (ГОСТ 14332-78) – (ПВХ-С). Механоактивацию порошков проводили в дезынтеграторе при скорости удара 140 м/с [2, 3].

Ниже представлены экспериментальные результаты рентгеноструктурного исследования пленок ПВХ, полученных из порошков исходного и механоактивированного полимеров (табл. 1, 2). Из табл. 1 видно, что при рентгеноструктурном исследовании пленок ПВХ-С_н и ПВХ-Е_н на рентгенограммах фиксируются 10 - 16 рентгеновских линий: система размытых диффузных отражений (ореолов) в области 6°, 12°, 21° и система дифракционных отражений существенно более слабых по интенсивности с углами отражения θ от ~14° до 60°. Наиболее интенсивной является система диффузных отражений. Если принять интенсивность первого диффузного отражения за единицу, то интенсивность последующих двух отражений соответствует 0.8 и 0.3. На диффузных ореолах исходных образцов отчетливо просматривается наличие текстурных максимумов.

При одинаковом количестве систем дифракционных линий, диффузных ореолов и наличии текстурных максимумов в образцах ПВХ-С_н и ПВХ-Е_н выявляются и принципиальные отличия в расположении текстурных максимумов, наиболее отчетливо выявляющихся на диффузном ореоле в области 12°, и размерах текстурных максимумов диффузного ореола в азимутальном и радиальном направлениях в области ~6°. Текстурный максимум образца ПВХ-С_н в области ~6° имеет размеры в азимутальном направлении ~9 мм и в радиальном ~2 мм. В образце ПВХ-Е_н эти размеры соответственно равны 7 и 1.5 мм. Текстурные максимумы на втором полукольце диффузного отражения в образце ПВХ-С_н менее выражены, чем в образце ПВХ-Е_н. При этом текстурные максимумы в образце ПВХ-С_н располагаются как в направлении, перпендикулярном горизонтальной оси рентгенограммы, проходящей через ее центр, так и в направлении, образующем с данной осью угол, равный ~25°. В образце ПВХ-Е_н на втором диффузном ореоле преимущественно преобладает текстурный максимум в направлении, перпендикулярном горизонтальной оси

рентгенограммы, который является более "острым", чем в образце ПВХ-С_н. Наличие текстурных максимумов также прослеживается на третьем диффузном полукольце. На общем фоне третьего диффузного ореола в образцах ПВХ-С_н и ПВХ-Е_н отчетливо прослеживаются по два относительно четких и узких дифракционных отражения с углами дифракции ~19°30' и 21°30'.

Сравнительный качественный анализ рентгенограмм образцов ПВХ-С_н и ПВХ-Е_н в диапазоне исследуемых глубин 2 ... 5 мкм свидетельствует об идентичном структурно-фазовом состоянии.

На большей глубине (~25 мкм) наблюдается существенное уменьшение (как минимум в два раза) интенсивности диффузных ореолов при сохранении ее для дифракционных отражений. Полученные экспериментальные данные позволяют говорить о меньшей доле фазы, дающей на рентгенограммах систему размытых диффузных ореолов.

Рентгеноструктурное исследование пленок поливинилхлорида, полученных из механоактивированных порошков полимера, приведено в табл. 2. На рентгенограммах образца ПВХ-С_м по сравнению с ПВХ-С_н в поверхностных слоях 2 ... 5 мкм регистрируется сдвиг диффузных ореолов в сторону больших углов: 10°, 13°, 23° и появление новых дифракционных максимумов с углами отражения $\theta = 9^\circ 30'$, 11°, 13° (в табл. 2 обозначенных как новообразования) на общем фоне диффузных ореолов. При этом интенсивность диффузных ореолов уменьшается (табл. 2). Аналогично уменьшается интенсивность текстурных максимумов на диффузных ореолах. Текстурные максимумы располагаются в направлении, перпендикулярном горизонтальной оси рентгенограммы, а их размеры уменьшаются в азимутальном направлении вплоть до 5 - 6 мм. С увеличением глубины исследования до 25 мкм диффузные ореолы и дифракционные отражения от новообразований сливаются с общим фоном рентгенограммы (их интенсивность падает до нуля). Фазовый состав в данном случае представлен только фазой с углами дифракции от 14° и более.

Анализ рентгеновской картины пленок ПВХ-Е_м по глубине 2 ... 25 мкм показал менее существенные изменения в материале под влиянием механоактивации (табл. 2). При сохранении общего количества дифракционных максимумов на рентгенограммах и их кристаллографической характеристики d/n увеличивается размер текстурного максимума на первом диффузном ореоле и изменяется расположение текстурных максимумов на втором полукольце. При этом изменяется соотношение интенсивности диффузных ореолов: увеличивается интенсивность второго и третьего диффузных ореолов.

Таким образом, при послойном рентгеноструктурном исследовании жестких непластифици-

Таблица 2. Фазовый состав пленок на основе механоактивированных порошков ПВХ-С и ПВХ-Е ($t_{0,75} = 2 \dots 5$ мкм)

Линия	ПВХ-С _м			ПВХ-Е _м		
	$\theta_{\text{ср}}$	$(d/n)_{\text{ср}}$, Å	I	$\theta_{\text{ср}}$	$(d/n)_{\text{ср}}$, Å	I
	I			IV		
1	10°	5.15	С	6°	7.9	ОС
2	13°	3.83	С	12°	4.3	ОС
3	23°	2.29	СЛ	21°	2.49	С
	II			V		
4	9°30'	5.41	С	14°	3.69	СЛ
5	11°	4.68	С	15°15'	3.41	СЛ
6	13°	3.97	С	17°30'	2.97	СЛ
	III					
7	14°	3.69	СР	19°30'	2.67	СР
8	17°30'	2.97	СР	21°30'	2.44	СР
9	19°30'	2.67	СР	23°45'	2.21	СЛ
10	21°30'	2.44	СР	25°45'	2.05	СР
11	23°45'	2.21	ОСЛ	30'	1.78	СР
12	25°45'	2.05	СЛ	36°30'	1.50	ОСЛ
13	30°	1.78	СР	39°	1.42	СЛ
14	36°30'	1.50	ОСЛ	44°	1.28	СЛ
15	39°	1.42	СЛ	48°30'	1.19	ОСЛ
16	44°	1.28	ОСЛ	60°30'	1.02	ОСЛ
17	60°30'	1.02	ОСЛ			

Примечание. I, IV – диффузные отражения; II – новообразования; III, V – дифракционные отражения.

рованных пленок, выявлено следующее. 1. Структурное состояние пленок на основе исходных образцов ПВХ-С и ПВХ-Е идентично: прослеживается наличие разной степени ориентированной (текстурированной) аморфной фазы с низкой степенью симметрии и кристаллической фазы. В более глубоких слоях (~25 мкм) доля фазы, дающей систему размытых диффузных ореолов, уменьшается. 2. Предварительная механоактивация порошка ПВХ-С при изготовлении пленок приводит к формированию в поверхностных слоях ~2 ... 5 мкм самостоятельной фазы новообразований. 3. В структуре пленок на основе механоактивированного эмульсионного образца ПВХ по всей анализируемой глубине выявлены две фазы, характерные для исходных пленок, при этом возрастает объемная доля ориентированной аморфной фазы.

Полученные в данной работе экспериментальные данные указывают на существенные отличия структуры поверхностных слоев пленок на основе исходных и механоактивированных порошков ПВХ. Известно [8], что прочностные свойства полимеров в значительной степени определяются

структурой их поверхностных слоев на глубине порядка 150 - 300 Å ($1.5 - 3 \times 10^{-6}$ м). Поэтому появление новообразований в пленках на основе ПВХ-С_м и увеличение доли ориентированной фазы в ПВХ-Е_н объясняют улучшение прочностных и эластических свойств пленочных материалов по сравнению с исходными образцами пленок.

Авторы благодарят Л.М. Рыбакову за интерес к работе и полезные замечания при обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полухина Л.М., Шарова З.А., Хасанова Т.А., Собко Т.Е. // Полимерные материалы и их применение в легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1989. С. 10.
2. Полухина Л.М., Штейнберг Я.А., Барамбойм Н.К. // Тез. докл. Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Чернигов, 1990. Т. 2. С. 182.
3. Уткин А.Н., Шарова З.А., Васенин Р.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33А. № 10. С. 2192.
4. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И., Босов С.В. // Завод. лаб. 1973. № 3. С. 23.
5. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 212 с.
6. Британ И.М., Ровинский Б.М., Синайский В.М. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1971. С. 52 - 60.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ИФМЛ, 1961. 863 с.
8. Царев П.К., Липатов Ю.С. Определение толщины поверхностного слоя. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев: Наук. думка, 1972. С. 14 - 20.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.422.25

**ВЛИЯНИЕ НЕИОНООБМЕННО СОРБИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
НА СОСТОЯНИЕ И ДИФФУЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ВОДЫ
И ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ ПО ДАННЫМ ЯМР**

© 1994 г. В. И. Волков, Е. А. Сидоренкова, С. А. Корочкова, Н. А. Новиков,
И. Б. Сокольская, С. Ф. Тимашев

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

Поступила в редакцию 19.04.93 г.

На основании данных ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H воды, ^{23}Na и ^{133}Cs противоионов Na^+ и Cs^+ изучено влияние неионообменно сорбированных щелочей и хлоридов металлов на состояние и диффузионную подвижность противоионов. Показано, что тип коиона может существенным образом изменять трансляционную диффузию ионов металлов.

Электрохимические мембранные процессы часто реализуются при высоких концентрациях внешнего раствора электролита, так что необменно поглощенный электролит может заметно влиять на специфику переноса ионов и молекул воды в мембранах. Данная работа посвящена выявлению природы такого влияния. При этом использованы методики ЯМР, ранее позволившие установить основные закономерности диффузионного переноса щелочных ионов (Li^+ , Na^+ , Cs^+) через ионообменные мембраны при отсутствии необменно поглощенного электролита в мембранах (случай слабоконцентрированных растворов внешнего электролита) [1, 2]. Методом ЯМР на ядрах ^1H молекул воды, а также ядрах ^{23}Na и ^{133}Cs исследованы состояние и подвижность ионов Na^+ и Cs^+ в перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК (обменная емкость 0.9 мг-экв/см^3 в Na^+ - и Cs^+ -формах, содержание необменно поглощенного электролита Q_n в мембране определяли методами ионной хроматографии и кислотно-щелочного титрования. Влагосодержание мембран n определяли гравиметрически. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре АМ-360 фирмы "Bruker" на частотах 95.223 МГц (^{23}Na) и 47.223 МГц (^{133}Cs) с использованием в качестве эталона 1 М растворы NaCl и CsCl в D_2O .

