Том 68, Номер 8 **Август 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 № 8 1994 Август

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. Полторак,
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. 916-61-37

Москва
Международная академическая
издательская компания "Наука"

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 1994

СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 8, 1994

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК Наука/Interperiodica Publishing (Russia).

Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244

Теоретический анализ образования точечных дефектов в нитриде бора

А. П. Гаршин, В. Е. Швайко-Швайковский 1349

Проблемы физикохимии озонового слоя Земли

С. Ф. Тимашев, С. П. Перов, Э. Е. Гутман 1360

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика соединений внедрения лития в пентаоксид ванадия

В. И. Гаврилюк, В. Н. Плахотник 1373

Роль дегидратации в процессах разрушения кристаллов перманганата калия при термическом разложении

А. А. Кабанов 1377

Граница метастабильности на диаграмме состояния ^{4}He

В. П. Скрипов 1382

Об использовании смешанных сплайнов в термодинамических расчетах

Д. В. Малахов, В. И. Косяков 1386

Компьютерное моделирование структуры и свойств некристаллических оксидов Me_2O

Д. К. Белащенко 1390

Парциальные термодинамические характеристики растворов при высоких давлениях

Д. А. Тихонов, О. Е. Киселев, Г. Н. Саркисов 1397

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрогенизация CO на поликристаллических порошках железа, рутения и рентгеноаморфных сплавах железо–рутений

М. Эдуссурия, Н. Н. Михаленко, С. В. Черняков, П. Гомеш, С. Г. Гульянова, В. М. Грязнов 1403

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость Zn-дейтеропорфирина в бинарных растворителях

М. Б. Березин, Г. М. Трофименко 1406

Потенциометрическое и калориметрическое исследование полиэлектролитов

В. М. Перелыгин, Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова 1409

Торсионный потенциал, индуцированный растворителем

С. К. Талицких, И. В. Макеева, П. Г. Халатур 1412

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Спектроскопия ионных форм аминокумаринов

Н. Ю. Васильева, Р. М. Фофонова, И. В. Соколова, Н. Ф. Васильев 1417

Реакционная способность галогенпроизводных тетраазапорфина в реакции координации с ионами Zn(II)

О. Г. Хелевина, С. В. Тимофеева, Б. Д. Березин, С. И. Вагин 1423

Квантово-химическое исследование взаимодействий молекулы тетрагидрофурана с ионами

И. С. Перелыгин, С. А. Шатохин 1427

Расчет основного и возбужденного состояний димера $(O_2)_2$ методом конфигурационного взаимодействия

Б. Ф. Минаев 1432

Плотность двухчастичной вероятности в приближенном квантово-механическом описании потенциалов внутреннего вращения молекул

И. А. Годунов, И. С. Белозерский, В. М. Татевский 1438

Рентгено- и оже-электронное исследование поверхностной сегрегации в сплавах на основе Pd

И. Г. Батырев, А. Н. Караванов, Я. А. Лейро, М. Хейнонен 1444

Изменение плотности электронных состояний при поверхностной сегрегации в сплавах Pd–Rh, Pd–Ni и Pd–Co

И. Г. Батырев, Я. А. Лейро 1448

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция бинарных смесей органических веществ из водных растворов на полимерных сорбентах

В. В. Подлеснюк, Л. Е. Фридман, Е. А. Фесенко 1452

Извлечение ионов никеля(II) из водно-изопропанольных растворов натриевыми солями карбоксиметилцеллюлозы

Ф. Ю. Телегин, Н. А. Багровская, А. В. Шорманов, С. А. Лилин, О. В. Рожкова, В. В. Мясоедова 1455

Применение аппроксимационных изотерм для описания адсорбции N_2, Ar и C_6H_6

Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова 1459

Свойства изотерм полислойной адсорбции

Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова 1467

Взаимодействие нитроксильного радикала
с электронодонорными центрами на поверхности оксидов

Е. И. Григорьев, Л. И. Трахтенберг, В. В. Часов, В. А. Швец 1474

Исследование адсорбции поверхностно-активных соединений
на границе эмульсии масло–вода методом микроэлектрофореза

В. П. Цыбышев, В. А. Ливщиц 1480

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотоселекция комплексных соединений хрома(III)

А. Х. Воробьев, В. С. Гурман 1487

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние полисахаридов крахмала на термостабильность иммобилизованной β-галактозидазы

Л. Ф. Атякшева, Т. В. Волнова, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай 1492

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Внутреннее давление в ртути в различных агрегатных состояниях

В. И. Бараненко, В. С. Киров 1495

Долговременные релаксации электропроводности
тонких поликристаллических пленок дибензотетраазааннуленов
в сильных электрических полях: описание в рамках теории перколяции

Б. А. Снопок, Я. Д. Лампека 1499

Свойства ленгмюровских пленок на основе производных фталевого ангидрида

Г. К. Жавнерко, Т. А. Кучук, В. Е. Агабеков 1505

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гидратация производных трифторацетофенона по данным инфракрасной спектроскопии

Т. Я. Барт, А. С. Денисова, В. С. Караван 1509

Особенности гидратации сульфокатионита КУ-2 при сорбции аминокислот

В. Ф. Селеменев, Д. Л. Котова, Л. Б. Антаканова, В. Ю. Хохлов, И. В. Никифорук 1512

Смещение равновесия в гетерогенной системе и принцип Ле Шателье–Брауна

А. М. Тойкка 1515

Магнитные свойства производных фенотиазина и их катион-радикалов

О. Б. Томилин, К. Н. Нищев, А. М. Зюзин, А. В. Явкина, Э. П. Санаева 1518

Инициирование каталитического карбонилирования циклогексиламина при восстановлении 3-трифторметилнитробензола

В. И. Манов-Ювенский 1520

Комплексообразование между анилином и карбоновыми кислотами в гексане

А. Ю. Уткин, А. Л. Чимишкян, И. Г. Дмитриева 1523

Диффузия из источника с переменной концентрацией диффузанта

В. В. Громов, Е. П. Набережнева, В. Д. Акиньшин 1525

Формальная кинетика гетерогенной реакции в цилиндрическом канале

В. В. Левданский 1528

Состояние компонентов системы CH_3CN–H_2O по данным инфракрасной спектроскопии

А. С. Денисова 1530

Энтальпия образования ноноксида тетрафосфора

А. А. Маврин, М. В. Коробов, Т. Э. Андреева, Л. Н. Сидоров 1533

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1349 - 1359

УДК 548:546.273.171

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В НИТРИДЕ БОРА

© 1994 г. А. П. Гаршин, В. Е. Швайко-Швайковский

Санкт-Петербургский государственный технический университет

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Проведен теоретический анализ процессов дефектообразования в нитриде бора по механизмам Шоттки, Френкеля и анти-Френкеля в рамках метода квазихимического приближения. На основе решения уравнений разупорядочения при различных условиях электронейтральности получены зависимости концентраций дефектов от парциального давления азота в условиях равновесия. На основании полученных данных проведен исчерпывающий анализ закономерностей окисления, азотирования и других процессов, происходящих при эксплуатации изделий из нитрида бора в различных кислород- и азотсодержащих газовых средах.

Теория несовершенств в кристалле является фундаментом современного материаловедения, поскольку именно отклонение структуры и состава вещества от идеального состояния определяет практически все ионные и электронные свойства системы.

Применительно к материалам на основе нитридов особое место среди других видов несовершенств занимают дефекты, связанные с отклонением состава от стехиометрического. Это объясняется тем, что любой нитрид при нагревании начинает входить в равновесие с окружающей средой и приобретает состав, отличный от исходного. При этом происходит образование дефектов в анионной и катионной подрешетках, и именно наличие этих несовершенств определяет характер ионного переноса, закономерности спекания, кинетику твердофазных процессов, параметры диффузии в кристаллах, специфику влияния примесей, устойчивость к воздействию радиации, особенности теплофизических параметров. С другой стороны, изменение стехиометрии в нитридах сопровождается появлением электронных дефектов, а соответственно и изменением электрофизических, оптических и магнитных свойств изделий.

За последнее время область применения материалов на основе нитридов существенно расширилась. Наряду с традиционным применением их в качестве теплозащитных, конструкционных, огнеупорных, электрокерамических установочных изделий и абразивного инструмента появилось много других областей их использования. В первую очередь, следовало бы назвать капиллярные волноводы для CO_2-лазеров, керамические подложки для гибридных интегральных схем, силовых приборов, СВЧ-устройств и др.

В связи с постоянно расширяющейся сферой применения нитридов появляется необходимость более глубокого исследования дефектов, связанных с отклонением их состава от стехиометрического и существенно влияющих на свойства нитридов.

Экспериментальное изучение точечных дефектов в нитриде бора (BN) представляет большие трудности. И по этой причине ряд авторов строили различные теоретические модели с участием точечных дефектов для объяснения различных аномальных явлений в поведении BN. В частности, расчеты вероятности образования точечных дефектов в гексагональном нитриде бора (α-BN) проводились авторами [1, 2] в модели квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) и рамках модифицированного варианта расширенного метода Хюккеля (РМХ) [3]. В работе [2] рассматривались два типа точечных дефектов малого радиуса в α-BN: точечные дефекты примесного типа, т.е. атомы углерода в узлах азота C_N и бора C_B, и вакансии в узлах азота V_N и бора V_B.

Согласно результатам расчетов, приведенных в работе [4], примесный углерод в узле бора C_B должен быть парамагнитным дефектом, примесный углерод в узле азота C_N создает несколько уровней в запрещенной зоне, а неспаренный электрон примесного атома углерода находится на π-электронном уровне; его изотропное взаимодействие с ядрами атомов кристалла α-BN отсутствует в силу асимметрии соответствующей волновой функции относительно плоскости гексагональной сетки. И, именно по этой причине, дефект C_N не может быть ответственным за характерный десятикомпонентный сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), обнаруживаемый желтым пиролитическим α-BN и образцами бесцветного кристалла, облученного γ-лучами [4]. Доказано, что такой спектр ЭПР обусловлен неспаренным электроном, находящимся на молекулярной орбите (МО), которая охватывает узел

азота и три окружающих его атома бора. Такого рода дефект был назван *F*-центром по аналогии с центрами в щелочно-галогенных кристаллах (ЩГК) и связывался с вакансией азота. Однако вопрос о модели *F*-центра в α-BN нельзя считать окончательно решенным, поскольку невозможно исключить, например, возможность того, что в пиролитическом нитриде бора источником неспаренного электрона является не вакансия азота, а примесь C_N. Расчеты, проведенные на основе модели КРЕЯ в работе [4], показали, что как вакансия азота V_N, так и примесный углерод в узле азота C_N не могут вызвать наблюдаемое парамагнитное поглощение.

Для выяснения корректности модели *F*-центра, предложенной в работе [5] (вакансия азота, стабилизированная находящимся между слоями углеродом, т.е. V_N–С-центр) Эварестовым Р.А., был проанализирован гипотетический процесс ухода примесного углерода из узла азота в направлении, перпендикулярном плоскости слоя. Результаты проведенных расчетов дают возможность сделать вывод, что так называемый *F*-центр в α-BN является, вероятно, вакансией, стабилизируемой углеродом, и представляет собой специфический тип дефекта, существование которого имеет место только в слоистом кристалле [4].

Следует отметить, что в π-электронном приближении (в модели одного слоя) вопрос о точечных дефектах в α-BN решается достаточно точно в рамках модели, описываемой функцией Грина (ФГ). Проводя соответствующие расчеты по этому методу, авторы [6] получили результаты, которые согласуются с выводом, сделанным в работе [2]. Однако следует иметь в виду, что метод ФГ позволяет решить задачу только в π-электронном приближении, в то время как с помощью квантово-механических моделей можно рассматривать любые системы.

Для расчета электронной структуры азота и примесного атома углерода в узле азота, а также атома, выходящего из этого узла перпендикулярно слою BN, применялась и модель периодического кластера (ПК) [3, 7, 8]. Модель ПК была использована также в работах [7, 9] для расчета зонной структуры α-BN в рамках итеративного РМХ. Было установлено, что в случае примесного атома углерода наблюдается появление двух глубинных уровней на расстоянии 3.2 - 4.9 эВ под зоной проводимости, функции которых локализованы, главным образом, на углероде, а при выходе углерода из зоны проводимости отщепляется еще один уровень на 1.0 - 1.3 эВ ниже дна зоны проводимости. Соответствующая этому уровню электронная плотность симметрично распределяется по трем атомам бора, окружающим вакансию азота. Удаление атома углерода соответствует образованию вакансии азота, характеризующейся появлением уровня дефектов в запрещенной зоне (на 1.1 - 1.4 эВ ниже дна зоны проводимости), локализованного на трех ближайших к вакансии азота атомах бора.

Следует подчеркнуть, однако, что все здесь рассматриваемые квантово-химические расчеты дефектов выполнены в одноэлектронном приближении, которое не всегда может быть справедливым, и, в частности, их нельзя рекомендовать для комплексов "вакансия–примесь" в валентных полупроводниках [10 - 12]. Тем не менее, несмотря на довольно приближенный характер моделей, полученные результаты предоставляют весьма важную информацию о влиянии дефектов на свойства кристалла, и, в частности, такую, например, как наличие и природа связанных с дефектом электронных уровней, степень локализации электрона вблизи дефекта, качественное влияние дефекта на релаксационные процессы в решетке и др.

Экспериментальное изучение дефектов в нитриде бора стало развиваться лишь в последнее время. Обсуждая экспериментальные работы по дефектам в нитриде бора, следует отметить, что в литературе особое внимание уделяется в основном описанию двух групп экспериментальных работ: первая группа изучает ионные дефекты в BN (и, в частности, радиационного происхождения) и вторая группа работ изучает электронные дефекты.

В работе [13] представлены данные по катодолюминесценции поликристаллов кубического нитрида бора, содержащего радиационные дефекты. В работе [14] радиоспектроскопическими методами показано, что в графитоподобном нитриде бора при его нейтронном облучении кроме *F*-центров генерируются новые парамагнитные дефекты, связанные с образованием вакансий бора. Отсутствие подобного рода дефектов в сфалеритном нитриде бора ($BN_{сф}$) свидетельствует о том, что симметрия ближайшего окружения атома в решетке нитрида бора является определяющим условием при возникновении радиационных парамагнитных дефектов.

В работе [15] изучены радиационные дефекты в пиролитическом нитриде бора. При этом радиационное дефектообразование в пиролитическом BN от воздействия пучков электронов, протонов, нейтронов, γ-квантов исследовалось с помощью рентгенографии и методами радиационной физики: оптической спектроскопии в диапазонах 250 - 2000 нм и в ИК-области, а также измерениями температурных зависимостей удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. В результате этих исследований в пиролитическом нитриде бора обнаружено наличие дислокаций, плотностью 10^{-10} - 10^{-12} $см^{-2}$, которые по мнению авторов [16] являются областями стока и аннигиляции наведенных дефектов.

В работе [17] представлены результаты исследований пиролитического нитрида бора, облученного нейтронами (флюенс 1×10^{15} - 1.34×10^{20} см$^{-2}$). Изучение температурных зависимостей спектров отражения, ЭПР и термоактивационная спектроскопия люминесценции и проводимости BN позволили идентифицировать дефекты, междоузельные атомы азота и вакансионные дефекты, а также их влияние на диэлектрические свойства. О влиянии облучения нейтронами образцов $BN_{сф}$ на интенсивное образование в нем дефектов свидетельствуют также данные, полученные в работе [18]. В работе [19] на основе собственных исследований и данных авторов [20 - 24] сделано предположение, что в сфалеритном нитриде бора один из компонентов донорно-акцепторной пары, проявляющей чувствительность к имплантации бором, содержит атомы междоузельного бора, а другим компонентом, возможно, является вакансия азота. Это предположение о междоузельной природе дефектов сделано на основе появления в спектре после отжига $BN_{сф}$ при 670 K центров с бесфононными линиями (БФЛ) 2.603 и 2.432 эВ [19, 20].

В работах [25 - 27] методами люминесценции и химического травления исследовано дефектообразование в монокристаллах нитрида бора со структурой сфалерита ($BN_{сф}$). При этом установлена высокая чувствительность $BN_{сф}$ к обработке давлением и обнаружены новые оптически дефектные центры в монокристаллах: в исходных – с бесфононной линией при 2.56 эВ, а в обработанных давлением – с бесфононной линией при 2.1 и 1.81 эВ. Определена также природа центров: центр RC-2 – как комплекс, который содержит вакансию азота, а RC-3 – как центр, содержащий примеси переходного металла. Предложена модель изменения дефектной структуры $BN_{сф}$ при его обработке давлением и сделаны предположения о существовании анизотропии дефектообразования в сфалеритном нитриде бора.

Авторы [28], изучая динамическим методом температурные зависимости модуля Юнга E, а также модуля сдвига G и внутреннего трения Q^{-1} крупногабаритных поликристаллических образцов кубического нитрида бора, полученных спеканием монокристаллов размером 50 - 100 мкм (при температурах 1870 - 1920 K и давлении 7 ГПа в течение 60 с), предположили, что природа пиков внутреннего трения обусловлена, главным образом, вкладом точечных дефектов и комплексов, в состав которых входят межузельные атомы и вакансии, но отнюдь не дислокационной структурой материала. Последнее согласуется с данными, полученными в работах [29, 30] по исследованию соединений $A^{III}B^{V}$. Подтверждением точки зрения авторов [28] является обнаружение в $BN_{сф}$ с помощью метода катодолюминесценции оптически активных точечных центров, имеющих вакансионную природу [31]. Что же касается изменения с отжигом высокотемпературного фона внутреннего трения, то это явление авторы [28, 32] связывают с уменьшением концентрации точечных дефектов.

По предположению [33] обнаруженные в спектрах центры RC-2 и RC-3 [28] являются парами Френкеля на основе вакансий азота, а центр RC-1, согласно данным [34, 35], является дефектом, содержащим вакансию азота. На вакансионную, а также примесно-вакансионную природу дефектов в сфалеритном нитриде бора указывают авторы [36 - 38]. Предполагаемое в [38] преимущественное образование дефектов, содержащих вакансии азота, свидетельствует, по-видимому, о существовании в $BN_{сф}$ анизотропии порога смещения [39, 40].

Наряду с данными [33], в работах [31, 39, 41] в кубическом нитриде бора обнаружены центры люминесценции мессбауэровского типа как в исходных поликристаллических образцах (центры ГК-1, ГК-2, ГК-3) [31, 39], так и в облученных (РК-1, РК-2 и РК-3) [41]. Установлено, что при температурах порядка 873 K и более центры интенсивно отжигаются; это, по-видимому, вызвано активацией движения некоторых характерных дефектов в β-BN, к числу которых авторы [39, 42] относят, например, междоузельные атомы азота. Непосредственно перед отжигом в диапазоне температур 873 - 923 K ширина БФЛ центров РК-1 и РК-2 уменьшается примерно на 20%, что свидетельствует о заметной перестройке дефектной структуры в ближайшем окружении этих дефектов, которые непосредственно влияют на их термостабильность. Характерно, что такое предположение согласуется с результатами, полученными в работах [43, 44], в которых наблюдаемое изменение микротвердости, теплопроводности и электропроводности β-BN при температурах 873 - 923 K связывалось с перестройкой дефектной структуры материала (изменением типа дефектов).

Известно, что парамагнитные дефекты существенное влияние оказывают на процесс фазового перехода графитоподобного BN в сфалеритный BN ($BN_{г} \longrightarrow BN_{сф}$), хотя их идентификация, согласно данным [45, 46], неоднозначна. Идентификация дефектов нитрида бора, образованного в процессе фазового превращения $BN_{г} \longrightarrow BN_{сф}$, была проведена в работе [47] путем прослеживания за эволюцией спектра при воздействии на BN внешних факторов (давления, отжига, облучения и т.п.).

На влияние дефектов в нитриде бора на некоторые его свойства указывается также в работе [48], в которой на основании данных исследования парамагнитных дефектов в графитоподобном и сфалеритном нитриде бора установлен следующий механизм фазового превращения $BN^{п}_{сф} \longrightarrow BN^{хп}_{г}$: в области парамагнитных центров нитрида бора сфалеритной структуры при определенных температурах отжига происходит образование

парамагнитных центров графитоподобного нитрида бора с изменением симметрии центров с тетрагональной на тригональную.

Авторы [49 - 52], подчеркивая, что поликристаллический кубический нитрид бора (β-BN) после его синтеза представляет высокодефектное соединение, акцентируют внимание на существенном изменении таких свойств β-BN, как электрофизические, оптические и тепловые характеристики вследствие перестройки дефектной структуры кристаллической решетки β-BN при его отжиге с максимальным эффектом указанных изменений при температуре 870 K. При этом, поскольку при 670 и 1270 K концентрация парамагнитных азотных вакансий падает [19], то, возможно, часть из них связывается с междоузельным бором. Авторы [23], используя данные [50, 53, 54] и результаты собственных исследований, считают, что

Таблица 1. Описание процесса дефектообразования в нитриде бора по механизму Шоттки

Процесс	Уравнение процесса	K_i
I	$0 \longleftrightarrow V_N^x + V_B^x + E_{sh}$	$K_{sh} = [V_N^x]\,[V_B^x]$
II	$0 \longleftrightarrow e^- + e^+ + E_e$	$K_e = np$
III	$V_N^x \longleftrightarrow e^- + V_N^\cdot + E_1$	$K_1 = \dfrac{n[V_N^\cdot]}{[V_N^x]}$
IV	$V_N^\cdot \longleftrightarrow e^- + V_N^{\cdot\cdot} + E_2$	$K_2 = \dfrac{n[V_N^{\cdot\cdot}]}{[V_N^\cdot]}$
V	$V_N^{\cdot\cdot} \longleftrightarrow e^- + V_N^{\cdot\cdot\cdot} + E_3$	$K_3 = \dfrac{n[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]}{[V_N^{\cdot\cdot}]}$
VI	$V_B^x \longleftrightarrow e^+ + V_B^\prime + E_{-1}$	$K_{-1} = \dfrac{p[V_B^\prime]}{[V_B^x]}$
VII	$V_B^\prime \longleftrightarrow e^+ + V_B^{\prime\prime} + E_{-2}$	$K_{-2} = \dfrac{p[V_B^{\prime\prime}]}{[V_B^\prime]}$
VIII	$V_B^{\prime\prime} \longleftrightarrow e^+ + V_B^{\prime\prime\prime} + E_{-3}$	$K_{-3} = \dfrac{p[V_B^{\prime\prime\prime}]}{[V_B^{\prime\prime}]}$
IX	$0 \longleftrightarrow 3e^- + V_N^{\cdot\cdot\cdot} + \frac{1}{2}N_2 + E_{on}$	$K_{on} = n^3[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]P_{N_2}^{1/2}$

Примечание. I и II – разупорядочение в ионной и электронной подсистеме; III, IV, V – одно-, двух-, трехкратная ионизация вакансий аниона; VI, VII, VIII – соответствующие ионизации вакансий катиона; IX – процесс обмена с газовой средой в условиях равновесия.

наличием дефектов структуры определяется и такое свойство, как отражательная способность текстурированных поликристаллов кубического нитрида бора, зависящая также от температуры отжига поликристаллов β-BN.

Как уже отмечалось, в работах [28, 44] установлено влияние процессов дефектообразования в β-BN на его электрофизические свойства, модуль Юнга и внутреннее трение, а авторами [42, 55 - 58] показано, что характер температурных зависимостей коэффициента линейного расширения $BN_{сф}$ также определяется изменяющейся концентрацией дефектов.

В последние годы изучаются дефекты в образцах β-BN, полученных при различных условиях синтеза. Так, авторами [59] на основании анализа спектров ЭПР установлено, что в прозрачных монокристаллах β-BN, выращенных в системе BN–Li_3N с избытком азота, концентрация вакансий по азоту значительно меньше, чем в черных кристаллах, выращенных в системе BN–MgB_2 с избытком бора.

В работе [60] установлена корреляция между концентрацией точечных дефектов в β-BN и отношением параметров c/a, обусловленная, по мнению авторов, существованием в решетке вюрцитного нитрида бора упорядоченной системы этих дефектов. Постепенным повышением температуры эти дефекты отжигаются, вызывая уменьшение отношения c/a, приводящее к стабилизации вюрцитной фазы.

Авторами [61] высокая прочность закрепления металлизационного слоя, полученного в процессе металлизации пиролитического нитрида бора вжиганием стеклометаллических композиций в нейтральной атмосфере, объясняется взаимодействием поверхности BN со стекловидной фазой, которая "залечивает" *F*-центры и взаимодействует с бором с образованием боратов в поверхностном слое, ответственных за прочную связь металлизационного покрытия с пиролитическим нитридом бора.

Анализ приведенных литературных данных дает основания полагать, что в нитриде бора могут существовать точечные дефекты как примесного, так и нестехиометрического происхождения. Этот вывод подтверждается и результатами целого ряда экспериментальных работ, посвященных исследованию влияния точечных дефектов на свойства нитрида бора. Однако имеющиеся в литературе данные носят не систематизированный характер и не дают описания процессов, протекающих в ионной и электронной подсистемах твердой фазы при образовании в ней дефектов нестехиометрического происхождения, что не позволяет устанавливать преобладающий вид дефектов в материале и не дает возможности оценить изменение их концентрации в зависимости от величин

парциального давления азота и температуры. Вместе с тем последнее особенно важно для регулирования в определенном диапазоне физико-химических и физико-механических характеристик нитрида бора и изделий на его основе путем изменения технологических приемов синтеза BN и различных методов воздействия на него (термическая обработка, радиация, металлизация [61], окисление и др.).

В данной работе предпринята попытка провести исчерпывающий теоретический анализ проблемы образования точечных дефектов в нитриде бора, определяя при этом точечные дефекты в нитридах как некое геометрическое место в решетке, которому можно приписать собственное значение химического потенциала. Такой подход к понятию точечного дефекта в нитридах дает основание провести параллель между поведением нитридов в среде азота и поведением оксидов в среде кислорода [62, 63] и описать процесс образования дефектов нестехиометрического происхождения в нитридах реакцией следующего вида:

$$MeN_{a/b} + \frac{1}{2}N_2 \longrightarrow MeN_{a/b \pm x}. \qquad (1)$$

Предположив возможность протекания реакции (1), необходимо выбрать математический аппарат, позволяющий непротиворечиво описать процессы, протекающие в ионной и электронной подсистемах твердой фазы при образовании в ней дефектов нестехиометрического происхождения.

В настоящее время применительно к оксидам детально разработан так называемый метод квазихимического приближения [62, 63], который предполагает, что дефект является полноправным участником химического процесса на равных основаниях с другими ионами. Теоретической основой этого метода является статистическая термодинамика дефектов, и он успешно применяется для объяснения широкого класса ионных и электронных процессов в химии оксидов.

Однако, к сожалению, до сего времени никто еще не пробовал применить этот аппарат для анализа поведения нитридов, и в данной работе впервые предпринята попытка подробного теоретического анализа равновесий в нитриде бора в ионной и электронной подсистемах, а также попытка анализа процесса ионизации в анионной и катионной подсистемах.

В табл. 1 - 3 приняты следующие обозначения: 0 – бездефектный исходный кристалл; e^- и e^+ – квазисвободные электрон и дырка; E_{sh}, E_e и E_{on} – энергии образования дефекта по Шоттки, пары электрон–дырка и нитрида; n и p – концентрации электронов и дырок; E_1, E_2, E_3 и E_{-1}, E_{-2}, E_{-3} – энергия одно-, двух-, трехкратной ионизации вакансий азота и бора; V_{IV}^x, $V_N^{\cdot}$, $V_N^{\cdot\cdot}$, $V_N^{\cdot\cdot\cdot}$ и V_B^x, $V_B^{'}$, $V_B^{''}$, $V_B^{'''}$ – нейтральная, одно-, двух-, трехкратно ионизированные вакансии азота и бора; K_i – константы равновесия; P_{N_2} – парциальное давление азота; B_i^x, $B_i^{\cdot}$, $B_i^{\cdot\cdot}$, $B_i^{\cdot\cdot\cdot}$ и N_i^x, $N_i^{'}$, $N_i^{''}$, $N_i^{'''}$ – нейтральный, одно-, двух-, трехкратно ионизированный межузельный бор и азот; E_{fr}, E_{af} – энергия образования дефектов по Френкелю и анти-Френкелю.

Поскольку в принятой модели (1) рассматривается поведение образца изучаемого материала в условиях равновесия, то можно химические реакции описать соответствующими константами равновесия, как это показано в табл. 1, 2 и 3, в которых приведены квазихимическое и математическое описания процесса разупорядочения в BN по механизмам Шоттки, Френкеля и анти-Френкеля. Анализируя системы уравнений, в частности, приведенные в табл. 1, где механизм образования дефектов по Шоттки описывается девятью

Таблица 2. Описание процесса дефектообразования в нитриде бора по механизму Френкеля

Процесс	Уравнение процесса	K_i
I	$0 \longleftrightarrow B_i^{\cdot\cdot\cdot} + V_B^{'''} + E_{fr}$	$K_{fr} = [B_i^{\cdot\cdot\cdot}]\,[V_B^{'''}]$
II	$0 \longleftrightarrow e^- + e^+ + E_e$	$K_e = np$
III	$e^- + B_i^{\cdot\cdot\cdot} \longleftrightarrow B_i^{\cdot\cdot} + E_1$	$K_1 = \dfrac{[B_i^{\cdot\cdot}]}{n[B_i^{\cdot\cdot\cdot}]}$
IV	$e^- + B_i^{\cdot\cdot} \longleftrightarrow B_i^{\cdot} + E_2$	$K_2 = \dfrac{[B_i^{\cdot}]}{n[B_i^{\cdot\cdot}]}$
V	$e^- + B_i^{\cdot} \longleftrightarrow B_i^x + E_3$	$K_3 = \dfrac{[B_i^x]}{n[B_i^{\cdot}]}$
VI	$e^+ + V_B^{'''} \longleftrightarrow V_B^{''} + E_{-1}$	$K_{-1} = \dfrac{[V_B^{''}]}{p[V_B^{'''}]}$
VII	$e^+ + V_B^{''} \longleftrightarrow V_B^{'} + E_{-2}$	$K_{-2} = \dfrac{[V_B^{'}]}{p[V_B^{''}]}$
VIII	$e^+ + V_B^{'} \longleftrightarrow V_B^x + E_{-3}$	$K_{-3} = \dfrac{[V_B^x]}{p[V_B^{'}]}$
IX	$0 \longleftrightarrow 3e^- + B_i^{\cdot\cdot\cdot} + \frac{1}{2}N_2 + E_{on}$	$K_{on} = n^3[B_i^{\cdot\cdot\cdot}]P_{N_2}^{1/2}$

Примечание. I – образование пары Френкеля, II – разупорядочение в электронной подсистеме; III, IV и V – одно-, двух-, трехкратная ионизация межузельного катиона относительно нейтральной решетки BN; VI, VII и VIII – соответствующая ионизация вакансий катиона; IX – процесс обмена с газовой средой в условиях равновесия.

Таблица 3. Описание процесса дефектообразования в нитриде бора по механизму анти-Френкеля

Процесс	Уравнение процесса	K_i
I	$0 \longleftrightarrow V_N^{\bullet\bullet\bullet} + N_i^{\prime\prime\prime\prime} + E_{af}$	$K_{af} = [V_N^{\bullet\bullet\bullet}]\,[N_i^{\prime\prime\prime\prime}]$
II	$0 \longleftrightarrow e^- + e^+ + E_e$	$K_e = np$
III	$e^- + V_N^{\bullet\bullet\bullet} \longleftrightarrow V_N^{\bullet\bullet} + E_1$	$K_1 = \dfrac{[V_N^{\bullet\bullet}]}{n[V_N^{\bullet\bullet\bullet}]}$
IV	$e^- + V_N^{\bullet\bullet} \longleftrightarrow V_N^{\bullet} + E_2$	$K_2 = \dfrac{[V_N^{\bullet}]}{n[V_N^{\bullet\bullet}]}$
V	$e^- + V_N^{\bullet} \longleftrightarrow V_N^{x} + E_3$	$K_3 = \dfrac{[V_N^{x}]}{n[V_N^{\bullet}]}$
VI	$e^+ + N_i^{\prime\prime\prime\prime} \longleftrightarrow N_i^{\prime\prime\prime} + E_{-1}$	$K_{-1} = \dfrac{[N_i^{\prime\prime\prime}]}{p[N_i^{\prime\prime\prime\prime}]}$
VII	$e^+ + N_i^{\prime\prime\prime} \longleftrightarrow N_i^{\prime\prime} + E_{-2}$	$K_{-2} = \dfrac{[N_i^{\prime\prime}]}{p[N_i^{\prime\prime\prime}]}$
VIII	$e^+ + N_i^{\prime\prime} \longleftrightarrow N_i^{\prime} + E_{-3}$	$K_{-3} = \dfrac{[N_i^{\prime}]}{p[N_i^{\prime\prime}]}$
IX	$0 \longleftrightarrow 3e^- + V_N^{\bullet\bullet\bullet} + \frac{3}{2}N_2 + E_{on}$	$K_{on} = n^3[V_N^{\bullet\bullet\bullet}]P_{N_2}^{3/2}$

Примечание. I – образование пары анти-Френкеля; II – разупорядочение в электронной подсистеме; V, IV, III – одно-, двух-, трехкратная ионизация вакансий аниона; VI, VII, VIII – соответствующие ионизации межузельного катиона; IX – процесс обмена с газовой средой в условиях равновесия.

уравнениями с десятью неизвестными, можно сказать, что решение этой системы уравнений необходимо искать в виде произведения констант равновесия, описывающих совокупность реакций применительно к механизму образования рассматриваемого дефекта и парциального давления азота P_{N_2} с показателем степени, величина и знак которого характеризуют вид дефекта.

Полученные системы квазихимических уравнений после дополнения их одним из условий электронейтральности преобразовывались в системы алгебраических уравнений, которые имели следующий вид:

$$\prod_{i=1}^{n} X_i^{\alpha_{ij}} = \beta_j, \quad j = 1 \ldots n, \qquad (2)$$

где β_j – константы равновесия (обычные числовые константы), парциальное давление азота; X_i – концентрация электронов, дырок, дефектов; α_{ij} – рациональные числовые константы.

После логарифмирования получаем систему линейных алгебраических уравнений с рациональными коэффициентами и $2n$ переменными. Интересующие нас n переменные (концентрации электронов, дырок, вакансий и междоузлий) могут быть выражены через n оставшихся свободных переменных путем использования метода Гаусса решения систем линейных уравнений в поле рациональных чисел. Полученные решения имеют вид

$$X_i = \prod_{j=1}^{n} \beta_j^{\gamma_{ij}}, \quad i = 1 \ldots n. \qquad (3)$$

Например, решение системы уравнений для условия электронейтральности $n = p$ можно записать следующим образом:

$$[V_N^x] = \frac{K_{0n}}{K_1K_2K_3}P_{N_2}^{-1/2}, \quad p = K_e^{1/2}, \quad n = K_e^{-1/2},$$

$$[V_N^{\bullet}] = \frac{K_{0n}}{K_e^{1/2}K_2K_3}P_{N_2}^{-1/2}, \quad [V_N^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{0n}}{K_eK_3}P_{N_2}^{-1/2},$$

$$[V_N^{\bullet\bullet\bullet}] = \frac{K_{0n}}{K_e^{3/2}}P_{N_2}^{-1/2}; \quad [V_B^x] = \frac{K_{sh}K_1K_2K_3}{K_{0n}}P_{N_2}^{1/2},$$

$$[V_B^{\prime}] = \frac{K_{sh}K_1K_2K_3K_{-1}}{K_e^{1/2}K_{0n}}P_{N_2}^{1/2},$$

$$[V_B^{\prime\prime}] = \frac{K_{sh}K_1K_2K_3K_{-1}K_{-2}}{K_e^{3/2}K_{0n}}P_{N_2}^{1/2},$$

$$[V_B^{\prime\prime\prime}] = \frac{K_{sh}K_1K_2K_3K_{-1}K_{-2}K_{-3}}{K_e^{3/2}K_{0n}}P_{N_2}^{1/2}.$$

Аналогичным образом можно получить решение этой системы уравнений и для других условий электронейтральности ($n = [V_N^{\bullet}]$; $n = 2 \times [V_N^{\bullet\bullet}]$; $n = 3 \times [V_N^{\bullet\bullet\bullet}]$ и т.д.). Описанный алгоритм был реализован на языке программирования TURBO–PASKAL для персонального компьютера фирмы IBM[1].

Особый практический интерес в найденных решениях систем уравнений представляют показатели степеней, в которые возводятся парциальные давления азота. Значения этих степеней для всех интересующих нас концентраций дефектов (по Шоттки, Френкелю и анти-Френкелю) и для всех возможных условий электронейтральности приведены в табл. 4, 5 и 6 соответственно. Пользуясь данными этих таблиц и на основании экспериментальных данных, можно установить преобладающий вид дефектов в материале.

[1] В составлении и решении систем уравнений принимал участие В.А. Шварц.

Таблица 4. Значения показателей степеней, в которые возводятся парциальные давления азота P_{N_2}, для всех возможных концентраций дефектов в β-BN по механизму Шоттки и для всех возможных условий электронейтральности

Условия	$[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	$[V_N^{\cdot\cdot}]$	$[V_N^{\cdot}]$	$[V_N^{x}]$	n	p	$[V_B^{x}]$	$[V_B^{'}]$	$[V_B^{''}]$	$[V_B^{'''}]$
$n=[V_N^{\cdot}]$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4
$n=2[V_N^{\cdot\cdot}]$	0	−1/6	−1/3	−1/2	−1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/3	0
$n=3[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	−1/8	−1/4	−3/8	−1/2	−1/8	+1/8	+1/2	+3/8	+1/4	+1/8
$[V_B^{'}]=2[V_N^{\cdot\cdot}]$	+1/2	+1/6	−1/6	−1/2	−1/3	+1/3	+1/2	+1/6	−1/6	−1/2
$[V_B^{'}]=3[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4
$n=p$	−1/2	−1/2	−1/2	−1/2	0	0	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2
$[V_B^{'''}]=[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	0	−1/6	−1/3	−1/2	−1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/6	0
$[V_B^{''}]=[V_N^{\cdot\cdot}]$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4
$[V_B^{'}]=[V_N^{\cdot}]$	+1	+1/2	0	−1/2	−1/2	+1/2	+1/2	0	−1/2	−1
$3[V_B^{'''}]=2[V_N^{\cdot\cdot}]$	+1/10	−1/10	−3/10	−1/2	−1/5	+1/5	+1/2	+3/10	+1/10	−1/10
$3[V_B^{'''}]=[V_N^{\cdot}]$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4
$3[V_B^{'''}]=p$	−1/8	−1/4	−3/8	−1/2	−1/8	+1/8	+1/2	+3/8	+1/4	+1/8
$2[V_B^{''}]=3[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	+1/10	−1/10	−3/10	−1/2	−1/5	+1/5	+1/2	+3/10	+1/10	−1/10
$2[V_B^{''}]=[V_N^{\cdot}]$	+1/2	+1/6	−1/6	−1/2	−1/3	+1/3	+1/2	+1/6	−1/6	−1/2
$2[V_B^{''}]=p$	0	−1/6	−1/3	−1/2	−1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/6	0
$[V_B^{'}]=p$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4

Поскольку представленные в табл. 4 - 6 показатели степени фактически характеризуют угол наклона прямой, построенной в логарифмических координатах и отражающей зависимость концентрации дефектов от парциального давления азота ($\lg[\ ]=f(\lg P_{N_2})$) [63, 64] для различных условий электронейтральности, то данные табл. 4 - 6 можно интерпретировать и в виде соответствующих графиков, как это показано на рисунке, на котором для конкретного случая отражены концентрационные зависимости основных видов дефектов ионного и электронного происхождения в нитриде бора (электроны, дырки и вакансии) в электронной и анионной подсистемах в максимальной степени ионизации.

Полученные результаты нашего теоретического анализа, интерпретированные в виде графика, отражают изменение относительных концентраций (по оси ординат) наиболее вероятных дефектов с учетом возможного изменения концентрации соответствующего вида дефектов (по оси абсцисс) в зависимости от парциального давления азота.

В заключение необходимо подчеркнуть, что обсуждаемая в рамках данной работы проблема несовершенств в нитриде бора является на сегодняшний день белым пятном в физической химии нитридов. Отсутствие единого подхода и неопределенность модельных представлений в интерпретации поведения нитридов при их синтезе и

Таблица 5. Значения показателей степеней, в которые возводятся парциальные давления азота P_{N_2}, для всех возможных концентраций дефектов в β-BN при разупорядочении по механизму Френкеля и для всех возможных условий электронейтральности

Условия	$[B_i^{\cdot\cdot\cdot}]$	$[B_i^{\cdot\cdot}]$	$[B_i^{\cdot}]$	$[B_i^{x}]$	n	p	$[V_B^{x}]$	$[V_B^{'}]$	$[V_B^{''}]$	$[V_B^{'''}]$
$n=[B_i^{\cdot}]$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4
$n=2[B_i^{\cdot\cdot}]$	0	−1/6	−1/3	−1/2	−1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/6	0
$n=3[B_i^{\cdot\cdot\cdot}]$	−1/8	−1/4	−3/8	−1/2	−1/8	+1/8	+1/2	+3/8	+1/4	+1/8
$[V_B^{'}]=2[B_i^{\cdot\cdot}]$	+1/2	+1/6	−1/6	−1/2	−1/3	+1/3	+1/2	+1/6	−1/6	−1/2
$[V_B^{'}]=3[B_i^{\cdot\cdot\cdot}]$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4
$n=p$	−1/2	−1/2	−1/2	−1/2	0	0	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2
$[V_B^{'}]=[B_i^{\cdot}]$	+1	+1/2	+1/2	−1/2	−1/2	+1/2	+1/2	+1/2	−1/2	−1
$[V_B^{''}]=[B_i^{\cdot\cdot}]$	+1/4	+1/2	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	+1/2	−1/4
$[V_B^{'''}]=[B_i^{\cdot\cdot\cdot}]$	0	−1/6	−1/3	−1/2	−1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/6	0
$3[V_B^{'''}]=2[B_i^{\cdot\cdot}]$	+1/10	−1/10	−3/10	−1/2	−1/5	+1/5	+1/2	+3/10	+1/10	−1/10
$3[V_B^{'''}]=[B_i^{\cdot}]$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4
$3[V_B^{'''}]=p$	−1/8	−1/4	−3/8	−1/2	−1/8	+1/8	+1/2	+3/8	+1/4	+1/8
$2[V_B^{''}]=3[B_i^{\cdot\cdot\cdot}]$	+1/10	−1/10	−1/10	−1/2	−1/5	+1/5	+1/2	+3/10	+1/10	−1/10
$2[V_B^{''}]=[B_i^{\cdot}]$	+1/2	+1/6	−1/6	−1/2	−1/3	+1/3	+1/2	+1/6	−1/6	−1/2
$2[V_B^{''}]=p$	0	−1/6	−1/3	−1/2	−1/6	+1/6	+1/2	+1/3	+1/6	0
$[V_B^{'}]=p$	+1/4	0	−1/4	−1/2	−1/4	+1/4	+1/2	+1/4	0	−1/4

Таблица 6. Значения показателей степеней, в которые возводятся парциальные давления азота P_{N_2}, для всех возможных концентраций дефектов в β-BN при разупорядочении по механизму анти-Френкеля и для всех возможных условий электронейтральности

Условия	$[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	$[V_N^{\cdot\cdot}]$	$[V_N^{\cdot}]$	$[V_N^{x}]$	n	p	$[N_i^{x}]$	$[N_i^{'}]$	$[N_i^{''}]$	$[N_i^{'''}]$
$n=[V_N^{\cdot}]$	+3/4	0	−3/4	−3/2	−3/4	+3/4	+3/2	+3/4	0	−3/4
$n=2[V_N^{\cdot\cdot}]$	0	−1/2	−1	−3/2	−1/2	+1/2	+3/2	+1	+1/2	0
$n=3[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	−3/8	−3/4	−9/8	−3/2	−3/8	+3/8	+3/2	+9/8	+3/4	+3/8
$[N_i^{'}]=2[V_N^{\cdot\cdot}]$	+3/2	+1/2	−1/2	−3/2	−1	+1	+3/2	+1/2	−1/2	−3/2

Таблица 6. Окончание

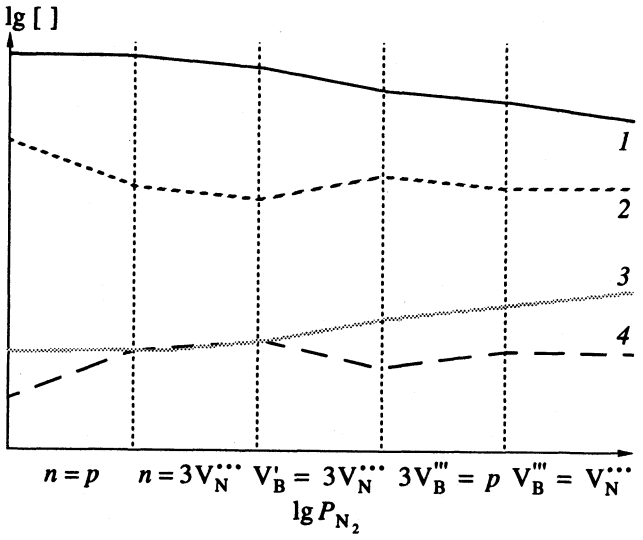
Условия	$[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	$[V_N^{\cdot\cdot}]$	$[V_N^{\cdot}]$	$[V_N^x]$	n	p	$[N_i^x]$	$[N_i']$	$[N_i'']$	$[N_i''']$
$[N_i'] = 3[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	+3/4	0	−3/4	−3/2	−3/4	+3/4	+3/2	+3/4	0	−3/4
$n = p$	−3/2	−3/2	−3/2	−3/2	0	0	+3/2	+3/2	+3/2	+3/2
$[N_i'''] = [V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	0	−1/2	−1	−3/2	−1/2	+1/2	+3/2	+1	+1/2	0
$[N_i''] = [V_N^{\cdot\cdot}]$	+3/4	+1/2	−3/4	−3/2	−3/4	+3/4	+3/2	+3/4	+1/2	−3/4
$[N_i'] = [V_N^{\cdot}]$	+3/2	+3/2	0	−3/2	−3/2	+3/2	+3/2	0	−3/2	−3/2
$3[N_i'''] = 2[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	+3/10	−3/10	−9/10	−3/2	−3/5	+3/5	+3/2	+9/10	+3/10	−3/10
$3[N_i'''] = [V_N^{\cdot}]$	+3/4	0	−3/4	−3/2	−3/4	+3/4	+3/2	+3/4	0	−3/4
$3[N_i'''] = p$	−3/8	−3/4	−9/8	−3/2	−3/8	+3/8	+3/2	+9/8	+3/4	+3/8
$2[N_i''] = 3[V_N^{\cdot\cdot\cdot}]$	+3/10	−3/10	−9/10	−3/2	−3/5	+3/5	+3/2	+9/10	+3/10	−3/10
$2[N_i''] = [V_N^{\cdot}]$	+3/2	+1/2	−1/2	−3/2	−1	+1	+3/2	+1/2	−1/2	−3/2
$2[N_i''] = p$	0	−1/2	−1	−3/2	−1/2	+1/2	+3/2	+1	+1/2	0
$[N_i'] = p$	+3/4	0	−3/4	−3/2	−3/4	+3/4	+3/2	+3/4	0	−3/4

эксплуатации изделий на их основе (как правило, высокие температуры и разные газовые среды) заставило авторов сделать попытку применить метод квазихимического приближения к анализу поведения нитридов в условиях высоких температур и различных газовых сред.

Составленные нами системы уравнений, описывающие процессы разупорядочения в катионной, анионной и электронной подсистемах, охватывают все возможные механизмы дефектообразования (Шоттки, Френкеля, анти-Френкеля), в том числе и со специальным рассмотрением процессов ионизации вакансий и междоузлий.

Отсутствие экспериментальных данных, дающих прямую информацию о виде дефектов преобладающего типа нестехиометрического происхождения в нитридах, побудило авторов разработать такой способ решения составленных систем уравнений разупорядочения, в результате которого были получены исходные данные для постановки эксперимента по изучению точечных дефектов в нитридах и трактовки его результатов, так как полученные выражения содержат прямую зависимость концентрации дефектов всех возможных видов от парциального давления азота P_{N_2}.

Полученные в настоящей работе уравнения позволяют также провести полуколичественные относительные оценки концентрации дефектов, что в сочетании с корректно проведенным экспериментом дает возможность получить однозначный ответ на вопрос о виде дефектов преобладающего типа нестехиометрического происхождения



Зависимости концентраций некоторых дефектов от парциального давления азота в нитриде бора по механизму Шоттки: *1* – n, *2* – $V_N^{\cdot\cdot\cdot}$, *3* – p, *4* – V_B'''.

в нитридах (на примере нитрида бора). Такой подход к теории нестехиометрии нитридов позволяет также непротиворечиво описать и некоторые ранее известные аномалии в поведении нитрида бора, и, в частности, предсказать характер изменения массы и электронной проводимости в нитриде бора в зависимости от P_{N_2} и T.

Однако полученные в данной работе результаты, хотя и представляют существенный интерес для развития теории дефектов в нитридах, тем не менее являются только первым приближением в описании физической химии кристалла кубического нитрида бора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эварестов Р.А.* Молекулярные модели в теории электронной структуры кристаллов. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л., 1977. 36 с.
2. *Dobrotvorskii A.M., Evarestov R.A.* // Phys. Status Solidi. B. 1974. V. 66. P. 83.
3. *Zunger A.* // J. Phys. C. 1974. V. 7. № 1. P. 76.
4. *Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.А.* Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 283 с.
5. *Moore A.W., Singer L.S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. № 2. P. 343.
6. *Добротворский А.М.* // Вестн. ЛГУ. 1976. № 16. С. 34.
7. *Zunger A.* // Ann. Soc. Sci. Bruxelles. 1975. V. 89. № 2. P. 231.
8. *Zunger A.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 5. P. 1861.
9. *Zunger A.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 6. P. 2378.
10. *Стоунхэм А.М.* Теория дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1978. Т. 1. 570 с.; Т. 2. 358 с.
11. *Тележкин В.Н., Толпыго К.Б.* // Физика твердого тела. 1977. Т. 19. № 10. С. 2031.
12. *Тележкин В.А., Толпыго К.Б.* // Физика и техника полупроводников. 1982. Т. 16. № 8. С. 1337.
13. *Мельников А.А.* Люминесценция кубического нитрида бора, содержащего радиационные дефекты: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 1988. 25 с.
14. *Шипило В.Б., Рудь А.Е., Кузьмин В.С., Врублевский А.И.* // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. № 3. С. 222.
15. *Кобышев А.В., Кецкало В.М., Лопатин В.В. и др.* // Тез. докл. 2-ой Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. Обнинск, 23 - 25 окт. 1990 г. М., 1990. С. 131 - 132.
16. *Бужинский О.И., Лопатин В.В., Кобышев А.В., Опимах И.В.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 1988. № 1. С. 63.
17. *Кобышев А.В., Конусов Ф.В., Лопатин В.А., Суров Ю.П.* // Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. "Радиационные гетерогенные процессы". Кемерово, 28 - 31 мая 1990 г. Часть I. Кемерово, 1990. С. 139.
18. *Шипило В.Б., Рудь А.Е., Богушевич С.Е. и др.* Влияние высоких давлений на свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1990. С. 27 - 30.
19. *Шипило В.Б., Шишонок Е.М., Лукомский А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 4. С. 551.
20. *Shipilo V.B., Shishonok E.M., Zietsev A.M.* // J. Phys. Stat. Solidi. 1988. V. 108. P. 431.
21. *Шипило В.Б., Шишонок Е.М., Зайцев М.М. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49. № 3. С. 448.
22. *Мельников А.А., Стельмах В.Ф.* // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. № 6. С. 1101.
23. *Шипило В.Б., Шишонок Е.М., Акимова Т.М., Кароза А.Г.* // Сверхтвердые материалы. 1988. № 6. С. 14.
24. *Шипило В.Б., Шишонок Е.М., Акимов А.И., Шишонок Н.А.* // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 7. С. 604.
25. *Шипило В.Б., Шишонок Е.М., Зайцев А.М. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 8. С. 1651.
26. *Шишонок Е.М., Шипило В.Б., Зайцев А.М. и др.* // Тез. докл. XI Междунар. конф. МАВРИД. Киев, 1987. С. 67.
27. *Zaitsev A.M., Melnikov A.A., Shipilo V.B., Shishonok E.M.* // Phys. Status. Solidi. 1986. V. 94. № 2. P. 125.
28. *Шипило В.Б., Шишонок Н.А., Мозовко А.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 7. С. 1153.
29. *Вернер В.Д., Ковязин В.Я., Мильвидский М.Г. и др.* // Физика твердого тела. Т. 19. № 11. С. 3304.
30. *Митрохин В.И., Рембеза С.И., Ярославцев Н.П.* // Там же. 1984. Т. 26. № 7. С. 2228.
31. *Ткачев В.Д., Шипило В.Б., Зайцев А.М.* // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 4. С. 326.
32. *Александров Л.Н., Мордюк В.С.* Внутреннее трение и физические свойства тугоплавких металлов. Саранск: Мордовское кн. изд-во, 1965. 250 с.
33. *Зайцев А.М., Мельников А.А.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Физика и технология широкозонных полупроводников". Махачкала, 1986. С. 186.
34. *Зайцев А.М., Мельников А.А., Стельмах В.Ф.* // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. № 6. С. 1101.
35. *Шипило В.Б., Зайцев А.М., Шишонок Е.М., Мельников А.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 4. С. 601.
36. *Davies G.* // J. Phys. C.: Solid St. Phys. 1970. № 3. P. 2474.
37. *Shipilo V.B., Shishónok E.M., Zaitsev A.M.* // International Conference. High Pressure in Semiconductor Physica, Abstracts, August. Warshawa, 1988. № 6.
38. *Шишонок Е.М., Шипило В.Б., Акимова Т.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 6. С. 1018.
39. *Ткачев В.Д., Шипило В.Б., Зайцев А.М.* // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. № 5. С. 795.
40. *Корбетт Дж., Бургуэн Ж.* Дефектообразование в полупроводниках. Точечные дефекты в твердых телах. М.: Мир, 1979. С. 123.
41. *Zeitsev A.M., Melnikov A.A., Stelmakch V.F.* // Extended Abstracts of Working Meeting on Ion Implantation in Semiconductors and others Materials and Ion Beam Devices Balatonaliga. Hungary, 1985. P. 96 - 97.

42. *Шипило В.Б., Бельский И.М., Маковецкая Л.А., Ярошевич Г.П.* // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1984. № 5. С. 79.
43. *Шипило В.Б., Рудь А.Е., Шишонок П.А. и др.* // Там же. 1983. № 6. С. 65.
44. *Шипило В.Б., Рудь А.Е., Шишонок Н.А.* // Сверхтвердые материалы. 1983. № 4. С. 16.
45. *Нешпор В.С., Фельдгун Л.И., Самсонов Г.В., Хусидман М.Б.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 173.
46. *Шульман Л.А., Тихоненко Н.А.* // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 4. С. 578.
47. *Шипило В.Б., Рудь А.Е., Леушкина Г.В. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 1993.
48. *Шипило В.Б., Рудь А.Е., Кузьмин В.С. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49. № 6. С. 1001.
49. *Шипило В.Б., Бельский И.М., Маковецкая Л.А., Ярошевич Г.П.* // Весці АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1984. № 5. С. 79.
50. *Шипило В.Б., Шишонок Е.М., Акимова Т.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 1. С. 80.
51. *Шипило В.Б., Рудь А.Е., Шишонок Н.А. и др.* // Весці АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1983. № 6. С. 65.
52. *Лысанов В.С., Букин В.А., Глаговский Б.А. и др.* Эльбор в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. 280 с.
53. *Gielisse P.J., Mitra S.S., Plendl J.N.* // Phys. Rev. 1967. V. 155. № 3. P. 1039.
54. *Петруша И.А., Малоголовец В.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32. № 4. С. 747.
55. *Колупаева З.И., Фукс М.Я., Гладких Л.И. и др.* // Сверхтвердые материалы. 1981. № 2. С. 3.
56. *Slack G., Bartram S.F.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 1. P. 89.
57. *Алексеев В.П., Ткаченко Н.Н., Фельдгун Л.И.* // Труды ВНИИАШ. Л., 1978. С. 21 - 27.
58. *Шипило В.Б., Шишонок Н.А., Мозовко А.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 8. С. 1647.
59. *Шипило В.Б., Рудь А.Е., Газема Л.М. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 2. С. 312.
60. *Зелявский В.Б., Курдюмов А.В., Соложенко В.Л.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 6. С. 1402.
61. *Козловский Л.В., Томильцев Е.А., Лиоренцевич Е.А., Шендрик А.В.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 4. С. 796.
62. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 590 с.
63. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
64. *Гаршин А.П., Швайко-Швайковский В.Е.* // Порошковая металлургия. 1992. № 8. С. 21.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1360 - 1372

УДК 541.1

ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКОХИМИИ ОЗОНОВОГО СЛОЯ ЗЕМЛИ

© 1994 г. С. Ф. Тимашев*, С. П. Перов**, Э. Е. Гутман*

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

**Центральная аэрологическая обсерватория, Долгопрудный

Поступила в редакцию 29.12.93 г.

Проанализированы факторы, определяющие изменения содержания атмосферного озона на различных широтах. Установлены взаимосвязи процессов деградации озона с потоками молекул воды и других водородсодержащих компонентов в стратосфере и верхней атмосфере. Обсуждены возможные методы получения прямой информации о концентрациях и потоках указанных частиц (высокочувствительные химические сенсоры, фликкер-шумовая спектроскопия), необходимые для адекватных представлений о всей совокупности происходящих в стратосфере гомогенных и гетерогенных физико-химических превращений и надежного прогнозирования состояния и эволюционных изменений озонового слоя Земли.

Проблемы эволюционных изменений озонового слоя Земли с образованием "озоновых дыр" в полярных [1 - 4], тропических [5] и умеренных [1, 6, 7] широтах, равно как и вопросы глобальных изменений в биосфере под воздействием "парниковых" газов (главным образом, диоксида углерода, метана и хлорфторуглеродов), остаются пока дискуссионными (не только оценка возможной роли антропогенных факторов в указанных эффектах[1], но и существо происходящих в атмосфере явлений). Атмосфера – сложная динамическая система со множеством устойчивых и неустойчивых пространственно-временных состояний "привязанных" к отдельным регионам суши и океана, при разнообразии реализующихся взаимосвязей между различными частями – тропосферой, средней (10 - 120 км) и верхней (120 - 1000 км) атмосферами. При этом пространственно-временные изменения в атмосфере обусловливаются внешними воздействиями на атмосферу, как непосредственно со стороны Солнца и ближайшего космоса, так и со стороны различных участков суши и океана.

Лучшей иллюстрацией является невозможность адекватного прогнозирования атмосферных явлений на относительно небольшие сроки, о чем свидетельствует сама история открытия "озоновой дыры" над Антарктидой и безуспешные попытки прогнозирования ее состояния даже на один - два года [8].

В силу многообразия процессов, происходящих в атмосфере, для их анализа необходимо использовать методологию начинающейся формироваться науки о "сложном" [9]. Практически это означает, прежде всего, постановку вопросов о выявлении и установлении реализующихся для различных подсистем атмосферы "внутренних" (между подсистемами) и "внешних" (со стороны Солнца, Земли) связей. Моделирование и прогнозирование явлений в атмосфере без учета указанных взаимосвязей сопряжено с неизбежной неадекватностью получаемых прогнозов, поскольку в сильно неравновесной системе, каковой является атмосфера, даже слабые воздействия могут принципиально изменить ход эволюции [10]. В качестве примера укажем на обсуждаемый в работе [11] триггерный механизм высвобождения энергии циклонов за счет модулирования потоков высокоэнергетических космических лучей при изменении активности Солнца. Оценки показывают [11], что коэффициент усиления при этом может составлять $\sim 10^7$. Поскольку ошибки в прогнозировании атмосферных явлений (как изменений погоды и климата, так и трендов в озоновом слое различных широт Земли или в "парниковом" эффекте) могут "дорого стоить", то необходим всесторонний анализ по возможности большего числа существующих в атмосфере взаимосвязей.

В данной работе будут обсуждены и сформулированы проблемы озонового слоя, связанные как с выявлением роли некоторых факторов и внешних воздействий, ранее не анализируемых в связи с кинетикой химических реакций в атмосфере, так и с использованием новых для изучения стратосферы методов анализа – метода химических сенсоров, позволяющего получать прямую информацию о концентрации электронно- и

[1] Регулярные наблюдения за общим содержанием озона (ОСО) на станциях, входящих в мировую сеть, показывают, что в атмосфере за последние 15 лет оно уменьшилось для средних широт на ~5% в зимние месяцы и ~3% в летние [1]. Рекордно низкие показатели ОСО наблюдались в сентябре и октябре 1993 г. При этом в начале и середине октября величины ОСО впервые понизились до значений, меньших 100 Д. е. (1 Д. е. (добсоновская единица) = 10^{-3} атм см), а протяженная область (~23 млн. кв. км) с ОСО <150 Д. е. существовала беспрецедентно устойчиво в течение 6 - 7 недель [2].

колебательно-возбужденных частиц и радикалов [12 - 14], и метода фликкер-шумовой спектроскопии [15, 16], позволяющего судить об общем состоянии озонового слоя в исследуемой области стратосферы по временной последовательности измеряемых динамических характеристик озонового слоя.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОЗОНОВОМ СЛОЕ

Особенности состояния стратосферы на разных широтах

Анализ физико-химических превращений газовых компонентов в стратосфере Земли показывает заметное различие в деградации озонового слоя на различных широтах. Наиболее интенсивно этот процесс идет в Антарктике, чему способствует существование там в течение длительного времени мощного стратосферного циклона – циркумполярного вихря [1 - 6]. Он формируется с осени (март - апрель) и устойчиво существует до конца весны (октябрь - ноябрь), что определяется климатическими условиями достаточно однородного материка и относительно теплым окружающим океаном. В течение времени существования вихрь (его поперечник составляет ~6000 км) медленно перемещается, охватывая пространство над всей Антарктикой, причем на границах вихря развиваются мощные струйные течение с нисходящей составляющей и турбулентность. Внутри вихря турбулентность подавлена, и газовая среда оказывается эффективно изолированной от окружающей вихрь атмосферы.

Вторым фактором, определяющим специфику процессов уничтожения озонового слоя над Антарктикой, является понижающаяся к концу зимы температура (ниже 195 K)[2]. В таких условиях внутри вихря образуются полярные стратосферные облака (ПСО) двух типов. ПСО первого типа локализованы на высотах 20 - 21 км и состоят из аэрозольных частиц с характерным размером $d \sim 0.5$ мкм, представляющих собой переохлажденную жидкую фазу, содержащую наряду со стабильными комплексами тригидрата $HNO_3 \cdot 3H_2O$ азотной кислоты метастабильные частицы дигидрата $HNO_3 \cdot 2H_2O$ и гидрата $HNO_3 \cdot H_2O$ [17]. ПСО второго типа содержат аэрозоль в виде кристалликов льда с $d \simeq 5$ - 6 мкм и локализованы на высотах ~15 км. Функциональная роль ПСО в озоновой проблеме многопланова. Прежде всего они "осушают" стратосферу за счет конденсации на них паров воды. При этом ПСО первого типа превращаются в ПСО второго типа, которые оседают в тропосферу со скоростью ~0.3 см/с. В этих условиях происходит "очищение" стратосферы от многих компонентов, которые, в соответствии с известными схемами [1, 3, 6], могут участвовать в химических и фотохимических реакциях превращения озона. В частности, соединения: HNO_3, HO_2NO_2, HCl, $ClONO_2$ способны связывать активные озоноразрушающие радикалы; из них HNO_3 и HCl абсорбируются ледяными аэрозольными частицами, HO_2NO_2 и $ClONO_2$ сорбируются на их поверхности и способны участвовать в темновых и световых гетерогенных химических процессах с образованием ClO и Cl. Хотя в темноте эти реакции идут достаточно медленно, в течение антарктической зимы концентрации таких хлорсодержащих компонентов заметно повышаются при сильном падении концентраций HNO_3 и HCl в области вихря. В стратосфере вне вихря концентрации всех компонентов близки к некоторым "среднеземным" значениям. С наступлением антарктической весны, когда появляется Солнце и становятся возможными фотохимические процессы, присутствие аэрозолей ПСО принципиальным образом влияет на кинетику разрушения озона. Здесь мы не будем приводить известные циклы химических превращений, определяющих такое разрушение [1, 4, 6], когда концентрации оксидов хлора в циркумполярном вихре достигают ~1 ppb и превышают соответствующие величины вне вихря на два порядка. Как показывают наблюдения с Земли и прямые измерения (с использованием самолетов, баллонов), приведенные соотношения реализуются при наличии в стратосфере ПСО, что указывает на роль аэрозолей ПСО в процессах образования оксидов хлора – основного химического фактора, определяющего разрушение озонового слоя.

Процессы разрушения озона в Арктике происходят не столь интенсивно, как в Антарктике. В стратосфере умеренных широт северного полушария, начиная приблизительно с середины зимы, происходит формирование антициклональных вихрей. Известны Алеутский (Тихоокеанский) и Атлантический (Азорский) максимумы – достаточно устойчивые антициклоны. Однако территория Арктики и прилегающих субполярных широт неоднородна: есть протяженные районы незамерзающего океана, теплый Гольфстрим, области с рекордно низкими для северного полушария температурами в Якутии, горы Скандинавии и равнины Сибири, примыкающие области теплого Тихого океана. Такая неоднородность по рельефу и тепловым режимам способствует развитию неустойчивостей, в том числе в области антициклонов. В результате стратосферный циркумполярный вихрь смещается к югу, деформируется, а иногда полностью разрушается. Все это способствует перемешиванию стратосферы Арктики со стратосферой средних широт. В результате в Арктике устанавливаются средние температуры, превосходящие средние температуры Антарктики на 10 - 15 K. В силу указанных причин в Арктике не столь выраженно, как в Антарктике,

[2] Температура насыщения паров HNO_3.

идут процессы "осушки" и "очищения" стратосферы в зимние месяцы, накопление окислов хлора. Среднее содержание водяного пара в Арктике в ~2.5 раза превышает соответствующее значение для Антарктики, вследствие чего возрастает относительная доля ПСО второго типа при общем понижении вероятности образования ПСО в Арктике в 3 - 4 раза [1, 3] из-за более высоких температур. В больших концентрациях в стратосфере Арктики вследствие меньшей эффективности процессов "очищения" оказываются и соединения, ингибирующие циклы уничтожения озона [1, 6]. Все это приводит к тому, что процессы уничтожения озона в Арктике оказываются менее эффективными, и "озоновые дыры" появляются лишь на относительно короткое время.

Как отмечалось выше (см. [1 - 6]), концентрация озона в стратосфере средних широт вследствие полной перемешиваемости атмосферы в этих районах в последние 15 лет характеризуется общим отрицательным трендом из-за уничтожения озона в области циркумполярного вихря над Антарктикой и Арктикой. Состояние стратосферы указанных широт обычно характеризуется концентрацией сернокислотных аэрозолей. Серный ангидрид образуется в стратосфере и тропосфере при фотохимических процессах с участием выбрасываемых в тропосферу сернистого ангидрида, оксисульфида углерода и других серосодержащих компонентов неантропогенного и антропогенного (пока в меньшей мере) происхождения [18]. В тропосфере фотохимические превращения могут протекать в аэрозолях, образующихся в приповерхностном слое океана, при эрозии почвы. Определяющую роль в формировании сернокислотных аэрозолей в стратосфере могут играть вулканические извержения, что следует из данных, полученных после извержения Эль-Чичона (Мексика, 1982 г.) и Пинатубо (Филиппины, 1991 г.) [1 - 3]. Необходимо добавить, что в вулканических выбросах помимо сернистого ангидрида содержатся пары воды, хлор- и фторхлорсодержащие компоненты. Это следует иметь в виду при анализе прямых данных о влиянии извержения вулканов на озоновую дыру в Антарктиде [19].

Помимо серной кислоты как основного компонента аэрозоли стратосферы средних широт также содержат азотную кислоту, реакция образования ангидрида которой из поступающих в стратосферу оксидов азота эффективно происходит на поверхности таких аэрозолей [1, 3, 6]. При наличии азотной кислоты аэрозоли могут взаимодействовать с хлорсодержащими соединениями, образуя $ClONO_2$, и тем самым формировать резервуар с источником (в соответствующих условиях) активного хлора. Это важно, поскольку аэрозоли средних широт при перемешивании атмосферы Земли попадают и в Антарктику в периоды отсутствия там циркумполярного вихря, причем их следует рассматривать прежде всего как источник хлорсодержащих соединений. Концентрация сернокислотных аэрозолей в стратосфере Антарктики мала, поскольку в условиях низких температур на них эффективно конденсируются пары воды, и аэрозоли выпадают в тропосферу.

Необходимо подчеркнуть, что роль средних и особенно тропических широт в озоновой проблеме состоит не только в аккумулировании и поставке в полярные области хлорсодержащих соединений. Глобальные явления, связанные с изменяющимся режимом теплообмена во внутритропической зоне конвергенции и в пассатной зоне [20], должны приводить к существенным изменениям теплового режима в стратосфере и к заметному изменению ее компонентного состава. Поэтому крайне важен поиск подходов к установлению соответствующих взаимосвязей, в частности, относящихся к воздействию Эль-Ниньо на эволюционные изменения в озоновом слое [21].

Проблемы моделирования химических процессов в стратосфере. Роль водородсодержащих компонентов

Тенденции в происходящих изменениях параметров стратосферы, в увеличении концентрации ее аэрозольной составляющей, в том числе вулканического происхождения, что приводит к возрастанию вклада хлорного цикла в процесс разрушения озона, ставят новые физико-химические проблемы в анализе кинетики реакций в стратосфере. Сложности математического моделирования таких процессов связаны прежде всего с недостатком прямых экспериментальных данных по величинам констант скорости реакций для хлорного и других известных циклов [3, 4, 6]. Несомненный интерес представляет анализ новых возможных последовательностей химических превращений, приводящих к деструкции озона, в частности, при "ионном" цикле [22 - 24]. Полагают, что на высотах 15 - 25 км формируются кластеры из простых ионов. Этот процесс сопровождается рождением гидроксильных радикалов, способных в последовательности цепных превращений разрушать стратосферный озон. Такой цикл принципиально может реализоваться в отсутствие солнечного света. Необходимо также отметить, что гидратированные ионные кластеры различного знака, согласно [22, 25], могут формировать нерекомбинируемые "пары ионных кластеров", которые способны выступать как центры конденсации. Концентрация таких "частиц" на высотах 10 - 15 км может достигать 10^{10} $см^{-3}$, что делает их мощным резервуаром воды для стратосферы в целом. Экспериментальное выявление "темновых" циклов и таких "резервуаров" крайне важно для адекватного моделирования разрушения озонового слоя.

В связи с анализом особенностей гетерогенных процессов с участием аэрозолей ПСО обратим

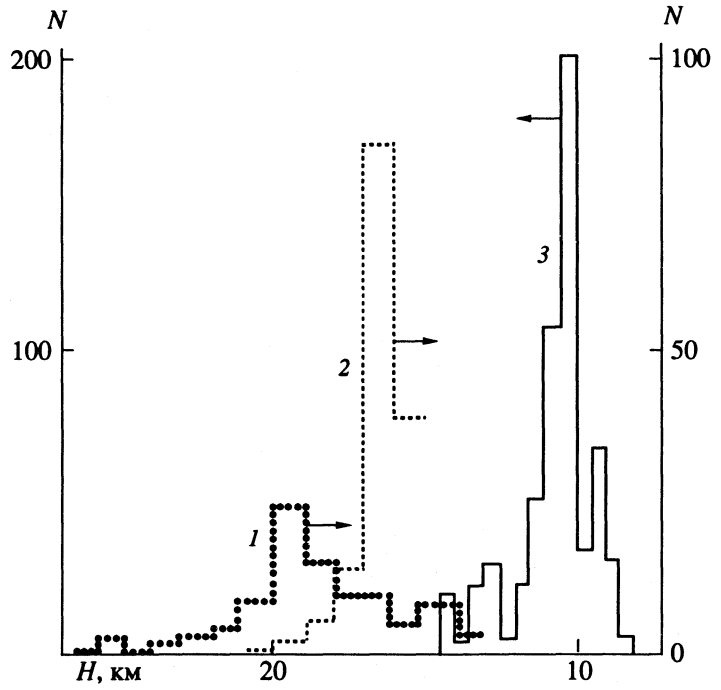


Рис. 1. Количество частиц N, проходящих через объем реактора при его спуске в атмосфере на 1 км: *1* – день 3 декабря, *2* – ночь 5 декабря 1987 г. (два ракетных эксперимента на международном полигоне Тумба (Индия), 8° с.ш.); *3* – утро 25 августа 1987 года (угол Солнца над горизонтом ~10°, ст. Молодежная, 68° ю.ш.).

внимание еще на один аспект проблемы, связанный с возможной ролью метастабильных частиц дигидрата и гидрата азотной кислоты в кинетике рассматриваемых реакций [26]. Согласно [26], в "энергонасыщенной" среде аэрозольных частиц при их столкновениях, которые инициируются акустико-гравитационными и гравитационными волнами [27 - 30], естественными звуковыми шумами в стратосфере, разнообразными геодинамическими явлениями [31], могут формироваться динамические сверхтемпературные флуктуации, определяющие процессы разложения молекул воды с образованием H-, OH-, O-радикалов и H_2O_2. Это обстоятельство может принципиально изменить последовательность химических превращений, обусловливающих обеднение озонового слоя.

Проверка адекватности представлений [26] связана с постановкой экспериментов прежде всего в натурных условиях, поскольку моделировать в лаборатории метастабильность состояний аэрозольных частиц в ПСО сложно из-за незнания всех динамических факторов в стратосфере, обусловливающих данное состояние аэрозолей. В то же время реализация экспериментальных наблюдений в натурных условиях сопряжена помимо объективной сложности самой постановки эксперимента с трудностями воспроизводимости условий их проведения. Поэтому как первую стадию исследования можно рассматривать анализ наиболее соответствующих проблеме данных ранее проведенных наблюдений стратосферных явлений. В связи с моделью [26] остановимся кратко на результатах двух наблюдений.