На рис. 1 - 3 представлены зависимости протонных химических сдвигов δ_n и химических сдвигов δ_N (δ_{Na} и δ_{Cs} для ядер ^{23}Na и ^{133}Cs соответственно) от концентрации растворов внешнего электролита. Для удобства анализа все зависимости построены в координатах δ от n , где n - число

молекул воды, приходящихся на SO_3^- -группу мембраны. Для Li^+ -, Na^+ -, K^+ -форм мембран в растворах LiCl , NaCl , KCl зависимости химических сдвигов $\delta_n(n)$ и $\delta_N(n)$ проходят синбатно кривым $\delta_n(n)$, $\delta_N(n)$, полученным в отсутствие необменно поглощенного электролита (кривые 4, 5 рис. 1а; кривые 4, 5 рис. 1б; кривые 1, 2 рис. 1в; кривые 2, 3 рис. 2). При контакте с раствором NaOH (Na^+ -форма мембраны) и контакте с раствором CsCl (Cs^+ -форма мембраны) зависимости $\delta_N(n)$ имеют максимум (кривая 4 рис. 2 и кривая 2 рис. 3). Для щелочных растворов наблюдали минимум на зависимостях δ_n от n - кривая 3 рис. 1а и кривая 3 рис. 1б. Для объяснения этих зависимостей примем во внимание то, что наблюдаемые химические сдвиги δ_n и δ_N можно представить следующим образом:

$$\delta_n = p_n^H \delta_n^H + p_n^H \delta_n^H, \quad (1)$$

$$\delta_N = p_N^H \delta_N^H + p_N^H \delta_N^H, \quad (2)$$

где p_n^H , δ_n^H и p_N^H , δ_N^H - относительные доли ($p_n^H + p_n^H = 1$) и химические сдвиги воды, связанной с ионообменно сорбированными противоионами и SO_3^- -группами и воды, относящейся к необменно поглощенному электролиту соответственно; p_n^H , δ_n^H и p_N^H , δ_N^H - соответственно относительные доли ($p_n^H + p_n^H = 1$) и химические сдвиги ионообменно

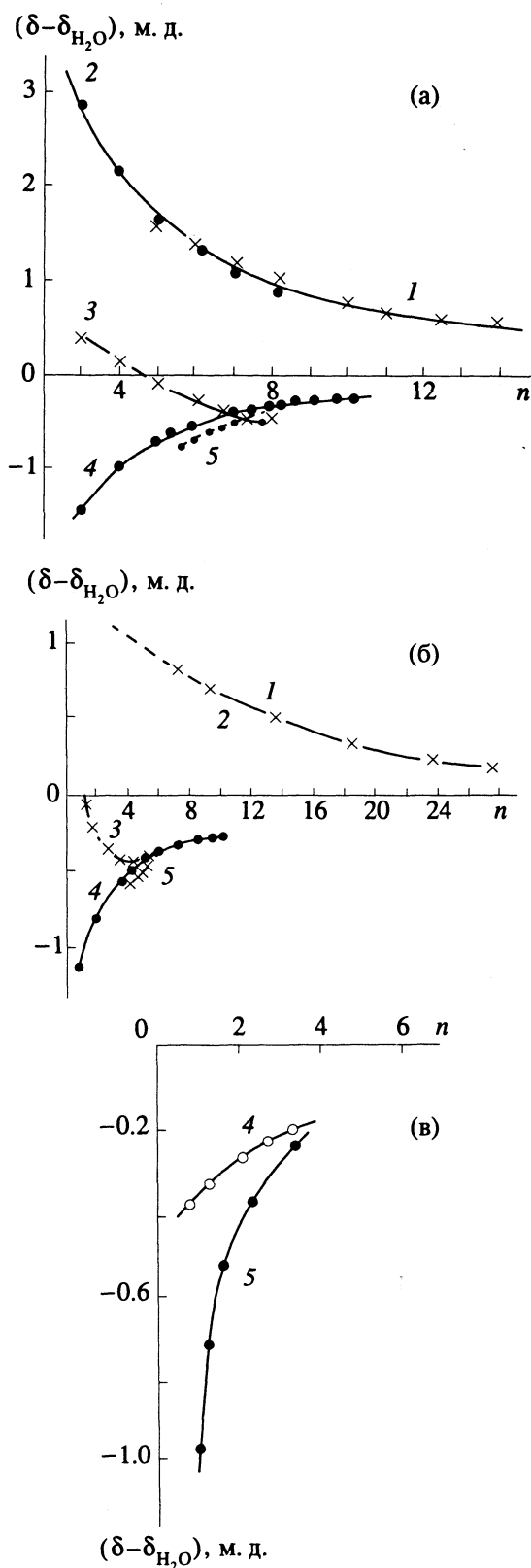


Рис. 1. Зависимости от влагосодержания протонных химических сдвигов в мембранах МФ-4СК в Na^+ - (а), K^+ - (б) и Cs^+ -форме (в): 1 – водный раствор NaOH (KOH), 2 – неионообменно поглощенный NaOH (KOH) в мембране (расчет), 3 – мембрана в контакте с NaOH (KOH) (эксперимент), 4 – мембрана в отсутствие внешнего электролита, 5 – мембрана в контакте с NaCl (KCl , CsCl).

и необменно поглощенных ионов щелочных металлов. При этом

$$p_{\text{H}}^{\text{H}} = \frac{n_{\text{H}} Q_{\text{H}}}{n_{\text{H}} Q_{\text{H}} + n_{\text{H}} Q_{\text{H}}}, \quad p_{\text{H}}^{\text{H}} = \frac{n_{\text{H}} Q_{\text{H}}}{n_{\text{H}} Q_{\text{H}} + n_{\text{H}} Q_{\text{H}}},$$

$$p_{\text{N}}^{\text{H}} = \frac{Q_{\text{H}}}{Q_{\text{H}} + Q_{\text{H}}}, \quad p_{\text{N}}^{\text{H}} = \frac{Q_{\text{H}}}{Q_{\text{H}} + Q_{\text{H}}}.$$

Здесь Q_{H} , Q_{H} – соответственно количества ионообменно и неионообменно поглощенных катионов металлов; n_{H} и n_{H} – число молекул воды, приходящихся на ионообменно и неионообменно поглощенный катион соответственно. Учитывая, что $Q_{\text{H}} = Q$, где Q – обменная емкость мембраны, и представляя $Q_{\text{H}} = aQ$, где a – безразмерный параметр, получаем

$$p_{\text{H}}^{\text{H}} = \frac{n_{\text{H}}}{n}, \quad p_{\text{H}}^{\text{H}} = \frac{an_{\text{H}}}{n},$$

$$p_{\text{N}}^{\text{H}} = \frac{1}{1+a}, \quad p_{\text{N}}^{\text{H}} = \frac{a}{1+a},$$

где $n = n_{\text{H}} + an_{\text{H}}$ – количество молекул воды в мембране, приходящихся на сульфогруппу.

Для того чтобы определить количество молекул воды, связанной с $\text{NaSO}_3\text{-R}$ (n_{H}) и с NaOH и NaCl (n_{H}), а также относительные доли p_{H}^{H} и p_{N}^{H} было сделано предположение, что химические сдвиги $\delta_{\text{H}}^{\text{H}}$ воды гидратации NaCl и NaOH в фазе мембраны совпадают с химическими сдвигами воды в водных растворах этих электролитов (кривые 1, 2 рис. 1а). Таким образом, имея зависимости $\delta_{\text{H}}^{\text{H}}(n)$ и $\delta_{\text{H}}^{\text{H}}(n)$ ($\delta_{\text{H}}^{\text{H}}$ определялось как химический сдвиг в отсутствие внешнего электролита), можно из (1) рассчитать значения p_{H}^{H} и p_{N}^{H} . Сопоставление расчетных значений $\delta_{\text{H}}^{\text{H}}$ с измеренными величинами протонных химических сдвигов в водном растворе NaOH (кривые 1, 2 рис. 1а) показали, что между указанными химическими сдвигами наблюдается хорошее согласие, которое свидетельствует о том, что p_{H}^{H} , p_{N}^{H} и n_{H} , n_{H} определены достаточно корректно. Исходя из значений n_{H} , n_{H} и отождествляя зависимость $\delta_{\text{Na}}^{\text{H}}(n_{\text{H}})$ с зависимостью $\delta_{\text{Na}}(n)$ – кривые 1, 2 на рис. 2 и исходя из (2), можно рассчитать зависимость $\delta_{\text{Na}}^{\text{H}}(n)$ – кривая 5 рис. 2. Совпадение рассчитанных таким образом значений с измеренными (при соответствующих концентрациях) величинами химических сдвигов ^{23}Na в водном растворе NaOH (крестики на кривой 5 рис. 2) указывает на допустимость такого способа расчета.

Зависимости n_{H} , n_{H} от влагосодержания n приведены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, $n_{\text{H}} = n_{\text{H}}$ (кривые 2, 2'), если мембрана находилась в контакте с NaCl (в диапазоне n от 5 до 8). В случае

контакта с NaOH $n_n > n_n$ при $n > 5$, а начиная с $n = 5$ и ниже, $n_n < n_n$, при этом $n_n = 2$ (кривые 1, 1'). Независимость n_n от n при малых n приводит к тому, что в этой области n значение δ_{Na}^n практически не изменяется (кривая 5 рис. 2). В отличие от водного раствора NaOH, в случае контакта с водным раствором NaCl зависимость $\delta_{Na}(n)$ совпадает с кривой $\delta_{Na}(n)$, полученной при отсутствии внешнего электролита (кривые 2, 3 рис. 2).

Представленную на рис. 1а, 2, 4 совокупность экспериментальных данных можно объяснить, исходя из представлений о гидратации ионов в мембране, которые перечислены ниже.

При наличии необменно поглощенного электролита в мембране существуют следующие центры связывания воды: катионы (Na^+), анионы (Cl^- или OH^-), SO_3^- -группы. Факт сильной зависимости химического сдвига протонов воды в мембранах и растворах хлоридов от типа катиона, а также резкая зависимость влагосодержания мембран от их ионной формы, а также многочисленные литературные данные [3 - 5], свидетельствуют о том, что SO_3^- -группы и анионы Cl^- практически не связывают воду. Указанием на то, что ионы Cl^- слабо взаимодействуют с водой, является факт совпадения величин n_n и n_n в мембранах, находящихся в контакте с NaCl. Отсюда понятно, что присутствие NaCl в мембране принципиально не изменяет структуру гидратного окружения иона Na^+ , и изменение концентрации внешнего раствора NaCl приводит лишь к варьированию влагосодержания n , как если бы мы варьировали влагосодержание высушиванием мембраны, не содержащей раствор NaCl. Следствием этого является идентичность кривых 2 и 3 на рис. 2.

В отличие от иона Cl^- , ион OH^- образует с двумя молекулами воды сильную водородную связь. Об образовании сильной водородной связи свидетельствует слабополевой сдвиг протонов воды в растворах щелочей (кривая 1 рис. 1а, 1б). Это обстоятельство обуславливает то, что $n_n \neq n_n$. При больших влагосодержаниях $n_n > n_n$, это связано с тем, что при избытке воды наряду с ионом OH^- гидратируются ионы Na^+ . Поскольку для NaOH вода в первой гидратной оболочке заменяется на ион OH^- , а энергия связывания молекул воды с ионом Na^+ больше, чем энергия образования сле-

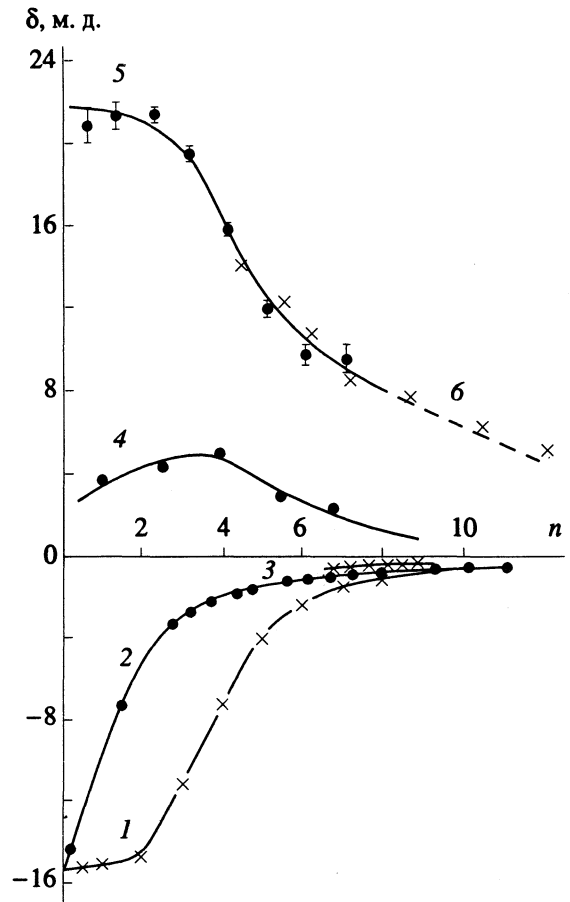
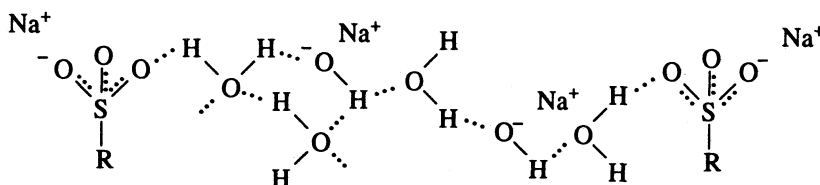


Рис. 2. Зависимости от влагосодержания химических сдвигов ядер ^{23}Na в Na^+ -форме мембраны МФ-4СК: 1 – ионообменно поглощенные ионы Na^+ , мембрана в контакте с NaOH (расчет); 2 – мембрана в отсутствие внешнего электролита; 3 – мембрана в контакте с NaCl; 4 – мембрана в контакте с NaOH (эксперимент); 5 – необменно поглощенный NaOH (расчет); 6 – водный раствор NaOH (крестики).

дующих координационных сфер иона OH^- , то ионная пара $Na^+SO_3^-R$ связывает большее количество воды, чем пара NaOH. По мере дегидратации молекулы воды в первую очередь удаляются от ионов Na^+ и из второй гидратной сферы аниона OH^- . При дефиците воды, начиная с $n = 5 - 6$, количество молекул воды, связанных с ионами OH^- неизменно и равно двум (рис. 4, кривая 1'). В присутствии NaOH в мембране образуются ассоциаты типа



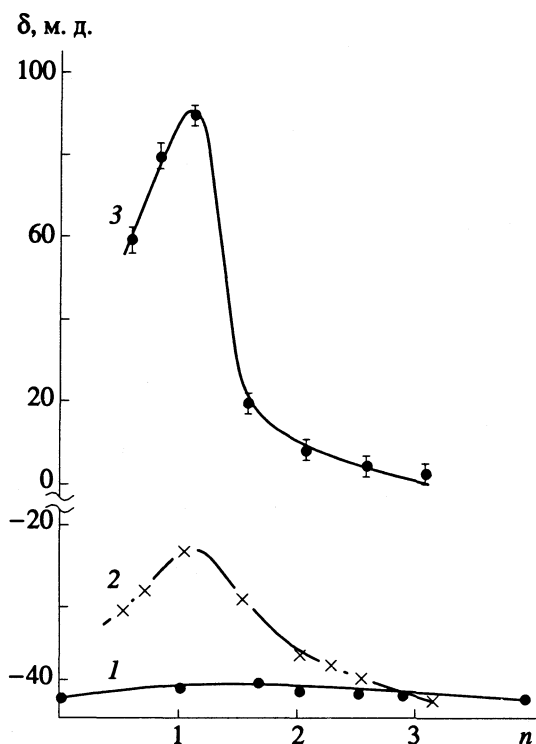


Рис. 3. Зависимости от влагосодержания химических сдвигов ядер ^{133}Cs : 1 – мембрана в отсутствие необменно поглощенного электролита; 2 – мембрана в контакте с CsCl (эксперимент); 3 – неионообменно поглощенный CsCl (расчет).

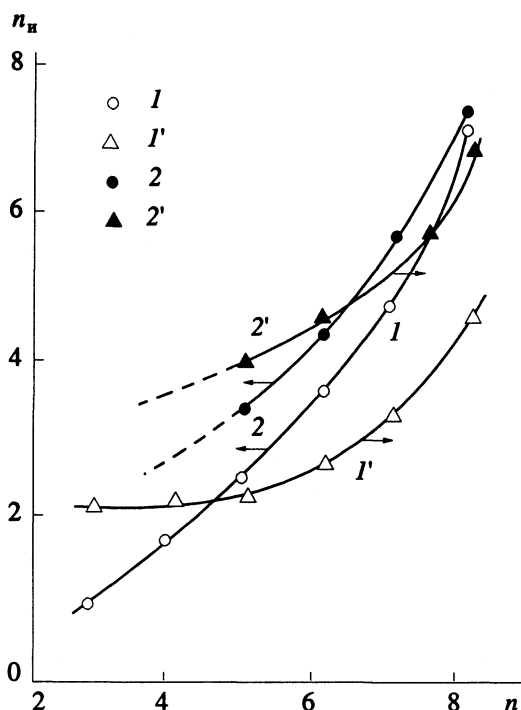


Рис. 4. Зависимости количества ионообменно и неионообменно поглощенных молекул воды n_n (1, 2) и n_n (1', 2') числа молекул воды (n), приходящихся на сульфогруппу перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК: 1, 1' – мембрана в контакте с NaOH; 2, 2' – мембрана в контакте с NaCl.

Наличие таких ассоциатов должно способствовать перемещению ионов Na^+ , поэтому мы должны ожидать (при тех же значениях n) более высокую подвижность иона Na^+ для мембран, содержащих NaOH по сравнению с мембранами, в которых находится раствор NaCl или необменно поглощенный электролит совсем отсутствует. В первом случае из-за большей концентрации ионов Na^+ в мембране, а главным образом, благодаря хорошо развитой сетке водородных связей, в которых участвует коион OH^- , создаются условия для перекрывания гидратных оболочек иона Na^+ при малых n . Это обстоятельство, в соответствии с [6], приводит к высокой диффузионной подвижности гидратированного иона. Как следует из рис. 5 (кривые 1, 2), при $n = 2$ ширина линии ЯМР ядер ^{23}Na в присутствии NaOH более чем на порядок меньше, чем без внешнего электролита или в присутствии NaCl; это означает, что трансляционная подвижность ионов Na^+ в первом случае более чем на порядок выше [2]. Заметим, что в совместимом диапазоне n ($n = 4 - 8$) ширина линии в двух последних случаях совпала (рис. 5, кривые 2, 3). Таким образом, в соответствии с выводами о структуре гидратных комплексов в мембранах, мы наблюдаем также сильное отличие в подвижностях иона Na^+ .

Рассмотренная ситуация с Na^+ -формой мембраны позволяет сделать следующий общий вывод: контакт с электролитами, содержащими анион менее гидратируемый, чем катион, не изменяет существенным образом подвижности катиона, однако в случае аниона, обладающего большим сродством к воде, чем катион, подвижность катиона возрастает. Аналогично иону Na^+ ведет себя ион K^+ , о чем свидетельствует полная аналогия зависимостей δ_n , δ_n^+ , δ_n^- от n для K^+ -формы мембраны (рис. 16).

Рассмотрим теперь поведение в мембране ионов с отрицательной гидратацией, что проще всего осуществить для иона Cs^+ . На рис. 1в (кривая 3) представлены зависимости от n протонных химических сдвигов и сдвигов ядер ^{133}Cs соответственно. Как видно из рис. 1в, химические сдвиги ядер ^1H в мембранах, находящихся в контакте с раствором CsCl, более низкополевые по сравнению с Cs^+ -формой мембраны, не содержащей необменно поглощенный электролит. Таким образом, в соответствии с [3], при том же самом n наличие необменно поглощенного электролита приводит к дополнительному разрушению сетки водородных связей в мембране. Зависимости химических сдвигов ^{133}Cs от n представлены на рис. 3. Для этих зависимостей характерны следующие

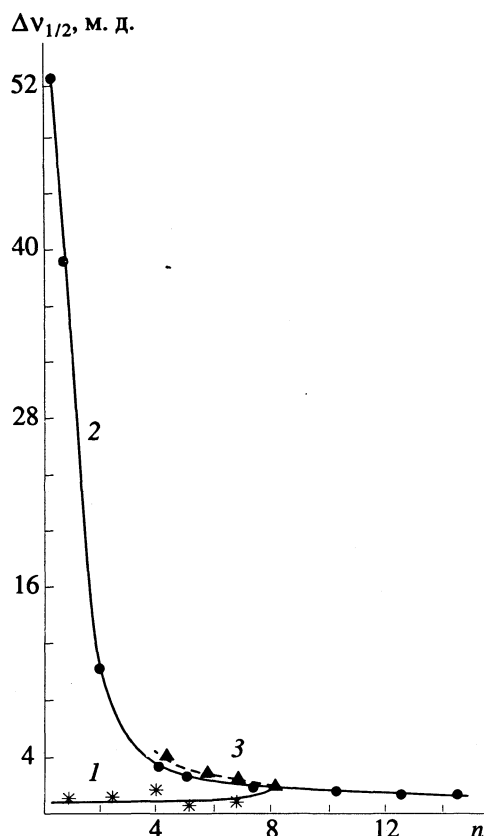


Рис. 5. Зависимости от влагосодержания полуширины линии ЯМР ядер ^{23}Na в Na^+ -форме перфторированных сульфокатионитовых мембран: 1 – контакт с NaOH , 2 – мембрана в отсутствие внешнего электролита, 3 – мембрана в контакте с NaCl .