Первое наблюдение [32] относится к фиксации состояния аэрозолей при пропускании воздушного потока, содержащего аэрозоли, через специальный проточный реактор, изолированный от внешнего источника света. Реактор спускался на парашюте после запуска ракеты в стратосферу. Состояние аэрозолей фиксировалось по испусканию ими световых импульсов, которые можно было связывать с процессами высвечивания в ходе релаксационных процессов в объеме исходно "энергонасыщенного" аэрозоля. На рис. 1 представлены результаты измерений количества таких частиц, проходящих через объем реактора при спуске его в атмосфере на 1 км в трех экспериментах: на экваторе (днем и ночью) и в Антарктиде в весенний период, когда существовала "озонная дыра". Максимальная концентрация частиц была зафиксирована на высотах тропопаузы или несколько выше ее. Это следует из рис. 2, на котором представлены данные проводимых в то же время измерений распределения по высоте температуры. Отметим, что в экспериментах [33], проведенных в Антарктиде на станции Мак-Мердо в этот же период (спустя пять дней), в области высот 8 - 10 км была зафиксирована максимальная концентрация ядер конденсации. Последнее означает, что в экспериментах [32] скорее всего фиксировались аэрозоли, образованные на ядрах конденсации в тропопаузе, которые оказались

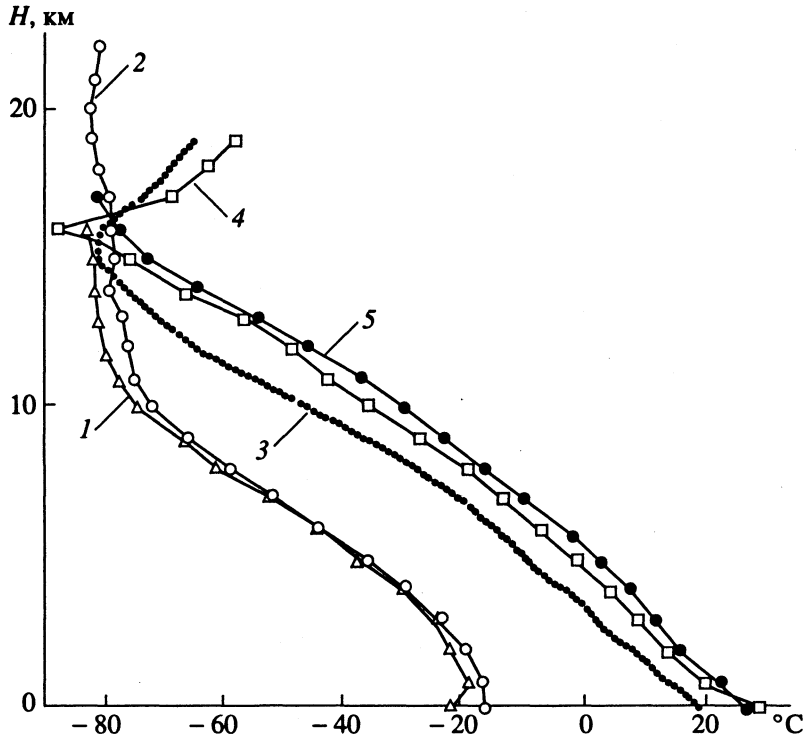


Рис. 2. Распределение по высоте температуры, измеренное с помощью баллонных радиозондов: *1*, *2* – ст. Молодежная (19 и 26 августа 1987 г.); *3*, *4* и *5* – Тумба (соответственно 25 ноября, 5 и 7 декабря 1987 г.).

структурно метастабильными, "энергонасыщенными" частицами. Данные этих наблюдений не исключают адекватности гипотезы [26] об "энергонасыщенности" аэрозолей ПСО.

Второе наблюдение [34] было проведено в ходе арктической озонной экспедиции на летающей лаборатории ЦАО ИЛ-18 (30.01 - 6.02.1988 г.) по наблюдению стратосферных аэрозолей с помощью лидара в полярную ночь. При полете самолета 5.02.1988 г. в период с 11 ч 10 мин до 12 ч 45 мин на высоте 8000 м со скоростью ~600 км/ч по всему небосводу наблюдалось полярное сияние. Практически в тот же период (с началом на 0.5 мин ранее и окончанием на 5 мин позже) лидар фиксировал эхо-сигналы от пространственно локализованных плоскостных структур, формирующихся на некоторых фиксированных высотах в интервале от 12 до 16 км. Такие данные могли указывать либо на характерное "время существования" (~45 мин) каждой из таких плоскостных структур, либо на существование системы чередующихся плоскостных структур с характерной протяженностью ~400 км и с разбросом по высотам ~2 - 3 км. Временно́е совпадение описанных феноменов дает основание полагать, что вызываемые полярным сиянием (высота его локализации ~100 км) возмущения в стратосфере (возможно, инфразвук, в соответствии с представлениями [26]) инициируют формирование пространственно-временных диссипативных структур в сильно неравновесной среде аэрозолей. Параметры таких структур должны быть в высшей степени критичны к состоянию окружающей атмосферы (температурное поле, градиенты влажности и компонентного состава).

Приведенные данные помимо иллюстрации сложности проведения натурных наблюдений в стратосфере имеют определенную эвристическую ценность для адекватной постановки специальных экспериментов по анализу характера структурной неравновесности аэрозолей в стратосфере, по влиянию естественных возмущений в стратосфере на пространственную организацию аэрозольных облаков и на инициирование химических превращений в них. Оба указанных аспекта, сформулированные впервые в [26], принципиально новы для физикохимии стратосферы, и понимание их, по-видимому, необходимо для моделирования кинетики гетерогенных процессов в озоновом слое.

Следует отметить, что для получения адекватных выводов о динамике обеднения озонового слоя в полярных районах необходимо проанализировать все основные взаимосвязи в природных системах, определяющие эволюцию озонового слоя в разных районах Земли. При этом надо иметь в виду специфику глобальной и региональной циркуляций, особенно в экваториальной и тропической областях. Именно здесь локализован основной "генератор" колебаний атмосферы, в том числе озонового слоя, инициируемых поглощением солнечной энергии. Наблюдения за

экваториальной озоносферой в последние годы указывают на существенно бóльшие по масштабам энергетику и динамику внутренних гравитационных, приливных [35] и экваториальных планетарных [35] волн, чем предполагалось ранее [36]. Обнаруженные в марте - мае 1990 г. на Международном экваториальном ракетном полигоне Тумба (Индия) колебания ОСО с амплитудами до 15 Д. е. и с периодами от нескольких минут до нескольких часов [37], могли быть обусловлены внутренними гравитационными волнами с вертикальными компонентами скорости до 0.1 м/с. Аналогичный вывод следует из данных ракетных экспериментов в экваториальной области Индийского океана, проведенных в январе - марте 1990 г., по определению приливных, суточных и полусуточных колебаний [35]: амплитуды колебаний скорости ветра на высотах 25 - 35 км оказались в 10 - 100 раз, а в некоторых случаях и в 1000 раз бóльшими по сравнению с тем, что предсказывает классическая теория [36][3]. Экваториальные планетарные волны Кельвина и Россби воздействуют на малые газовые составляющие атмосферы, включая озон, обусловливая волнообразный высотный профиль концентрации озона и температуры с увеличивающейся по высоте до 90 км амплитудой [35]. Волны Кельвина, взаимодействующие линейно или нелинейно с близкими по частоте атмосферными модами, могут определять начало западной фазы известного квазидвухлетнего цикла [36], влияющего на всю глобальную циркуляцию. Именно это и другие вышеуказанные явления в значительной степени определяют горизонтальный и вертикальный переносы на разных высотах малых газовых составляющих и озона, планетарную волновую активность, включая динамику формирования южного и северного циркумполярного вихрей, динамику возникновения ПСО, химические превращения с участием озона как окислительного агента. Последние процессы обусловливают деструкцию даже наиболее химически стабильных и опасных для биосферы веществ антропогенной природы, увлекаемых в стратосферу с поверхности Земли восходящими потоками воздуха [31]. Заметим, что именно озон полностью разрушает новые альтернативные водородсодержащие фреоны Ф-22 (CHF_2Cl), Ф-123 ($CHCl_2CF_3$) и др. Эти процессы происходят в тропосфере в соответствии с реакциями [24]:

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta_g),$$

$$O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2OH.$$

Образующийся гидроксил OH является известным "чистильщиком" тропосферы [18]. Возможно, "санитарную" роль для Земли играет также слой атомов кислорода, максимальная плотность которого (~10^{12} $см^{-3}$) располагается на высотах ~90 - 95 км. Не исключено, что "санитарная" для Земли и ближнего космоса функция озонового слоя пока еще до конца не осознается. Обычно полагается, что основное "предназначение" озонового слоя состоит в поглощении опасной для биосферы коротковолновой (~100 - 280 нм) и частично средней (~280 - 315 нм) частей спектра УФ-излучения.

Определенную роль в отмечаемых перетоках озона и указанной динамике атмосферы, в эволюционных изменениях химического состава стратосферы может играть феномен фиксируемого и возрастающего по величине потока воды из тропосферы в стратосферу и верхнюю атмосферу. Наблюдаемое возрастание такого потока обычно связывают с воздействием на атмосферу авиации; с ростом потока метана [39], генерирующего гидроксилы при взаимодействии с УФ-излучением; с перераспределением температуры в тропо- и стратосфере ("глобальное потепление"), обусловливающим усиление массообмена в атмосфере. При этом отметим, что окисление метана происходит на высотах ≥30 км и определяет формирование максимума относительного содержания воды на высоте ~50 км. Меридиональные циркуляционные потоки в средней и верхней стратосфере переносят водяной пар от низких широт к высоким, где преобладают нисходящие потоки, способствуя переносу водяного пара в нижнюю полярную стратосферу высоких широт. В условиях холодной антарктической стратосферы достаточно увеличения содержания воды до 1 ppm, чтобы стало возможным образование ПСО [40]. Поскольку содержание в атмосфере метана как одного из "сырьевых" компонентов для образования воды в стратосфере возросло в ~2 раза за индустриальный период (~100 лет), то можно полагать, что не только хлор (катализатор в реакциях деструкции озона), но и ПСО, на аэрозолях которых происходят эти реакции, могут иметь антропогенное происхождение [6].

Важным фактором в проблеме глобального изменения климата представляется заметное похолодание мезосферы (~75 км), где по многолетним (~20 - 25 лет) данным, полученным при запусках ракет, на всем протяжении от Южного до Северного полюса обнаружен глобальный тренд понижения температуры ~1 К/год [41]. При этом амплитуда годовых колебаний температуры в мезосфере по данным станций ракетного зондирования атмосферы в Волгограде и на о. Хейс (Земля Франца-Иосифа) также увеличивается со временем, хотя таких изменений амплитуды не удалось зафиксировать над Антарктикой (ст. Молодежная) и в экваториальной области (ст. Тумба) [42].

[3] Объяснение было дано японскими исследователями [38]. Они включили в модель классической теории приливов источник, связанный с функцией нагревания в планетарном пограничном слое за счет поглощения солнечной энергии. При этом амплитуды скоростей ветра так называемого немигрирующего суточного прилива оказались близки к экспериментальным, полученным радиометодами, и совпали с величинами в [35].

Отметим, что величина указанного тренда понижения температуры в мезосфере подтверждается независимыми, хотя и более короткими по длительности (~10 лет) лидарными [43], а также ионосферными (с 1963 г.) данными [44]. Еще больший тренд обнаружен в слоях E и $F2$ ионосферы [45].

Следует заметить, что глобальные тренды понижения температуры характерны не только для мезо-, но и для страто- и термосферы. В то же время для тропосферы зафиксирован положительный температурный тренд, который обычно приводится для аргументации глобального "потепления" климата. Здесь мы не обсуждаем последнюю проблему, которая, как и "озоновую" проблему, следует анализировать с учетом множества всех существующих взаимосвязей, что характерно для науки о "сложном" [9]. Однако подчеркнем важность для адекватной оценки обеих проблем – "озоновой" и "парниковой" – приведенных данных о температурных трендах в атмосфере. Все указанные тренды должны обусловливать в каждой из областей атмосферы изменения режимов глобальной циркуляции, гравитационных, приливных и планетарных волн, поскольку с изменением температуры и ее градиентов по высоте в различных слоях атмосферы по-разному изменяются "частоты плавучести" (частоты Брента–Вайсала) [36]. Эти характеристики определяют колебательное движение некоторого объема атмосферы при его адиабатических перемещениях по высоте в поле силы тяжести при наличии градиента температуры. Частоты Брента–Вайсала входят как параметры наряду с частотой вращения Земли в уравнения гидродинамики для атмосферы и определяют режимы перемешивания и циркуляции воздушных масс на разных высотах [36]. Особенно сильно эффект изменения "частоты плавучести" должен проявляться в мезосфере, где может происходить "обрушивание" распространяющихся, идущих снизу внутренних гравитационных волн. Прямые наблюдения с Земли "серебристых" облаков, частота появления которых возрастает с понижением температуры и увеличением влажности [39], позволили визуально зафиксировать эффектные явления воздействия внутренних гравитационных волн [46], ранее регистрировавшихся лишь косвенными методами.

Роль водяного пара и водородсодержащих компонентов в разнообразных процессах в стратосфере (в фотохимии озоносферы, электрических явлениях в стратосфере, формировании кластеров атомов и ионов и гетерогенных процессов с их участием, особенно в областях с низкой температурой, в процессах в нижней ионосфере и др.) еще не понята до конца. Это связано, прежде всего, с отсутствием надежных экспериментальных данных о распределении атомарного водорода, гидроксилов и воды в мезосфере и нижней термосфере (сезонно-широтные и долготные вариации). Нет также данных о трендах указанных составляющих. Экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, носят противоречивый характер и вследствие известных методических трудностей измерения малых концентраций этих компонентов для высот 90 - 100 км и выше дают разброс измеряемых значений до одного - двух порядков.

Новый подход к проблеме водородсодержащих компонентов в мезосфере был продемонстрирован в [47]. При использовании условия фотохимического равновесия озона с водяным паром и его производными была построена полуэмпирическая глобальная модель водяного пара. Такая модель была создана путем совмещения двух глобальных эмпирических моделей: распределения озона и распределения термодинамических параметров. Несомненный интерес могли бы представить обнаружение на высотах средней и верхней атмосфер интегральных потоков "вверх", обусловленных постоянно идущим процессом "дегазации" мантии Земли. Согласно [31, 48], такая дегазация связана, прежде всего, с процессами образования молекул воды на границе раздела нижняя мантия–жидкое ядро при восстановлении оксидов нижней мантии водородом, растворенным в жидком ядре. Поскольку в веществе жидкого ядра растворены также гелий и азот, эти компоненты вместе с молекулами воды и их фрагментами входят в состав "первичных" флюидов мантии Земли. Химический состав флюидного вещества, выходящего с поверхности Земли, определяется процессами взаимодействия "первичных" флюидов с веществом мантии и литосферы. Химические и фотохимические реакции в атмосфере обусловливают дальнейшие превращения "флюидного" компонента. Выявление его относительного вклада в локальные потоки вещества в страто- и термосфере позволило бы лучше понять не только обсуждаемые проблемы озонового слоя, но и ряд других принципиальных проблем физикохимии Земли и биосферы [31, 48].

В силу указанной взаимосвязи явлений в различных слоях атмосферы и их зависимости от пространственных "привязок" к разным участкам суши и океана состояние озонового слоя может быть критичным к изменению состава верхней атмосферы, которое проявляется, согласно [45], в понижении концентрации атомного и молекулярного кислорода в мезо- и термосфере. Именно с этим обстоятельством, скорее всего антропогенной природы, авторы [45] связывают наблюдаемые вариации концентрации свободных электронов в регулярных E- и $F2$-слоях среднеширотной ионосферы. Фиксируют не только кратковременные уменьшения концентрации электронов с образованием "ионосферных дыр" [49], но и соответствующие долговременные тренды. Механизмы взаимосвязей между состояниями ионосферы и озонового слоя Земли, равно как и природу воздействия электронной концентрации в ионосфере

на эволюцию озонового слоя, еще предстоит раскрыть.

Для выявления генезиса этих и других обсуждаемых выше взаимосвязей в атмосфере необходима адекватная информация in situ о состоянии озонового слоя Земли и об его изменениях под воздействием разнообразных, часто стохастических и малых по величине воздействия факторов.

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ И ПРОБЛЕМЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОСНОВНЫХ ГАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ОЗОНОСФЕРЫ

Существующие проблемы озоносферы, как показано выше, ставят задачи измерения концентраций и потоков различных газовых составляющих, таких, как озон, водород-, хлор-, углерод-, серо- и азотсодержащих соединений и, в частности, химически активных частиц – свободных атомов, радикалов и возбужденных молекул. Несмотря на значительное число достаточно сложных методов, уже используемых для этой цели (оптических, масс-спектрометрии, хроматографии и др.), проблема измерения газовых составляющих озоносферы далека от своего решения [1 - 4]. В данной работе обсуждаются возможности использования химических сенсоров, работа которых основана на изменении электрофизических характеристик (прежде всего, электропроводности) полупроводниковых оксидов металлов при их контакте с газовыми компонентами. Эти сенсоры имеют ряд преимуществ, прежде всего, высокую чувствительность в отношении молекул газов в основном состоянии, а также химически активных частиц. Чувствительность подобных сенсоров в отношении свободных атомов и радикалов в среднем составляет 10^6 - 10^8 $см^{-3}$ и на 2 - 3 порядка величины выше, чем для возбужденных молекул; на 3 - 6 порядков выше, чем для молекул в основном состоянии.

В табл. 1 приведены основные газовые компоненты озоносферы, образующиеся в результате так называемых O_x-, HO_x- и ClO_x-циклов, и указана реальная чувствительность различных полупроводниковых сенсоров к этим компонентам. Работы с O (^1D) и HCl пока не проводились, и поэтому в табл. 1 отсутствуют соответствующие данные. Высокое быстродействие (в ряде случаев <1 с) и простота обработки информации свидетельствуют о перспективности использования сенсоров на различных летательных аппаратах – самолетах, ракетах, аэростатах [50 - 51]. Такое заключение иллюстрируют приводимые ниже данные по детектированию низких и сверхнизких концентраций озона в воздухе [52] в секундном диапазоне времени на основе стационарных или кинетических измерений электропроводности пленок оксида индия, модифицированного добавками оксидов железа и никеля (рис. 3). Для наблюдаемого изменения электропроводности типична высокая

Таблица 1. Чувствительность полупроводниковых сенсоров к некоторым компонентам в озоносфере Земли

O_x-цикл		HO_x-цикл		ClO_x-цикл	
Компоненты	c	Компоненты	c	Компоненты	c
O_3	(0.1 ppb)	H_2O	(10 ppb)	Cl_2	(0.1 ppb)
O (^3P)	10^4	OH	10^6	Cl	10^2 - 10^3
O (^1D)		H_2O_2	10^7	ClO_2	(0.1 ppb)
O_2 ($^1\Delta_g$)	10^8	H_2	(1 ppm)	ClO	10^3 - 10^4
O_2 (v=1)	10^{10}	H	10^5	HCl	

Примечание. В скобках указана относительная концентрация; c – абсолютная концентрация, $см^{-3}$.

чувствительность сенсора к озону во всем характерном диапазоне концентраций (1 ppb - 1 ppm), полная релаксация электропроводности к исходному значению после прекращения подачи озона в поток воздуха, удобный для измерений диапазон сопротивлений (кОм), линейная зависимость между сигналами электропроводности в относительных единицах и концентрацией озона в воздухе. Сопоставление со стандартным электрохимическим сенсором позволило выявить преимущества

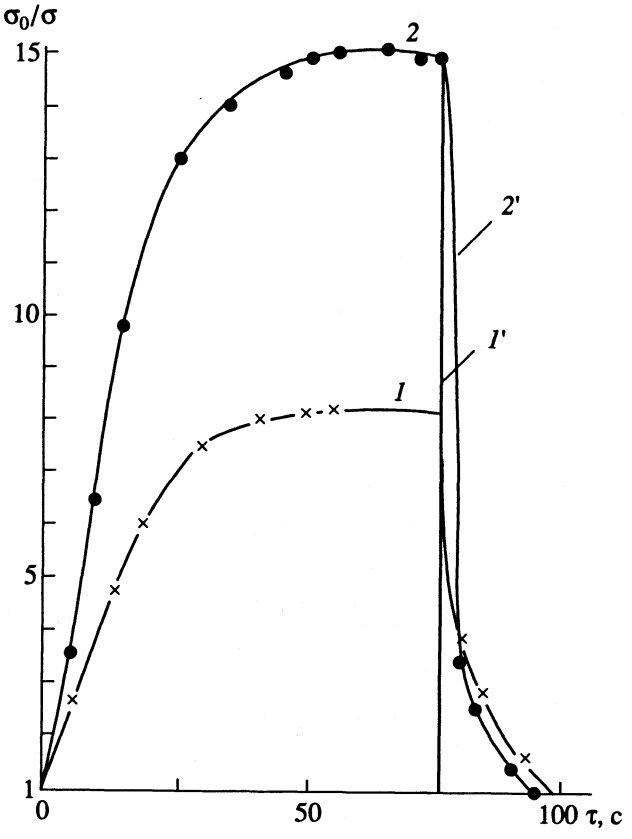


Рис. 3. Кинетика относительной электропроводности полупроводникового сенсора на основе In_2O_3 с добавками NiO при различных концентрациях озона в воздухе: *1* – 41, *2* – 80 ppb; *1'*, *2'* – выключение источника озона.

Таблица 2. Влияние предварительной адсорбции Zn- и Ti-атомов на изменение электропроводности ZnO и TiO_2 под влиянием адсорбции OH-радикалов

Оксид	Zn(1)		Zn(2)		Ti	
	δ	β	δ	β	δ	β
ZnO	2.19	2.13	1.61	1.61	1.68	1.59
TiO_2	1.29	1.22			1.305	1.23

Примечание. Образцы Zn(1) и Zn(2) отличались по степени легирования; $\delta = \sigma_{Ti(Zn)}/\sigma_0$, $\beta = \sigma_{OH}/\sigma^0_{OH}$.

полупроводникового сенсора, связанные, прежде всего, с большей чувствительностью, лучшим быстродействием, с дешевизной их приготовления по планарной технологии.

Возможности детектирования атомов хлора, как было установлено при УФ-облучении тонких пленок AgCl и подтверждено масс-спектрометрическими исследованиями, оказались обусловленными существенно бóльшими значениями коэффициентов прилипания и ионизации атомов Cl на поверхности сенсора по сравнению с молекулами Cl_2. Такой вывод сделан на основании полученных результатов, согласно которым атомы и молекулы хлора дают близкие значения изменения относительной электропроводности ZnO в условиях, когда их концентрации различаются на 6 - 7 порядков величины (рис. 4) [53].

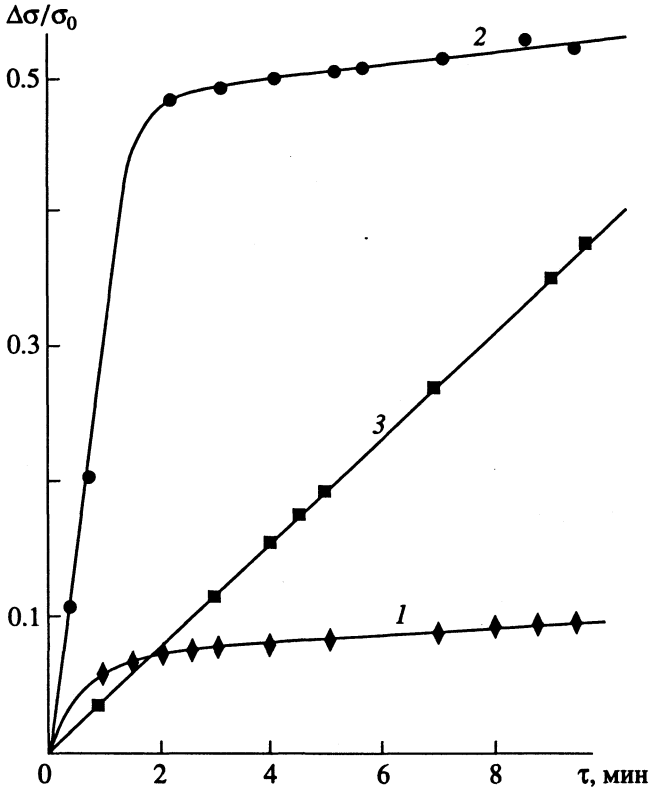


Рис. 4. Изменение относительной электропроводности ZnO-сенсора под влиянием адсорбции молекул (*1*, *2*) и атомов хлора (*3*) при 296 K. $[Cl_2]_v = 1 \times 10^{16}$ (*1*), $1 \times \times 10^{18}$ м$^{-3}$ (*2*); $[Cl]_v = 1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{12}$ м$^{-3}$ (*3*).

Для детектирования гидроксильного радикала в озоносфере принципиальным вопросом является его селективное детектирование в присутствии атомарного водорода. Предложены различные методы решения указанной задачи, например, путем установки фильтра-лабиринта перед сенсором, поглощающим полностью H-атомы и свободно пропускающим OH-радикалы. Другая возможность разделения OH и H реализуется при предварительной адсорбции атомов цинка или титана на поверхности ZnO- или TiO_2-сенсора, приводящей к блокировке адсорбционных центров H-атомов на поверхности указанных оксидов [54]. Концентрация атомов металлов (возможных центров адсорбции OH-радикалов) в указанных экспериментах составляла $(1 - 10) \times 10^{13}$ см$^{-2}$. При этом отклик сенсоров на OH-радикалы соответственно возрастал, а отношение β/δ в соответствии с предложенным механизмом было постоянным (~1) (см. табл. 2). Как показывают оценки, чувствительность подобных сенсоров к OH-радикалам достаточна высока и совпадает с величинами, характерными для других атомов и радикалов. В указанных экспериментах OH-радикалы получали пиролизом молекул воды на раскаленной Pt-проволоке, а H-атомы задерживали Pd-фильтром. Основным доказательством того факта, что ответственными за изменение электропроводности сенсора являются именно OH-радикалы, является получение табличных значений энергии разрыва связи H–OH в молекуле воды из данных по акцепторным сигналам электропроводности ZnO, TiO_2 в координатах $\lg v - 1/T$, где v – начальная скорость изменения электропроводности, а T – температура пиролизной нити.

В рамках развиваемой в настоящей работе концепции о роли водородсодержащих газов в основных процессах озоносферы нами показана принципиальная возможность детектирования атомарного водорода не только в вакууме или при наличии молекул водорода, но и в присутствии малых концентраций кислорода, характерных для озоносферы. При этом основные параметры сенсора по чувствительности и быстродействию существенно не меняются. Что касается детектирования малых количеств воды, то наряду с полупроводниковыми сенсорами (например, [54, 55]) определенные надежды связываются с разрабатываемыми полимерными пленочными сенсорами, электрическая емкость которых сильно зависит от сорбции малых количеств воды. По-видимому, наиболее сложную задачу составляет детектирование метана в озоносфере. В данном случае решение проблемы селективности может состоять в пространственном разделении сенсора, чувствительного к различным восстановительным газам, и катализатора-фильтра, избирательно

пропускающего молекулы метана. Основная проблема здесь заключается в повышении чувствительности сенсора к метану, поскольку его концентрации в озоносфере достаточно малы.

Анализ имеющихся в настоящее время результатов позволяет заключить, что чувствительность и быстродействие полупроводниковых сенсоров на основе оксидов металлов достаточны для измерения практически всех основных составляющих озоносферы. Однако проблема селективности, избирательности отклика сенсоров на присутствие различных компонентов еще далека от своего решения, несмотря на некоторый положительный опыт в разделении активных частиц между собой. Помимо упомянутых в данной работе сенсоров на H и OH, отметим известные разработки на O и H [50], O и O_2 [12], O, O_2 ($v = 1$), $O_2(^1\Delta_g)$ [13].

Решение указанной задачи может быть найдена как путем дальнейшей проработки вопросов селективности (использования поверхностных мембран, фильтров-лабиринтов, каталитических добавок и т.д.), так и применением методов теории распознавания образов и искусственных нейронных сетей для низкоселективных сенсоров [56] при их использовании в задачах озоносферы.

ФЛИККЕР-ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК ВОЗМОЖНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА СОСТОЯНИЯ ОЗОНОВОГО СЛОЯ И ПРОЦЕССОВ В СТРАТОСФЕРЕ

Фликкер-шумовая спектроскопия, предложенная в [15, 16] для анализа состояний "сложных" систем [9] и эволюционных изменений, происходящих в таких системах, может оказаться полезной для получения заключений о нестационарных явлениях в озоновом слое Земли. В основе данного метода – представление об интермиттансе (intermittency, перемежаемость) как едином и наиболее общем характере эволюции открытых динамических систем, эффективно отображаемом временны́ми рядами (упорядоченными совокупностями дискретных измерений динамических переменных $x(t)$) с относительно короткими ($\sim\tau_0$) по длительности нерегулярными всплесками или выбросами $x(t)$ при протяженных во времени ($\sim\tau$) "ламинарных" областях незначительных или регулярных изменений $x(t)$. Общее выражение для спектральной плотности коррелятора $S(f)$, где f – частота, определяемого эффектами интермиттанса, имеет вид

$$S(f) = S_0(f) + \frac{\alpha_T}{f}\langle x_R\rangle^2, \qquad (1)$$

$$\alpha_T = \frac{1}{\pi\tau} \times$$

$$\times \int_0^\infty a(\xi/2\pi f\tau)\rho(\xi/2\pi f\tau)\cos\xi d\xi. \qquad (2)$$

Здесь $a(\xi/2\pi f\tau)$ – нормированная амплитуда всплесков; $\langle x_R(t)\rangle$ – усредненное значение динамической переменной $x_R(t)$ в ламинарных областях; $S_0(f)$ – фурье-компонента коррелятора переменной $x_R(t)$; $\rho(\xi/2\pi f\tau)$ – функция плотности распределения всплесков (пиков).

Свойственную фликкер-шуму зависимость

$$I \equiv [S(f) - S_0(f)] / \langle x_R\rangle^2 \sim \alpha/f^\nu,$$

где $\nu \simeq 0.8$ - 1.3, мы связываем со вторым слагаемым в (1), которое определяется совокупностью всплесков анализируемой динамической переменной $x(t)$ и реализуется лишь при существовании корреляционных связей в данной совокупности. В этом можно убедиться, выбирая различного типа аппроксимации для $a(\xi/2\pi f\tau)\rho(\xi/2\pi f\tau)$. В частности, при

$$a\rho \simeq B(2\pi f\tau/\xi)^\mu, \quad 0 < \mu < 1$$

получаем характерную для фликкер-шума зависимость

$$I \simeq 2^\mu\Gamma(1-\mu)\sin\left(\frac{\mu\pi}{2}\right)B/(\pi f\tau)^{1-\mu}, \qquad (3)$$

где B = const, $\Gamma(z)$ – гамма-функция. Отсутствию корреляций (пуассоновский характер всплесков) отвечает $\mu \longrightarrow 0$ с обращением в нуль второго слагаемого в (1).

При $a(\xi/2\pi f\tau)\rho(\xi/2\pi f\tau) = \tau\rho_0 a_0\exp(-\lambda\xi/2\pi f\tau)$ имеем случай последовательности всплесков, изменяющихся по амплитуде, где λ – безразмерный параметр корреляции,

$$\alpha_T = \frac{a_0\rho_0}{\pi}\frac{q}{q^2+1}, \quad q \equiv \frac{\lambda}{2\pi f\tau}. \qquad (4)$$

Если $q \gg 1$, то второе слагаемое в (1) не зависит от частоты. Это случай так называемого "дробового" шума [57]. Несмотря на независимость от частоты, дробовой шум в отличие от равновесного белого шума несет информацию о динамике явлений в исследуемой системе, особенно если в ходе эволюции в системе происходят изменения (нестационарный случайный процесс) и параметры дробового шума изменяются. Если $q < 1$, то

$$\alpha_T \simeq \frac{a_0\rho_0\lambda}{2\pi^2\tau}\frac{1}{f} \qquad (5)$$

и реализуется случай сильной корреляции в последовательности всплесков, когда второе слагаемое в (1) пропорционально f^{-2}. Таким образом, эффекты интермиттанса в сложной динамической системе могут продуцировать шум с различными частотными характеристиками: $S(f) \sim f^{-\nu}$, где $0 \le \nu \le 2$ [58].

При исследовании сложных динамических явлений в атмосфере, в которые неизбежно вносит вклад множество стохастических, не поддающихся

строгому выделению и определению факторов, фликкер-шумовая спектроскопия может оказаться информативной. Сложность атмосферных процессов априори обусловлена изменяющимися во времени энергетическими потоками со стороны Солнца. В атмосфере эффективно формируется "солнечный терминатор" – движущаяся со скоростью вращения Земли область резких изменений состояния атмосферы [30]. Внутри терминатора, который пронизывает всю толщу атмосферы, формируются турбулентные структуры, время образования которых соизмеримо со временем прохождения солнечного терминатора через заданную область. При этом условия развития турбулентности оказываются более благоприятными в вечерние часы: утром турбулентность обусловлена возмущениями, направленными вниз, вечером – вверх. Указанные процессы принципиальны для понимания проявлений фликкер-шума в атмосферных явлениях, поскольку эффекты интермиттанса, а следовательно, и фликкер-шум присущи турбулентности [59].

Атмосферным процессам свойственны флуктуации разных масштабов – от долей секунды при мелкомасштабной турбулентности вплоть до суток, месяцев, лет и более крупных масштабов времени, на которых происходит изменение климата [60]. В качестве измеряемых динамических характеристик могут выступать температура, давление, вариации облачного покрова, компоненты скорости ветра, концентрации различных компонентов. Анализ дискретных рядов таких динамических переменных $x(t)$ показывает, что низкочастотные спектры соответствующих автокорреляционных функций имеют характерный вид $1/f^{\nu}$ при $0 < \nu < 2.5$. При этом наибольшее количество данных относится к явлениям в тропосфере. Так, для функции спектральной плотности потока суммарной солнечной радиации в пассатной зоне было найдено $\nu = 0.8 - 0.9$ [60], а для облачности во внутритропической зоне конвергенции была обнаружена сильная корреляция, отвечающая значению $\nu = 2.5$. Были получены также данные для спектральной плотности колебаний скорости ветра, турбулентных тепловых потоков и др. [60]. Низкочастотные шумы (диапазон 0.5 - 20 Гц) проявляются при измерениях скорости ветра у поверхности океана [61], при исследовании океанических течений [62].

До сих пор анализ низкочастотных шумов в атмосферных процессах не подразумевал получения знаний о состоянии атмосферы, об изменении этих состояний, тем более не ставилось прогностических задач. Изложенная выше концепция дает основание для более прагматического использования феномена фликкер-шума в атмосферных и океанических явлениях с целью получения адекватной информации об эволюции природных систем на ранних стадиях изменения их состояний.

Следует отметить также, что измеряемыми величинами $x(t)$ могут быть флуктуации интенсивности распространяющихся в турбулентной атмосфере электромагнитных излучений (ЭМИ). Источниками таких флуктуаций может быть интермиттанс турбулентных потоков, а также вариации состава атмосферы. В частности, распространение волн миллиметрового диапазона оказывается очень чувствительным к флуктуациям содержания водяного пара в атмосфере, которое может изменяться на несколько порядков [63]. Для анализа процессов в озоновом слое информативными могут оказаться временны́е ряды регулярных измерений содержания озона в стратосфере [1, 64], а также измерения флуктуаций ЭМИ, связанных с химическими превращениями в аэрозолях стратосферных облаков первого типа, в том числе инициированными звуком [26]. В последнем случае эвристическую ценность представлял бы спектральный анализ флуктуаций интенсивности акустических излучений в стратосфере.

Важную информацию для установления существующих взаимосвязей в атмосфере может дать анализ частотны́х зависимостей кросс-корреляторов, образуемых временными рядами $x(t)$ и $y(t)$ динамических переменных, фиксируемых в пространственно разделенных областях. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что вероятность эффективного отклика системы на внешнее воздействие зависит не только от мощности данного воздействия, но и от исходного состояния системы. Наличие в системе длинновременных корреляций (фиксируются по спектральной плотности фликкер-шума) указывает на то, что система более восприимчива к внешним воздействиям. С этой точки зрения могут быть поняты различия в эффективности воздействия, например, мощной солнечной вспышки как на различные экосистемы, так и на отдельные организмы.

Анализ низкочастотных шумов динамических систем позволяет получать информацию, отражающую все основные аспекты понятия динамичности [65]: временно́й, эволюционный и сравнительный – соответственно с точки зрения оперативности происходящих в системе изменений, подверженности системы каким-либо изменениям и соотнесения текущего состояния системы с ретроспективным или перспективным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблемы эволюции озонового слоя Земли в условиях возрастающих антропогенных воздействий на биосферу неожиданно заняли одно из центральных мест в ряду проблем, актуальных для современного человечества, вынужденного осуществлять свою техническую политику в условиях разумного экологического риска. В таких условиях крайне важна всесторонняя обоснованность принимаемых на государственных и

межгосударственных уровнях соответствующих программ научных исследований. В данной работе предпринята попытка сформулировать концептуальный подход к "озоновой" проблеме с целью формирования прогностических моделей устойчивого состояния биосферы. При этом поднимается ряд новых проблем, относящихся как к кинетике собственно химических превращений, так и к использованию новых методов исследования. Не исключено, что эвристическую ценность для решения вопросов, связанных с определением концентраций и потоков водородсодержащих компонентов (вода, гидроксильные радикалы, водород, метан) в озоносфере и средней атмосфере, могут иметь соответствующие данные для атмосфер других планет земной группы, прежде всего, Марса и Меркурия. Поскольку условия формирования этих планет и Земли были близки, можно предположить "генетическую" близость процессов дегазации их мантий и ядер с генерацией потоков указанных водородсодержащих компонентов, а также гелия и азота [31, 48]. Однако при существенно меньшей плотности атмосфер Марса и Меркурия по сравнению с атмосферой Земли потоки "дегазации" могут наблюдаться в более "чистых" фоновых условиях. Изучение таких потоков тем более будет интересно, если они связаны, в соответствии с [31, 48], с рядом других процессов и явлений в системе планета–ее атмосфера, в том числе с генерацией собственного магнитного поля планеты.