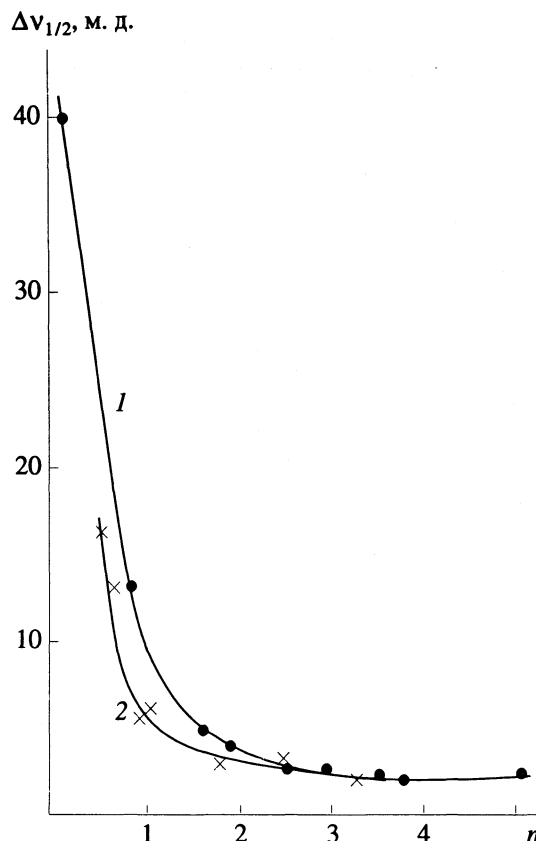


Рис. 6. Зависимости полуширины линии ЯМР ядер ^{133}Cs от влагосодержания в Cs^+ -форме перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК: 1 – мембрана в отсутствие внешнего электролита, 2 – мембрана в контакте с CsCl .

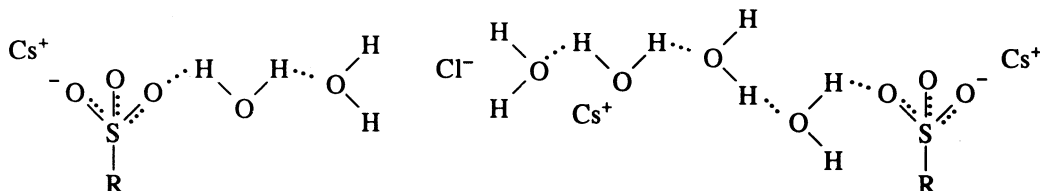
особенности. Химический сдвиг в отсутствие не-обменно поглощенного электролита (кривая 1 рис. 3) практически не зависит от n , незначительно смещаясь в сильные поля при $n \rightarrow 0$. Зависимость δ_{Cs} от n (в присутствии CsCl) имеет ярко выраженный максимум при $n \approx 1$ (кривая 2 рис. 3), который аналогичен максимуму для неионообменно поглощенного электролита ^{133}Cs (кривая 3 рис. 3). Эти результаты можно объяснить, исходя из следующих представлений о гидратации иона Cs^+ .

Прежде всего, обратим внимание на то, что для ^{133}Cs характерно сильное влияние аниона на его химический сдвиг [6], в отличие от ионов с положительной гидратацией, это обусловлено более непосредственным взаимодействием $\text{Cs}^+ - \text{An}^-$ (где An^- это Cl^- или $\text{SO}_3^- - \text{R}$) при любых n . Вода в фазе мембраны связывается с анионом как с наиболее сильным центром сорбции. Этот вывод хорошо согласуется с концепцией об отрицательной гидратации иона Cs^+ и факта малого влагосодержания мембран в Cs^+ -форме (SO_3^- -группы и Cl^- -ионы не могут связать много воды). По этой причине

наблюдается слабая зависимость $\delta_{\text{Cs}}^{\text{н}}$ от n для $^{133}\text{Cs}^+$ ионообменно поглощенного электролита.

Можно представить себе следующую картину ближайшего окружения иона Cs^+ . Молекулы воды связаны водородной связью с SO_3^- -группами и создают дополнительное электрическое поле на ионе Cs^+ . По мере дегидратации молекулы воды у SO_3^- -групп удаляются и ион Cs^+ располагается у SO_3^- -группы более симметрично, а степень взаимодействия ион $\text{Cs}^+ - \text{SO}_3^-$ -группа усиливается. Кроме того, при $n \rightarrow 0$ резко уменьшается ширина транспортного канала и возникают дополнительные стерические препятствия, снижающие диффузионную подвижность иона Cs^+ , что сопровождается резким уширением линии ЯМР (кривая 1 рис. 6). В том случае, если мембрана находилась в контакте с раствором CsCl , картина гидратации пары $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^-$ в общих чертах весьма похожа на предыдущую. Однако есть два существенных момента, на которых следует остановиться подробнее. Во-первых, уход последней молекулы воды от SO_3^- -группы лишь незначительно изменяет симметрию окружения иона Cs^+

(слабое изменение δ_{Cs}^n , рис. 3, кривая 1), в то время как удаление последней молекулы воды от иона Cl^- изменяет симметрию электрического поля на ионе Cs^+ существенным образом, о чем свидетельствует резкое изменение химического сдвига δ_{Cs}^n в области $n \leq 1$. Отсюда ближайшее окружение иона Cs^+ в мембранах, находящихся в контакте с водным раствором $CsCl$, можно представить следующим образом:



на рис. 6. Сравнение кривых 1 и 2 этого рисунка показывает, что при тех же n подвижность иона Cs^+ несколько выше в мембранах, содержащих необменно поглощенный $CsCl$. Однако полная дегидратация мембраны, такая как и в отсутствие необменно поглощенного электролита, приводит к резкому возрастанию времени корреляции диффузионных движений иона Cs^+ . На основании того, что подвижность иона Cs^+ принципиально не зависит от типа аниона, как это имело место для иона Na^+ , можно сделать вывод о том, что основным фактором, замедляющим диффузионную подвижность иона Cs^+ , является сужение транспортных каналов в результате дегидратации.

Таким образом, метод ЯМР высокого разрешения на ядрах 1H воды и ^{23}Na , ^{133}Cs позволил изучить влияние необменно поглощенного электролита в фазе сульфокатионитовых перфторированных мембран на структуру и подвижность гидратированных катионов Na^+ и Cs^+ . Установлено, что принципиальную роль играет тип катиона. Если энергия гидратации катиона меньше энергии гидратации противоиона, эффект внешнего электролита проявляется в уменьшении влагосодержания в мембране, что сопровождается усилением связи противоион-сульфогруппа и уменьшением трансляционной подвижности противоионов с ростом концентрации внешнего электролита. Катионы, обладающие большей

Присутствие $CsCl$ в мембране приводит к уменьшению расстояния между противоионами Cs^+ и практически не изменяет взаимодействия Cs^+ -сульфогруппа, поэтому следует ожидать возрастания подвижности иона Cs^+ в мембране, содержащей раствор $CsCl$ по сравнению с мембраной, в которой необменно поглощенный электролит отсутствует. Это предположение согласуется с зависимостями $\Delta\nu_{1/2}$ от n , представленными

энергией гидратации, существенным образом влияют на гидратацию противоионов и структуру воды в мембране. В частности, присутствие иона OH^- укрепляет сетку водородных связей между молекулами воды в мембране, что, в свою очередь, приводит к возрастанию трансляционной подвижности катиона Na^+ . На основании полученных результатов может быть предложен механизм селективного ионного транспорта в мембранах, находящихся в реальных условиях электродиализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-18307).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komoroski R.A., Mauritz K.A. // ASA series. 1982. V. 180. P. 113.
2. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Корочкова С.А. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Тимашев С.Ф., Лакеев С.Г. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1021.
4. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наук. думка, 1988. 204 с.
5. Malinovski E.R., Knapp P.S. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 4989.
6. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.12

ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

© 1994 г. Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, А. А. Шудренко, О. П. Ивина

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 04.02.93 г.

Выполнен экспериментальный и теоретический анализ концентрационных зависимостей диффузионного потока и диффузионной проницаемости ионообменных мембран, полученных в стационарных условиях эксперимента. Установлено, что концентрационная зависимость потока диффузии в билигарифмических координатах имеет линейный характер для всех известных структурных типов ионообменных мембран и сохраняет линейный характер для диффузии электролитов разной природы. Приведены уравнения для описания диффузионного переноса через ионообменные мембраны. Обнаружено, что в случае ионообменных мембран при решении задач транспортной диффузии не требуется привлечения данных, связанных с какими-либо модельными представлениями о структуре мембран.

Независимо от природы сил внешних полей, в которых работают мембраны, центральное место занимает влияние сил концентрационного поля, вызывающего диффузионный перенос вещества через мембрану. В последнее время получен довольно большой экспериментальный материал по исследованию концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости в ионообменных мембранах разных структурных типов. Для теоретического описания результатов применяется модельный подход, принимающий во внимание структурную неоднородность ионитов, являющуюся следствием как технологии изготовления полимерной пленки, так и процесса фазового разделения при набухании мембран в водных растворах электролитов [1 - 9]. Успешно развиваются и другие теоретические подходы [10 - 14]. Цель данной работы – общий анализ концентрационной зависимости диффузионного потока соли через ионообменные мембраны, а также получение соотношений, не связанных с какими-либо модельными представлениями о структуре или морфологических особенностях мембран.

Диффузионная проницаемость мембран традиционно изучается методом оценки количества электролита, перенесенного из раствора соли заданной концентрации под влиянием диффузионных сил через исследуемую мембрану в так называемую “чистую” воду. Методы определения диффузионной проницаемости в виде оценки интегральных или дифференциальных коэффициентов изложены в ряде работ [1, 3, 10, 15].

Одним из авторов данной статьи ранее были опубликованы результаты исследований концентрационных зависимостей диффузионного переноса для ряда различных мембран в ячейке непрерывного действия с автоматической корректировкой концентрации раствора в полукамере с

“чистой” водой [3]. Эти результаты в указанной работе были выражены в виде зависимости логарифма интегрального коэффициента диффузионной проницаемости ($P_{\text{и}}$) от логарифма концентрации раствора в ячейке с исходной солью. Показано, что в этом случае полученная зависимость имеет линейный характер.

В данной работе приводятся результаты диффузионных экспериментов, проведенных в двухкамерной ячейке, согласно [1, 5, 13], с мембранами разных марок и солевыми растворами различной природы. Данные представлены на рис. 1 в виде билигарифмической зависимости диффузионного потока соли ($-q$) от концентрации раствора (c_2) в солевой полукамере ячейки; они получены для катионитовой мембраны МК-40 в растворах NaCl, NiCl₂, AlCl₃, а также для анионитовых мембран МА-40 и МА-41 в растворе NaCl. Как следует из рис. 1, все зависимости $\lg(-q) - \lg c$ имеют линейный вид. На рис. 2 приведены зависимости логарифма потока от логарифма концентрации раствора NaCl для серии образцов перфторированных сульфокатионитовых мембран с варьируемой влагоемкостью. Электрохимические и структурные свойства этих образцов обсуждены в работе [9]. Аналогичный линейный ход имеют соответствующие зависимости для мембраны Нафион-120, рассчитанные нами по данным [12]. На рис. 3 изображены зависимости потока от концентрации в билигарифмических координатах, полученные путем соответствующего перерасчета данных других авторов. Представленные результаты показывают, что во всех случаях наблюдаются устойчивые зависимости в виде прямых, отличающихся разными значениями угла наклона, который можно обозначить как параметр $\beta = d\lg(-q)/d\lg c_2$.