Авторы выражают признательность за обсуждение работы и замечания Г.М. Кручеицкому, И.К. Ларину, В.И. Ермакову, Д.А. Тарасенко и В.У. Хаттатову.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 93-03-18257 и 93-05-8978).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scientific Assesment of Ozone Depletion. WMO, 1991. Rep. 25.
2. Antarctic ozone Bulletins. The World Meteorological Organization (WMO). 1993. № 1 - 8.
3. *Александров Э.Л., Израэль Ю.А., Кароль И.Л., Хргиан А.Х.* Озонный щит Земли и его изменения. С.-Пб.: Гидрометеоиздат, 1992. 288 с.
4. *Данилов А.Д., Авдюшин С.И.* // Геомагнетизм и аэрономия. 1992. Т. 32. С. 1.
5. *Перов С.П.* // Земля и Вселенная. 1990. № 1. С. 10.
6. *Реппев А.И., Сперанский К.Е.* Состав озоносферы: теоретическое моделирование и экспериментальные исследования. Итоги науки и техники. Геомагнетизм и высокие слои атмосферы. М.: ВИНИТИ, 1990. Т. 10. 159 с.
7. *Бекорюков В.И., Борисов Ю.А., Звягинцев А.М. и др.* // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 1994. Т. 30. В печати.
8. *Жадин Е.А.* Исследование атмосферного озона. М.: Гидрометеоиздат, 1992. С. 58 - 65.
9. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5.
10. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986. 431 с.
11. *Tinsley B.A., Deen G.W.* // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. ND12. P. 22283.
12. *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
13. *Гутман Э.Е., Мясников И.А.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. С. 1327.
14. *Gutman E.E.* // Sencors and Actuators B. 1994. In press.
15. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 798.
16. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1993. Т. 67. С. 1755.
17. *Worsnop D.R., Fox L.E., Zahniser M.S., Wofsy S.C.* // Sci. 1993. V. 2591. P. 71.
18. *Гершензон Ю.М., Пурмаль А.П.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1729.
19. *Kerr R.A.* // Sci. 1992. V. 258. P. 395.
20. Динамика атмосферы, облачность и теплообмен в тропиках. Первый глобальный эксперимент ПИГАП. Л., Гидрометеоиздат, 1983. 263 с.
21. *Pearce F.* // New Scientist. 1992. V. 133. № 1813. P. 10.
22. *Ларин И.К.* О роли процессов с участием нейтральных и заряженных частиц в химической физике атмосферы: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИЭПХФ АН СССР, 1991. 50 с.
23. *Ермаков В.И.* // Метеорология и гидрология. 1992. № 11. С. 49.
24. *Перов С.П., Хргиан А.Х.* Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 287 с.
25. *Arnold F.* // Atmospheric Chemistry / Ed. by E.D. Goldberg. Berlin: Heidelberg; N.Y.: Springer Verlag, 1982. P. 273.
26. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2181.
27. *Fritts D.C.* // Rev. Geoph. and Space Phys. 1984. V. 22. P. 275.
28. *Голицын Г.С., Чунчузов Е.П.* // Полярные сияния и свечение ночного неба. 1975. № 23. С. 5.
29. *Сурков В.В.* // Геомагнетизм и аэрономия. 1992. Т. 32. С. 16.
30. *Сомсиков В.М.* // Там же. 1992. Т. 32. С. 55.
31. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 160.
32. *Perov S.P., Tishin S.V.* // Proc. Quadr Ozone Symp. 1984. Halkidiki, Greece. Dep. Publ. 1985. P. 111.
33. *Hoffman D.J.* // Geophys. Res. Letters. 1990. V. 17. P. 357.
34. *Perov S.P., Tjabotov A.E.* // Int. Associat. Meteorol. Atm. Physics. 6th Sc. Assembly. Yokohama, Japan. July 1993. Abstracts. M6.
35. *Perov S.P., Krishna-Murthy B.V., Sasi M.N.* // Middle Atm. Sci. Symp. Abstracts. Kyoto, 1992. P. 60.

36. *Холтон Дж. Р.* Динамическая метеорология стратосферы и мезосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. 224 с.
37. *Subbaraya B.H., Perov S.P., McElroy C.T.* // Quadrennial Ozone Symposium. Abstracts. Sharlottesville, Virginia, 1992. P. 109.
38. *Kato S.* // J. Atmos. Terr. Phys. 1989. V. 51. P. 673.
39. *Thomas G.E., Olivero J.J., Jensen O.B. et al.* // Nature. 1989. V. 338. № 6215. P. 490.
40. *Blake D.R., Rowland F.S.* // Sci. 1988. V. 239. P. 1129.
41. *Кокин Г.А., Лысенко Е.В., Розенфельд С.Х.* // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1990. Т. 26. С. 518.
42. *Kokin G.A., Lysenko E.V.* // Middle Atmosphere Symp. Kyoto. 23 - 27 March. 1992. Abstracts. Kyoto, 1992. P. 121.
43. *Hauchecorne A., Chanin M.L., Keckhut P.* // J. Geoph. Res. 1991. V. 96. P. 15297.
44. *Taubenheim J., Cossart G.V.* // Gerlands Beifr. Geophysik. 1987. V. 96. P. 105.
45. *Гивишвили Г.В., Лешенко Л.Н.* // Докл. РАН. 1993. Т. 333. С. 86.
46. *Fritts D.* // Geophys. Res. Lett. 1993. V. 20. № 19. P. 2045.
47. *Perov S.P., Bromberg D.V.* // Middle Atm. Sci. Symp. Kyoto, March 23 - 27, 1992. P. 89.
48. *Тимашев С.Ф.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 2292.
49. *Власов М.Н.* // Мир науки. 1993. № 2. С. 4.
50. *Лившиц А.И., Гутман Э.Е., Мясников И.А.* // Космические исследования. 1981. Т. 19. № 3. С. 415.
51. *Takada T., Suzuki K., Nakane M.* // Sensors and Actuators. B. 1993. V. 13 - 14. P. 685.
52. *Belysheva T.V., Gutman E.E., Zviagintsev A.M. et al.* // Eurosensors VIII / Abstracts the 8th European Conf. on Solid-State Transducers. September 25 - 28, Toulouse, France, 1994.
53. *Обвинцева Л.А., Гутман Э.Е., Бакши Ю.М. и др.* // Там же. 1988. Т. 62. С. 685.
54. *Саввин Н.Н., Мясников И.А., Гутман Э.Е.* // Там же. 1974. Т. 48. С. 173; С. 1262.
55. *Gutman E.E., Ryabtsev S.V., Kazachkov E.A., Gerasimov M.V.* // Sensors and Actuators. B. 1993. V. 15 - 16. P. 338.
56. *Vaihinger S., Gopel W.* // Sensors. A Comprehensive Survey. Weinheim. N.Y.; Basel; Cambridge, V. 2. 1991. P. 191.
57. *Теребиж В.Ю.* Анализ временных рядов в астрофизике. М.: Наука, 1992. 392 с.
58. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. В печати.
59. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. М.: Мир, 1988. 240 с.
60. Первый глобальный эксперимент ПИГАП. Т. 7. Динамика атмосферы, облачность и теплообмен в тропиках. Ред. П.Н. Белова и Б.А. Семенченко. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 263 с.
61. *Иванников А.Н., Макеев С.В., Павлов В.И.* // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 1992. Т. 28. С. 172.
62. *Кравчук П.Н., Петров К.А., Тонаканов О.С.* // Акуст. журн. 1992. Т. 38. С. 886.
63. *Самельсон Г.М., Фрезинский Б.Я.* Методы теории распространения волн миллиметрового и оптического диапазонов в турбулентной атмосфере. С.-Пб.: ЭИС, 1992. 68 с.
64. *Dutsch H.V., Steehelin J.* // Planet. and Space Sci. 1989. V. 37. P. 1587.
65. *Гуляев А.И.* Временные ряды в динамических базах данных. М.: Радио и связь, 1989. 128 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1373 - 1376

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИКА СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ В ПЕНТАОКСИД ВАНАДИЯ

© 1994 г. В. И. Гаврилюк, В. Н. Плахотник

Днепропетровский институт инженеров транспорта

Поступила в редакцию 03.04.90 г., после доработки 14.12.93 г.

Методом измерения ЭДС гальванического элемента в интервале 283 - 323 K исследованы термодинамические свойства соединения внедрения $Li_xV_2O_5$ и предложена модель, объясняющая полученные результаты.

Исследование внедрения лития в пентаоксид ванадия из раствора его соли представляет практический интерес в связи с возможностью применения этой системы в источниках тока с литиевым анодом. Структуру и некоторые термодинамические свойства бронзы $Li_xV_2O_5$, полученной химическим [1 - 3], а также электрохимическим внедрением лития из апротонных электролитов при комнатной [4 - 7] и повышенной (150°C) [8, 9] температурах изучали ранее. Однако сложность взаимосвязи состава со структурой и свойствами продуктов реакции затрудняли интерпретацию полученных результатов. Авторы [1, 2], исследуя фазовый состав литиевованадиевой бронзы, синтезированной при комнатной температуре, выделили три фазы с орторомбической (как у исходного оксида) структурой, областям гомогенности которых ($0 < x < 0.1$ (I), $0.35 < x < 0.50$ (II) и $0.9 < x < 1.0$ (III)) соответствуют на графике зависимости напряжения разомкнутой цепи гальванического элемента от состава катода три участка монотонного изменения напряжения. В [3] предложена фазовая диаграмма бронзы $Li_xV_2O_5$ ($0 < x < 1$), из которой также следует существование в исследуемой области составов трех фаз с орторомбической структурой, однако указанные области гомогенности ($0 < x < 0.13$ (α-фаза), $0.25 < x < 0.88$ (ε-фаза), $0.88 < x < 1.0$ (δ-фаза)) несколько отличаются от данных работы [1]. Авторы [4] предположили, что для продукта реакции электрохимического восстановления V_2O_5 существует гомогенная фаза вплоть до $x \approx 0.4$; в работе [6] высказывалось предположение, что до $x \approx 0.5$ существует твердый раствор двух фаз, а при $x \approx 0.5$ в результате фазового перехода весь исходный оксид превращается в бронзу состава $Li_{0.5}V_2O_5$. В работе [7] сделан вывод о двухступенчатом характере реакции. На первой ступени реакции сохраняется орторомбическая структура оксида ($0 < x < 1.0$), а при переходе ко второй ступени ($x > 1.0$) происходят необратимые изменения оксиднованадиевой подрешетки бронзы $Li_xV_2O_5$.

В данной работе проведено исследование термодинамики электрохимического внедрения лития в пентаоксид ванадия и предложена модель, позволяющая объяснить фазовые изменения в системе $Li_xV_2O_5$ ($0 < x < 1$) при электрохимическом восстановлении оксида.

Термодинамические свойства $Li_xV_2O_5$ исследовали методом измерения ЭДС гальванического элемента

$$Li \mid Li^+ \text{ в электролите} \mid Li_xV_2O_5 \qquad (1)$$

в интервале 283 - 323 K. Потенциалообразующая реакция этого элемента имеет вид [1 - 3]

$$Li_xV_2O_5 + \delta Li^+ + \delta e^- \rightleftharpoons Li_{x+\delta}V_2O_5. \qquad (2)$$

Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод готовили прессованием порошков V_2O_5 ("ос. ч."), токопроводящей добавки (ацетиленовой сажи) и связующего (политетрафторэтилена) на никелевый электрод с последующей термообработкой при температуре размягчения связующего. Вспомогательный электрод и электрод сравнения выполнены из лития. В качестве электролита использовали 1.4 M раствор гексафторарсената лития (чистотой 99.8%) в смеси растворителей 2-метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурана с содержанием влаги менее 0.008% [10]. Порядок проведения эксперимента аналогичен описанному в [11].

Восстановление оксида проводили током плотностью 0.1 мА/см^2. Величину ЭДС элемента измеряли потенциометром Р37-1 с точностью ±0.1 мВ. Для расширения пределов измерения потенциометра в измерительный контур включали встречно с исследуемой ячейкой два эталонных гальванических элемента. Величину ЭДС считали установившейся, если ее изменения не превышали 0.2 мВ за 2 ч. Постоянство температуры при измерениях обеспечивали с помощью термокамеры ТК-1 с точностью ±0.5 K. Температурную зависимость ЭДС измеряли как при нагреве, так и при охлаждении. Дисперсия воспроизводимости ЭДС составляла $S^2_{E(T)} = 0.045$ мВ^2 ($n = 40$). Изменение

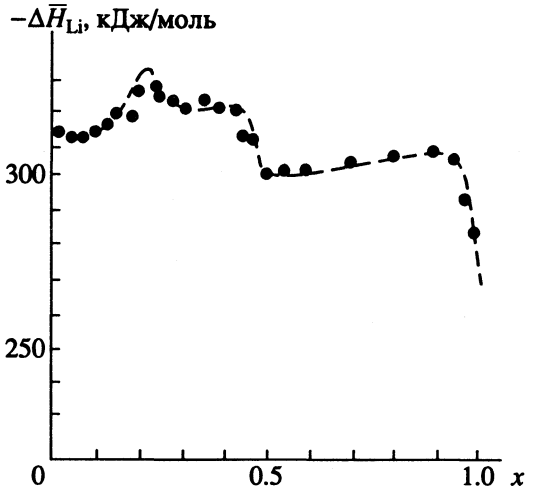


Рис. 1. Зависимость парциальной мольной энтальпии лития в $Li_xV_2O_5$ от состава бронзы (точки – эксперимент, линия – расчет).

параметров решетки оксида при электрохимическом внедрении лития исследовали на установке ДРОН-2.0. Поскольку измеренные политермы ЭДС были близки к линейным, математическую обработку результатов проводили по методу наименьших квадратов с аппроксимирующим уравнением вида $E = \bar{E} + B(T - \bar{T})$.

Компактная форма представления результатов измерения ЭДС гальванического элемента (1) при различных составах бронзы, согласно рекомендациям [12], приведена в табл. 1. По результатам статистической обработки данных рассчитывали, аналогично [11], композиционные зависимости относительных парциальных мольных величин, а также графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема значения соответствующих интегральных величин. Доверительные интервалы для интегральной энтальпии и энтропии равны соответственно ±0.5 кДж/моль и ±0.5 Дж/(моль К). Результаты расчетов представлены соответственно на рис. 1, 2 и частично в табл. 2, в которой для сравнения даны значения изменения энтальпии при реакции химического синтеза $Li_xV_2O_5$, полученные в [2] методом калориметрии растворения.

На графике зависимости $\Delta\bar{H}_{Li}(x)$ от состава бронзы (рис. 1) наблюдается минимум при $x \approx 0.22$ и два участка значительного увеличения значений $\Delta\bar{H}_{Li}$ при $x \approx 0.45$ - 0.50 и 0.95 - 1.0, для которых на графике $\Delta S(x)$ (рис. 2) можно выделить

Таблица 1. Компактная форма представления результатов измерения ЭДС гальванического элемента (1)

x	E, мВ	n	$\bar{T}$, К	B, мВ/К	$\Sigma(T-\bar{T})^2$, К^2	$S_0^2 \times 10^2$, мВ^2
0.025	3469.2	40	301.1	0.773	5234.4	4.50
0.075	3435.0	21	305.4	0.557	3131.0	7.83
0.1	3427.2	21	300.6	0.493	2831.0	6.95
0.15	3421.9	31	303.5	0.434	4167.8	7.03
0.175	3320.9	29	304.5	0.386	3465.3	7.37
0.2	3416.1	23	301.5	0.164	3821.8	6.38
0.225	3415.2	27	303.2	0.116	4324.1	6.56
0.25	3414.4	25	302.6	0.183	4196.0	7.13
0.275	3414.0	25	302.6	0.250	4196.0	6.83
0.3	3413.1	25	302.6	0.256	4196.0	6.48
0.35	3410.9	25	302.6	0.253	4196.0	6.78
0.4	3403.7	25	302.6	0.220	4196.0	7.00
0.425	3388.5	25	302.6	0.195	4196.0	6.65
0.45	3295.5	29	304.5	0.186	3465.3	7.04
0.475	3264.7	29	304.5	0.161	3465.3	7.19
0.5	3252.0	25	302.6	0.441	4196.0	7.17
0.55	3234.8	25	302.6	0.333	4196.0	7.14
0.6	3225.9	25	302.6	0.260	4196.0	6.57
0.7	3216.8	25	302.6	0.165	4196.0	6.96
0.8	3206.8	25	302.6	0.161	4196.0	7.39
0.9	3192.2	25	302.6	−0.046	4196.0	6.78
0.95	3143.3	25	302.6	−0.128	4196.0	6.30
0.975	2998.5	25	302.6	−0.187	4196.0	6.57
1.0	2881.0	27	302.7	0.105	4996.3	7.88

три слабо выраженных минимума при $x \approx 0.25$, ~0.47 и ~1.0, что позволяет предположить протекание при этих составах процессов упорядочения. При $0.2 < x < 0.3$ и $0.7 < x < 0.9$ наблюдались значительные изменения параметров a и c решетки $Li_xV_2O_5$ (рис. 3), в то время как при $0 < x < 0.1$ параметры решетки изменялись незначительно, что несколько отличается от данных работы [4].

Результаты измерений термодинамических свойств $Li_xV_2O_5$ могут быть интерпретированы на основе структурных исследований следующим образом. Совпадение области составов, при которых наблюдались минимумы на кривых $\Delta\bar{H}_{Li}(x)$ и $\Delta S(x)$ ($x \approx 0.22$ - 0.25) (рис. 1, 2), с областью составов со значительным изменением параметров решетки оксида (рис. 3) отражает доминирующее влияние структурного фактора на термодинамические свойства $Li_xV_2O_5$ в этом диапазоне составов. Представляется вероятным следующий механизм структурных изменений в оксиде при его электрохимическом восстановлении. При внедрении в пентаоксид ванадия ионов лития и электронов по реакции (2) происходит деформация решетки оксида, которая перестраивается таким образом, чтобы общая свободная энергия системы была минимальной. Поскольку иону лития энергетически выгоднее быть окруженным вакантными междоузлиями, нежели другими внедренными ионами, деформационное взаимодействие между ионами лития приводит к уменьшению вероятности заселения междоузлий, соседних с занятыми, и, вследствие этого, к появлению в системе ближнего порядка.

При увеличении $x \gtrsim 0.2$ локальные деформации решетки приобретают регулярный характер, что подтверждается наблюдаемым сдвигом пиков на рентгеновской дифрактограмме бронзы. В работе [3] это изменение структуры характеризовалось как переход от α- к ε-фазе $Li_xV_2O_5$. Минимум на графике $\Delta S(x)$ (рис. 2) при $x \approx 0.5$ не сопровождается значительным изменением параметров решетки бронзы (рис. 3). Однако при $0.45 < x < 0.50$ значение $\Delta\bar{H}_{Li}$ резко возрастает при увеличении x (рис. 1). Такое поведение является характерным для упорядочения ионов лития на двух типах междоузлий, различающихся энергией, причем количество междоузлий каждого типа составляет приблизительно половину от общего числа междоузлий в решетке оксида [13]. В таком случае усиление зависимости величин $\Delta\bar{H}_{Li}$ от x при $0.45 < x < 0.50$ объясняется переходом при увеличении x от преимущественного заполнения ионами лития междоузлий с меньшей энергией к преимущественному заполнению междоузлий с большей энергией. Учитывая, что в исходном оксиде все междоузлия энергетически эквивалентны, можно предположить, что выделение двух типов междоузлий, различающихся энергией, происходит вследствие деформации решетки при

Таблица 2. Молярная энтальпия образования $Li_xV_2O_5$ (ΔH, кДж/моль) по реакции (2)

x	Данные авторов	[2]
0.10	−31.36 ± 0.08	−31.78 ± 0.84
0.45	−143.77 ± 0.20	−147.18 ± 1.39
1.00	−311.74 ± 0.39	–
1.03	–	−329.79 ± 1.93

$0.2 < x < 0.3$. Значительное изменение параметров решетки a и c при $0.7 < x < 0.9$ (рис. 3) также можно объяснить деформацией оксиднованадиевой подрешетки, перестраивающейся для уменьшения свободной энергии системы при размещении

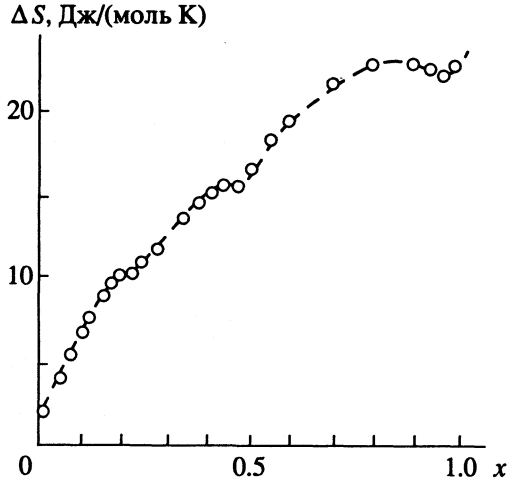


Рис. 2. Зависимость интегральной энтропии образования $Li_xV_2O_5$ при 298 K от состава бронзы (точки – эксперимент, линия – расчет).

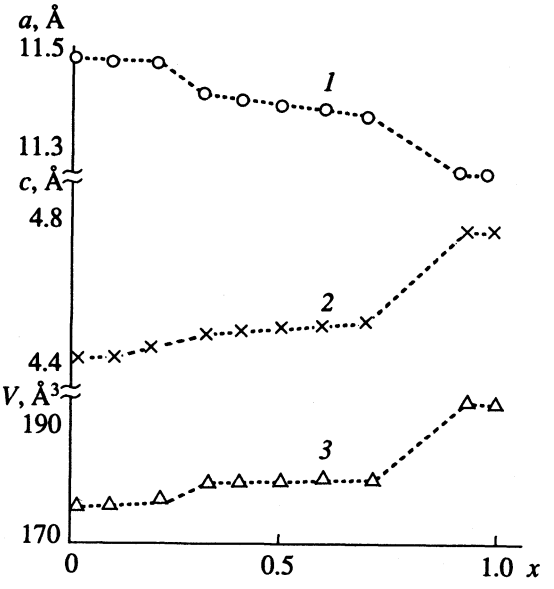


Рис. 3. Зависимости параметров a (*1*), c (*2*) и объема V (*3*) элементарной ячейки $Li_xV_2O_5$ от состава бронзы.

ионов лития в междоузлиях второго типа. Отсутствие минимума на кривой $\Delta S(x)$ при $x \approx 0.75$, вероятно, связано с разупорядочением структуры бронзы, протекающем при этих составах, что проявляется в уменьшении интенсивности и уширении пиков на рентгеновской дифрактограмме бронзы [1, 3, 4, 9].

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что при $x \sim 1/4$ и ~3/4 происходит искажение оксидно-ванадиевой подрешетки бронзы $Li_xV_2O_5$, вызванное деформационным взаимодействием между ионами лития, размещающимися в междоузлиях оксида, а при $x \sim 1/2$ и ~1 происходит упорядочение в литиевой подрешетке, причем при $x \sim 1/2$ упорядочение связано с размещением ионов лития на междоузлиях двух типов, различающихся энергией, а при $x \sim 1$ – с заполнением ионами лития всех междоузлий в решетке оксида.

С целью проверки предложенной модели на ее основе был выполнен расчет термодинамических параметров системы [14]. Для задачи размещения взаимодействующих ионов в междоузлиях двух типов можно записать следующие выражения [14 - 16]:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{2} N_i^{\zeta^+} u_i^{\zeta^+} + N^{\zeta^-} u^{\zeta^-} + \Delta U_{\text{вз}} + \Delta U_{\text{кол}} + p\Delta V, \quad (3)$$

$$\Delta S = k \ln \prod_{i=1}^{2} \frac{D_i^{\zeta^+}!}{N_i^{\zeta^+}!\,(D_i^{\zeta^+} + N_i^{\zeta^+})!} \frac{D^{\zeta^-}!}{N^{\zeta^-}!\,(D^{\zeta^-} - N^{\zeta^-})!}, \quad (4)$$

где $N_i^{\zeta^+}$ – количество ионов лития, разместившихся в $D_i^{\zeta^+}$ междоузлиях с энергией $u_i^{\zeta^+}$; u^{ζ^-} – количество внедренных электронов, разместившихся на D^{ζ^-} электронных уровнях с энергией N^{ζ^-}; ζ^+ и ζ^- – эффективный заряд соответственно иона лития и электрона [15]. Энергия взаимодействия внедренных частиц $\Delta U_{\text{вз}}$ вычислена в приближении Брегга–Вильямса [16], а изменение колебательной энергии решетки оксида $\Delta U_{\text{кол}}$ при реакции (2) в приближении Эйнштейна [15]. Изменение объема оксида ΔV при реакции внедрения определяли аппроксимацией экспериментальных результатов (рис. 3). Порядок решения задачи аналогичен приведенному в [15, 16]. Параметры в уравнениях (3), (4) выбраны из условия наилучшего соответствия результатов вычисления и экспериментальных данных.

В результате численного решения задачи получено, что на начальной стадии реакции (при $0 < x < 0.2$) доминирующую роль при размещении ионов лития в междоузлиях играет энергия деформационного взаимодействия между внедренными ионами лития (~9.7 кДж/моль), а также внедренных электронов между собой и с ионами лития (~7.5 кДж/моль), а при $x > 0.3$ определяющим становится различие в энергиях двух типов междоузлий (~28 кДж/моль), образовавшихся вследствие деформации решетки оксида при $0.2 < x < 0.3$. Как следует из рис. 1 и 2, результаты расчетов удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dickens P.G., French S.J., Hight A.T.* // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. № 10. P. 1295.
2. *Dickens P.G., French S.J., Hight A.T.* // Solid State Ionics. 1981. V. 2. № 1. P. 27.
3. *Murphy D.W., Christian P.A., Di Salvo F.J.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 10. P. 2800.
4. *Птицын М.В., Тихонов К.И., Ротинян А.Л.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 10. С. 1558.
5. *Птицын М.В., Тихонов К.И., Ротинян А.Л.* // Там же. 1982. Т. 18. № 2. С. 1556.
6. *Торощина Е.И., Равдель Б.А., Тихонов К.И.* // Там же. 1987. Т. 2. № 11. С. 1534.
7. *Kumagai N., Tanno K.* // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. № 1. P. 17.
8. *Pereira-Ramos J.P., Messina R., Piolet C.* // Ibid. 1988. V. 33. № 7. P. 1003.
9. *Hub S., Tranchant A., Messina R.* // Ibid. 1988. V. 33. № 7. P. 997.
10. *Плахотник В.Н., Ильин Б.И., Гаврилюк В.И. и др.* // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Электрохимическая энергетика". М., 1989. С. 103.
11. *Гейдерих В.А., Никольская А.В., Васильев И.А.* // Соединения переменного состава / Под ред. Б.Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969. С. 219.
12. Рекомендации Научного совета по химической термодинамике и термохимии АН СССР // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2975.
13. *Raistrick I.D.* // Solid State Ionics. 1983. V. 9 - 10. № 1. P. 425.
14. *Gavriluk V.I., Plachotnik V.N.* // Internat. Symp. of Calorimetry and Chem. Thermodyn.: Abstracts. Moscow, 1991. P. 86.
15. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. С. 59.
16. *Жирифалько Л.И.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 68.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1377 - 1381

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.717'32.02

РОЛЬ ДЕГИДРАТАЦИИ В ПРОЦЕССАХ РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ

© 1994 г. А. А. Кабанов

Красноярский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 05.11.92 г.

Показано, что разрушение кристаллов $KMnO_4$ при термическом разложении обусловлено механическими напряжениями от удаления структурной и окклюдированной воды из межблочных границ кристаллов.

Оксосоединения с 3*d*-элементами (оксиды и более сложные соединения) давно вызывают интерес исследователей в связи с их широким применением в современной технике. В теоретическом отношении этот интерес обусловлен особенностями физических свойств и химической связи, что позволяет предположить особенности природы их термической устойчивости.

К соединениям указанного типа относится и $KMnO_4$ – классическое модельное вещество химии твердого тела. За длительную историю [1] изучения свойств $KMnO_4$ в литературе накоплено большое число экспериментальных данных, во многом не поддающихся взаимосвязанному объяснению, одно из них – прогрессирующее разрушение кристаллов $KMnO_4$ в области температур интенсивного разложения. Следует заметить, что это явление наблюдалось [2] также при разложении перманганатов рубидия, цезия и бария, а при разложении $AgMnO_4$ его нет.

Авторы работы [3] считают разрушение кристаллов $KMnO_4$ следствием самоускорения термического разложения, а в [4], наоборот, самоускорение разложения $KMnO_4$ рассматривается как следствие прогрессирующего разрушения кристаллов. Однако $KMnO_4$ после перекристаллизации в 0.1 н. растворе KOH тоже разлагается с самоускорением, но без разрушения кристаллов [2]. В [5] было установлено, что за 4 - 5 мин до достижения максимума скорости термического разложения растрескивание кристаллов прекращается, однако этот факт никак не объяснен.

На основе данных масс-спектрометрии $KMnO_4$ при 523 K по специфическим всплескам сигналов от O_2 в [6] был сделан вывод, что кристаллы препарата растрескиваются за счет выделения O_2, который вначале накапливается в закрытых порах кристаллов. С этой гипотезой согласуются данные авторов [7], которые пришли к выводу, что кристаллы $KMnO_4$ имеют блочную структуру. По их мнению, разложение $KMnO_4$ вначале сосредоточено в межблочных границах, где вполне вероятны закрытые поры. Это вызывает напряжения в кристаллах, которые могут стать причиной их разрушения. Данная гипотеза представляется наиболее плодотворной.

Цель работы – продолжение исследований причины разрушения кристаллов $KMnO_4$ в области температур интенсивного разложения препарата в предположении связи этого эффекта с природой термической устойчивости $KMnO_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали неизотермические условия нагрева и ряд физико-химических методов исследования, которые дают сведения о составе, а также "чувствуют" напряжения и структурные изменения в кристаллах задолго до их разрушения (акустические измерения, ИК-спектры, масс-спектрометрия выделяющихся газов и термогравиметрические (ТГ) измерения в сочетании с дифференциально-термическим анализом (ДТА), позволяющим следить за энергетикой процессов, сопутствующих нагреву кристаллического $KMnO_4$).

Применяли реактив $KMnO_4$ марки "х. ч.", дополнительно очищенный двойной перекристаллизацией (маркировка – образцы серии "О"). Препарат состоял из мелких кристаллов, в основном в виде иголок. Кроме этого, использовали образцы $KMnO_4$ серий "К" и "Щ". От серии "О" они отличались тем, что перекристаллизация исходного $KMnO_4$ проводилась соответственно в кислой (0.1 н. HNO_3) и щелочной средах (0.1 н. KOH) с соблюдением одинаковых температурно-временных условий для всех серий. Кристаллы серии "О" использовались как нерастертые, так и растертые до дисперсности 10^{-6} - 10^{-7} м. Прочие сведения об исходном препарате даны в работе [8].

ИК-спектры снимали на воздухе при 293 K с использованием спектрофотометра типа UR-20. При этом образцы готовили методом "вазелиновой пасты". Методика снятия и анализа масс-спектров на воду описана в [8]. Дериватограммы снимали на дериватографе типа MAW при нагреве на

воздухе навесок массой 7.61×10^{-4} кг со скоростью 0.9 К/мин. Акустические сигналы определяли с использованием минералогического декрепитографа с пьезоэлектрическим датчиком. При этом растертые и нерастертые навески $KMnO_4$ помещали на пластинку из слюды, соединенную с пьезокристаллом, и накрывали слюдяным кожухом для исключения распыления кристаллов в период разрушения. Слюдяную пластинку вводили в трубчатую печь, которую нагревали со скоростью 10 ± 1 К/мин. Число акустических импульсов в процессе нагрева $KMnO_4$ регистрировали через каждые 50 К нагрева. Совокупность одновременных импульсов регистрировали как один импульс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Очевидно, что разрушение кристаллов является следствием возникновения в них механических напряжений. Акустические измерения (рис. 1) хорошо согласуются с данными [9], полученными при скорости нагрева в 25 К/мин. Первый максимум сигналов (рис. 1, кривая *1'*) авторы объяснили десорбцией воды, а второй – выделением O_2, т.е. термическим разложением $KMnO_4$.

Первые максимумы кривых *1* и *2* (рис. 1) мы также связываем с десорбцией воды, но второй – не только с термическим разложением, но и с дегидратацией $KMnO_4$. Аномалии акустических сигналов в интервале 398 - 448 К представляют самостоятельный интерес. Пока можно лишь предположить, что они вызваны сегнетоэластическим переходом.

Как следует из работ [1, 8], кристаллы $KMnO_4$ всегда содержат оксогидридные группировки (ОГГ) и молекула свежеприготовленного препарата представляется формулой:

$$K_{0.96} \cdot (H_3O)_{0.04} \cdot [MnO_{3.70} \cdot (OH)_{0.21} \cdot (H_2O)_{0.09}].$$

Кроме того, в $KMnO_4$ имеется окклюдированная вода. Структурной единицей кристалла, по предположению, являются обменные кластеры из 24 молекул. При полном разложении из $KMnO_4$ удаляется только ~1/3 оксогидридных группировок [1]. Эти данные указывают на необходимость учета особенностей дегидратации $KMnO_4$ при обсуждении процесса разрушения его кристаллов и природы термической устойчивости.

По данным масс-спектрометрии, начиная с 488 К, происходят периодические выбросы кислорода из $KMnO_4$ (рис. 2, кривая *1*), что согласуется с аналогичными данными [6]. Одновременно наблюдаются периодические выбросы воды (рис. 2, кривая *2*), которые начинаются по температуре много раньше (с 365 К). Это свидетельствует о том, что десорбция и дегидратация кристаллов $KMnO_4$ предшествуют и сопутствуют его разложению. Представляется вероятным, что дегидратация стимулирует саморазложение $KMnO_4$. При 529 К выбросы H_2O и O_2 одновременно прекращаются. Прекращаются и акустические сигналы (рис. 1, кривая *1*), т.е. заканчивается разрушение кристаллов. Это происходит, как и в работе [5], за 4 - 5 мин до максимума скорости разложения препарата (рис. 2, кривая *1*), который достигается несколько позже максимума скорости дегидратации $KMnO_4$ (рис. 2, кривая *2*). До указанной температуры удаляется ~27 - 30% воды из кристаллов $KMnO_4$.

Характерно, что акустические сигналы от растертых кристаллов в области разложения $KMnO_4$ сохраняются, хотя и со значительным уменьшением интенсивности (рис. 1, кривая *2*). С другой

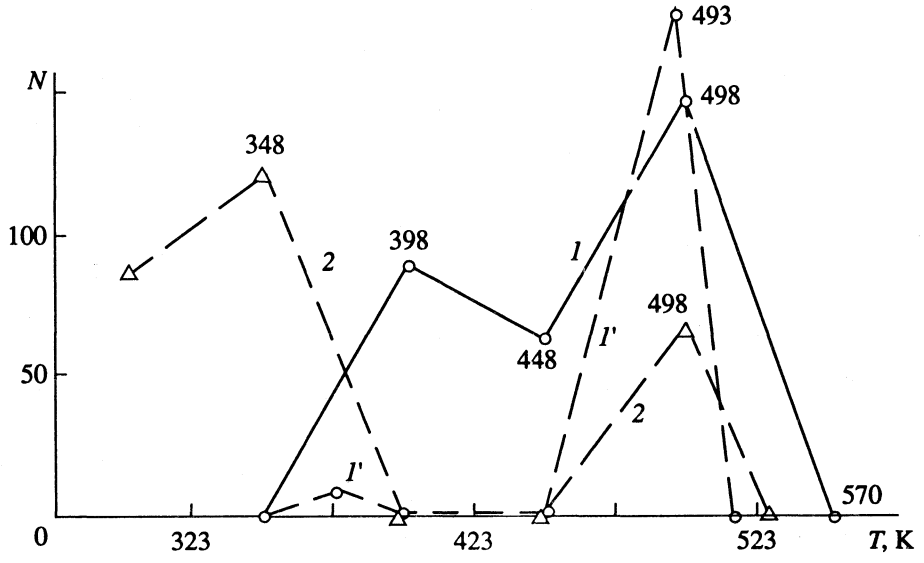


Рис. 1. Зависимости интенсивности акустических сигналов $KMnO_4$ от температуры; *1* и *1'* – нерастертые кристаллы; *2* – растертые кристаллы; *1'* – данные [9]; *N* – суммарное число импульсов при нагреве на 50 К.