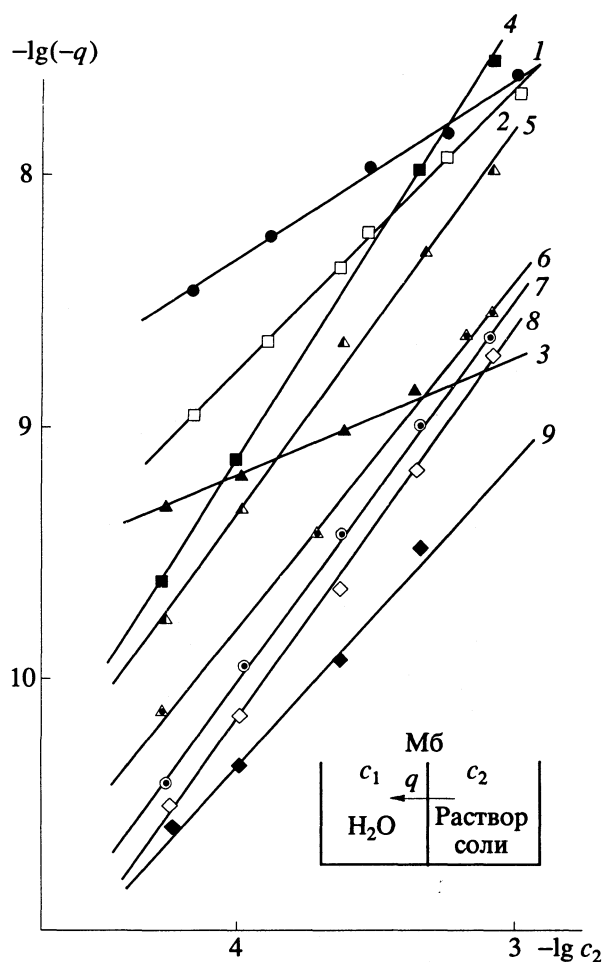


Рис. 1. Зависимости диффузионного потока от концентрации солевых растворов для различных ионообменных мембран: 1 – МК-40 × 8, AlCl₃; 2 – МК-40 × 8, NiCl₂; 3 – МК-40 × 8, NaCl; 4 – KESD-2 (Польша), NaCl; 5 – МК-41 × 4, NaCl; 6 – МК-100, NaCl; 7 – МК-40 × 8, NaCl; 8 – СМ-1 (Япония), NaCl; 9 – СМ-2 (Япония), NaCl.

Прямым линиям в билогарифмических координатах $\lg(-q) - \lg c_2$ отвечает связь между q и c_2 в виде степенной функции

$$-q = Kc_2^\beta, \quad (1)$$

где K – экспериментальная константа.

В таблице сведены значения параметра β , рассчитанные для концентрационных зависимостей диффузионного потока электролита в разных мембранных системах (ДВБ – дивинилбензол).

Из таблицы видно, что для многих исследованных образцов параметр $\beta > 1$. Однако следует обратить внимание на то, что имеется немало данных, для которых $\beta < 1$. Это имеет место для анионитовых мембран МА-40 и МА-41 (рис. 1), а также и для мембраны МК-40 в растворах солей тяжелых металлов (рис. 1). Значение $\beta < 1$ можно обнаружить еще в работах [16, 18] (для МА-40 в

растворе H₂SO₄ и для МА-40 в растворах NaOH и Na₂CO₃).

Случай $\beta > 1$ отвечает возрастающему характеру коэффициентов диффузионной проницаемости с концентрацией соли в полукammerе с электролитом. Случай же $\beta < 1$ означает падение значения этих коэффициентов по мере роста концентрации. Последний случай хотя и был ранее обнаружен [16, 18], но оставался незамеченным и не обсуждался.

Обратимся к теории вопроса. Диффузионные свойства мембраны в стационарных условиях можно охарактеризовать как через коэффициент диффузии в теле мембраны D , так и через дифференциальный коэффициент ее проницаемости P [1, 5, 7]. Для диффузионного потока $-q$ при этом получаются два эквивалентных уравнения

$$-q = \bar{D} \frac{d\bar{c}}{dx} = P \frac{dc}{dx}, \quad (2)$$

где x – транспортная ось; \bar{c} – локальная концентрация соли внутри мембраны, а c – отвечающая ей равновесная концентрация раствора. Пересчет значения P по данным \bar{D} или наоборот, может быть осуществлен, если известна аналитическая связь между равновесными концентрациями \bar{c} и c .

На практике использование коэффициента проницаемости для изучения диффузионных процессов более доступно, чем коэффициента диффузии из-за того, что нет необходимости специально устанавливать связь между величинами \bar{c} и c . Поэтому при дальнейшем изложении диффузионные явления будут обсуждаться только с использованием коэффициентов проницаемости.

После интегрирования соотношения (1), полагая, что дифференциальный коэффициент проницаемости (P) зависит только от свойств мембраны и концентрации c , но не зависит от точки на транспортной оси, получим известное соотношение

$$-q = \frac{1}{a} \int_{c_1}^{c_2} P dc, \quad (3)$$

где c_1 и c_2 – концентрации соли в растворе по обе стороны мембраны, a – ее толщина.

Эксперименты по изучению диффузионных свойств обычно проводятся в таких условиях, чтобы один из пределов концентрации, например, c_1 , можно было бы принять за нуль. Это условие отражается выражением “диффузия в чистую воду”. Тогда результат решения уравнения (3) при P , зависящем от c , можно представить в виде

$$-q = \frac{1}{a} \int_0^{c_2} P dc = P_n \frac{c_2}{a}, \quad (4)$$

Величина параметра β по данным диффузионных экспериментов (* – данная работа)

№	Мембрана	Электролит	β	Ссылка
1	МК-40 (60% КУ-2, 8% ДВБ)	KCl	1.30	[1, 3, 5, 7] [16, 19]
2	(60% КУ-2, 6% ДВБ)	KCl	1.25	[1, 5]
3	(60% КУ-2, 4% ДВБ)	KCl	1.52	[1, 5]
4	(60% КУ-2, 2% ДВБ)	KCl	1.45	[1, 5]
5	МК-40 (65% КУ-2, 6% ДВБ)	KCl	1.20	[1, 5]
6	(65% КУ-2, 4% ДВБ)	KCl	1.25	[1, 5]
7	(65% КУ-2, 2% ДВБ)	KCl	1.40	[1, 5]
8	МК-40 (60% КУ-2, 8% ДВБ)	NaCl	1.36	[7]
	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	NaCl	1.25	[16]
	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	NaCl	1.29	[3, 4]
9	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	LiCl	1.30	[16]
10	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	CaCl ₂	1.20	[16]
11	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	HCl	1.12	[16]
12	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	Na ₂ SO ₄	0.60	[16]
13	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	Na ₂ CO ₃	0.50	[16]
14	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	NaOH	1.45	[16]
15	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	H ₂ SO ₄	1.30	[18]
16	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	NiCl ₂	1.03	*
17	(60% КУ-2, 8% ДВБ)	AlCl ₃	0.67	*
18	МК-100 А	NaCl	1.25	[3]
19	KESD-2 (Польша) (сульфокатионитовая)	NaCl	1.60	*
20	СМ-1 (Япония) (сульфокатионитовая)	NaCl	1.50	*
21	СМ-2 (Япония) (сульфокатионитовая, модифицированная)	NaCl	1.08	*
22	Мембрана НИФХИ (Москва) (катионитовая)	NaCl	1.14	*
23	НТ-К (ЧСФР) (катионитовая)	NaCl	1.25	[17]
24	НТ-А (ЧСФР) (анионитовая)	NaCl	1.25	[17]
25	НМ-К (Япония) (катионитовая)	NaCl	1.60	[17]
26	НМ-А (Япония) (анионитовая)	NaCl	1.30	[17]
27	МФ-4СК (промышленная)	NaCl	1.57	[3]
28	МФ-4СК (промышленная)	NaCl	1.20	*
29	МФ-4СК (опытная партия)	NaCl	1.22 - 1.57	[9]
30	Нафион-120 (США)	NaCl	1.10	[12]
31	МА-40	NaCl	1.25	[16]
32	МА-40	LiCl	1.70	[16]
33	МА-40	CaCl ₂	1.12	[16]
34	МА-40	NaOH	0.60	[16]
35	МА-40	NaCl	0.50	*
36	МА-40	H ₂ SO ₄	0.70	[18]
37	МА-41	NaCl	0.90	*

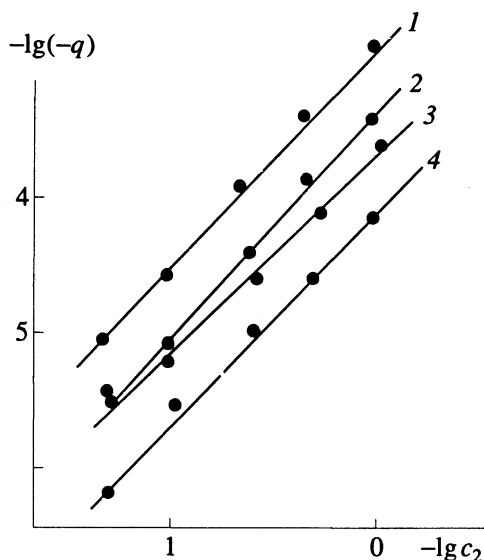


Рис. 2. Зависимости диффузионного потока от концентрации раствора NaCl для серии опытных образцов сульфокатионитовых перфторированных мембран с разной влагоемкостью n , моль H_2O /моль SO_3^- : 1 – 11.1, 2 – 9.4, 3 – 8.0, 4 – 7.7.