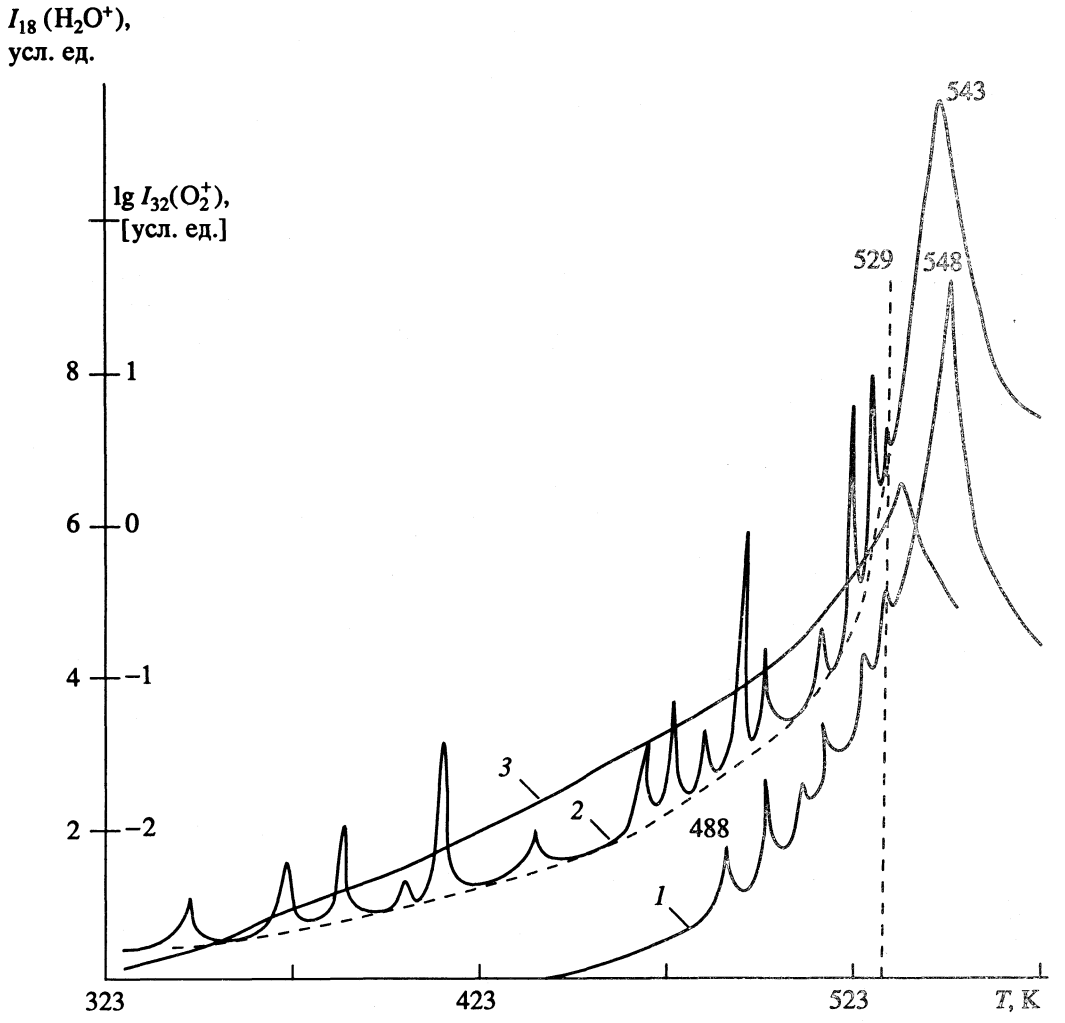


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности сигналов от кислорода (*1*) и воды (*2*, *3*) в масс-спектре $KMnO_4$; *1*, *2* – нерастертые, *3* – растертые кристаллы.

стороны, в области десорбции воды интенсивность акустических сигналов от растертых кристаллов значительно повышается, а сами сигналы появляются при гораздо меньших температурах. Это вызвано большей концентрацией адсорбированной воды на растертом препарате, что подтверждают данные масс-спектрометрии (рис. 2, кривая *3*) и термогравиметрии (рис. 3, кривая *2'*). После растирания кристаллов в масс-спектре отсутствуют сигналы, соответствующие выбросам воды (рис. 2, кривая *3*).

Из приведенного обсуждения можно сделать вывод, что авторы работы [6] были правы, предполагая наличие закрытых пор в кристаллах $KMnO_4$. Согласно рентгеноструктурным данным [10], они действительно есть и имеют объем ~1.8×10^{-28} м^3. Однако, в отличие от выводов авторов [6], по нашим данным в этих порах скапливается не только кислород от разложения $KMnO_4$, но и вода, обусловленная дегидратацией.

Если кристаллы $KMnO_4$ имеют суперструктуру и состоят из кластеров [1, 8], то вполне вероятна их группировка в блоки мозаики, которые предположены в работе [7]. В таком случае часть ОГГ должна быть сосредоточена на границах блоков для обеспечения связи блоков. Она возникает благодаря разновалентности марганца в ионах $\overset{+7}{Mn}O_4^-$, $[\overset{+6}{Mn}O_3 \cdot OH]^-$ и $[\overset{+5}{Mn}O_3 \cdot OH_2]^-$ и возможности вследствие этого проявления косвенной обменной связи [11], которая может быть сильной. Тогда частичное удаление ОГГ при дегидратации будет разрушать кристаллы $KMnO_4$ до размера блоков с открытием всех внутренних пор. В результате акустические сигналы должны прекращаться, что и наблюдается в действительности.

По данным [7] размер блока мозаики кристалла $KMnO_4$ составляет 10^{-7} м. Учитывая, что после достижения максимума скорости разложения $KMnO_4$ разрушения кристаллов не наблюдается, а твердый остаток от разложения представляет собой единое целое [1], размер исходного блока

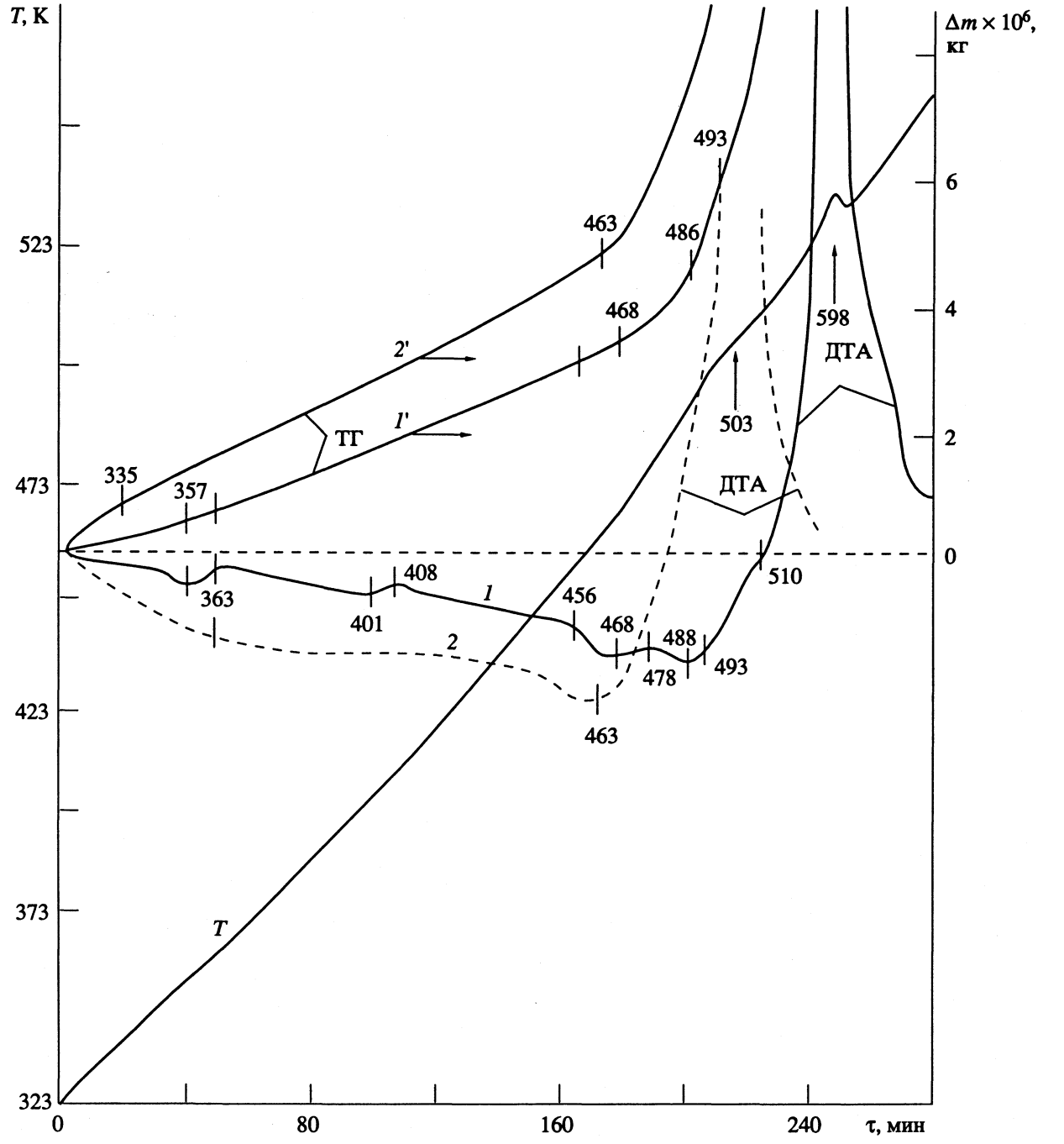


Рис. 3. Дериватограммы нерастертого (*1*, *1'*) и растертого (*2*, *2'*) препаратов $KMnO_4$.

мозаики можно оценить по размерам частиц твердого остатка от разложения $KMnO_4$. По нашим рентгенографическим данным [12], продукты термолиза $KMnO_4$ являются рентгеноаморфными, а по данным [13] они находятся на грани рентгеноаморфности. Так как граница чувствительности рентгеновских дифрактометров составляет ~10^{-8} м, то можно считать размер блоков ~10^{-7} - 10^{-8} м, что удовлетворительно согласуется с данными [7].

Дополнительную информацию дают дериватограммы (рис. 3) растертых и нерастертых кристаллов. Несмотря на то, что разложение $KMnO_4$ идет экзотермически, до температур интенсивного разложения кривые ДТА (*1* и *2*) показывают преобладание эндотермического эффекта, что может быть обусловлено только десорбцией и дегидратацией H_2O. Кривые ДТА нерастертых кристаллов имеют характерные экзотермические площадки (кривая *1*), которых нет у растертых кристаллов (кривая *2*). Это обусловлено, видимо,

Положение полос деформационных колебаний ОГГ в структуре кристаллов $KMnO_4$ ($см^{-1}$)

$\nu_О$	$\nu_Щ$	$\nu_К$	Отнесение
–	–	1850	$MnO_4^- – MnO_4^{2-}$ или $MnO_4^- – [MnO_3 \cdot OH]^-$, $2\nu_3$
1820	1820	–	
–	–	1815	
1750	–	1740	H_3O^+
1620	–	1620	$[MnO_3 \cdot H_2O]^-$, H_2O
1310	1310	–	$[MnO_3 \cdot OH]^-$
1250	1255	–	$[MnO_3 \cdot OH]^-$
1160	–	1170	H_3O^+
–	930	930 (пл.)	MnO_4^-
925	–	–	
905	905	905	
–	–	858	$HMnO_4^-$, $HMnO_4$
850	850	–	MnO_4^{2-}, $[MnO_3 \cdot OH]^-$
730 (пл.)	–	730 (пл.)	$[MnO_3 \cdot H_2O]^-$

структурной перестройкой в кристаллах вследствие дегидратации. Вторая особенность растертых кристаллов – большее изменение массы (рис. 3, кривая *2'*), что согласуется с данными масс-спектрометрии (рис. 2, кривая *3*) и свидетельствует о повышенной хемосорбции H_2O на растертом препарате. Кроме того, растертый препарат $KMnO_4$ термически менее устойчив [3] и раньше достигает максимума как скорости разложения, так и дегидратации, что следует из рис. 2 и 3. Создается впечатление, что дегидратация препарата уже при 448 К после минимума акустических сигналов (рис. 1, кривая *1*; рис. 2, кривая *1*) влечет за собой заметное и нарастающее разложение препарата. Видимо, при ~448 К начинают удаляться такие ОГГ, которые играют стабилизирующую роль в кристалле, но наименее прочно связанные с ним.

Понять это помогают ИК-спектры $KMnO_4$ серий "О", "К" и "Щ". Вид их был аналогичен вакуумному ИК-спектру $KMnO_4$ [8]. Поэтому в таблице представлены новые данные. При этом за основу анализа ИК-спектров были приняты деформационные колебания для ОГГ, в соответствии с выводами работы [14].

Из таблицы следует, что основное отличие состава неразрушающихся образцов серии "Щ" состоит в отсутствии полос 730 и 1620 $см^{-1}$, относящихся к ионам $[MnO_3 \cdot H_2O]^-$. Видимо, эти ионы образуются через промежуточную стадию протонирования ионов MnO_4^-, что в щелочной среде невозможно из-за отсутствия ионов H_3O^+ – доноров протонов. При нагреве $KMnO_4$ вода из ионов $[MnO_3 \cdot H_2O]^-$ удаляется в первую очередь, так как она наименее связана в кристаллах и не требует дополнительной энергии на нейтрализацию перед десорбцией. Видимо, она удаляется вначале в закрытые поры, а при выходе пор на поверхность или при раздроблении кристаллов – в атмосферу.

Автор выражает благодарность Красноярскому краевому фонду науки за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов А.А.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 669.
2. *Обливанцев А.Н.* К вопросу о радиационной устойчивости и влияния радиационной обработки на скорость термического разложения ионных солей: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1966. 274 с.
3. *Рогинский С.З., Шульц Е.И.* // Укр. хим. журн. 1928. Т. 3. № 1. С. 177.
4. *Hill R., Welsh J.* // Trans. Farad. Soc. 1960. V. 56. № 7. P. 1059.
5. *Prout E., Tompkins F.* // Ibid. 1944. V. 40. P. 488.
6. *Herbstein F., Ron G., Weisman A.* // J. Chem. Soc. (A). 1971. № 11. P. 1821.
7. *Hill R., Wallace W.* // Nature. 1956. V. 178. № 4535. P. 692.
8. *Кабанов А.А.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 5. С. 1314.
9. *Myl J., Kvapil J.* // Coll. Chzechoslov. Chem. Commun. 1962. Bd. 27. № 7. S. 1517.
10. *Кабанов А.А., Кашкина Л.В., Меленевский В.Н.* Форма нахождения и количество воды в кристаллах $KMnO_4$. М., 1974. 20 с. – Деп. в ВИНИТИ 09.07.74, № 1860.
11. *Метфессель З., Маттис Д.* Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. С. 51.
12. *Кабанов А.А.* Механизм термического разложения $KMnO_4$. М., 1975. 38 с. – Деп. в ВИНИТИ 18.03.75, № 764.
13. *Peters H., Radeke K., Till L.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1966. Bd. 346. № 1/2. S. 1.
14. *Юхневич Г.В.* Разработка метода ИКС для исследования OH_x-группировок в сложных системах: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1974. 36 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1382 - 1385

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ГРАНИЦА МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ ^{4}He

© 1994 г. В. П. Скрипов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 14.04.93 г.

Предложено дополнить T, p-диаграмму ^{4}He λ'-кривой, расположенной в области отрицательных давлений на жидкость. Показано, что эта кривая составляет метастабильную часть границы между фазами HeI и HeII и состыкована с λ-кривой. Обсуждено поведение коэффициента термического расширения сверхтекучего гелия.

Жидкий гелий, как и другие вещества, может существовать в перегретом (растянутом) состоянии. Действительно, в работах [1, 2] жидкий ^{4}He наблюдался при $p < p_s(T)$, где p_s – давление насыщения, а в работе [3] прослежено продолжение λ-кривой в эту область, т.е. за линию равновесия жидкость–газ. Упомянутые опыты проведены при положительном внешнем давлении, но переход к метастабильности при $p < 0$ не вызывает принципиальных трудностей [4, 5]. Для образца заданной массы среднее время жизни метастабильного состояния $t_м(T, p)$ определяется вероятностью флуктуационного вскипания. Имея в виду конечность величины $t_м$, можно построить расширенную диаграмму состояния жидкого гелия, содержащую внутренне равновесные, но метастабильные состояния растянутой жидкости. Предполагается, что для физически малого объема [6] внутреннее равновесие по всем признакам i, не связанным с распадом метастабильной фазы, устанавливается за времена $\{t_i\} < t_м$. Тогда существует единственное (квазистатическое) продолжение свойств жидкости в метастабильную область [7, 8]. (Среди набора $\{t_i\}$ есть и характерное время фазового перехода HeI–HeII.)

На рис. 1 в координатах температура–давление показаны линия плавления ^{4}He – *1*, λ-кривая *AB*, разделяющая HeI (справа) и сверхтекучий HeII, кривая давления насыщенного пара – *2* с критической точкой *C* и спинодаль жидкости – *4*, определяемая условием $(\partial p/\partial V)_T = 0$. Кроме того, по данным работы [9] построена линия *3*, на которой обращается в нуль коэффициент термического расширения $\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$, она продолжена за нулевую изобару. Линии *3* соответствуют минимумы плотности HeII на изобарах. На этих изобарах есть второй экстремум – максимум плотности при $T_m(p)$ вблизи λ-кривой. При давлении равновесия жидкость–пар разность $T_m - T_\lambda$ положительна и равна 0.006 K [10]. Эта разность остается малой и при более высоких давлениях. На рис. 1 вторая линия $\alpha_p = 0$ по указанной причине не отделена от λ-кривой. В области между λ-кривой и линией *3* имеем $\alpha_p < 0$, а вне ее $\alpha_p > 0$. Важно отметить, что фазовый переход HeI–HeII происходит при отрицательных значениях производной $(\partial V/\partial T)_p$. Линии $\alpha_p = 0$ встречаются в точке *D*, и при давлении p_D экстремумы плотности вырождаются в точку перегиба изобары.

Обычно λ-кривую аппроксимируют многочленом. Например, в работе [11] предложено выражение, содержащее 7 постоянных:

$$p_\lambda = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 + b_4x^4 + b_5\exp(b_6x),$$

где $x = T_\lambda - T_0$, $T_0 = 2.172$ K – нижняя λ-точка (*A*), соответствующая давлению $p_н = 5.02$ кПа. Можно предложить более простую аппроксимацию без существенного снижения точности:

$$1 - \frac{p_\lambda - p_н}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^c. \qquad (1)$$

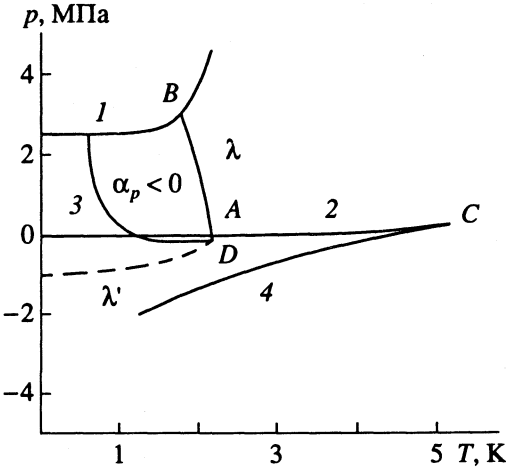


Рис. 1. Диаграмма состояния ^{4}He, включающая область отрицательных давлений: *1* – линия плавления; *2* – линия равновесия жидкость–пар; *C* – критическая точка; *3* – линия минимумов плотности жидкого гелия на изобарах; *4* – спинодаль жидкости; λ' – предполагаемая нижняя граница перехода HeI–HeII.

Здесь p_0, c – постоянные. Формально сумма $p_0 + p_н$ соответствует асимптотическому давлению $p_\lambda(0)$ при $T \longrightarrow 0$, если бы существовало метастабильное продолжение λ-кривой за линию кристаллизации гелия. Оптимизация параметров p_0, c по 13 экспериментальным точкам [12] на интервале AB приводит к следующим значениям постоянных: $p_0 = 5.268$ МПа, $c = 4.047$.

Если иметь в виду метастабильные состояния жидкого гелия относительно паровой и кристаллической фаз, то можно обсуждать вопрос о характере квазиравновесного продолжения λ-кривой за точки A и B. Реальность продолжения за точку A показана экспериментально [3], поэтому рассмотрим подробнее эту часть диаграммы. Существование метастабильной ветви λ-кривой представляется естественным, потому что область HeII не должна быть открытой, а линия 2 (или нулевая изобара) не является физической границей этой области. Быстрый распад метастабильного состояния может ограничивать участок практически достижимого продолжения λ-кривой, но это не исключает предварительного обсуждения всей метастабильной ветви λ'.

Принятая в данной работе ветвь λ' показана на рис. 1 пунктирной линией. Она построена в соответствии с уравнением

$$1 + \frac{p_{\lambda'}}{p'_0} = \left(\frac{T}{T'_0}\right)^{5/2}, \quad p'_0 = 1 \text{ МПа}, \qquad (2)$$

$$T'_0 = 2.2 \text{ K}.$$

В этом уравнении показатель степени в температурной зависимости давления взят таким же, как при конденсации идеального бозе-газа [13], т.е. 5/2, а неидеальность жидкого гелия учтена введением характерного внутреннего давления p'_0, масштабированного критическим давлением p_c: $p'_0 = 4.5p_c$.

Аппроксимация (2) содержат, конечно, произвол. Намерение при этом состоит в том, чтобы рассмотреть вариант λ'-кривой, сближающий фазовый переход HeI–HeII с конденсацией бозе-газа. Поведение гелия при температурах, близких к бозе-конденсации, существенно определяется видом статистики, но детали этого поведения зависят от силового межчастичного взаимодействия. Если воспользоваться формулой, связывающей температуру и давление на линии бозе-конденсации идеального газа [13]

$$p = 0.0851 g m^{3/2} (k_Б T)^{5/2} / \hbar^3,$$

где m – масса молекулы, то для ^{4}He при повышении температуры от 0 до 2.2 K давление увеличивается от 0 до 0.2 МПа. По соотношению (2) получается в 5 раз больший подъем давления на том же температурном интервале. Кроме того, вся λ'-кривая смещена в область отрицательного давления. Этот эффект предполагается следствием неидеальности бозонной системы. Переход HeI–HeII зависит непосредственно от плотности, а не от давления. Существование сил притяжения между молекулами и обусловленного ими внутреннего давления в жидкости приводит к тому, что при заданной температуре необходимая плотность достигается при меньшем внешнем давлении p, чем для невзаимодействующих частиц. Более того, давление может стать отрицательным. Именно такой ситуации соответствует λ'-кривая на рис. 1.

Характер сопряжения λ- и λ'-кривых требует специального исследования, но разный знак угловых коэффициентов этих кривых, $dp/dT_\lambda < 0$, $dp/dT_{\lambda'} > 0$, имеет понятную термодинамическую природу. Обсудим это более подробно.

Производную dp/dT_λ вдоль λ-кривой можно представить в следующем виде:

$$\frac{dp}{dT_\lambda} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT_\lambda}. \qquad (3)$$

Для однородных состояний, обладающих устойчивостью по отношению к малым возмущениям, т.е. когда

$$(\partial p/\partial V)_T < 0, \qquad (4)$$

знак производной $(\partial p/\partial T)_V$ совпадает со знаком производной $(\partial V/\partial T)_p$. Это следует из термодинамического равенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1. \qquad (5)$$

Из соотношений (4), (5) и сказанного выше о поведении термического расширения вблизи λ-кривой, имеем $(\partial p/\partial T)_V < 0$. Известно также, что плотность ^{4}He на λ-кривой уменьшается с ростом температуры, т.е. $(dV/dT_\lambda) > 0$. Таким образом, оба слагаемые в правой части уравнения (3) отрицательны, и $dp/dT_\lambda < 0$.

Предполагаемая λ'-кривая проходит в области метастабильных, но внутренне устойчивых состояний (4), где производные $(\partial V/\partial T)_p$ и $(\partial p/\partial T)_V$ положительны. Это обеспечивает выполнение неравенства $dp/dT_{\lambda'} > 0$, т.е. положительный наклон λ'-кривой. Доказательство можно получить с использованием соотношений (3) - (5) и равенства $dV/dT_{\lambda'} = (\partial V/\partial T)_p + (\partial V/\partial p)_T (dp/dT_{\lambda'})$.

Интересно также отметить, что удельный объем жидкого гелия на λ'-кривой уменьшается с ростом температуры, $dV/dT_{\lambda'} < 0$. Это заключение вытекает из рассмотрения сетки изохор на плоскости T, p и последовательности их прикрепления к λ'-кривой. На λ-кривой имеем $dV/dT_\lambda > 0$, но при движении по ней от точки B к точке D (рис. 1) и

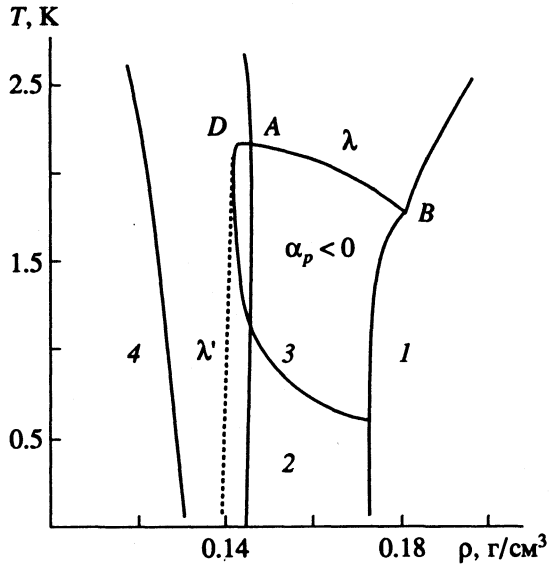


Рис. 2. Диаграмма состояния жидкого ^{4}He в координатах плотность–температура. Обозначения те же, что на рис. 1. Не показаны пограничные кривые для кристаллической и паровой фаз.

далее по λ'-кривой удельный объем монотонно возрастает.

На рис. 2 расширенная диаграмма состояния жидкого гелия представлена в координатах плотность $\rho = 1/v$ (v – удельный объем)–температура. Область стабильных состояний расположена между линиями *1* и *2*, а полоса между линиями *2* и *4* принадлежит метастабильным (растянутым) состояниям жидкости. Сверхтекучий HeII находится ниже λ-кривой между метастабильной λ'-ветвью и линией кристаллизации *1*. Принимая концепцию фазовой метастабильности, можно ставить вопрос и о верхней по плотности (давлению) границе HeII, не отождествляя ее с линией кристаллизации Соотношение (1) допускает плавное продолжение λ-кривой за точку B (T_B = 1.763 K, p_B = 3.004 МПа, ρ_B = 0.1804 г/см^3) с асимптотикой $dp/dT_\lambda \longrightarrow 0$ при $T \longrightarrow 0$, удовлетворяющей теореме Нернста. Но автору неизвестны экспериментальные данные по переохлажденным состояниям жидкого ^{4}He, поэтому ограничимся констатацией такой возможности.

При обсуждении метастабильных состояний жидкого гелия и λ'-кривой предполагается устойчивость по отношению к гомофазным флуктуациям, т.е. принимается неравенство (4). Оценить положение границы устойчивости – спинодали, на которой имеем $(\partial p/\partial V)_T = 0$, можно по-разному [7]. На плоскости T, p спинодаль служит огибающей семейства изохор $V = V(T, p)$. При наличии подробных T, p, V-данных и слабой искривленности изохор построение огибающей дает приближенно спинодаль. Можно также использовать экстраполяцию обратной изотермической сжимаемости на нулевое значение или уравнение Фюрта

$$p_{sp}(T) = p_s(T) - a\sigma^{3/2} (k_Б T)^{-1/2} (1 - v'/v'')^{-1}. \quad (6)$$

По уравнению (6) давление в точках спинодали p_{sp} рассчитывается по давлению насыщения p_s, поверхностному натяжению σ и удельным объемам жидкости v' и пара v'' на линии насыщения. Все термодинамические величины относятся к той температуре, при которой определяется давление p_{sp}; $k_Б$ – постоянная Больцмана, a = 1.3. Уравнение (6) без сомножителя $(1 - v'/v'')^{-1}$ было получено в работе [14] как результат элементарной дырочной теории жидкости. Показанная на рис. 1 спинодаль *4*, выходящая из критической точки C фазового равновесия жидкость–газ, построена по уравнению (6). Она проходит ниже λ'-кривой. Следовательно, в области фазового перехода HeI–HeII жидкий гелий обладает внутренней устойчивостью. Распад метастабильного состояния происходит путем нуклеации, роста пузырьков и релаксации давления в первоначально растянутой жидкости. Если через t_λ обозначить характерное время фазового перехода HeI–HeII, то концепция метастабильной ветви λ-кривой предполагает неравенство $t_\lambda < t_м$ на λ'-границе.

Существенная квантовость гелия затрудняет оценки термодинамических и кинетических величин, относящихся к метастабильной жидкости. Она также ограничивает использование термодинамического подобия, хорошо развитого для классических жидкостей. Для последних квантовый параметр $\Lambda^* = h/\sigma(m\varepsilon)^{1/2}$ много меньше единицы, σ и ε – параметры потенциала Леннард-Джонса, h – постоянная Планка. Для ^{4}He имеем $\Lambda^* = 2.67$, тогда как для ксенона $\Lambda^* = 0.064$. Спинодаль *4* на рис. 1, рассчитанная в классическом приближении (6), не продолжена в область $T < 1$ K, где могут быть велики квантовые эффекты.

Изложенное выше следует рассматривать как попытку продолжить λ-кривую за линию равновесия жидкого гелия с паром. Термодинамический анализ приводит к заключению об изменении знака производной dp/dT_λ для продолжения λ-кривой. Этот результат связан с поведением термического расширения жидкого гелия. При понижении давления две ветви $\alpha_p = 0$, ограничивающие область $\alpha_p < 0$, сходятся в точке D. Для λ'-кривой при $p < p_D$ имеем $dp/dT_{\lambda'} > 0$. Уравнение (2) использовалось лишь для передачи качественной стороны зависимости $p_{\lambda'}(T)$. В частности, оно согласуется с асимптотикой $dp/dT_{\lambda'} \longrightarrow 0$, $T \longrightarrow 0$.

В связи с поведением термического расширения заметим, что область $\alpha_p < 0$ существует не только для ^{4}He, но и для воды. (При атмосферном давлении плотность воды максимальна при 4°C.) При обсуждении спинодали воды был предложен

сценарий [15], по которому при $p < 0$ спинодаль на плоскости T, p встречается с линией $\alpha_p = 0$. В окрестности точки встречи происходит изменение знака производных $(\partial p/\partial T)_V$ для соответствующих изохор. Поскольку спинодаль является огибающей семейства изохор [7], то меняется также знак производной dp/dT_{sp}, спинодаль с понижением температуры поворачивается и возвращается в область $p > 0$. С таким необычным поведением спинодали связывают предполагаемую границу существенной неустойчивости переохлажденной воды [15]. Альтернативный сценарий предложен автором в работе [16]: линия максимумов плотности воды на изобарах имеет точку прекращения, спинодаль, выходящая из критической точки, не встречается с кривой $\alpha_p = 0$ и монотонно продолжается с уменьшением температуры. Именно так обстоит дело у жидкого гелия (рис. 1). Для ^{4}He линия плавления начинается с давления 2.5 МПа, поэтому бóльшая часть низкотемпературной ветви *3* кривой $\alpha_p = 0$ наблюдается в стабильной жидкости (HeII). У воды, в отличие от гелия, аналог линии *3* при $p > 0$ располагается в области стекла при глубоком переохлаждении жидкости [16], что затрудняет выявление второй границы $\alpha_p = 0$.

Таким образом, расширенная диаграмма состояния ^{4}He интересна не только сама по себе, но и в связи с поведением спинодали воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sinha D.N., Semura J.S., Brodie L.C.* // Phys. Rev. A. 1982. V. 26. № 2. P. 1048.
2. *Semenova N.M., Ermakov G.V.* // J. Low Temp. Phys. 1989. V. 74. № 1/2. P. 119.
3. *Rybarcyk L.J., Tough J.T.* // Ibid. 1981. V. 43. № 1/2. P. 197.
4. *Beams J.W.* // Phys. Rev. 1956. V. 104. № 4. P. 880.
5. *Beams J.W.* // Phys. Fluids. 1959. V. 2. № 1. P. 1.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
7. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
8. *Skripov V.P.* // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1992. V. 17. № 3. P. 193.
9. *Mills R.L., Sydoriak S.G.* // Ann. of Physics. 1965. V. 34. № 4. P. 276.
10. *Есельсон Б.Н., Григорьев В.Н., Иванцов В.Г., Рудавский Э.Я.* Свойства жидкого и твердого гелия. М.: Стандарты, 1978.
11. *Kierstead H.A.* // Phys. Rev. 1967. V. 162. № 1. P. 153.
12. *Vignos J.H., Fairbank H.A.* // Ibid. 1966. V. 147. № 1. P. 185.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976.
14. *Furth R.* // Proc. Cambr. Philos. Soc. 1941. V. 37. P. 252.
15. *Speedy R.J.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 6. P. 982.
16. *Скрипов В.П.* // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 3. С. 373.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1386 - 1389

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+519.28

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СМЕШАННЫХ СПЛАЙНОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

© 1994 г. Д. В. Малахов, В. И. Косяков

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 13.05.93 г.

Отмечена недостаточность традиционного аппарата интерполяции и сглаживания сплайнами при решении некоторых задач обработки экспериментальных данных. Описан алгоритм построения смешанных сплайнов. Указаны возможные области их применения в практике термодинамических расчетов. Возможности метода проиллюстрированы обработкой данных по энтальпии образования расплава в системе In–Sb.

Интерполирующие и сглаживающие (аппроксимирующие) кубические сплайны [1 - 3] широко используются в практике термодинамических расчетов [4 - 11]. Аппроксимирующие сплайны применяются для обработки экспериментальных зависимостей, отягощенных случайными ошибками. Результатом такой обработки являются таблицы сглаженных значений, при работе с которыми используются интерполирующие сплайны. Алгоритмы построения сплайнов обоих типов отличаются эффективностью и устойчивостью [1, 2], а реализующие их программы – быстродействием и малым объемом используемой памяти [3].

Существуют, однако, такие задачи обработки опытных данных, постановка которых хотя и предполагает использование аппарата сплайн-функций, но для решения которых не подходят "в чистом виде" ни интерполирующие, ни сглаживающие сплайны.

Первые не годятся потому, что они нередко имеют по сравнению с описываемыми экспериментальными зависимостями избыточное число экстремумов и/или точек перегиба, т.е. – по терминологии [12, 13] – не обеспечивают верного воспроизведения их геометрической структуры. Появление таких ложных особенностей у интерполирующего сплайна – отнюдь не "мелкая неприятность". Так, например, концентрационная зависимость энергии Гиббса образования нерасслаивающегося бинарного расплава из чистых жидких компонентов имеет ровно один минимум и не имеет точек перегиба. Наличие у сплайна (как, впрочем, и у любой другой функции), описывающего эту зависимость, дополнительных особенностей может привести к ошибочному выводу о нестабильности такой системы.

Неприемлемость в ряде случаев аппроксимирующих сплайнов обусловлена термодинамическими соображениями, что можно проиллюстрировать следующими примерами.

Пусть в некотором эксперименте изучалась температурная зависимость изобарной теплоемкости C_p кристаллического вещества, т.е. для температур T_i измерялись величины $C_p(T_i)$ и оценивались их погрешности $\Delta C_p(T_i)$. Если теперь учесть точное равенство $C_p(0) = 0$ и попробовать построить сглаживающий сплайн, описывающий $C_p(T)$-зависимость, то мы столкнемся со следующей трудностью. С одной стороны, $\Delta C_p(0) = 0$, что не позволяет корректно определить статистический вес "измерения" в точке $T = 0$. С другой стороны, назначение большого (но, естественно, конечного) статистического веса этому "измерению" приведет, тем не менее, к нарушению соотношения $C_p(0) = 0$, т.е. к невыполнению III начала термодинамики.

Рассмотрим другой опыт, в котором исследовалась концентрационная зависимость интегральной мольной энтальпии образования $\Delta_f H$ бинарного расплава из чистых жидких компонентов (T = const). Если включить в рассмотрение точки с $x = 0$ и $x = 1$ и попытаться аппроксимировать сплайном получившийся при этом "расширенный" набор данных, то мы столкнемся с той же самой проблемой, что и в предыдущем случае, поскольку $\Delta_f H(0) = \Delta_f H(1) = 0$ – точные равенства.

В некоторых случаях желательно, чтобы сглаживающий сплайн точно проходил через определенные точки даже тогда, когда значения функции в них измерены с известной погрешностью. Так, например, при описании линий ликвидуса на фазовых диаграммах целесообразно, чтобы они начинались или заканчивались точно при температурах плавления чистых компонентов, указываемых в справочниках, а не в некоторых точках внутри соответствующих доверительных интервалов. Если же речь идет об одновременном описании линий ликвидуса и солидуса, то требование их пересечения в одних и тех же точках на границах концентрационного симплекса является уже не желательным, а попросту необходимым.

Итак, иногда требуется, чтобы сплайн, описывающий некоторый набор точек, точно проходил через некоторые из них и сглаживал остальные. Назовем такой сплайн смешанным. Проблема построения смешанных сплайнов обсуждалась в литературе [14, 15], однако приводимые в этих работах алгоритмы не могут без серьезной адаптации, граничащей с радикальной переделкой, быть использованы в проведении термодинамических расчетов. Дело в том, что эти алгоритмы, будучи ориентированными исключительно на точностные критерии построения сплайнов, не обеспечивают изогеометрического описания [12, 13] изучаемых функциональных зависимостей. Кроме того, эти методы существенно сложнее традиционных способов построения аппроксимирующих сплайнов. Авторам настоящей работы представлялось целесообразным и заманчивым так изменить алгоритм построения сглаживающих сплайнов, чтобы, во-первых, сохранились все его достоинства и, во-вторых, он оказался пригодным для построения смешанного сплайна, способного обеспечить изогеометричность аппроксимации.

Задача построения смешанного сплайна сводится к минимизации функционала (его вид заимствован из [3])

$$(1-p)\sum_{i\in S}\omega_i[\mathrm{Sp}(x_i)-y_i]^2+ p\int_{x_1}^{x_n}[\mathrm{Sp}''(t)]^2dt \longrightarrow \min \quad (1)$$

при условии

$$\mathrm{Sp}(x_j)=y_j,\quad \forall j\in I, \quad (2)$$

где I – множество точек, через которые сплайн проходит точно; S – множество точек, которые он сглаживает; $0\le p<1$ – параметр сглаживания; i, j – номера экспериментальных точек; $\omega_i>0$ – статистический вес значения функции в i-й точке; x_k, $k=i, j$ – упорядоченные по возрастанию узлы сплайна, число которых $n\ge 2$; y_k – экспериментальные значения функции. На отрезке $[x_k, x_{k+1}]$, $k=1, \ldots, n-1$ сплайн представляется в виде

$$\mathrm{Sp}(x)=C_{k1}+C_{k2}(x-x_k)+\frac{C_{k3}}{2}(x-x_k)^2+\frac{C_{k4}}{6}(x-x_k)^3,$$

при этом коэффициент C_{kl} аппроксимирует $(l-1)$-ую производную функции в точке x_k. В дальнейшем ограничимся рассмотрением сплайнов с так называемыми "естественными" граничными условиями $\mathrm{Sp}''(x_1)=\mathrm{Sp}''(x_n)=0$ [1]. Величины $\mathrm{Sp}(x_k)$ обозначим через f_k. Заметим попутно, что если множество S пусто, то смешанный сплайн будет представлять собой обычный интерполирующий сплайн; если же множество I не содержит ни одного элемента, то мы получим классический сглаживающий сплайн.

Использование метода множителей Лагранжа для решения задачи (1) при условии (2) позволяет свести ее к задаче безусловной минимизации функционала Φ

$$\Phi=(1-p)\sum_{i\in S}\omega_i[f_i-y_i]^2+p\int_{x_1}^{x_n}[\mathrm{Sp}''(t)]^2dt+ +\sum_{i\in I}\lambda_j(f_j-y_j)\longrightarrow \min. \quad (3)$$

Для нахождения минимума (3) приравняем нулю соответствующие частные производные

$$\begin{cases}\partial\Phi/\partial f_i=2(1-p)\omega_i(f_i-y_i)+2p(H^T\mathbf{m})_i=0,\\ \forall i\in S,\\ \partial\Phi/\partial\lambda_j=f_j-y_j=0,\quad \forall j\in I\end{cases} \quad (4)$$

или

$$\begin{cases}(1-p)\omega_i f_i+p(H^T\mathbf{m})_i=\\ =(1-p)\omega_i y_i,\quad \forall i\in S,\\ f_j=y_j,\quad \forall j\in I.\end{cases} \quad (5)$$

В (4) фигурируют $(n-2)$-элементный вектор $\mathbf{m}$, компонентами которого являются вторые производные сплайна в точках $x_2, \ldots, x_{n-1}$, и $[(n-2)\times n]$ матрица H с элементами $H_{ii}=h_i^{-1}$, $H_{i,i+1}=-(h_i^{-1}+h_{i+1}^{-1})$, $H_{i,i+2}=h_{i+1}^{-1}$, $i=1, \ldots, n-2$, $H_{ij}=0$, если $j>i+2$, где $h_i=x_{i+1}-x_i$, $i=1, \ldots, n-(n-1)$-элементный вектор шагов сетки узлов [4].

Введем в рассмотрение величину $p^*=0$ и перепишем (5) следующим образом:

$$(1-p^*)\omega_j f_j+p^*(H^T\mathbf{m})_j= =(1-p^*)\omega_j y_j,\quad \forall j\in I, \quad (6)$$

где ω_j – любые, не равные нулю числа. Заметим, что вид (6) аналогичен виду уравнений (4). Определим диагональную $[n\times n]$ матрицу P: $P_{ii}=p$, $\forall i\in S$; $P_{jj}=p^*=0$, $\forall j\in I$. Положим по определению $U=I_n-P$, где I_n – единичная матрица порядка n, и запишем систему уравнений (4), (6) в матричной форме

$$U\times W\times\mathbf{f}+p\times H^T\times\mathbf{m}=U\times W\times\mathbf{y}, \quad (7)$$

где W – диагональная $[n\times n]$ матрица с элементами $W_{ii}=\omega_i$, $W_{jj}=\omega_j$. Умножая (7) слева на

Сопоставление экспериментальных (I) и рассчитанных (II, III) значений мольных энтальпий образования ($-\Delta_f H$, Дж/моль) расплава в системе In–Sb (II – сглаживающий сплайн, III – смешанный сплайн)

x_{Sb}, мол. доли	I	II	III
0	–	158*	0
0.1	1160 [17]	1164	1143
0.105	1173 [16]	1215	1197
0.154	1712 [16]	1706	1709
0.182	1781 [16]	1976	1987
0.2	2260 [17]	2142	2160
0.24	2358 [16]	2475	2506
0.25	2690 [17]	2549	2582
0.3	2970 [17]	2856	2889
0.313	2781 [16]	2918	2948
0.35	3130 [17]	3054	3073
0.395	2913 [16]	3144	3148
0.4	3210 [17]	3150	3152
0.45	3200 [17]	3162	3154
0.478	2873 [16]	3138	3127
0.5	3150 [17]	3105	3095
0.55	3040 [17]	2989	2983
0.561	2746 [16]	2956	2951
0.6	2870 [17]	2819	2819
0.65	2650 [17]	2595	2596
0.671	2242 [16]	2486	2487
0.7	2370 [17]	2325	2328
0.8	1710 [17]	1662	1667
0.826	1381 [16]	1466	1468
0.9	893 [17]	878	879
0.928	613 [16]	644	635
1	–	61*	0

* Экстраполированное значение.

$H \times W^{-1} \times U^{-1}$ (матрица U при $0 \le p < 1$ невырожденная), получим

$$H \times \mathbf{f} + H \times W^{-1} \times U^{-1} \times p \times H^T \times \mathbf{m} = H \times \mathbf{y}. \quad (8)$$

Известно [1], что $H \times \mathbf{f} = A \times \mathbf{m}$, где A – $[(n-2) \times (n-2)]$ трехдиагональная, симметричная и положительно определенная матрица с элементами $A_{ii} = (h_i + h_{i+1})/3$, $i = 1, \ldots, n-2$, $A_{i,i+1} = A_{i+1,i} = h_{i+1}/6$, $i = 1, \ldots, n-3$, $A_{ij} = 0$, если $|i-j| \ge 2$. Используя это соотношение, выражение (8) можно записать как систему линейных уравнений относительно $\mathbf{m}$ (напомним, что $m_1 = m_n = 0$, в силу оговоренных граничных условий):

$$(A + H \times W^{-1} \times U^{-1} \times P \times H^T) \times \mathbf{m} = H \times y. \quad (9)$$

Матрица системы (9) пятидиагональная, симметричная и положительно определенная, что позволяет решать эту систему эффективным методом монотонной прогонки [4]. Значения сплайна в узлах легко определяются по формуле

$$f = y - W^{-1} \times U^{-1} \times P \times H^T \times \mathbf{m},$$

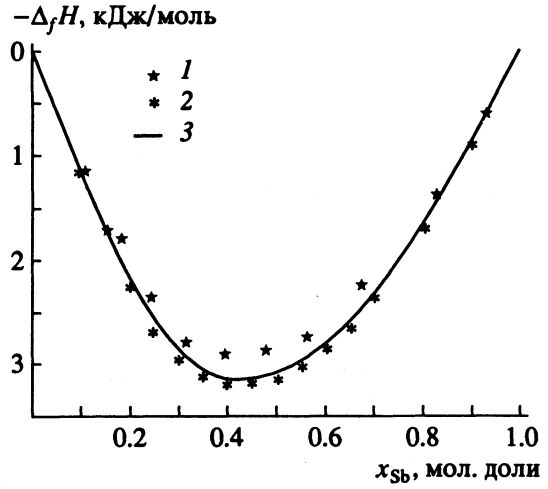
что и исчерпывает задачу условной минимизации (1), т.е. задачу построения смешанного сплайна.

При параметре сглаживания $p = 0$ смешанный сплайн представляет собой обычный интерполирующий сплайн, абсолютно точно описывающий имеющиеся данные, но, возможно, обладающий ложными особенностями. При $p \longrightarrow 1$ смешанный сплайн вырождается в почти ломаную линию, проходящую через точки множества I, однако "ломаная" эта имеет класс гладкости $C^2[x_1, x_n]$, т.е. является дважды непрерывно дифференцируемой. Точность аппроксимации данных такой "ломаной" наихудшая, но сплайн имеет минимально возможное число экстремумов и точек перегиба. Мы предлагаем выбирать такое наименьшее значение параметра сглаживания, при котором смешанный сплайн еще не имеет ложных – по сравнению с описываемой зависимостью – особенностей[1].

Рассмотрим в качестве иллюстрации описание результатов двух экспериментальных работ [16, 17], в которых изучалась концентрационная зависимость мольной энтальпии образования расплава в системе In–Sb. Данные [16] относятся к температуре 945 K, а сведения об энтальпии смешения в [17] получены при $T = 957$ K. Исследование Пределя [18] по температурной зависимости величин $\Delta_f H$ для жидкого раствора In–Sb позволяет пренебречь этим различием и ставить задачу совместной обработки данных. Погрешность измерения энтальпии в [17] оценена нами в 3%; для данных работы [16], представленных авторами лишь в виде графика, принята ошибка измерений, равная 5%.

Как видно из рисунка, зависимость $\Delta_f H(x_{Sb})$ имеет единственный экстремум (минимум) и, вероятно, не имеет точек перегиба. Эти сведения о геометрической структуре рассматриваемой зависимости непосредственно учитывались при построении сплайнов – как традиционного аппроксимирующего, так и смешанного. Результаты обработки экспериментальных данных представлены в таблице, из которой следует, что сглаженные значения, полученные двумя способами, незначительно отличаются друг от друга, особенно вдали от границ концентрационного отрезка (это различие более заметно при вычислении парциальных мольных энтальпий индия и сурьмы). Более того, как показывает анализ выборочных статистических характеристик взвешенных невязок [19], эти описания равноприемлемы в статистическом

[1] Этот принцип выбора величины p детально изложен в [8], а примеры его использования при описании термодинамических данных приведены в [9, 10].



Экспериментальные (*1* – [16], *2* – [17]) и сглаженные с помощью смешанного сплайна (*3*) значения мольной энтальпии образования расплава в системе In–Sb.

смысле[2]. Тем не менее, следует отдать предпочтение данным, фигурирующим в последнем столбце таблицы, поскольку смешанный сплайн обеспечивает – по построению! – нулевые значения $\Delta_f H$ при $x_{Sb} = 0$ и $x_{Sb} = 1$, которые и предписываются термодинамикой растворов.

Разработанный авторами комплект программ аппроксимации смешанными сплайнами используется в программном обеспечении Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БнД СМЭТ), созданном в Институте неорганической химии СО РАН [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марчук Г.И.* Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1977. 456 с.
2. *Завьялов Ю.С., Квасов Б.И., Мирошниченко В.Л.* Методы сплайн-функций. М.: Наука, 1980. 352 с.
3. *Де Бор К.* Практическое руководство по сплайнам. М.: Радио и связь, 1985. 304 с.
4. *Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф.* // Математические проблемы фазовых равновесий. Новосибирск: Наука, 1983. С. 53 - 83.
5. *Титов В.А.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 201 - 205.
6. *Толмач В.С., Иориш П.И.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2583.
7. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
8. *Малахов Д.В., Зыкин С.В., Косяков В.И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 58. № 2. С. 329.
9. *Канев А.Н., Косяков В.И., Малахов Д.В., Шалаев Е.Ю.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. № 2. С. 11.
10. *Канев А.Н., Косяков В.И., Малахов Д.В., Шалаев Е.Ю.* // Там же. 1989. № 3. С. 35.
11. *Вишневский И.И., Киреева Н.Л., Литвин М.Л. и др.* // Завод. лаб. 1990. Т. 56. № 5. С. 90.
12. *Гребенников А.И.* Метод сплайнов и решение некорректных задач теории приближений. М.: Изд-во МГУ, 1983. 208 с.
13. *Квасов Б.И., Яценко С.А.* // Аппроксимация сплайнами. Новосибирск: Наука, 1987. С. 11 - 36.
14. *Завьялов Ю.С., Леус В.А., Скороспелов В.А.* Сплайны в инженерной геометрии. М.: Машиностроение, 1985. 224 с.
15. Библиотека программ LIDA-3 по аппроксимации и цифровой фильтрации сигналов и изображений. Часть I. Аппроксимация. Новосибирск, 1987. 169 с.
16. *Yazawa A., Kawashima T., Itagaki K.* // J. Japan Inst. of Metals. 1968. V. 32. № 12. P. 1288.
17. *Rosa C.J., Rupf-Bolz N., Sommer F., Predel B.* // Z. Metallkunde. 1980. B. 71. H. 5. S. 320.
18. *Predel B., Oehme G.* // Ibid. 1976. B. 67. H. 12. S. 826.
19. *Большев Л.Н., Смирнов Н.В.* Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
20. *Kuznetsov F.A., Borisov S.V., Vertoprakhov V.N. et al.* // CODATA Bulletin Abstracts from the 11th International CODATA Conference. № 68. August 1988. P. 9.

[2] Приведем выборочные статистические характеристики взвешенных невязок при описании данных изогеометрическим (1) и смешанным (2) сплайнами: дисперсия $S_1^2 = 1.3495$, $S_2^2 = 1.2890$; асимметрия $\alpha_1 = 0.6206$, $\alpha_2 = 0.9078$; эксцесс $\beta_1 = -1.2980$, $\beta_2 = -0.6207$; числа положительных (отрицательных) невязок $r_1^+ = 14$, $r_1^- = 11$, $r_2^+ = 15$, $r_2^- = 10$; числа серий $q_1 = 19$, $q_2 = 20$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1390 - 1396

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.45

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ Me_2O

© 1994 г. Д. К. Белащенко

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

Методами непрерывной статической релаксации и молекулярной динамики при 0 и 2000 K построена серия моделей оксидов Me_2O, содержащих по 249 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. Применены парные потенциалы Борна–Майера, начальный член ряда (оксид лития) имеет немного рыхлую структуру, а структуры остальных моделей близки к плотной. Установлено соответствие между свойствами оксидов Me_2O и MeO_2. Рассчитаны изменения энергии Гиббса и энтропии; показано, что с ростом размеров иона Me^+ объем системы и энтропия увеличиваются, а структура становится менее упорядоченной.

Ранее было проведено компьютерное исследование структуры и свойств некристаллических (жидких и аморфных) оксидов вида MeO [1, 2], Me_2O_3 [1 - 3], MeO_2 [1, 3, 4] и других методами молекулярной динамики (МД) и непрерывной статической релаксации (НСР). Построение серии моделей, относящихся к одному виду, позволяет предсказывать свойства остальных членов этого вида, что существенно экономит машинное время. В настоящей работе приведены результаты изучения моделей некристаллических оксидов вида Me_2O при 0 и 2000 K.

Оксиды щелочных металлов являются важными компонентами стекол и металлургических шлаков. В связи с их высокой летучестью и реакционной способностью дифракционные исследования структуры в жидком состоянии, видимо, не проводились. В стеклообразном состоянии эти оксиды не получены. Кристаллические оксиды Li, Na, K и Rb имеют решетку антифлюорита, а Cs_2O – гексагональную решетку типа $CdCl_2$ [5]. Плотность чистых жидких оксидов Li_2O, Na_2O и K_2O при 1673 K измерена в [6, 7] методом Архимеда. Ошибка полученных данных довольна велика (до ±14%). Компьютерные методы позволяют рассчитать широкий спектр свойств некристаллических оксидов щелочных металлов.

ВЫБОР МЕЖЧАСТИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ

Ниже принята нумерация частиц: Me – 1, O – 2. Взаимодействие описывали парными потенциалами Борна–Майера:

$$u_{ij} = Z_i Z_j e^2/r + B_{ij}\exp(-r/R_{ij}). \qquad (1)$$

Здесь r – расстояние между центрами ионов, Z_i – заряд i-го иона в единицах элементарного заряда e, B_{ij} и R_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек для пар ij. Как и в [1 - 4], для всех пар ij приняли $R_{ij} = 29$ пм. Далее $Z_1 = 1$, $Z_2 = -2$, $B_{11} = 0$, $B_{22} = 1500$ эВ [8]. Параметры B_{12} реальных оксидов можно оценить по нормальному объему кристаллов [8]. Для пар Na–O при $B_{11} = 0$ этим способом получаем значение $B_{12} = 1814.5$ эВ. Если же для B_{11} взять, по Борну–Майеру–Хаггинсу, величину $B_{11} = 842.2$ эВ [9], то получаем $B_{12} = 1601.94$ эВ. Это значение было использовано в [1], а также в [8] при моделировании жидких и аморфных силикатов натрия. Аналогичные расчеты для пар Li–O дают значения $B_{12} = 626.67$ эВ при $B_{11} = 0$ и $B_{12} = 545.3$ эВ при выборе $B_{11} = 248.8$ эВ по Борну–Майеру–Хаггинсу. Для пар K–O находим без учета пар 11 (т.е. при $B_{11} = 0$) величину $B_{12} = 3844.1$ эВ. Для трех рассмотренных простых оксидов получается почти линейная зависимость параметра решетки антифлюорита (a) от $\ln B_{12}$. Экстраполяция этой прямой дает для оксида рубидия значение $B_{12} = 5320$ эВ (при $a = 0.6756$ нм [5]). Решетка оксида цезия более сложна.

В настоящей работе ключевую роль играет параметр B_{12}, его увеличение при неизменных остальных параметрах B_{ij} и R_{ij} приводит к усилению отталкивания ионных оболочек пар Me–O. Если построить методами МД или НСР серию ионных моделей оксидов вида Me_2O при постоянных температуре T и давлении p (например, при $p = 0$), то с ростом B_{12} будет увеличиваться равновесное расстояние $r_1(12)$ между ближайшими соседями Me–O. Это, в свою очередь, должно привести к закономерным изменениям структурных и термодинамических свойств моделей некристаллических оксидов. Совокупность таких моделей можно назвать "гомологическим рядом" [1 - 4], поскольку различие между ними обусловлено лишь отличием параметров B_{12}. Конечно, реальные оксиды

Таблица 1. Характеристики моделей некристаллических оксидов Me_2O (число частиц каждой модели равно 249, $B_{11} = 0$, энергии в кДж/г-ион)

B_{12}, эВ	T, K	l, нм	p, ГПа	$E_{тепл}$	$-E_{кул}$	U_{12}	U_{22}	$-E_{полн}$	V/N, см^3/г-ион	$V/N_{эксп}$ (1673 K) [6, 7]	$\frac{V_{2000}}{V_0}$	C_p, Дж/(г-ион K)
545.3	0	1.402	0.025	–	1194.6	188.1	3.18	1003.4	6.66	6.47 ± 0.83	1.084	26.0
	2000	1.440	0	25.1	1159.6	180.7	2.81	951.3	7.22			
925.1	0	1.475	0.23	–	1071.8	150.1	1.37	920.3	7.76	–	1.23	28.6
	2000	1.540	−1.27	24.9	1024.1	134.9	0.98	863.2	8.83			
1601.9	0	1.579	−0.25	–	969.3	120.9	0.51	847.9	9.52	11.0 ± 1.5	1.16	28.4
	2000	1.659	−0.12	25.0	930.1	113.8	0.39	791.0	11.0			
3844.1	0	1.807	−0.11	–	847.9	93.2	0.09	754.8	14.3	17.2 ± 2.2	1.12	28.0
	2000	1.875	−0.25	24.9	808.6	84.8	0.08	698.8	15.9			
9999.0	0	2.082	−0.18	–	744.4	71.6	0.01	672.8	21.8	–	1.10	28.4
	2000	2.152	−0.14	24.9	705.7	64.9	0.01	616.0	24.1			

Таблица 2. Структурные характеристики моделей оксидов Me_2O

B_{12}, эВ	T, K	d_0, нм	$r_1(ij)$			$g_1(ij)$			$\bar{z}(12)$	$\tilde{\rho}_1$	ρ_{12}	s
			11	12	22	11	12	22				
545.3	0	0.2228	0.251	0.173	0.328	2.41	8.28	3.37	2.51	1.010	0.776	1.17
	2000	0.2289	0.257	0.172	0.312	1.52	4.17	2.58	2.73	0.953	0.751	1.18
925.1	0	0.2344	0.271	0.202	0.332	1.97	8.91	3.23	3.02	1.056	0.862	0.97
	2000	0.2448	0.279	0.198	0.363	1.49	3.84	2.40	2.82	1.033	0.784	1.00
1601.9	0	0.2510	0.274	0.228	0.370	2.37	8.94	3.50	3.30	1.062	0.806	1.06
	2000	0.2637	0.289	0.222	0.392	1.51	3.96	2.57	2.89	1.018	0.812	1.01
3844.1	0	0.2872	0.312	0.260	0.430	2.31	12.3	3.54	3.27	1.054	0.905	1.01
	2000	0.2955	0.321	0.255	0.458	1.61	4.11	2.49	3.63	1.058	0.863	1.08
9999.0	0	0.3309	0.347	0.296	0.488	2.12	12.1	3.37	3.24	1.012	0.894	1.00
	2000	0.3421	0.390	0.292	0.484	1.46	4.33	2.38	3.55	1.040	0.842	0.94

вида Me_2O (например, Li_2O и Cs_2O) могут и не быть гомологами в этом смысле, так как межчастичное взаимодействие в них не обязательно описывается в полной мере парным потенциалом Борна–Майера (1). Например, ортосиликат железа $2FeO \cdot SiO_2$, видимо, не является членом гомологического ряда $2MeO \cdot SiO_2$ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) [10].

В данной работе рассмотрены жидкие и стеклообразные (аморфные) системы. С этой целью было построено две серии по пять моделей оксидов вида Me_2O при 0 и 2000 K. Модели, построенные при 0 K методом НСР, описывают аморфное состояние, а при 2000 K – жидкое состояние. Выбор $T = 2000$ K обусловлен тем, что в дальнейшем планируется исследование многокомпонентных оксидных расплавов с участием кремнезема, для которых температуры вблизи 2000 K являются обычными. Ранее в работе [8] уже были построены модели некоторых силикатов натрия при $T = 0$ и ~2000 K. Свойства моделей при промежуточных температурах можно найти интерполяцией.

Методика построения моделей была аналогична примененной в [1 - 4, 8, 10]. Учет кулоновского взаимодействия проводили по Эвальду–Ансену. В методе МД применяли алгоритм Верле. В методе НСР исходным состоянием являлось случайное расположение 249 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. Начальный шаг релаксации составлял 50 пм и постепенно уменьшался до 1 - 2 пм, пока система не достигала минимума энергии. После завершения НСР температуру оксидов повышали до 2000 K методом МД и релаксировали в течение нескольких сотен шагов до достижения статистического равновесия. Длину ребра основного куба (l) выбирали так, чтобы давление (p) было как можно ближе к нулю. Вследствие флуктуаций давления нормальный объем моделей можно определять с ошибкой 0.2 - 0.3% при $T = 0$ и 2 - 4% при 2000 K.

В процессе моделирования рассчитывали парциальные парные корреляционные функции (ППКФ) $g_{ij}(r)$ и характеристики первых пиков ППКФ – их координаты $r_1(ij)$ для пар ij, высоты

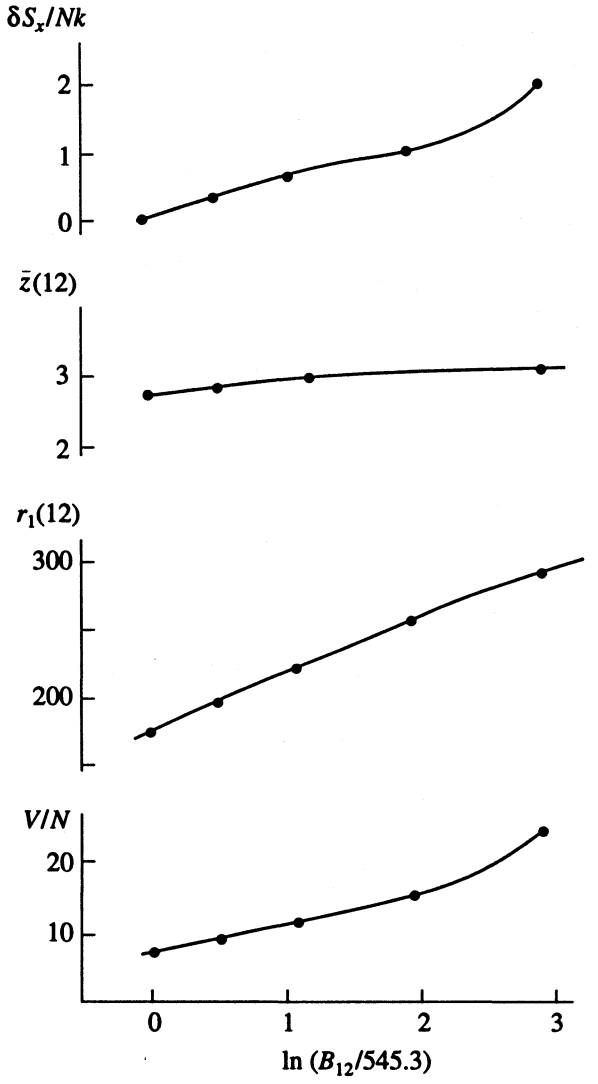


Рис. 1. Зависимости объема, расстояний $r_1(12)$, среднего координационного числа пар 12 и энтропии моделей оксидов Me_2O при 2000 K от $\ln B_{12}$.

$g_1(ij)$ и координаты $r_{min}(ij)$ обращения ППКФ в нуль, т.е. минимальные расстояния для пар ij. Кроме того, вычисляли полную энергию $E_{полн}$, кулоновский ($E_{кул}$) и тепловой ($E_{тепл}$) вклады, а также энегии отталкивания ионных оболочек U_{ij} для пар ij.

Таблица 3. Распределения координационных чисел в моделях оксидов Me_2O для пар 12 при 2000 K и различных значениях z и B_{12}

B_{12}, эВ	1	2	3	4	5	6
545.3	–	81	85	–	–	–
925.1	1	42	103	20	–	–
1601.9	–	48	88	30	–	–
3844.1	–	6	63	85	11	1
9999.0	–	8	71	76	10	1

Характеристики моделей простых оксидов Me_2O при значениях $B_{11} = 0$, $B_{22} = 1500$ эВ и $B_{12} =$ = 545.3 - 9999.0 эВ приведены в табл. 1, 2. Через d_0 обозначена единица длины $(V/N)^{1/3}$, где N – число частиц в объеме V. Зависимость объема при 2000 K от B_{12} показана на рис. 1.

Адекватность использованных параметров потенциалов (1) можно проверить, сопоставляя значения объемов наших моделей (табл. 1) и реальных оксидов. Для Li_2O при $B_{11} = 0$ и $B_{12} = 626.67$ эВ интерполяция данных табл. 1 дает $V/N = 7.9$ см^3/г-ион при 2000 K и 7.75 при 1675 K. Фактическое значение $V/N = 6.47 \pm 0.83$ см^3/г-ион при 1673 K [6, 7] близко к модельным данным. Для модели Na_2O при 2000 K получается $V/N = 12.0 \sim 12.2$ см^3/г-ион при $B_{12} = 1601.94$ и при 1814.47 эВ соответственно (интерполяция по рис. 1). Фактический объем 11.0 ± 1.5 см^3/г-ион при 1673 K [6, 7] незначимо отличается от модельного. Для модели K_2O при 2000 K находим объем 15.5 см^3/г-ион, а опыт дает 17.2 ± 2.2 при 1673 K [6, 7], т.е. согласие имеется и здесь.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЕЙ Me_2O

Как видно из рис. 1, межчастичное расстояние $r_1(12)$ почти линейно зависит от $\ln B_{12}$, хотя при $B_{12} < 1600$ эВ наблюдается более быстрое изменение $r_1(12)$. Расстояния для пар 11 и 22 также монотонно зависят от B_{12}. Это связано со значительным ростом объема моделей при увеличении B_{12}. Данные для оксида натрия немного отличаются от полученных в [1], где для пар 11 было принято $B_{12} = 842.2$ эВ.

На рис. 2 показаны суммарные ПКФ $\bar{g}(r)$ трех жидких оксидов при 2000 K для рентгеновского излучения. В случае Li_2O пары 11 не дают заметного вклада вследствие малой амплитуды рассеяния на ионах лития. При переходе к оксидам натрия и калия вклад от пар 11 возрастает. Самый высокий пик функций $\bar{g}(r)$ обусловлен парами 12. Однако из-за взаимного гашения осцилляций ППКФ различных пар суммарная ПКФ близка к единице уже при расстояниях свыше 0.5 нм.

В табл. 2 представлены средние координационные числа $\bar{z}(12)$ оксидов Me_2O (ион Me в центре), которые рассчитывали до первого минимума соответствующей ППКФ. В кристаллах Me_2O значения $\bar{z}(12) = 4.0$, так что при переходе в жидкое или аморфное состояние к. ч. пар 12 уменьшается при всех B_{12} (см. табл. 2). С ростом B_{12} значение $\bar{z}(12)$ монотонно увеличивается, хотя и ненамного.

Средние значения $\bar{z}$ дают лишь суммарную картину. Более подробную информацию можно извлечь из распределений $z(ij)$ (см. табл. 3). С ростом B_{12} эти распределения для пар 12 и 21 смещаются к бóльшим к. ч. и уширяются. При широких

распределениях к. ч. невозможно выделить какие-либо устойчивые элементы структуры, и система должна напоминать более или менее плотную упаковку шаров различного диаметра. На это же указывает большая ширина распределений азимутальных углов 121 и 212 (углы рассчитывали для ближайших соседей вокруг центрального иона). Стандартные отклонения от среднего составляют ~30° для углов 121 и 17° - 21° для углов 212. Средние значения θ(121) (от 104.4° для B_{12} = 545.3 эВ до 101.0° для B_{12} = 9999.0 эВ) и θ(212) (от 124.1° до 112.6°) также не свидетельствуют в пользу какой-либо характерной конфигурации соседей в первой координационной сфере.

Температура влияет на структуру оксидов Me_2O довольно слабо, но все же гораздо сильнее, чем в случае оксидов MeO, Me_2O_3 и т.д. При нагревании от 0 до 2000 K уменьшаются высоты первых пиков ППКФ и минимальные расстояния $r_{min}(ij)$. Координаты пиков меняются незначительно для пар 12, а для пар 11 и 22 заметно возрастают вследствие теплового расширения оксида. Существенная роль температуры связана здесь с тем, что тепловая энергия оксидов Me_2O при 2000 K не очень мала по сравнению с $E_{полн}$ и составляет от 2.6 до 4.1% (см. табл. 1). В случае же оксидов MeO_2 эта доля не превышает 0.5 - 0.7%, т.е. в 5 - 6 раз меньше. Таким образом, чем больше по абсолютной величине произведения Z_iZ_j, а следовательно, кулоновская и полная энергии, тем слабее должны зависеть от температуры свойства оксидов. Например, для моделей Me_2O отношение объемов при 2000 и 0 K доходит до 1.23, а у моделей MeO_2 оно составляет 1.00 - 1.03 [4]. У оксидов MeO_3 это отношение также должно быть близко к единице.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ Me_2O

В предыдущих работах автора были введены две топологические характеристики некристаллических систем: средневзвешенная координата первых пиков ППКФ $\tilde{\rho}_1$ в единицах d_0 и отношение $s = \tilde{g}_1/g_{1p}$, где $\tilde{g}_1$ – средневзвешенная высота первых пиков ППКФ, а g_{1p} – расчетное значение этой высоты для плотных неупорядоченных структур, найденное по ширине пиков [1 - 4, 8]. Эти характеристики представляют собой меру топологической плотности системы. Согласно первому топологическому правилу, для плотных систем $\tilde{\rho}_1 = 1.08 \pm 0.02$, а для рыхлых систем $\tilde{\rho}_1 < 1.05$. Второе топологическое правило описывает поведение параметра s: для плотных систем $s \cong 1.0$, а для рыхлых $s > 1$. К топологически плотным системам принадлежат простые жидкости вблизи от тройной точки, аморфные и жидкие металлы и

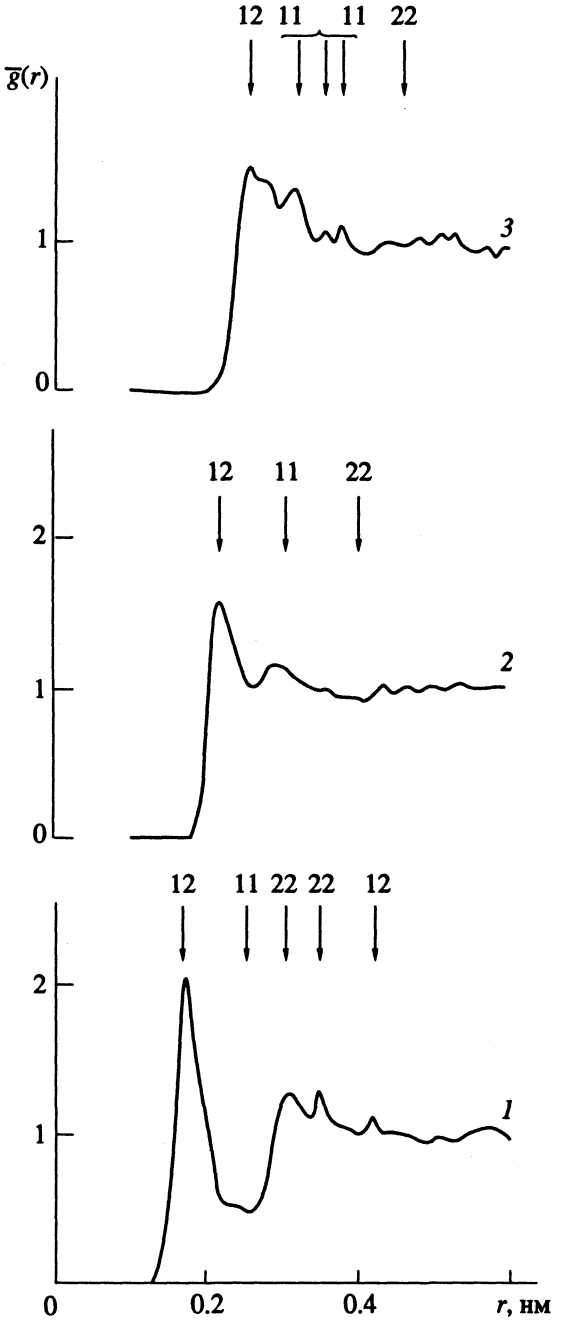


Рис. 2. Суммарные парные корреляционные функции $\bar{g}(r)$ моделей оксидов Li_2O (*1*), Na_2O (*2*) и K_2O (*3*) при 2000 K для рентгеновского излучения. Стрелками указаны координаты пиков соответствующих парциальных ПКФ.

сплавы, а также жидкие ионные системы типа хлористого натрия. К рыхлым относятся некристаллические системы с пониженными кристаллическими числами, например, стеклообразные кремнезем и оксид бора.

Как видно из табл. 2, структура оксидов Me_2O с $B_{12} > 1600$ эВ близка к плотной; она тем плотнее, чем больше B_{12}. Ранее было показано [1, 3], что

величина $\tilde{\rho}_1$ связана с приведенным расстоянием $\rho_{12} = r_1(12)/d_0$ следующими соотношениями:

$$\tilde{\rho}_1 = \begin{cases} 1.08\rho_{12} + 0.189 & \text{при } \rho_{12} \le 0.825, \\ 1.08 & \text{при } \rho_{12} > 0.825. \end{cases} \quad (2)$$

Формулы (2) применимы и к оксидам Me_2O. Стандартное отклонение фактических $\tilde{\rho}_1$ и рассчитанных по (2) для моделей жидких оксидов Me_2O при 2000 K составляет всего 0.020. У чистого кремнезема при 2000 K величина $\tilde{\rho}_1$ понижена до 0.90 [1] в связи с формированием структуры типа непрерывной случайной сетки. Судя по значениям $\tilde{\rho}_1$ и s, структура оксидов Me_2O с $B_{12} \le 925.1$ эВ также оказывается немного рыхлой.

Анализ данных, полученных для некристаллических оксидов вида MeO, Me_2O_3, MeO_2 и т.п. позволяет предположить, что по величине топологических параметров можно судить о склонности расплава к стеклованию в процессе охлаждения. Действительно, топологически плотные некристаллические системы не стеклуются при обычном охлаждении на воздухе. Тот факт, что у всех аморфных оксидов Me_2O параметр $\tilde{\rho}_1 > 1.0$, объясняет трудность получения этих веществ в аморфном состоянии.

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОКСИДОВ Me_2O И MeO_2

Стехиометрия ионных систем A_2B и AB_2 одинакова и различие между оксидами Me_2O и MeO_2 заключается в различии зарядов ионов и параметров B_{ij}. Проще всего увидеть связь структур этих оксидов при $T = 0$. Как указано в [4], из вида потенциалов (1) следует, что при переходе от Me_2O к MeO_2 произведение Z_iZ_j увеличивается по абсолютной величине в 4 раза. Если при этом увеличить все B_{ij} в 4 раза, то переходу от Me_2O к MeO_2 отвечает рост всех парных сил при любом расстоянии между ионами ровно в 4 раза. В состоянии равновесия равнодействующие, приложенные к каждому иону, равны нулю и, конечно, останутся равными нулю после умножения всех парных сил на одно и то же число. Поэтому система Me_2O, равновесная при $T = 0$, останется равновесной и после превращения в MeO_2 путем замены Me на O и наоборот.