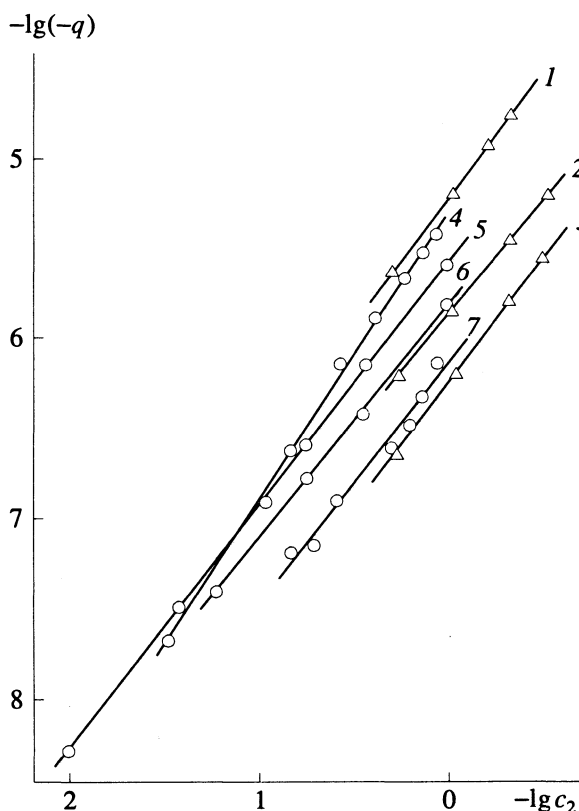


Рис. 3. Зависимости $lg(-q) - lg c_2$, построенные по литературным данным для мембраны МК-40 в растворах: 1 – NaOH, 2 – $CaCl_2$, 3 – LiCl [16], а также для мембран: 4 – НТ-К (катионитовая, ЧСФР), 5 – НМ-К (катионитовая, Япония), 6 – НМ-А (анионитовая, Япония), 7 – НТ-А (анионитовая, ЧСФР) в растворах NaCl [17].

в котором параметр P_n называется интегральным коэффициентом проницаемости.

Следует заметить, что из выражений (1) и (4), если провести дифференцирование по предельной концентрации c_2 , можно получить уравнение для производной

$$\frac{d(-q)}{dc_2} = K\beta c_2^{\beta-1} = \frac{P}{a}. \quad (5)$$

Из (5) вытекает соотношение для дифференциального коэффициента проницаемости P

$$P = Kc_2^{\beta-1}\beta a, \quad (6)$$

позволяющее находить значение P из экспериментальных данных. Из (1) и (4) следует также, что

$$P_n = Kc_2^{\beta-1}a, \quad (7)$$

а с учетом (6) можно получить связь между дифференциальным и интегральным коэффициентами проницаемости в виде:

$$P = \beta P_n. \quad (8)$$

Из полученных выражений, пожалуй, самым важным является равенство (6), дающее возможность при решении краевых задач диффузионного переноса величину дифференциального коэффициента проницаемости подставлять в интегральное выражение (3). Это позволяет получить для диффузионного потока следующее соотношение:

$$-q = K(c_2^\beta - c_1^\beta), \quad (9)$$

в котором концентрация c_1 уже не обязательно должна быть равна нулю.

К выражению (9), в принципе, можно прийти и без употребления равенства (6), и без использования понятия коэффициента диффузионной проницаемости. Однако на практике как интегральный, так и дифференциальный коэффициенты находят широкое применение. С их помощью обычно ведется обработка экспериментальных данных и обсуждаются диффузионные процессы.

Рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из приведенных соотношений. Очень важным вопросом с точки зрения диффузионных измерений является выяснение тех значений концентрации раствора в полужапане с водой, которым отвечает понятие "чистая вода". Эту оценку достаточно строго можно сделать с помощью уравнения (9). Исходим из того, что точность экспериментальных измерений диффузионного потока соли составляет величину порядка 5%. Этой точности отвечает условие, которое может быть выражено неравенством $20c_1^\beta \leq c_2^\beta$, которое приводит к требованию, чтобы отношение концентраций в полужапане с концентрированным раствором должно быть больше или равно концентрации раствора в полужапане с разбавленным раствором ("чистой водой") по крайней мере

в $20^{1/8}$ раз. Этот результат показывает, что на отношение допустимых концентраций с учетом точности измерений существенно влияет угол наклона (β) билогарифмической кривой зависимости потока от концентрации. Так, если учесть крайние значения практически возможных значений β от 0.5 до 1.5, то нетрудно установить, что предельно допустимое отношение концентраций может быть в одних случаях равно 7, в других – 400.

Из уравнения (1), (6) и (7) следует, что в концентрационной зависимости дифференциального и интегрального коэффициентов проницаемости показатель степени на единицу меньше соответствующего показателя для диффузионного потока. А это означает, что если принять во внимание возможный диапазон изменения β , то показатель степени у коэффициентов проницаемости ($\beta - 1$) может быть как положительным, так и отрицательным, т.е. при $(\beta - 1) > 0$ коэффициенты будут расти с концентрацией, а при $(\beta - 1) < 0$ – уменьшаться. Данное обстоятельство решающим образом отражается на характере концентрационного профиля внутри мембраны, который можно рассчитать из соотношения:

$$\frac{x}{a} = -\frac{c_2 - c_1}{aq} \int_0^1 P d \left(\frac{c - c_1}{c_2 - c_1} \right), \quad (10)$$

отношение x/a отражает относительное положение точки в глубине мембраны, а член $(c - c_1)/(c_2 - c_1)$ – относительную величину концентрации (где c – текущая концентрация).

Из уравнения (2) следует, что в стационарных условиях при $q = \text{const}$ произведение Pdc/dx является величиной постоянной. Поэтому изменение P с концентрацией сопряжено с переменной производной dc/dx в толще мембраны, а следовательно, с отклонением концентрационного профиля от прямой. Из (2) с учетом того, что в стационарном процессе $d(-q)/dx = 0$, после дифференцирования вытекает выражение

$$\frac{dP}{dx} \frac{dc}{dx} + P \frac{d^2c}{dx^2} = 0, \quad (11)$$

из которого, приняв во внимание (6), можно получить соотношение

$$\beta - 1 = -\frac{d^2c/dx^2}{(dc/dx)^2} c. \quad (12)$$

Из этого соотношения следует, что при $\beta = 1$ вторая производная равна нулю ($d^2c/dx^2 = 0$). Это означает, что концентрационный профиль в мембране имеет линейный характер. Из формулы (12) также следует, что если $\beta > 1$ и $d^2c/dx^2 < 0$, концентрация соли в мембране формирует выпуклый профиль. Соответственно, он становится вогнутым при $\beta < 1$, когда $d^2c/dx^2 > 0$. Рисунок 4 иллюстрирует этот вывод.

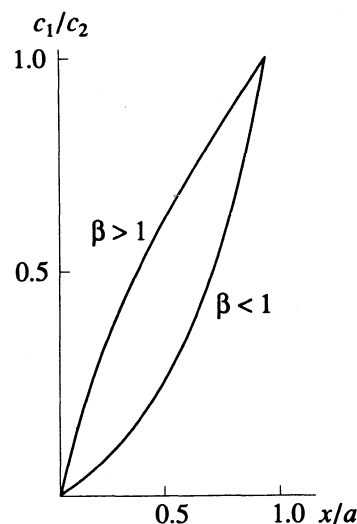


Рис. 4. Концентрационный профиль в мембранах МК-40 ($\beta = 1.36$) и МА-40 ($\beta = 0.5$), рассчитанный по уравнению (10): c – текущая концентрация; c_2 – концентрация раствора в камере ячейки; a – толщина мембраны; $c_1 = 0$.

В заключение следует отметить, что проведенный анализ концентрационной зависимости диффузионного потока соли через ионообменную мембрану показывает, что целый ряд характеристик диффузионного переноса может быть рассчитан с помощью экспериментально найденных параметров, определяющих степенную зависимость диффузионного потока соли через мембрану без использования представлений о структурной модели мембраны и введения каких-либо дополнительных параметров.

Величина параметра β , вероятно, отражает определенные особенности структурной организации мембран. Возможно, имеет место взаимосвязь этого параметра с другими степенными параметрами уравнений, применяемых для описания транспортных явлений в мембранах: с параметром z в известной модели Глюкауфа [19], с параметрами f_1 и f_2 в двухфазной модели для описания электропроводности [20, 21], с критическим показателем t в теории перколяционных переходов в мембранах [22 - 24] и другими. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность профессору Т. Сата (Токуяма Сода, Япония), профессору В. Трофимчуку и доктору Г. Пожняк (Вроцлавский технический университет, Польша), профессору Ю.Э. Киршу (НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Россия), любезно предоставивших образцы мембран для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Бекетова В.П., Турро А.А. Массоперенос в ионообменных мембранах. М., 1977. 13 с. – Деп. в ВИНТИ 12.01.77, № 959-77.
2. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечков А.И. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1518.
3. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шудренко А.А. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 7. С. 913.
4. Гнусин Н.П. Электроперенос простой соли через структурно-неоднородные селективные (ионообменные) мембраны. Черкассы, 1990. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 1.03.90, № 179-ХП90.
5. Березина Н.П. Взаимосвязь электрохимических и структурных свойств ионообменных мембран: Дис. ... докт. хим. наук. М.: Ин-т электрохимии РАН, 1990. 363 с.
6. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 9. С. 1103.
7. Гнусин Н.П., Ивина О.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 913; № 9. С. 2461.
8. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 7. С. 905.
9. Ивина О.П., Шохман М.Я., Березина Н.П. и др. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2758.
10. Накагаки М. Физическая химия мембран. М.: Мир, 1991. 255 с.
11. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
12. Narebska A., Koter S., Kujawski V. // Desalination. 1984. V. 51. № 1. P. 13.
13. Lopes J.L., Matson S.L., Marchese J., Quinn J.A. // J. Membr. Sci. 1985. V. 27. P. 301.
14. Higuchi A., Nakagawa T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1989. V. 85. № 11. P. 3609.
15. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1979. 232 с.
16. Вейсов Б.К., Гребенюк В.Д. // Химия и технология воды. 1985. Т. 7. № 3. С. 32 - 35.
17. Sumberova V., Bleha M., Kaja J. // Membranes and membrane Separation processes, Proceedings of the International symposium. Sept. 11 - 15. 1989. Torun, Poland. P. 285.
18. Коробов В.Б., Савельев А.В., Коновалов В.И. Исследование диффузионной проницаемости ионитовых мембран МА-40 и МК-40. Черкассы, 1989. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 378-ХП89.
19. Glueckauf E. // Prog. Roy. Soc. 1962. V. A268. № 1334. P. 350.
20. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Мешечков А.И., Дворкина Г.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 8. С. 1044.
21. Гнусин Н.П., Демина О.А., Мешечков А.И., Турьян И.Я. // Там же. 1985. Т. 21. № 11. С. 1525.
22. Kirkpatrick Sc. // Reviews of modern physics. 1973. V. 45. P. 574.
23. Hsu U.J., Barkley J.R., Meakin P. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 198.
24. Narebska A., Wodzki R., Bukowzki Zb. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 31. P. 1537.

УДК 532.781:536.425

ВЫБРОС МАССЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ, СКОНДЕНСИРОВАННОЙ ИЗ ПАРА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

1994 г. А. Г. Заводовский

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Тюменский научный центр,
Институт криосферы Земли, Тюмень*

Поступила в редакцию 29.09.92 г.