Чтобы осуществить такое превращение, необходимо провести следующее изменение параметров B_{ij}:

$$\begin{aligned} B_{11}(MeO_2) &= 4B_{22}(Me_2O), \\ B_{12}(MeO_2) &= 4B_{12}(Me_2O), \\ B_{22}(MeO_2) &= 4B_{11}(Me_2O). \end{aligned} \quad (3)$$

Например, оксиду Li_2O с $B_{11} = 0$, $B_{12} = 626.67$ эВ и $B_{22} = 1500$ эВ должен соответствовать оксид MeO_2 с $B_{11} = 6000$ эВ, $B_{12} = 3760$ эВ и $B_{22} = 0$. При $T = 0$ структуры этих соответственных оксидов должны точно совпадать, а энергии – отличаться в 4 раза. В [4] исследован гомологический ряд оксидов MeO_2 с иными значениями B: $B_{11} = 0$ и $B_{22} = 1500$ эВ. Тем не менее, сравнение структур провести можно, так как пары одноименных ионов 11 и 22 находятся относительно далеко друг от друга и дают небольшой вклад в энергию системы.

При $B_{12} \ge 925$ эВ согласие между характеристиками соответственных оксидов неплохое. Так, для Na_2O объем при $T = 0$ равен 9.52 см^3/г-ион, а для оксида MeO_2 с $B_{12} = 6407.8$ эВ интерполяция данных [4] приводит к объему 10.1 см^3/г-ион. Межионные расстояния Me–O в указанных оксидах очень близки (соответственно 228 и 230 пм), а отношение полных энергий составляет 3.94 (вместо 4.00). Для K_2O и оксидов рубидия и цезия аналоги в ряду MeO_2 отсутствуют, так как в [4] исследованы системы с $B_{12} \le 8000$ эВ. Однако свойства оксида Me_2O с $B_{12} = 545.3$ эВ и соответственного оксида MeO_2 с $B_{12} = 2181.2$ эВ отличаются довольно значительно, особенно объемы. Больший объем MeO_2 (9.4 см^3/г-ион вместо 6.66) связан с отталкиванием оболочек пар O–O ($B_{22} = 1500$ эВ вместо нуля), что приводит к увеличению расстояния O–O в MeO_2 по отношению к расстоянию Me–Me в Me_2O. Увеличение объема при переходе от Me_2O к MeO_2 приводит здесь к уменьшению к. ч. Me–O от 2.5 до 2.2 и уменьшению $\tilde{\rho}_1$ от 1.01 до 0.93, т.е. структура становится более рыхлой. С ростом B_{12} и увеличением межчастичных расстояний пар 11 и 22 вклады от их взаимодействия быстро убывают. При этом согласие свойств соответственных оксидов улучшается, сближаются значения объемов, межчастичных расстояний, координационных чисел и характеристик $\tilde{\rho}_1$ и s.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЕЙ ОКСИДОВ Me_2O

Анализ термодинамических характеристик кристаллов и построенных моделей аморфных оксидов Me_2O при 0 K позволяет проверить адекватность ионной модели этих оксидов и, кроме того, выяснить, как изменяются свойства оксидов при переходе из кристаллического в аморфное состояние при $T = 0$. Вначале сравним свойства аморфных и кристаллических оксидов Me_2O с различными параметрами B_{12} при абсолютном нуле. Выше для Rb_2O найдена величина $B_{12} = 5320$ эВ. Остается оценить параметр B_{12} для Cs_2O. Используем для этого значения ионных радиусов.

Таблица 4. Сравнение характеристик кристаллических и аморфных оксидов Me_2O ($B_{11} = 0$, $B_{22} = 1500$ эВ)

B_{12}, эВ	$E_{кр}$, кДж/г-ион, при 0 K					$\frac{\Delta E}{E_{факт}}$	$V_{кр}$ (298 K)	$V_{ам}$ (0 K)	$-E_{ам}$(0 K), кДж/г-ион	$\Delta H_{пл}$, кДж/г-ион
	$-E_{кул}$	U_{12}	U_{22}	$-E_{полн}$	$-E_{факт}$					
626.7 (Li_2O)	1164.5	140.7	3.7	1020.1	910.8	0.12	4.97	6.66	980.0	19.7
1814.5 (Na_2O)	969.3	116.0	0.38	852.9	788.2	0.08	8.62	10.0*	886.5**	9.9
3844.1 (K_2O)	835.6	65.1	0.04	770.5	738.0	0.04	13.5	14.3	754.8	9.5
5320.0 (Rb_2O)	797.7	57.5	0.02	740.2	692.4	0.07	15.5	16.6	722.2**	8.0
8930.0 (Cs_2O)	732.3	36.6	0.01	695.7***	667.4	0.04	20.0	20.4*	681.5	6.4

Примечание. Энергия сродства к двум электронам для O^{2-} равна −6.76 эВ. *Интерполировано по данным табл. 1; ** – по уравнению (6); ***для решетки флюорита с фактическим объемом 20.0 $см^3$/г-ион.

Фактические расстояния Me–O в исследованных моделях оксидов при 2000 K составляют

Оксид	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
B_{12}, эВ	626.7	1814.5	3844.1	5320.0	?
$r_1(12)$, пм	177	225	225	265	?
$r(Me^+)$, пм	68	98	133	149	165
$r(O^{2-})$, пм	109	127	122	116	?

Значения $r_1(12)$ получены интерполированием данных табл. 2. Если принять, что указанные расстояния равны сумме ионных радиусов Me^+ и O^{2-}, то можно вычислить радиус иона кислорода, используя известные радиусы ионов Me^+. При этом получается $r(O^{2-}) = 118 \pm 7.7$ пм. Можно принять округленное значение 120 пм. Оно ниже значения, найденного по структуре кристаллов (136 пм). Тогда для Cs_2O получается $r_1(12) = 165 + 120 = 285$ пм. Интерполяция данных табл. 2 дает для Cs_2O величину $B_{12} = 8930$ эВ.

Энергия кристаллов Me_2O при $T = 0$ (в решетке антифлюорита) была рассчитана с учетом только кулоновского взаимодействия и отталкивания ионных оболочек (с парными потенциалами (1)). Эти данные приведены в табл. 4 вместе с фактическими значениями $E_{полн}$, найденными по энергиям образования [5] методом цикла Борна–Габера. Для Cs_2O выбрали решетку антифлюорита при реальном объеме 20.00 $см^3$/г-ион. Расхождения между расчетными и фактическими энергиями $E_{полн}$ значительны для Li_2O (различие 12%) и постепенно убывают до 4% при переходе к модели оксида цезия. Эти расхождения вызваны, видимо, тем, что параметр R_{12} для легких ионов отличается от принятого значения 29 пм. В принципе согласованность значений $E_{полн}$ может быть существенно улучшена путем подгонки R_{ij} отдельно для каждого оксида.

Другой причиной отмеченных расхождений может быть наличие ковалентных вкладов в энергию. При переходе от лития к цезию их величина должна убывать, а согласие между $E_{полн}$ и $E_{факт}$ – улучшаться. Это и наблюдается на самом деле (см. табл. 4). Для учета ковалентных вкладов требуется вводить трехчастичные потенциалы взаимодействия. Такие потенциалы применялись ранее, например, для описания жидкого и стеклообразного кремнеземов, однако их очень трудно использовать при исследовании сложных оксидов.

Рассмотрим изменения свойств оксидов при переходе из кристаллического в аморфное состояние при $T = 0$. Значения $E_{полн}$ исследованных моделей аморфных оксидов (табл. 1) хорошо описываются выражением:

$$E_{полн}, \text{ кДж/г-ион} = -1001.8 + 158.646x - 15.7654x^2, \quad (4)$$

где $x = \ln(B_{12}/545.3)$ (стандартное отклонение ~1 кДж/г-ион). Найденные по этой формуле $E_{полн}$ для аморфных Rb_2O и Cs_2O приведены в табл. 4. Разность $\Delta E_{ам} = E_{полн}$ (аморфной фазы) $- E_{полн}$ (кристалла) представляет собой энергию аморфизации кристалла при $T = 0$. Как видно из табл. 4, она плавно убывает от 40 кДж/г-ион для модели Li_2O до 14 кДж/г-ион для Cs_2O. Теплота плавления оксидов $\Delta H_{пл}$ (см. табл. 4) в 1.6 - 3.4 раза меньше, чем $\Delta E_{ам}$, и также плавно убывает с ростом B_{12}. Аналогично ведет себя и отношение объемов $V_{ам}/V_{кр}$ при $T = 0$; модель Li_2O аморфизуется с увеличением объема на 34%, а модель Cs_2O – на 4%.

Эти особенности аморфизации обусловлены изменением структуры при аморфизации. В кристалле Me_2O с антифлюоритной решеткой $z(12) = 4$. Как следует из табл. 2, аморфизация Cs_2O сопровождается уменьшением среднего к. ч. пар 12 до ~3.2. При переходе же к Li_2O к. ч. пар 12 убывает при аморфизации гораздо сильнее – до ~2.5. Поэтому с уменьшением параметра B_{12} (т.е. с уменьшением размеров иона Me^+) изменения структуры усиливаются и оказывают все более глубокое влияние на свойства оксида.

Перейдем к рассмотрению термодинамических свойств моделей оксидов Me_2O при 2000 K. Зависимости $E_{полн}$ и энергии отталкивания ионных

Таблица 5. Термодинамические свойства оксидов Me_2O при 2000 K (δE_x по табл. 2, значения энергий даны в кДж/г-ион)

B_{12}, эВ	δG_x	δE_x	$T\delta S_x$
545.3	0	0	0
925.1	83.4	89.2	5.8
1601.9	151.5	161.8	10.4
3844.1	235.7	251.5	15.8
9999.0	306.2	338.7	32.6

оболочек U_{12} от $\ln B_{12}$ для жидких оксидов Me_2O при 2000 K можно описать формулами:

$$E_{\text{полн}} = -947.8 + 161.9x - 16.3x^2, \quad (5)$$

$$100/U_{12} = 0.55503 + 0.30881x + 0.00974x^2, \quad (6)$$

где $x = \ln(B_{12}/545.3)$. Стандартное отклонение $E_{\text{полн}}$ при аппроксимации (5) составляет ~4.6 кДж/г-ион и лежит в пределах ошибки компьютерного расчета энергии. Стандартное отклонение величины $100/U_{12}$ для формулы (6) равно 0.031, т.е. ~3%, что также близко к ошибке компьютерного расчета.

При увеличении B_{12} проходит возрастание межионного расстояния пар Me–O, мольного объема (рис. 1) и энергии жидких оксидов Me_2O (табл. 1). Ясно, что при этом должны закономерно изменяться и такие важные термодинамические свойства, как энтропия и энергия Гиббса. Ранее было показано [1], что поведение этих функций зависит от величины энергии отталкивания ионных оболочек пар 12 (U_{12}, см. табл. 1). Действительно, для гомологического ряда оксидов, отличающихся лишь значениями x, справедливо соотношение [1]:

$$(\partial G/\partial x)_{p,T} = \langle U_{12} \rangle, \quad (7)$$

$$\delta G_x = G(x_2) - G(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} \langle U_{12} \rangle dx, \quad (8)$$

где G – энергия Гиббса, а $\langle U_{12} \rangle$ – среднее по Гиббсу значение энергии отталкивания ионных оболочек пар 12. Интегрирование в (8) ведется при $p = 0$ и постоянной температуре. Подставляя (6) в (8), можно рассчитать значения δG_x для оксидов Me_2O при 2000 K. Далее по соотношениям $\delta E_x = E_{\text{полн}}(x_2) - E_{\text{полн}}(x_1)$ и $\delta E_x = \delta G_x + T\delta S_x$ (S – энтропия) можно рассчитать изменения энергии и энтропии при движении вдоль гомологического ряда Me_2O. Эти величины представлены в табл. 5.

Видно, что с ростом B_{12} энтропия оксида (при постоянных остальных параметрах) монотонно возрастает, т.е. происходит постепенное разупорядочение структуры (см. рис. 1), которое проявляется, в частности, и на уширении распределений координационных чисел (см. табл. 3). Максимальное изменение энтропии в наших условиях составляет ~$2Nk$. Аналогично ведет себя энтропия моделей оксидов MeO_2 [4]. В случае оксидов гомологического ряда Me_2O_3 [3] (B_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3, ...) величина δS_x изменяется примерно так же, однако при больших значениях B_{12} (>3500 эВ) рост δS_x практически прекращается. Возможно, бóльшая чувствительность энтропии к величине B_{12} у оксидов Me_2O по сравнению с Me_2O_3 связана с иной стехиометрией.

Отметим, что величина δS_x представляет собой только конфигурационную часть изменения энтропии. При переходе от реального оксида с массой ионов Me^+, равной m', к оксиду с массой этих ионов m'', к величине δS_x следует добавить вклад $\delta S_m = (3/2)NkX_1\ln(m''/m')$, где $X_1 = 2/3$ – ионная доля Me^+.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белащенко Д.К.* // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 8. С. 1672.
2. *Белащенко Д.К.* // Там же. 1993. Т. 29. № 7. С. 941.
3. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 5.
4. *Белащенко Д.К.* // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1330.
5. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
6. *Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильного производства. М.: Металлургия, 1969.
7. *Bockris J.O'M., Tomlinson J.W., White J.L.* // Trans. Farad. Soc. 1956. V. 52. Pt 2. № 399. P. 299.
8. *Белащенко Д.К., Федько А.Д.* // Расплавы. 1992. № 5. С. 40.
9. *Soules T.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 11. P. 4570.
10. *Белащенко Д.К., Гопенгауз И.Е., Островский О.И.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1753.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1397 - 1402

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 531.756

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 1994 г. Д. А. Тихонов, О. Е. Киселев, Г. Н. Саркисов

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино

Поступила в редакцию 21.09.93 г.

Для определения парциальных термодинамических величин в широком диапазоне давлений и температур разработан подход, основанный на измерениях скорости звука и на ее связи с термодинамическими параметрами. Расчеты проведены для бесконечно разбавленных водных растворов аминокислот – аланина и глицина.

Определение парциальных термодинамических величин – одна из важнейших задач при исследовании свойств растворов. Прямые измерения парциального мольного объема как функции температуры и давления в отличие от прямых измерений плотности чистых жидкостей или растворов как целого [1 - 3] неизвестны. Однако и прямые измерения плотности системы как целого при высоких давлениях связаны с преодолением огромных трудностей для достижения приемлемой точности измерений. Поэтому для оценки термодинамических параметров жидких систем используются непрямые методы, основанные на измерениях некоторых физических величин и установлении связи этих величин с термодинамическими параметрами.

Одним из таких способов является измерение скорости ультразвука при высоких давлениях и использование ее связи со сжимаемостью вещества [4 - 6]

$$\beta_{ад} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{Nmu^2}, \qquad (1)$$

$$\beta_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \beta_{ад} + \frac{VT\alpha^2}{NC_p}, \qquad (2)$$

где u – скорость ультразвука, определяемая экспериментально; $\beta_{ад}$ и β_t – адиабатическая и изотермическая сжимаемости соответственно; N – общее число молей; m – средняя молярная масса, T – температура, V – объем системы, α – термический коэффициент расширения, C_p – мольная теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = T\left(\frac{\partial S/N}{\partial T}\right)_p, \qquad (3)$$

S – энтропия. В работах [4 - 6] были использованы различные приближенные способы интегрирования уравнения (2) в зависимости от формы учета α и C_p в соответствующих итерационных процедурах. В дальнейшем в [7] было показано, что при использовании формул (1) и (2) задача о нахождении уравнения состояния $V = V(p, T)$ может быть сформулирована в достаточно строгой математической постановке как задача о нахождении решений соответствующего уравнения в частных производных второго порядка. Анализ, проведенный в работе [7], показывает, что полученное уравнение является квазилинейным уравнением параболического типа. Численное решение этого уравнения для воды показало его применимость вплоть до очень высоких давлений (расчеты были проведены в интервале давлений 1 - 7000 бар и температур 20 - 80°C). Важным оказывается, однако, то обстоятельство, что на основании формул (1), (2) и полученного уравнения для плотности системы в целом можно получить в строгой форме и уравнение для определения парциального уравнения состояния $\bar{V}_2 = V_2(p, T)$, где $\bar{V}_2$ – парциальный мольный объем растворенного вещества. Это открывает совершенно новые возможности в исследовании свойств растворов и, в частности, предельно разбавленных растворов, являющихся важными объектами в физической химии и молекулярной биофизике. В данной работе мы рассмотрим способ получения дифференциального уравнения в частных производных для парциального мольного объема, а также сформулируем соответствующие начальные условия. Мы приведем также результаты расчетов парциального мольного объема и других парциальных термодинамических характеристик для двух биологически важных веществ – аланина и глицина – в широком интервале давлений и температур.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Уравнение для определения плотности системы как целого можно получить из формулы (2),

используя определения термического коэффициента расширения

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4)$$

В работе [7] уравнение было записано в безразмерном виде

$$\rho_{\tilde{p}} = w + \frac{\tilde{T}+1}{C_p/R}\left(\frac{1}{\rho}\rho_{\tilde{T}}\right)^2, \quad (5)$$

где безразмерная плотность $\rho = V_0/V$; $V_0 = NRT_0/p_0$, R – газовая постоянная. Безразмерные давление и температура определяются следующим образом:

$$\tilde{p} = (p - p_0)/p_0, \quad \tilde{T} = (T - T_0)/T_0. \quad (6)$$

Здесь V_0, T_0 и p_0 – объем, температура и давление некоторой стандартной системы, а приведенная обратная скорость $w(p, T)$ определяется измерениями скорости звука $u(p, T)$ и имеет вид

$$w = RT_0/mu^2, \quad (7)$$

$\rho_{\tilde{p}}$ и $\rho_{\tilde{T}}$ означают частное дифференцирование по безразмерным давлению и температуре. В уравнение (5) входит неизвестная величина – приведенная удельная теплоемкость C_p/R. Известно, что

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad (8)$$

Тогда, используя выбранные приведенные величины, имеем

$$\left(\frac{C_p}{R}\right)_{\tilde{p}} = (\tilde{T}+1)\left(\frac{1}{\rho^2}\rho_{\tilde{T}\tilde{T}} - \frac{2}{\rho^3}\rho_{\tilde{T}}^2\right). \quad (9)$$

Уравнения (5) и (9) – основные для определения плотности и теплоемкости системы в целом. Если выразить C_p/R из (5) и подставить в уравнение (9), то после несложных преобразований получим

$$\left(\frac{\rho_{\tilde{T}}}{\rho_{\tilde{p}} - w}\right)^2 \rho_{\tilde{p}\tilde{p}} - 2\left(\frac{\rho_{\tilde{T}}}{\rho_{\tilde{p}} - w}\right)\rho_{\tilde{p}\tilde{T}} + \rho_{\tilde{T}\tilde{T}} + 2\left(\frac{\rho_{\tilde{T}}}{\rho_{\tilde{p}} - w}\right)\frac{\rho_{\tilde{p}}\rho_{\tilde{T}}}{\rho} - 2\frac{\rho_{\tilde{T}}^2}{\rho} - \left(\frac{\rho_{\tilde{T}}}{\rho_{\tilde{p}} - w}\right)^2 w_{\tilde{p}} = 0, \quad (10)$$

где $w_{\tilde{p}} = \partial w/\partial\tilde{p}$. Легко видеть, что уравнение (10) является квазилинейным уравнением параболического типа, решение которого определяется начальными условиями, т.е. заданием функций $\rho(\tilde{p}, \tilde{T})$, $\rho_{\tilde{p}}(\tilde{p}, \tilde{T})$, $\rho_{\tilde{T}}(\tilde{p}, \tilde{T})$ вдоль некоторых кривых. Можно показать [7], что эти начальные условия для уравнения (10) эквивалентны заданию начальных условий $\rho(0, \tilde{T}) = \varphi(\tilde{T})$, $[C_p/R](0, \tilde{T}) = \psi(\tilde{T})$ для уравнений (5), (9).

Парциальное уравнение состояния можно получить, действуя оператором

$$D = (N_1 + N_2)\frac{\partial}{\partial N_2} \quad (11)$$

на уравнения (5) и (9). Здесь мы предполагаем, что раствор состоит из N_1 молей растворителя и N_2 молей растворенного вещества

$$m = (m_1N_1 + m_2N_2)/(N_1 + N_2). \quad (12)$$

Определим приведенный парциальный мольный объем как

$$v = p_0V_2/RT_0, \quad V_2 = (\partial V/\partial N_2)_{p,T}. \quad (13)$$

В результате действия оператора D имеем

$$D\rho_{\tilde{p}} = Dw - \frac{\tilde{T}+1}{[C_p/R]^2}\left(\frac{1}{\rho}\rho_{\tilde{T}}\right)^2 D[C_p/R] + 2\frac{\tilde{T}+1}{C_p/R}\left(\frac{1}{\rho}\rho_{\tilde{T}}\right)D\left(\frac{1}{\rho}\rho_{\tilde{T}}\right), \quad (14)$$

$$D[C_p/R]_{\tilde{p}} = (\tilde{T}+1)\left(-\frac{2}{\rho^3}\rho_{\tilde{T}\tilde{T}}D\rho + \frac{1}{\rho^2}D\rho_{\tilde{T}\tilde{T}} + \frac{6}{\rho^4}\rho_{\tilde{T}}^2 D\rho - \frac{4}{\rho^3}\rho_{\tilde{T}}D\rho_{\tilde{T}}\right). \quad (15)$$

С учетом обозначений (7), (13) и определения безразмерной плотности ρ можно получить входящие в (14), (15) величины

$$D\rho = \rho - \rho^2 v. \quad (16)$$

Учитывая, что оператор D действует при постоянных p и T, мы можем применить его в любом порядке

$$D\rho_{\tilde{p}} = (D\rho)_{\tilde{p}} = (\rho_{\tilde{p}} - 2\rho\rho_{\tilde{p}}v - \rho^2 v_{\tilde{p}}), \quad (17)$$

$$D\rho_{\tilde{T}} = (D\rho)_{\tilde{T}} = (\rho_{\tilde{T}} - 2\rho\rho_{\tilde{T}}v - \rho^2 v_{\tilde{T}}), \quad (18)$$

$$D\left(\frac{1}{\rho}\rho_{\tilde{T}}\right) = -\rho_{\tilde{T}}v - \rho v_{\tilde{T}}. \quad (19)$$

Легко получить также, что

$$\frac{D[C_p/R]}{C_p/R} = -1 + \frac{C_{p2}}{C_p}, \quad (20)$$

где парциальная мольная теплоемкость C_{p2} определена как

$$C_{p2} = \frac{\partial}{\partial N_2}NC_p = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N_2 \partial T}\right)_p. \quad (21)$$

Из (20) имеем

$$[C_{p2}/R]_{\tilde{p}} = [C_p/R]_{\tilde{p}} + D[C_p/R]_{\tilde{p}}. \quad (22)$$

С другой стороны, используя выражения (15), (17) - (19), после соответствующих преобразований получаем

$$D[C_p/R]_{\tilde{p}} = -[C_p/R]_{\tilde{p}} - (\tilde{T}+1)\,v_{\tilde{T}\tilde{T}}. \quad (23)$$

Сравнивая (22) и (23), приходим к одному из основных уравнений для парциальных величин

$$[C_{p2}/R]_{\tilde{p}} = -(\tilde{T}+1)\,v_{\tilde{T}\tilde{T}}. \quad (24)$$

Для получения второго уравнения заметим, что из (7) следует

$$Dw = -w(Dm/m + 2Du/u), \quad (25)$$

где

$$Dm/m = m_2/m - 1. \quad (26)$$

Действие оператора D подразумевает дифференцирование по числу молей растворенного вещества. Более удобной величиной, в особенности при проведении экспериментов в разбавленных растворах, является концентрация

$$c = m_2N_2/(m_1N_1 + m_2N_2), \quad (27)$$

тогда

$$Du/u = \frac{1}{u}(N_1+N_2)\frac{\partial u}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial N_2} = (1-c)\frac{m_2}{m}\frac{1}{u}\frac{\partial u}{\partial c}, \quad (28)$$

и окончательно уравнение (14) приводится к виду

$$\rho^2 v_{\tilde{p}} = w\frac{m_2}{m}\left[1 + 2(1-c)\frac{1}{u}\frac{\partial u}{\partial c}\right] - 2\rho w v + \frac{\tilde{T}+1}{C_p/R}\left(\frac{1}{\rho}\rho_{\tilde{T}}\right)^2\left(\frac{C_{p2}/R}{C_p/R} + 2\frac{\rho^2 v_{\tilde{T}}}{\rho_{\tilde{T}}}\right). \quad (29)$$

Уравнения (24), (29) образуют замкнутую систему для определения парциальных величин v и C_{p2}/R. Перечислим входную информацию, необходимую для решения уравнений (24) и (29). Прежде всего, необходимо решить систему (5), (9) для определения плотности $\rho = \rho(\tilde{p}, \tilde{T})$ и теплоемкости $[C_p/R] = [C_p/R](\tilde{p}, \tilde{T})$ исследуемого раствора как целого при заданных экспериментальных значениях $u = u(\tilde{p}, \tilde{T})$ и соответствующих начальных условиях. Дополнительными величинами являются мольная масса m_2 растворенного вещества, его концентрация c и экспериментально определяемый инкремент скорости звука

$$\frac{\partial u}{\partial c} = \frac{\partial u}{\partial c}(\tilde{p}, \tilde{T})$$

во всем интервале параметров T и p. Начальными условиями могут служить приведенный парциальный мольный объем $v(\tilde{p} = 0, \tilde{T})$ и парциальная мольная теплоемкость $[C_{p2}/R](0, \tilde{T})$, задаваемые при обычных условиях. Как и ранее, выражая парциальную теплоемкость C_{p2}/R из уравнения (29) и подставляя ее в уравнение (24), можно показать, что мы опять имеем дело с уравнением в частных производных второго порядка параболического типа, но в данном случае не квазилинейным, а просто линейным. Определив парциальный мольный объем и парциальную мольную теплоемкость, далее легко рассчитать и другие парциальные мольные величины, такие как парциальная мольная свободная энергия

$$\bar{G}_2 = \mu_2(p, T) - \mu_2(p = p_0, T) = \int_{p_0}^{p}\bar{V}_2 dp = RT_0\int_0^{\tilde{p}} v d\tilde{p} \quad (30)$$

(где μ_2 – химический потенциал компонента 2), парциальная мольная энтропия

$$\bar{S}_2 = \int_{p_0}^{p} V_{2\tilde{T}}\,dp = RT_0\int_0^{\tilde{p}} v_{\tilde{T}}\,d\tilde{p}, \quad (31)$$

парциальная мольная изотермическая сжимаемость

$$V_{2\tilde{p}} = -\left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT_0}{p_0}v_{\tilde{p}}, \quad (32)$$

парциальный мольный коэффициент расширения

$$V_{2\tilde{T}} = \left(\frac{\nabla \bar{V}_2}{\partial T}\right)_p = \frac{RT_0}{p_0}v_{\tilde{T}}. \quad (33)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе расчеты были проведены для бесконечно разбавленных водных растворов аланина и глицина в интервале температур 18 - 45°C и давлений 1 - 1000 бар. Выбор этих объектов диктуется тем, что для них имеются надежные измерения концентрационного инкремента скорости звука [8] до 300 бар. В интервале 300 - 1000 бар использовалась линейная экстраполяция в соответствии с поведением инкрементов в интервале до 300 бар. Кроме того, в литературе имеются и некоторые данные о парциальных характеристиках аланина и глицина [9], что позволяет оценить эффективность предлагаемого подхода. Аланин и глицин различаются на группу CH_2, что позволяет поставить вопрос о ее вкладе в парциальные термодинамические свойства и о связи характера и величины гидратации этой группы с инкрементом термодинамических функций. Поскольку мы

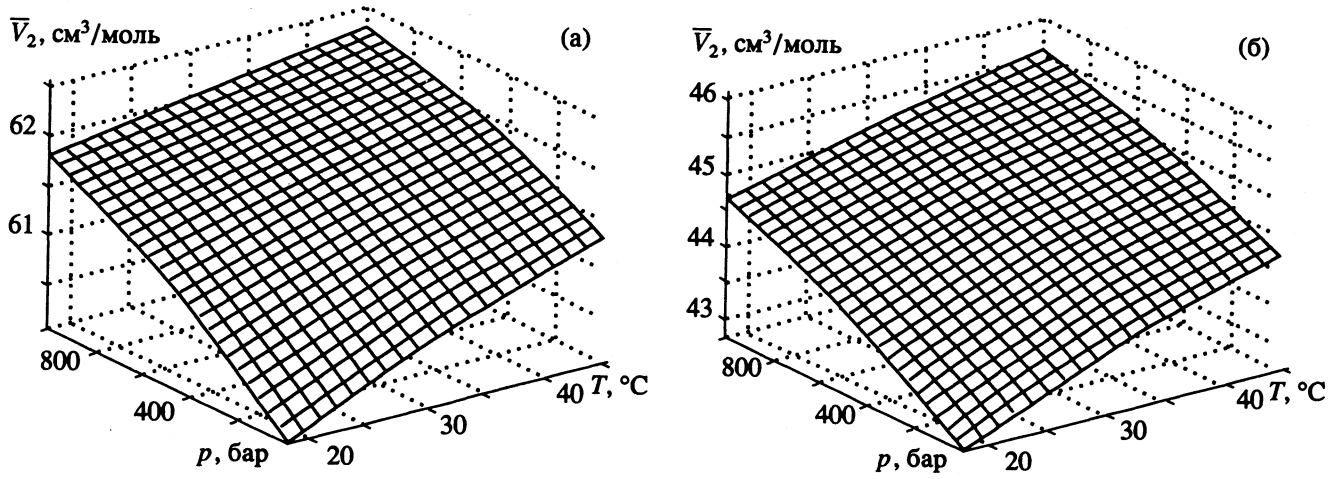


Рис. 1. Парциальные мольные объемы аланина (а) и глицина (б) в бесконечно разбавленных водных растворах.

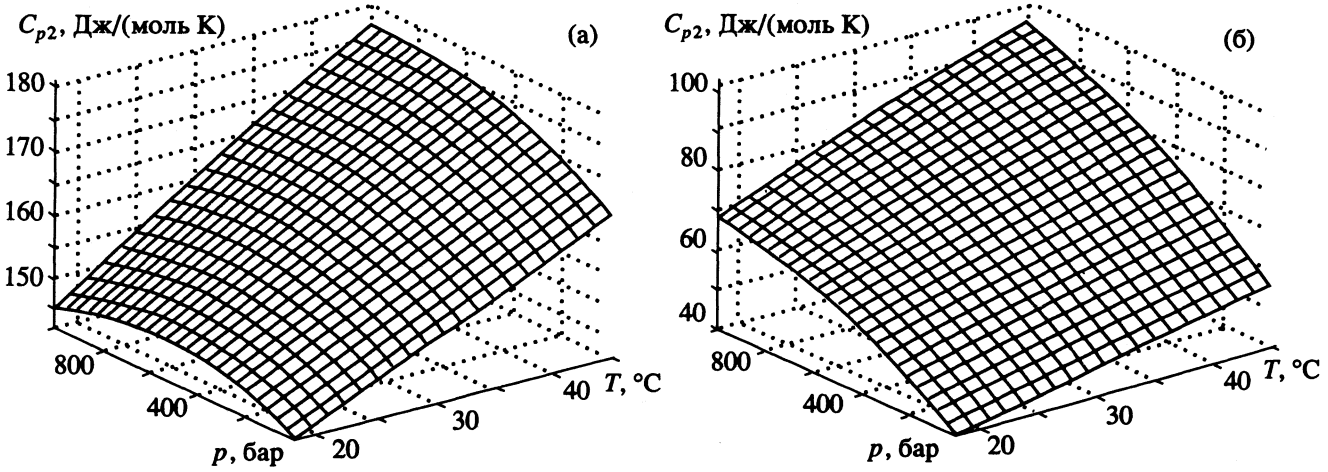


Рис. 2. Парциальные мольные теплоемкости аланина (а) и глицина (б) в бесконечно разбавленных водных растворах.

имеем дело с бесконечно разбавленными растворами, то как целое рассматривается просто чистая вода, свойства которой были рассчитаны в работе [7]. Отметим, что результаты расчетов термодинамических свойств воды [7] практически не отличаются в области давлений 1 - 1000 бар от данных, полученных из измерений скорости звука и рассчитанных более грубыми приближенными методами [5]. Было показано, что некоторые различия возникают в области более высоких давлений ($p > 1000$ бар). Начальные условия $C_{p2}(p = 1, T)$ были определены и интерполированы из данных [10], а для $V_2(p = 1, T)$ – из данных [11], причем функция $C_{p2}(p = 1, T)$ задавалась линейной, а $V_2(p = 1, T)$ – квадратичной в соответствии с представлениями об их поведении при обычных условиях.

Поверхности $\bar{V}_2(p, T)$ для аланина и глицина представлены на рис. 1. Результаты расчетов близки к экспериментальным данным [9], полученным при 25°C. Подчеркнем два интересных обстоятельства.

1. Мольные объемы с ростом давления увеличиваются, что, на первый взгляд, может противоречить обычным представлениям. Такого рода явления, однако, известны, и их обычное объяснение связывается со сложной картиной структурной перестройки гидратной воды под влиянием давления [12]. Парциальный объем можно представить как

$$\bar{V}_2(p, T) = V_{2,0} + \Delta V_г(p, T), \qquad (34)$$

где $V_{2,0}$ – собственный объем растворенной молекулы, практически не зависящий от p и T; $\Delta V_г = n_г(V_г - V_0)$ – объемный эффект гидратации, $n_г$ – число гидратации, а $V_г$ и V_0 – мольные объемы свободной и гидратной воды соответственно. Можно предположить, что величина $(V_г - V_0)$ слабо зависит от давления. Тогда из (34) следует, что с ростом давления число гидратации должно расти.

2. Парциальный мольный объем $\bar{V}_2(CH_2)$ на группу CH_2 (изменение $\bar{V}_2$ при переходе от аланина к глицину) оказывается слабо зависящим от

Таблица 1. Парциальные мольные характеристики аланина

p, бар	18°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
			$\bar{G} \times 10^{-3}$, Дж/моль				
1	0	0	0	0	0	0	0
200	1.200	1.202	1.207	1.212	1.216	1.220	1.223
400	2.415	2.419	2.428	2.436	2.444	2.451	2.458
600	3.637	3.643	3.654	3.666	3.677	3.687	3.697
800	4.866	4.872	4.887	4.901	4.915	4.926	4.939
1000	6.100	6.107	6.123	6.140	6.156	6.170	6.184
			$-\bar{S}$, Дж/(моль K)				
1	0	0	0	00	0	0	0
200	1.056	1.028	0.956	0.882	0.806	0.729	0.652
400	1.908	1.865	1.752	1.632	1.507	1.377	1.245
600	2.576	2.529	2.403	2.261	2.109	1.948	1.780
800	3.084	3.043	2.924	2.782	2.622	2.447	2.262
1000	3.449	3.422	3.331	3.206	3.054	2.882	2.694
			$V_{2p} \times 10^4$, см^3/(моль бар)				
1	26.261	25.088	22.489	20.349	18.608	17.245	16.220
200	22.150	21.136	18.875	16.995	15.453	14.231	13.299
400	18.594	17.711	15.730	14.070	12.696	11.597	10.747
600	15.528	14.752	13.002	11.523	10.291	9.296	8.518
800	12.879	12.189	10.627	9.299	8.185	7.278	6.561
1000	10.583	9.964	8.555	7.351	6.334	5.501	4.836
			$V_{2T} \times 10^2$, см^3/(моль K)				
1	5.888	5.707	5.255	4.803	4.350	3.898	3.445
200	4.761	4.655	4.377	4.080	3.769	3.447	3.118
400	3.780	3.736	3.603	3.437	3.247	3.039	2.816
600	2.923	2.931	2.919	2.865	2.779	2.668	2.538
800	2.167	2.218	2.309	2.352	2.356	2.329	2.281
1000	1.493	1.580	1.760	1.887	1.970	2.018	2.041

Таблица 2. Парциальные мольные характеристики глицина

p, бар	18°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
			$\bar{G} \times 10^{-3}$, Дж/моль				
1	0	0	0	0	0	0	0
200	0.854	0.857	0.864	0.870	0.875	0.879	0.883
400	1.722	1.728	1.741	1.752	1.762	1.771	1.778
600	2.599	2.606	2.625	2.641	2.655	2.668	2.678
800	3.482	3.492	3.515	3.536	3.554	3.570	3.583
1000	4.373	4.384	4.411	4.436	4.458	4.476	4.492
			$-\bar{S}$, Дж/(моль K)				
1	0						
200	1.516	1.451	1.288	1.124	0.957	0.790	0.621
400	2.851	2.736	2.444	2.145	1.841	1.532	1.220
600	4.016	3.864	3.472	3.066	2.649	2.223	1.790
800	5.028	4.849	4.383	3.893	3.384	2.861	2.328
1000	5.900	5.703	5.184	4.631	4.050	3.448	2.831

Таблица 2. Окончание

p, бар	18°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
			$V_{2p} \times 10^4$, см^3/(моль бар)				
1	26.395	25.376	23.186	21.494	20.239	19.401	18.940
200	23.326	22.419	20.453	18.908	17.735	16.919	16.429
400	20.664	19.851	18.071	16.648	15.548	14.754	14.243
600	18.369	17.632	16.004	14.683	13.640	12.866	12.340
800	16.390	15.714	14.209	12.970	11.975	11.216	10.676
1000	14.682	14.055	12.648	11.475	10.517	9.769	9.216
			$V_{2T} \times 10^2$, см^3/(моль K)				
1	8.134	7.767	6.850	5.933	5.017	4.100	3.183
200	7.132	6.847	6.119	5.373	4.613	3.842	3.063
400	6.236	6.018	5.451	4.851	4.226	3.582	2.924
600	5.430	5.270	4.839	4.364	3.856	3.322	2.770
800	4.697	4.586	4.271	3.906	3.501	3.064	2.603
1000	4.024	3.954	3.740	3.471	3.156	2.804	2.426

давления при низких температурах. Так, при 18°C его значение меняется от 17.3 до 17.1 см^3/моль ($\Delta\bar{V}_2 = -0.2$ см^2/моль) при изменении давления от 1 до 1000 бар, при этом изменения $\bar{V}_2$ для глицина и аланина составили 2.0 и 1.8 см^3/моль; при 45°C соответствующие изменения равны – 0.4, 1.3 и 1.0 см^3/моль. Эти результаты могут служить для построения структурной модели изменений гидратации при изменении температуры и давления.