Представлены результаты экспериментального исследования процесса конденсации воды из пара и ее кристаллизации на охлаждаемой металлической подложке. С помощью метода пьезокварцевого микровзвешивания обнаружено, что при фазовом переходе "вода-лед" происходит выброс части (не более 5%) молекул воды, находящихся на поверхности подложки.

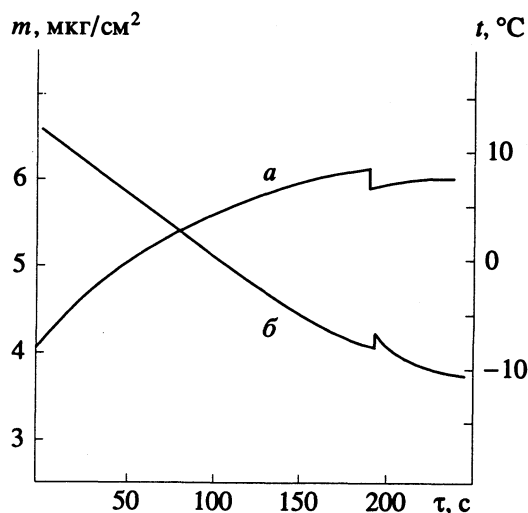
Научный и практический интерес представляют исследования свойств водяных пленок в дисперсных системах [1]. Вследствие сложности решения многие вопросы, связанные с механизмом формирования из пара пленки воды на поверхности твердых тел и с ее кристаллизацией, остаются открытыми. Для изучения этих гетерогенных процессов необходимо привлечение высокочувствительных экспериментальных методов.

Одним из наиболее совершенных методов исследования адсорбции газов является метод пьезокварцевого микровзвешивания, чувствительность которого в настоящее время доведена до 10^{-12} г/см² [2]. Суть метода заключается в следующем. При адсорбции молекул на поверхности кварцевой пластинки собственная частота ее колебаний изменяется пропорционально величине адсорбированной массы. Представляется интересным использовать этот высокочувствительный метод для изучения процесса конденсации воды из пара и кристаллизации ее на охлаждаемой подложке.

Основой экспериментальной установки [3] является массочувствительный датчик с кварцевым резонатором БТ-среза с никелевыми электродами. На этом резонаторе, который имел собственную частоту 6 МГц, был собран измерительный генератор. В качестве опорного генератора использовался синтезатор частоты типа Ч6-31. Разностная частота колебаний подавалась на преобразователь "частота-напряжение", сигнал с которого поступал на вход самописца. Кварцевый резонатор находился между двумя микрохолодильниками типа ТЭМО-4, которые размещались в рабочей камере установки. Эта камера перед началом эксперимента откачивалась до давления 10^{-4} Торр. Температура поверхности никелевого электрода резонатора определялась дифференциальной термопарой с точностью

± 0.1 К. Стабильность измерительного генератора составляла 10^{-7} . Чувствительность к адсорбированной массе была равна 10^{-8} г/(см² Гц). Для учета влияния температуры на величину частоты резонатора опытным путем определялась его температурно-частотная характеристика.

В процессе работы использовалась бидистиллированная вода (удельное сопротивление – 10^4 Ом см), прошедшая дегазацию форвакуумной откачкой. Перед каждым экспериментом рабочая камера наполнялась водяным паром до давления $p = 10$ Торр. Начальная температура поверхности металлической подложки поддерживалась при $t = 15^\circ\text{C}$. В результате адсорбции молекул на эту поверхность изменялась частота измерительного генератора. На основании известных соотношений [2] уход частоты можно связать с



Зависимости от времени массы воды, сконденсированной из пара на поверхности охлаждаемой подложки (а), и температуры подложки (б).

Таблица

$-t, ^\circ\text{C}$	$\Delta m/m, \%$	$-t, ^\circ\text{C}$	$\Delta m/m, \%$
6.0	1.77 ± 0.28	10.0	5.22 ± 0.42
6.2	3.64 ± 0.36	11.6	5.22 ± 0.40
7.7	2.63 ± 0.42	11.8	2.25 ± 0.46
9.4	2.67 ± 0.44		

массой вещества, находящегося на поверхности. Для данных начальных условий эта присоединенная масса воды составляла примерно 4 мкг/см^2 . Точность измерения величины массы была равна в среднем $\pm 0.4\%$. Охлаждение кварцевого резонатора производилось в атмосфере водяного пара с помощью микрохолодильников. При этом температура поверхности электрода резонатора изменялась со скоростью 0.1 К/с до $t = -20^\circ\text{C}$. Для регистрации изменения частоты измерительного генератора и температуры поверхности электрода в зависимости от времени использовался самописец.

На большинстве экспериментальных кривых $\Delta f = F(\tau)$ при $t < 0^\circ\text{C}$ (τ – время) было обнаружено скачкообразное уменьшение (выброс) массы воды, находящейся на поверхности металлической подложки. При этом фиксировалось увеличение (на доли градуса) температуры самой подложки (рисунок). На основании анализа опытных данных был сделан вывод о том, что имеет место фазовый переход, который и ответствен за наблюдаемый эффект выброса массы. Известно, что подобный эффект также наблюдался при экспериментальном исследовании кристаллизации малых капель воды в воздухе (диаметр капель 50 мкм) [4]. В данной работе уменьшение

массы было зарегистрировано в диапазоне $\Delta m/m = 0 - 30\%$ и объяснялось или испарением молекул с поверхности капли (оценки дают $\Delta m/m = 4\%$), или выбросом воды через разрывы в растущей ледяной корочке ($\Delta m/m = 30\%$).

Поверхность электрода кварцевого резонатора, используемого в настоящей работе, представляла собой поверхность поликристаллического никеля с характерным размером неоднородностей 1 мкм . Вероятнее всего, в этом случае вода конденсируется на подложке в виде микрокапель [5]. В таблице представлены результаты, полученные после обработки экспериментальных данных. Анализ этих результатов показывает, что максимальное значение величины выброса не превышает 5% . Следовательно, наблюдаемое уменьшение массы воды, сконденсированной на электроде резонатора, происходит за счет испарения молекул с поверхности микрокапель при их кристаллизации. Сложность исследуемой системы пока не позволяет построить приемлемую модель этого процесса для корректной оценки возможного выброса массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970.
2. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989.
3. Заводовский А.Г. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Метаустойчивые фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации". Свердловск, 11 - 13 апреля 1989 г. Т. 2. С. 125.
4. Gay M. J., Latham L. // Proceedings of the VIII International Conference on Nucleation. Moscow: Gidrometeoizdat, 1975. P. 111.
5. Физика тонких пленок. Т. 4. М.: Мир, 1979.

УДК 532.13

ВЯЗКОСТЬ ДИПРОПИЛОВОГО ЭФИРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 1994 г. М. М. Сафаров, Р. Ш. Асоев

Душанбинский государственный педагогический институт им. Т.Г. Шевченко

Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Измерена динамическая вязкость жидкого дипропилового эфира методом капиллярного вискозиметра с выносным капилляром в интервале 294.26 - 481.64 К и 0.101 - 58.86 МПа.

В данной работе динамическая вязкость дипропилового эфира была измерена методом капиллярного вискозиметра с выносным капилляром [1] в интервале температур 294.26 - 481.64 К и давлений 0.101 - 58.86 МПа. При заданных давлении и температуре измерения проводили 2 - 3 раза с отклонениями, не превышающими

0.1%. Отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых не превышали 0.17%. Общая относительная погрешность измерения динамической вязкости при доверительной вероятности $\alpha = 0.95$ составляла 2.5%. Результаты измерений вязкости (η) приведены в таблице.

На рис. 1 изображены зависимости избыточной вязкости ($\Delta\eta$) от плотности ρ при постоянной температуре T , которые можно описать уравнением

$$\Delta\eta = A + B\rho_{p,T}, \quad (1)$$

где $\Delta\eta = \eta_{p,T} - \eta_T$ - избыточная вязкость при давлении p и температуре T ; η_T - вязкость при атмосферном давлении; $A = f_1(T)$, $B = f_2(T)$, $\rho_{p,T}$ - плотность жидкого дипропилового эфира при различных температурах и давлениях [2].

Зависимости $f_1(T)$ и $f_2(T)$ приведены на рис. 2 и 3 и описываются уравнениями

$$A = -7.551 \times 10^{-8} T^2 + 7.084 \times 10^{-5} T - 1.753 \times 10^{-2}, \quad (2)$$

$$B = 9.40 \times 10^{-11} T^2 - 8.8 \times 10^{-8} T + 1.93 \times 10^{-5}. \quad (3)$$

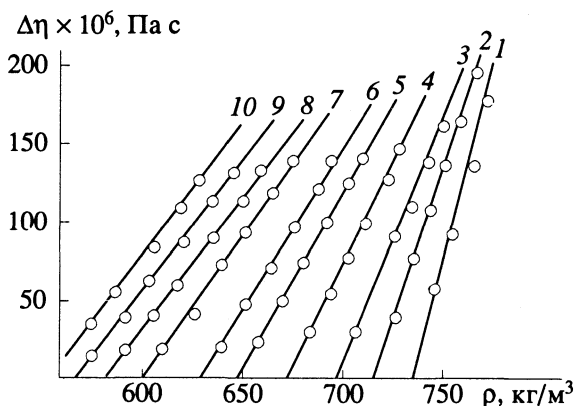


Рис. 1. Зависимость избыточной вязкости $\Delta\eta$ дипропилового эфира от его плотности ρ при различных температурах: 1 - 291.7; 2 - 319.62; 3 - 341.51; 4 - 365.02; 5 - 392.24; 6 - 416.8; 7 - 448.24; 8 - 476.16; 9 - 491.29; 10 - 525.62 К.

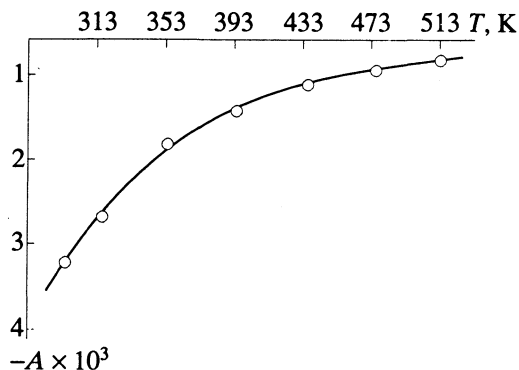


Рис. 2. Зависимость A от T .

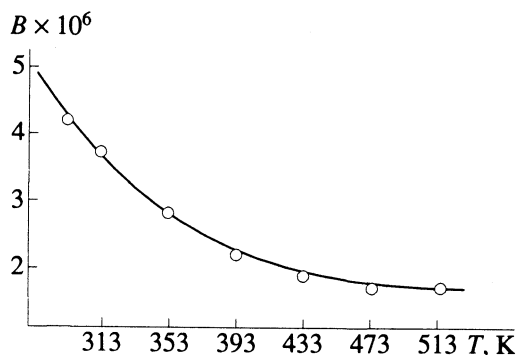


Рис. 3. Зависимость B от T .

Значения динамической вязкости ($\eta \times 10^6$, Па с) жидкого дипропилового эфира в зависимости от температуры и давления ($p = 0.101 - 58.86$ МПа)

T, К	0.101	9.81	19.6	29.4	39.4	49.5	58.86	T, К	9.81	19.6	29.4	39.4	49.5	58.86
293	424.9	466	512	556	601	636	664	423	176	204	225	247	273	292
313	343.7	384	423	448	483	518	548	433	148	174	198	219	246	263
333	283.4	316	352	380	407	435	461	453	123	149	174	199	218	237
353	244.8	275	311	332	356	384	407	473	101	125	150	173	197	214
373	221.3	243	270	291	315	341	362	493	81	101	131	152	169	195
393		207	233	256	281	309	328	513	61	90	107	127	156	171

Уравнение (1) с учетом (2) и (3) принимает вид

$$\eta_{p,T} = \eta_T + (-7.551 \times 10^{-8} T^2 + 7.084 \times 10^{-5} T - 1.753 \times 10^{-2}) + (9.40 \times 10^{-11} T^2 - 8.8 \times 10^{-8} T + 1.93 \times 10^{-5}) \rho_{p,T} \quad (4)$$

Уравнение (4) устанавливает взаимосвязь динамической вязкости с плотностью жидкого дипропилового эфира при различных температурах и давлениях. Проверка уравнения (4) показала, что погрешность вычисленных значений динамической вязкости в интервале температур 293 - 533 К и давлений (0.101 - 98.1) МПа не превышает 5%.

С помощью уравнения (4) нами на основе экспериментальных данных по плотности рассчитана динамическая вязкость дипропилового эфира в интервале температур 293 - 533 К при давлении 98.1 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубев И.Ф., Гнездилов Н.Е. Вязкость газовых смесей. М.: Изд-во стандартов, 1971. 327 с.
2. Сафаров М.М., Маджидов Х., Асоев Р.Ш. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 1. С. 190.

УДК 541.13

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ПЛАТИНОВЫЙ
ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННАЯ
ВОДА-ВОЗДУХ

© 1994 г. О. А. Пасько, А. В. Семенов

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 21.08.92 г.

Приведены экспериментальные данные о нерегулярных сверхнизкочастотных колебаниях разности потенциалов между платиновым (ЭПВ-1) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3) электродами, погруженными в католит из водопроводной воды и бидистиллята. Колебания обнаружены в процессе релаксации католита при его контакте с воздухом.

Известны колебательные окислительно-восстановительные химические реакции в термодинамически открытых нелинейных системах, в которых осуществляется обмен веществом и/или энергией со средой, микроскопические процессы происходят кооперативно (согласованно), а отклонение от равновесного состояния превышает критическую величину [1]. Такие системы содержат в своем составе три компонента: восстановитель, окислитель и катализатор. Колебательные химические реакции в них получили название реакций Белоусова-Жаботинского.

Нами при измерении зависимости от времени разности потенциалов (E_h) между точечным платиновым (ЭПВ-1) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3) электродами, погруженными в имеющий контакт с воздухом католит из водопроводной воды и бидистиллята, обнаружены нерегулярные электрические колебания. В изолированном от воздуха (кислорода воздуха) католите колебаний E_h в пределах чувствительности используемых в опытах

приборов (рН-метра-милливольтметра рН-673 и самописца КСП-4) обнаружено не было.

Электролиз воды проводили в диафрагменном электролизере объемом 1.5 л (диэлектрический корпус, выполненный в форме куба; плоские графитовый анод, титановый катод и нейтральная (брезентовая) диафрагма). Перед экспериментом поверхности электродов очищали от отложений солей. За сутки до электрохимической обработки бидистиллята в электролизер наливали деионизованную воду, которую перед началом эксперимента выливали. Водопроводную воду перед началом опыта отстаивали в открытом сосуде в течение 20 ч. На электроды подавали постоянное напряжение 200 В при электролизе водопроводной воды и 600 В при электролизе бидистиллята. Время электролиза обеих жидкостей составляло соответственно 10 и 30 мин.

Исследуемые жидкости объемом 150 мл наливали в стеклянные цилиндрические сосуды объемом 200 мл. В жидкости погружали названные

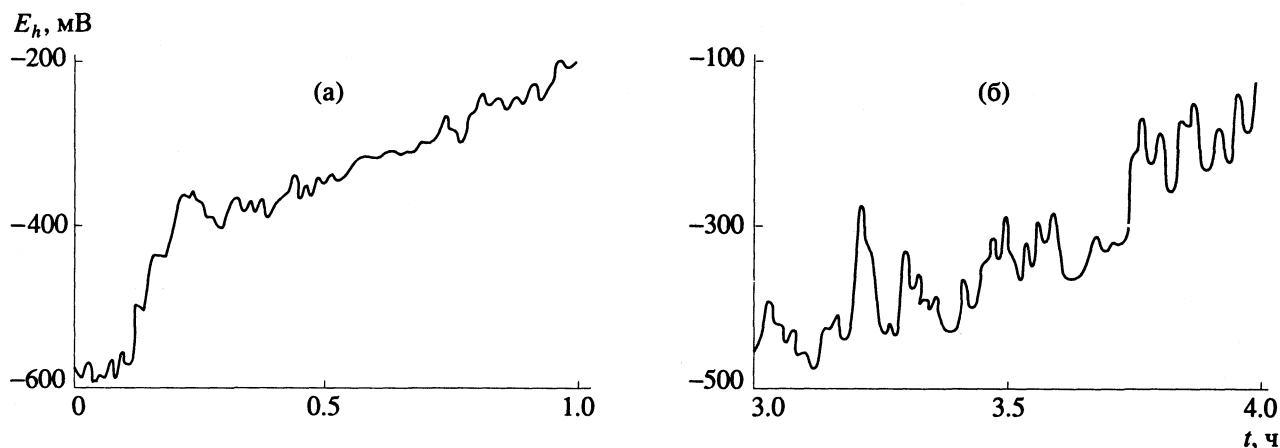


Рис. 1. Формы колебаний разности потенциалов E_h между электродами ЭПВ-1 и ЭВЛ-1М3, погруженными в католит из бидистиллята (а) и водопроводной воды (б).

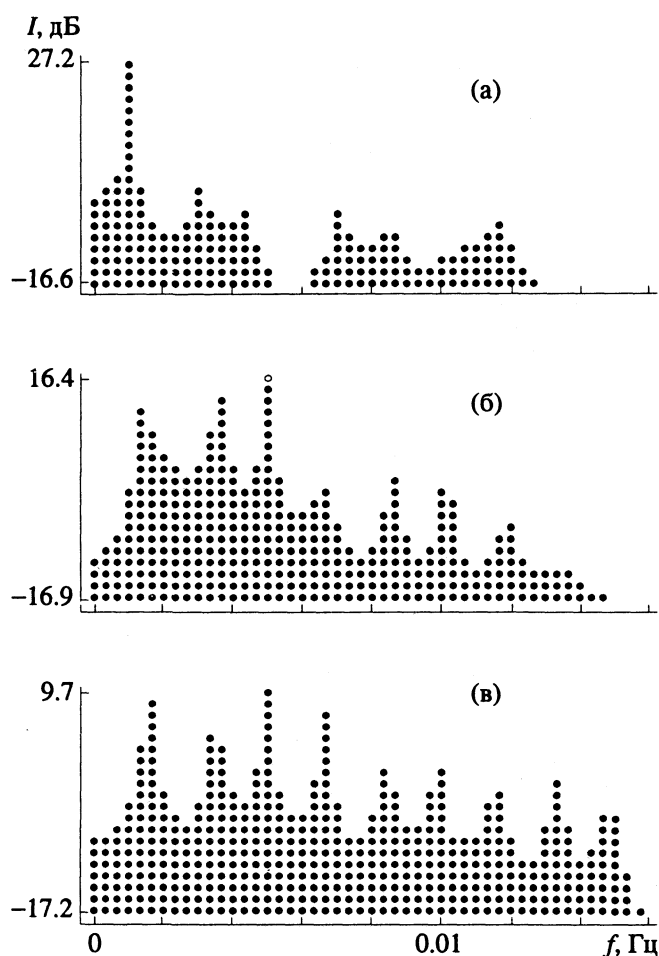


Рис. 2. Амплитудные спектры колебаний E_h в катоде из бидистиллята для первого (а), второго (б) и третьего (в) 20-минутных промежутков времени, соответствующие трем участкам кривой, изображенной на рис. 1а.

измерительные электроды, а их выходные штыри вставляли во входные гнезда рН-673. Выходные гнезда рН-673 соединяли с входными клеммами КСП-4. Эксперимент проводили при постоянном искусственном освещении и температуре жидкостей $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Доступ воздуха к жидкостям перекрывали полиэтиленовой пленкой, имевшей форму круга с двумя отверстиями под измерительные электроды (пленка прилегала как к внутренней поверхности стеклянного цилиндрического сосуда, так и к внешней поверхности измерительных электродов). Поверх полиэтиленовой пленки наливали слой растительного масла. Запись E_h осуществляли на бумажную ленту самописца.

На рис. 1 приведены формы колебаний E_h в катоде из бидистиллята и водопроводной воды соответственно для первого и четвертого часов релаксации. Отсчет E_h осуществляли относительно хлорсеребряного электрода. Максимальные амплитуды колебаний E_h в катоде из бидистиллята составляли ~ 50 мВ, в катоде из водопроводной воды — ~ 120 мВ при погрешности измерения переменных составляющих $E_h \pm 2$ мВ.

На рис. 2 изображены амплитудные спектры колебаний E_h в катоде из бидистиллята для первого, второго и третьего 20-минутных промежутков времени, соответствующие трем участкам кривой, приведенной на рис. 1а. Амплитуды (I) составляющих спектров нормировались относительно одной и той же амплитуды колебаний. Спектры были получены путем машинного анализа аналоговой зависимости E_h от времени [2]. Медленные составляющие колебаний E_h , включая колебания типа фликкер-шума, при анализе исключались. Шаг дискретизации составлял 12,5 с.

В отдельные интервалы времени (см. рис. 2в) отмечен ряд относительно интенсивных гармонических составляющих, равноотстоящих друг от друга. Практически вся энергия колебаний приходится на диапазон частот, находящийся ниже 10^{-2} Гц.

Аналогичные спектры E_h имели место и при релаксации катода из водопроводной воды (при его контакте с воздухом).

На наш взгляд, в описываемой окислительно-восстановительной системе роль катализатора выполняет платиновый электрод. В системе графитовый или золотой точечный электрод-католит из водопроводной воды или бидистиллята-воздух подобных сверхнизкочастотных колебаний обнаружено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаботинский А. М., Отмер Х., Филд Р. и др. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда и М. Бургер. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 720 с.
2. Марпл С. Л. (мл.) Цифровой спектральный анализ и его приложение. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 584 с.