На рис. 2 представлены парциальные мольные теплоемкости аланина и глицина, а в табл. 1, 2 приведены другие термодинамические характеристики исследуемых растворов.

Таким образом, нами развит подход к определению парциальных термодинамических функций растворов, основанный на формулировке и решении соответствующих дифференциальных уравнений и измерениях скорости ультразвука и ее концентрационного инкремента. Мы не приводим описания методов решения уравнений, они являются стандартными. Отметим, что использованные в работе экспериментальные начальные данные [10, 11] относятся к кажущимся мольным характеристикам, в случае предельного разбавления они отождествляются с парциальными мольными величинами. Хотя полученные результаты и относятся к случаю бесконечного разбавления, сам метод является общим, пригодным для определения парциальных термодинамических величин при любых концентрациях раствора.

Авторы выражают благодарность А.П. Сарвазяну, Д.П. Харакозу за полезные обсуждения работы и внесение соответствующих уточнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bridgmen P.W.* // Proc. Amer. Acad. Sci. 1933. V. 68. № 1. P. 1.
2. *Bridgmen P.W.* // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. № 4. P. 597.
3. *Crawford R.K., Daniels W.B.* // Ibid. 1969. V. 50. № 8. P. 3171.
4. *Davis L.A., Gordon R.B.* // Ibid. 1967. V. 47. № 7. P. 2650.
5. *Vedam R., Holton G.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1967. V. 43. № 1. P. 108.
6. *Ten Seldom C.A., Biswas S.N.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 4. P. 2130.
7. *Киселев О.Е., Тихонов Д.А., Саркисов Г.Н., Сарвазян А.П.* // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 3. С. 302.
8. *Chalikian T.V., Sarvazyan A.P., Funk Th. et al.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1992. V. 91. № 1. P. 52.
9. *Yayanos A.A.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 7. P. 1783.
10. *Cabani S., Conti G., Matteoli E., Tani A.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1977. V. 73. № 3. P. 476.
11. *Kharakoz D.P.* // Biophys. Chem. 1989. V. 34. № 1. P. 115.
12. *Kharakoz D.P.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 14. P. 5634.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1403 - 1405

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.183.2:546

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ CO НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ ЖЕЛЕЗА, РУТЕНИЯ И РЕНТГЕНОАМОРФНЫХ СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО–РУТЕНИЙ

© 1994 г. М. Эдуссурия, Н. Н. Михаленко, С. В. Черняков, П. Гомеш, С. Г. Гульянова, В. М. Грязнов

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 10.01.94 г.

Для гидрогенизации CO впервые использованы рентгеноаморфные железо и его сплавы с рутением, полученные обработкой поликристаллических порошков в шаровой мельнице. Установлено, что поверхностный состав таких образцов близок к объемному; удельная поверхность рентгеноаморфных порошков железа и их каталитическая активность в реакции гидрогенизации CO превосходят почти на порядок те же параметры исходных поликристаллических порошков. Показано, что рентгеноаморфные сплавы железа с рутением имеют более высокую, чем железо, каталитическую активность, стабильны в работе и не требуют предварительной активации водородом.

В 1980 г. был предложен [1] новый класс катализаторов – аморфные сплавы (металлические стекла), которые оказались более активными, чем их кристаллические аналоги. В частности, это было показано [1 - 3] для синтеза Фишера–Тропша. Однако аморфные сплавы термодинамически неустойчивы, и их каталитическая активность менялась от опыта к опыту.

Нами предложен новый тип катализаторов, которые получали методом механического легирования по специально разработанной технологии обработки поликристаллических порошков железа и рутения в шаровой мельнице ударнофрикционного типа. Катализаторы имеют чешуйчатую форму и являются рентгеноаморфными. Указанным методом получены образцы железа и его сплавов с 3, 5 и 10 мас. % рутения. Как видно из табл. 1, их удельная поверхность, измеренная по методу БЭТ, на порядок выше, чем у исходных поликристаллических порошков железа и рутения.

На основании данных РФЭС (табл. 1) установлено, что состав приповерхностного слоя сплавов близок к объемному, а из сопоставления значений энергий связи с приведенными в [4] для индивидуальных соединений следует, что приповерхностный слой толщиной 30 - 40 Å содержит оксид железа и металлический рутений.

Гидрогенизация CO на рентгеноаморфных катализаторах и исходных поликристаллических порошках исследовалась в интервале от 473 до 583 K при атмосферном давлении в проточных условиях при соотношении CO и водорода 1 : 3 с анализом продуктов на хроматографе Цвет-100.

На всех исследованных катализаторах в продуктах реакции были метан, этан, пропан, этилен и пропилен. Скорости образования указанных веществ увеличивались с течением времени, достигая стационарного значения (рис. 1) для рентгеноаморфного сплава железа с 3 мас. % рутения. Это, по всей вероятности, связано с тем, что начальной стадией гидрогенизации CO является его диссоциативная адсорбция, приводящая к появлению на поверхности катализатора реакционноспособного углерода. Данное представление подтверждается результатами исследования гидрогенизации CO как на железных [5, 6], так и на рутениевых катализаторах [7, 8]. Одна из форм адсорбированного углерода гидрируется до метана, а из другой – образуются метиленовые радикалы, которые мигрируют по поверхности катализатора и участвуют в формировании углеводородов большей молекулярной массы, третья форма углерода дезактивирует катализатор.

Гидрирование метиленовых радикалов может быть затруднено тем, что атомы металла активного центра находятся в окисленном состоянии.

Таблица 1. Характеристики Ru–Fe-катализаторов

Образец	c	c_s	$s_{уд}$, м^2/г	$E_{св}$, эВ	
				Fe ($2P_{3/2}$)	Ru ($3P_{3/2}$)
1	100	100	0.9		461.3 (461.2)
2	0	0	0.6	711.0	
3	0	0	6.3	710.7 (706.8)	
4	3	2.76	6.4	710.8	461.1
5	5	4.98	6.8	711.0	461.0
6	10	8.48	6.5	710.9	461.1

Примечание. Образцы 1 и 2 – поликристаллические, 3 - 6 – рентгеноаморфные; c и c_s – объемная и приповерхностная концентрации Ru, мас. %. В скобках – данные [4], для Fe ($2P_{3/2}$) в составе Fe_2O_3 значение $E_{св}$ = 710.7 эВ [4].

Таблица 2. Каталитическая активность (n_i, моль/(ч г)) и селективность (мол. %) поликристаллических порошков железа, рутения и рентгеноаморфных сплавов железа и рутения в синтезе углеводородов из CO и водорода при 523 K

Катализатор	$n_i \times 10^4$	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	Σ
1	0.7	90.2	3.1	2.3	4.4	–	7.5
2	7.2	62.1	1.7	20.4	4.9	10.9	6.6
3	46.0	53.0	6.0	20.0	13.1	6.9	19.0
4	80.7	51.8	5.0	19.2	14.0	9.0	19.0
5	63.9	52.0	5.3	17.7	15.0	9.0	20.3
6	55.1	51.5	5.0	19.0	14.5	9.0	19.5

Примечание. Номера катализаторов см. табл. 1, Σ – суммарная селективность по олефинам.

Таблица 3. Зависимости каталитической активности (n_i, моль/(ч г)) и селективности (мол. %) рентгеноаморфного катализатора (3 мас. % рутения) в синтезе углеводородов из CO и водорода при 523 K от температуры его обработки водородом ($T_{обр}$)

$T_{обр}$, K	$n_i \times 10^4$	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	Σ
–	80.7	51.8	5.0	19.2	14.0	9.0	19.0
523	30	64.3	8.1	12.5	12.6	2.5	20.7
673	13.5	64.6	14.6	5.4	15.4	–	30.0

На тех же активных центрах, атомы металла которых находятся в нульвалентном состоянии, адсорбированный углерод, последовательно присоединяя к себе атомы водорода, гидрируется до метана. Именно поэтому поликристаллический порошок рутения дает метан как основной продукт гидрогенизации CO (табл. 2), а на поликристаллическом порошке железа, которое легко окисляется, в продуктах реакции кроме метана имеются углеводороды C_2 - C_3.

Обработка поликристаллического порошка железа в шаровой мельнице, после которой сформировалась рентгеноаморфная структура, в 6.5 раз повысила его каталитическую активность, а также селективность по олефинам. Увеличение содержания рутения в железо-рутениевых рентгеноаморфных сплавах слабо влияло на их селективность, но, как показано в табл. 2, каталитическая активность этих сплавов оказалась выше, чем у рентгеноаморфного железа. Из всех изученных наиболее активен сплав железа с 3 мас. % рутения. Селективность сплавов оставалась практически постоянной, что указывает на одинаковую природу активных центров. Рентгеноаморфные катализаторы были стабильны в течение десятков часов.

Обработка водородом рентгеноаморфного сплава с 3 мас. % рутения, использовавшегося в гидрогенизации CO, снижала его активность (табл. 3). После обработки катализатора водородом при 673 K его селективность по синтезу олефинов выросла и достигла 30% при снижении селективности по парафинам C_2 - C_3 и росте селективности по метану. Последнее, вероятно, связано с увеличением на поверхности катализатора количества островков металлического железа, на которых адсорбированы активный углерод и водород. Рентгеноаморфные катализаторы не требуют предварительной активации водородом. Аналогичный результат получен в работах [9, 10], где исследовалась гидрогенизация CO на железо-рутениевых катализаторах, полученных разложением карбонильных кластеров.

Обработка монооксидом углерода рентгеноаморфных катализаторов, на которых уже проводили гидрогенизацию CO, мало влияла на их

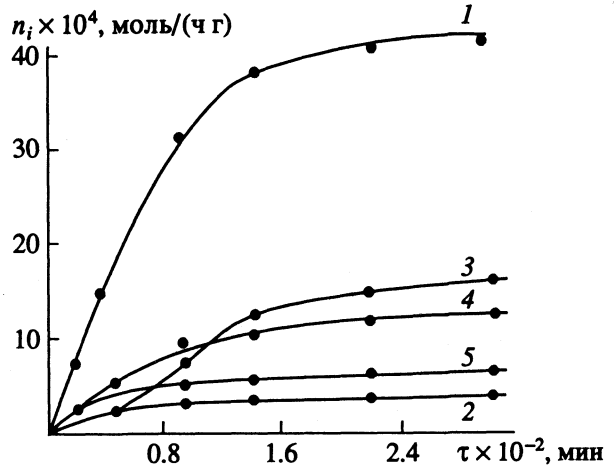


Рис. 1. Зависимости от времени скоростей образования продуктов гидрогенизации CO при 523 K на рентгеноаморфном сплаве железа с 3 мас. % рутения; *1* – CH_4, *2* – C_2H_4, *3* – C_2H_6, *4* – C_3H_6, *5* – C_3H_8.

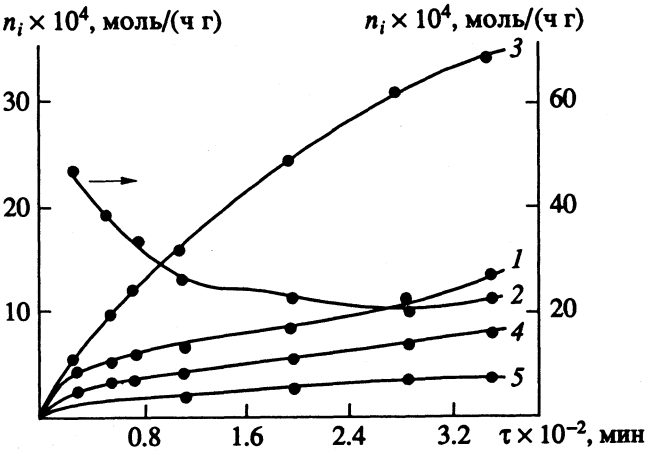


Рис. 2. Зависимости от времени скоростей образования углеводородов на рентгеноаморфном сплаве железа с 3 мас. % рутения при 523 K и добавлении этилена в смесь CO и водорода; *1* - *5* – см. рис. 1.

активность и селективность. Это может объясняться тем, что образующийся в ходе гидрогенизации СО поверхностный углерод занимает все активные центры поверхности.

Введение 15 об. % этилена в смесь СО и водорода, подаваемую к железо-рутениевым катализаторам, содержащим 3 мас. % рутения, не изменяло состава продуктов реакции, но скорости их образования (рис. 2) отличались от полученных в тех же условиях при взаимодействии смеси только СО и водорода (рис. 1). Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что присутствие этилена резко снижает скорость образования метана и в ~2 раза увеличивает скорость образования этана. Часть добавленного в исходную смесь этилена гидрируется до этана (рис. 2), а скорости образования пропана и пропилена несколько снижаются. Причиной этих эффектов может быть более прочная адсорбция этилена, чем СО на активных центрах катализатора, а также то, что в процессе синтеза углеводородов из СО и водорода не происходит реадсорбции этилена, в то время как на железе, нанесенном на оксид алюминия, авторы [6] обнаружили увеличение скорости образования углеводородов C_3 - C_4 после введения этилена в реакционную смесь, свидетельствующее об участии этилена в образовании углеводородных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kimura H.M.* // J. Catal. 1981. V. 68. № 2. P. 355.
2. *Guczi L., Zsoldos L., Kisfaludi G., Shay Z.* // J. Mol. Catal. 1989. V. 51. P. 233.
3. *Yang J., Deng J., Dong S.* // Huaxue Huebao. 1991. V. 49. № 9. P. 833.
4. *Нефедов В.И.* Рентгенофотоэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
5. *Matsumoto H.* // J. Catal. 1984. V. 86. P. 201.
6. *Barrault J., Forquy C., Perrichon V.* // J. Mol. Catal. 1982. V. 17. № 2/3. P. 195.
7. *Joyner R.W.* // Vacuum. 1988. V. 38. № 415. P. 309.
8. *Cant N.W., Bell A.T.* // J. Catal. 1982. V. 173. P. 257.
9. *Lazar K., Shay Z., Guczi L.* // J. Mol. Catal. 1982. V. 17. P. 205.
10. *Guczi L., Schay Z., Lazar K.* // Surf. Sci. 1981. V. 106. P. 514.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1406 - 1408

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.629.653-547.979.733

РАСТВОРИМОСТЬ Zn-ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1994 г. М. Б. Березин, Г. М. Трофименко

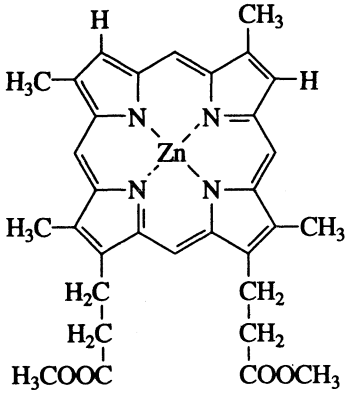
Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 13.06.91 г.

Изучена равновесная растворимость Zn-комплекса дейтеропорфирина (ZnДП) в смесях тетрахлорметана с метанолом, этанолом и этилацетатом в широком интервале концентраций при 293 - 308 K. Выявлены особенности дополнительной координации (экстракоординации) молекул указанных выше координирующих растворителей на центральном атоме металла исследуемого комплекса.

Растворимость порфиринов-лигандов и их комплексов определяется многими факторами, среди которых большое значение имеют структура порфириновой молекулы, т.е. наличие и природа функциональных заместителей, электронная конфигурация атома металла-комплексообразователя, структурные особенности и физико-химические характеристики растворителя и ряд других. Координационная ненасыщенность центрального атома металла в комплексе с порфирином играет решающую роль как фактор дополнительной координации (экстракоординации) молекулярных лигандов в координационные места 5,6-металлопорфирина, приводящей в некоторых случаях к значительному увеличению растворимости.

В настоящей работе проведено изучение растворимости комплекса одного из представителей порфиринов группы крови – дейтеропорфирина с цинком



(ZnДП)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом изометрического насыщения [1] в смесях тетрахлорметана, выбранного в качестве инертного стандартного растворителя, с метанолом (Me), этанолом (Et) и этилацетатом (ЭА) [2] в широком интервале концентраций. Zn-комплекс дейтеропорфирина синтезировали и очищали по методу [3]. Подготовку растворителей проводили согласно общепринятым методикам [4].

Экспериментальные данные по растворимости ZnДП приведены в табл. 1 и на рис. 1 - 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1 - 3, зависимость растворимости ZnДП от состава растворителя во всех трех случаях имеет специфический ход. Кривые $S = f(x)$, где S – растворимость комплекса, а x – концентрация в смеси координирующего растворителя, проходят через экстремум.

В работе [2] мы предположили, что увеличение растворимости комплекса ZnДП (рис. 1) при равном соотношении (1 : 1) растворителей (CCl_4 : ЭА) является следствием экстракоординации (хотя и слабой) молекул этилацетата на Zn^{2+}. За счет этого растворимость ZnДП при добавках этилацетата увеличивается в 1.5 раза.

Растворимость ZnДП в смесях CCl_4 : Et и CCl_4 : Me (рис. 2, 3) и данные электронной спектроскопии (табл. 2) подтверждают сделанное ранее

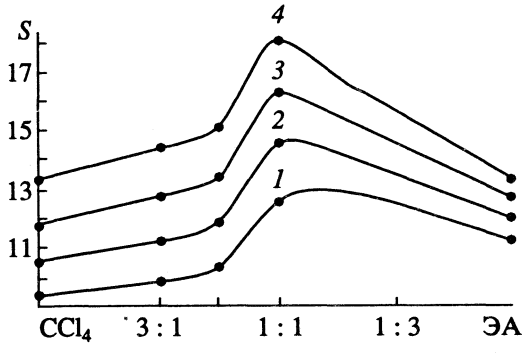


Рис. 1. Растворимость ($S \times 10^5$, моль/л) ZnДП в смеси CCl_4 : ЭА при 293 (*1*), 298 (*2*), 303 (*3*) и 308 K (*4*).

предположение. Резкое увеличение растворимости Zn-комплекса дейтеропорфирина в смесях CCl_4–Et и CCl_4–Me является результатом экстракоординации спиртов на Zn^{2+}, но, однако, значительно сильнее, чем у этилацетата. Экстракоординация на металлопорфиринах, как известно [5], сопровождается батохромным сдвигом полосы I в электронном спектре поглощения (ЭСП). Добавки этанола к CCl_4, увеличивающие растворимость Zn-комплекса к ~10 раз, приводят к батохромному сдвигу полосы I на 6.5 нм, а этилацетата только на 2.5 нм. Указанный батохромный сдвиг, по-видимому, соответствует образованию *бис*-экстракомплексов.

Таким образом, рост концентрации координирующего растворителя от 0 до 50% в бинарной смеси приводит к скачку растворимости Zn-комплекса дейтеропорфирина на этом участке, значительный вклад в который вносит специфическая сольватация центрального атома металла. Величина скачка и его положение на оси абсцисс (рис. 1 - 3) зависят от того, несколько сильным донором электронной пары являются молекулы координирующего растворителя. Так, кислород спиртов – более сильный донор электронной пары, чем карбонильный кислород группы $-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{|}{C}}=O$, а молекулы C_2H_5OH и CH_3OH – более благоприятные молекулярные лиганды в реакции экстракоординации на металлопорфиринах по сравнению с ЭА.

Таблица 1. Растворимость ZnДП ($S \times 10^5$, моль/л) при 298 K

Растворитель	4 : 0	3 : 1	1 : 1	1 : 3	0 : 4
CCl_4 : ЭА	10.5	11.2	14.6	13.5	11.9
CCl_4 : Et	10.5	102	94.4	27.8	18.4
CCl_4 : Me	10.5	88.3	86.5	32.7	15.0

Таблица 2. Положение полос поглощения (λ, нм) ZnДП в исследуемых растворителях

Полосы	4 : 0	3 : 1	1 : 1	1 : 3	0 : 4
			CCl_4 : ЭА		
I	568.2	569.5	570.8	570.8	569.5
II	532.2	534.2	535.3	534.2	534.2
Соре	402	402	401	398	397
			CCl_4 : Et		
I	568.2	574.7	574.7	573.4	573.4
II	532.2	536.5	538.8	537.6	536.5
Соре	402	408	407	405	404
			CCl_4 : Me		
I	568.2	572.7	572.7	572.2	571.4
II	532.2	535.8	537.0	536.7	535.8
Соре	402	408	408	405	404

Обращает на себя внимание тот факт, что молекулярная структура спиртов как сильно ассоциированных жидкостей претерпевает значительные изменения по сравнению с этилацетатом при их смешивании с CCl_4. Об этом свидетельствуют

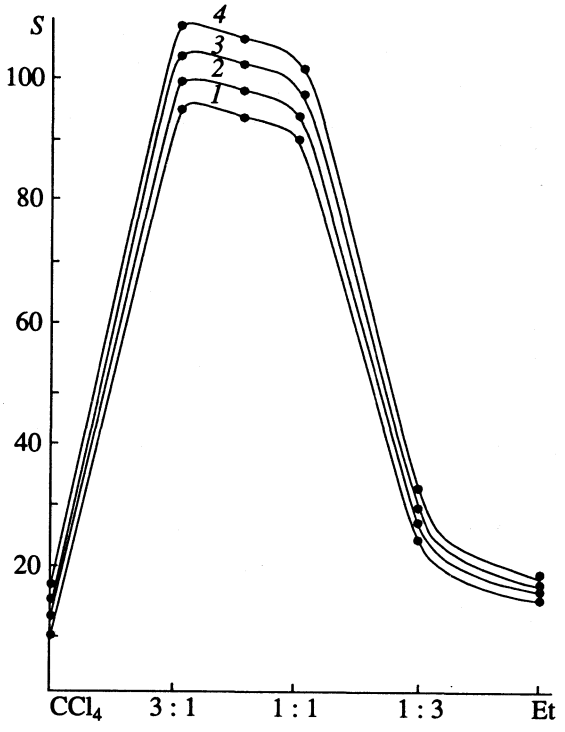


Рис. 2. Растворимость ($S \times 10^5$, моль/л) ZnДП в смеси CCl_4 : Et; *1 - 4* – см. рис. 1.

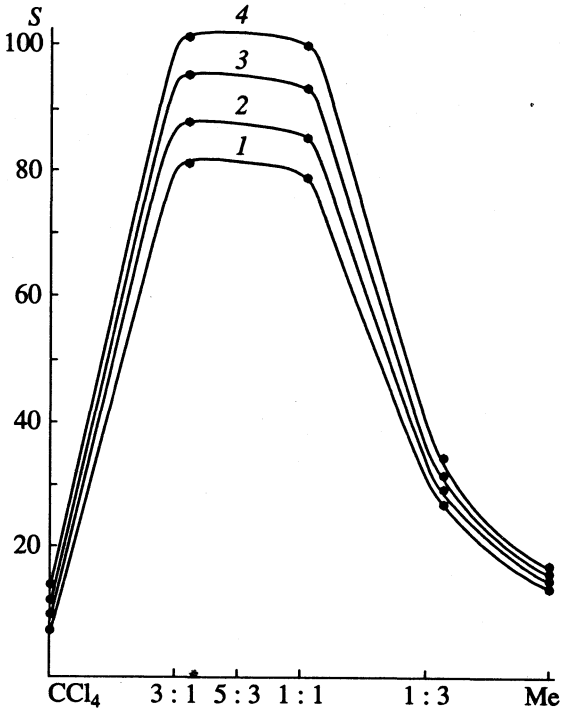


Рис. 3. Растворимость ($S \times 10^5$, моль/л) ZnДП в смеси CCl_4 : Me; *1 - 4* – см. рис. 1.

высокие эндотермичные значения энтальпий растворения ($\Delta H_{рс}$) метанола и этанола в CCl_4 (18.2 и 18.4 кДж/моль соответственно [6, 7]), в то время как для ЭА величина $\Delta H_{рс}$ составляет всего лишь 0.17 кДж/моль [8]. Можно предположить, что в области концентраций спиртовых добавок ~50% доля мономерных молекул спирта максимальна, и условия для специфической сольватации как центрального атома цинка, так и кислорода метилпропионильных остатков (в положениях 6, 7 молекул порфирина) наиболее благоприятны по структурным соображениям. Это, по нашему мнению, может быть также одной из причин ярко выраженного экстремума на рис. 2, 3.

Монотонное уменьшение растворимости ZnДП при увеличении концентрации спирта в смеси больше 50% может быть связано с пересольватацией периферии молекулы порфиринов [2], а также с уменьшением экстракоординации по мере увеличения концентрации спирта (Et и Me) из-за его структурирования, которое препятствует образованию экстракомплексов, как и в чистом этаноле, вследствие конкуренции между водородными связями Solv ... Solv и координационными связями Zn ... Solv.

Слабый гипсохромный сдвиг полос поглощения в ЭСП на участке концентраций спирта от 50 до 100% – результат смены знака сольватохромного эффекта [9], причем, если для полосы I характерен небольшой сдвиг на 1.3 нм, то полоса Соре смещается на 4 - 5 нм в зависимости от характера растворителя.

Таким образом, наиболее благоприятные условия сольватации ZnДП (универсальной и специфической) имеют место при составе растворителя CCl_4 : Et и CCl_4 : Me – 3 : 1, CCl_4 : ЭА – 1 : 1. При увеличении концентрации координирующего компонента выше указанных значений наблюдается обратный ход зависимости $S = f(x)$, обусловленный пересольватацией периферии порфириновой молекулы и, вероятно, сдвигом структурного равновесия растворителя в сторону ассоциации спирта (для смесей CCl_4 : Et и CCl_4 : Me).

При переходе к чистым координирующим растворителям (табл. 1), несмотря на их меньшую способность к универсальной сольватации, в них наблюдается рост растворимости ZnДП по сравнению с чистым CCl_4, который обусловлен только экстракоординацией ЭА, Me и Et на центральном атоме металла. Величина растворимости увеличивается в ряду ЭА < Me < Et, что хорошо согласуется с ростом электронодонорной способности растворителей в этом ряду [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Койфман О.И., Березин Б.Д., Зелов В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 53. № 7. С. 1782.
2. *Березин Б.Д., Трофименко Г.М., Березин М.Б.* // Там же. 1994. Т. 68. № 6. С. 1113.
3. *Falk J.* Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam: Elsevier Publ. Co, 1964. 266 p.
4. *Вайсбергер А.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
5. *Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.* Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
6. *Stokes R.H., Burfitt C.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 5. P. 623.
7. *Drago R.S., Nozari M.S., Vogel Y.C.* // J. Ammer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 1. P. 90.
8. *Arnett E.M., Carter J.R.* // Ibid. 1971. V. 93. № 6. P. 1516.
9. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1968. 616 с.
10. *Каропетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1409 - 1411

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.6:132.3

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1994 г. В. М. Перелыгин, Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова

Воронежский технологический институт

Поступила в редакцию 12.08.93 г.

С помощью результатов калориметрического и потенциометрического исследований рассчитаны термодинамические характеристики процесса диссоциации линейного и сшитых полиэлектролитов. Показано, что для диссоциации линейного полиэлектролита наблюдается более высокое значение свободной энергии Гиббса, чем для сшитого. Высказано предположение, что данный факт связан с конформационным эффектом макромолекул линейного полиэлектролита. Установлено, что диссоциация линейного и сшитых полиэлектролитов сопровождается уменьшением энтропии; это, очевидно, связано с тем, что образующиеся ионы характеризуются более высокой суммарной степенью гидратации, чем исходные функциональные группы.

Потенциометрическое титрование ионитов включает несколько процессов, основными из которых являются обмен ионов и нейтрализация, протекающая в фазе раствора. Одновременно с этими процессами протекает диссоциация функциональных групп полиэлектролитов. Имеются лишь отдельные исследования [1, 2], в которых рассматривается связь данных потенциометрии и калориметрии. Однако в этих работах исследуются только карбоксильные водорастворимые полиэлектролиты.

Цель данной работы – исследование энергетических эффектов в процессе потенциометрического титрования полистиролсульфокислоты (ПССК), расчет термодинамических характеристик диссоциации функциональных групп сульфокатионита КУ-2 × 8 и его линейного аналога – ПССК, исследование ступенчатой диссоциации фосфорнокислых групп сшитого полиэлектролита КРФ-8п.

Сильнокислотный сульфокатионит с содержанием сшивающего агента – дивинилбензола (ДВБ) 8 мас. % и ПССК имеют ионогенную группу – SO_3H, а среднекислотный катионит КРФ-8п содержит группу – PO_3H_2. Характеристики и методы подготовки ПССК даны в работе [3], а для сшитых катионитов – в работах [4, 5].

Тепловые эффекты потенциометрического титрования полиэлектролитов определяли на микрокалориметре МИД-200 при 298 К. Применяемый микрокалориметрический метод описан в работе [6]. Количество ПССК подбирали с условием равенства концентрации сульфогрупп емкости навески соответствующего ионита.

На рис. 1 представлена зависимость кислотно-основного равновесия (СОЕ – сорбционная обменная емкость) pH = f(СОЕ) для ПССК (кривая *1*). На этом же рисунке приведена зависимость ΔH = f(СОЕ) (кривая *2*). Как видно из рис. 1, перегибу на кривой титрования соответствует скачок на кривой энергетического эффекта, который составил интервал от –26 до –177 Дж/г. При сравнении полученных результатов для ПССК с аналогичными данными для сшитого сульфокатионита КУ-2 × 8 (–25 - –100 Дж/г) [6] можно отметить, что для несшитой ПССК наблюдаются бóльшие значения ΔH, чем для КУ-2 × 8. Это, возможно, связано с более высокой подвижностью макромолекул в растворе ПССК из-за отсутствия ДВБ. Данный факт позволяет макромолекулам ПССК легче занимать положения, удобные для обмена ионов. Наличие ДВБ в КУ-2, вероятно, уменьшает гибкость и координацию макромолекул и, как следствие, затрудняет доступ ионов к функциональным

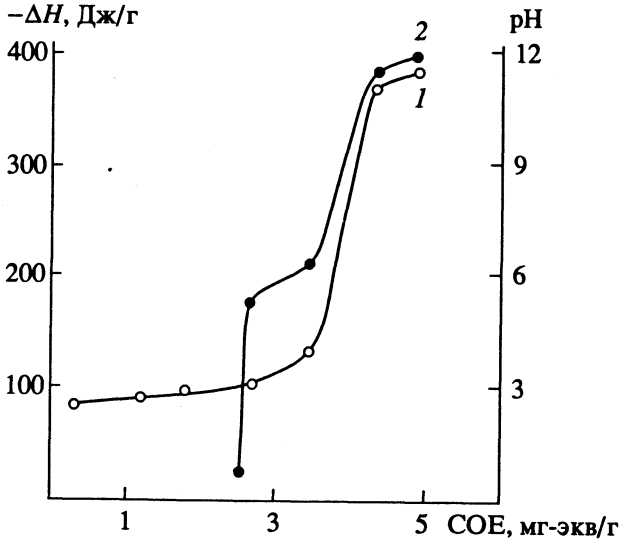


Рис. 1. Потенциометрия (*1*) и термохимия (*2*) кислотно-основного равновесия полистиросульфокислоты в растворе с ионной силой, равной 0.1.

Таблица 1. Термодинамические характеристики процесса диссоциации сульфогрупп полиэлектролитов ($\Delta G°$, $\Delta H°$, $T\Delta S$, кДж/моль; $\Delta S°$, Дж/(моль К))

Полиэлектролит	$\Delta G°$	$\Delta H°$	$\Delta S°$	$-T\Delta S°$
ПССК	18.25	−3.8	−74	22.05
КУ-2	10.32	−3.5	−46	13.82

Таблица 2. Термодинамические характеристики ступенчатой диссоциации фосфоновых групп ионита КРФ-8п

Ступень	$\Delta G°$	$\Delta H°$	$\Delta S°$	$-T\Delta S°$
I	18.82	−1.1	−69	19.92
II	46.48	−9.5	−188	55.98

группам ионита. Следует отметить, что вблизи точки полунейтрализации кривых потенциометрического титрования ПССК и КУ-2 наблюдается резкое увеличение тепловыделения.

Для расчета свободной энергии Гиббса по формуле [1]

$$\Delta G° = 2.303RT(\mathrm{p}K_a)$$

использовались данные потенциометрического титрования изученных полиэлектролитов. Значения $\mathrm{p}K_a$ рассчитывались с использованием уравнения Гендерсена–Гессельбаха [4]. Установлено, что для ПССК и КУ-2 значения $\mathrm{p}K_a$ равны соответственно 3.2 и 1.81. Полученные величины $\Delta G°$ представлены в табл. 1, из которой видно, что свободная энергия диссоциации сульфогрупп КУ-2 меньше, чем для ПССК.

Для расчета энтальпии диссоциации использовалось уравнение, предложенное в работе [7]

$$2.303R[\partial(\mathrm{pH})/\partial(1/T)] \approx \Delta H°.$$

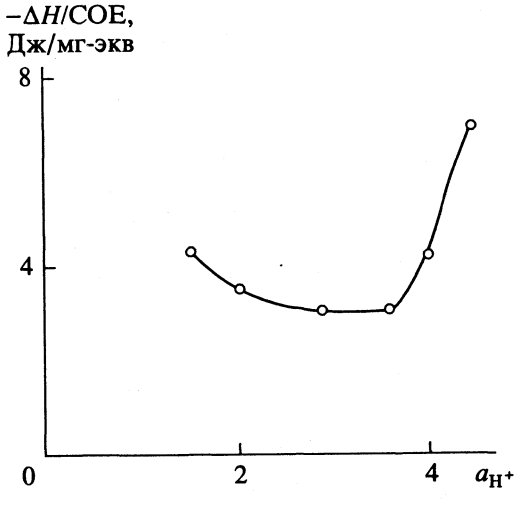


Рис. 2. Изменение энтальпии при потенциометрическом титровании сульфокатионита КУ-2 × 8.

Из представленной на рис. 2 зависимости отношения ΔH/СОЕ от активности ионов водорода (a_{H^+}), образовавшихся при диссоциации сульфогрупп КУ-2, следует, что процессу диссоциации

$$\mathrm{R{-}SO_3H} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}SO_3^-} + \mathrm{H^+}$$

соответствует участок a_{H^+} от 1.5 до 3.5. Значение $\Delta H°$ для данного участка приведено в табл. 1.

На основе полученных значений $\Delta G°$ и $\Delta H°$ проведены расчеты значений энтропии диссоциации $\Delta S°$ сульфогрупп ПССК и КУ-2. Как следует из табл. 1, процесс диссоциации для обоих полиэлектролитов сопровождается уменьшением энтропии. Анализируя результаты расчетов $\Delta S°$, можно высказать предположение о большей степени гидратации для ПССК, чем для КУ-2. Это, очвидно, связано с тем, что молекулы воды легче распределяются между подвижными макромолекулами ПССК. Данные обстоятельства способствуют большей степени гидратации частиц, образующихся в результате диссоциации сульфогрупп ПССК, в то время как структура сшитого катионита КУ-2 затрудняет проникновение молекул воды в фазу ионита. Если сравнивать вклады в величину $\Delta G°$ энтальпийного и энтропийного факторов (табл. 1), то видно, что энтропийная составляющая преобладает для обоих полиэлектролитов.

Полученные нами в работе [6] константы ионизации в процессе ступенчатой диссоциации фосфоновых групп ионита КРФ-8п

$$\mathrm{R{-}PO_3H_2} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}PO_3H^-} + \mathrm{H^+} \text{ (I ступень)},$$

$$\mathrm{R{-}PO_3H^-} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}PO_3^{2-}} + \mathrm{H^+} \text{ (II ступень)}$$

были использованы для расчета величин $\Delta G°$, которые представлены в табл. 2. Из полученных значений $\Delta G°$ видно, что свободная энергия диссоциации по II ступени приблизительно в 2.5 раза превышает величины $\Delta G°$ диссоциации для I ступени.

Экспериментальные данные по теплотам, сопровождающим процессы титрования полиэлектролитов, были представлены в зависимостях $\Delta H/\mathrm{СОЕ} = f(a_{H^+})$ [6]. Из этих зависимостей были определены значения энтальпий диссоциации фосфоновых групп ионита КРФ-8п [6], которые представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, энтальпия диссоциации по II ступени значительно превышает величину $\Delta H°$ для первой ступени.

Полученные значения $\Delta G°$ и $\Delta H°$ были использованы для расчета изменения энтропии в процессе ступенчатой диссоциации фосфоновых групп ионита (табл. 2). Диссоциация по I и II ступеням сопровождается уменьшением энтропии. Последнее обстоятельство можно объяснить тем, что сумма чисел гидратации образующихся в результате

диссоциации ионов превышает число гидратации фосфоновых групп.

Таким образом, процесс диссоциации для линейного (ПССК) и сшитого (КУ-2) полиэлектролитов протекает с увеличением свободной энергии Гиббса. В связи с этим полученные значения $\Delta G°$ характеризуют величину энергетического барьера, препятствующего диссоциации функциональных групп. Более высокое значение $\Delta G°$ для линейного полиэлектролита по сравнению со сшитым можно объяснить конформационным эффектом макромолекул ПССК. Для случая ионита КРФ-8п, естественно, что величина $\Delta G°$ для диссоциации фосфоновых групп по I ступени меньше, чем по II ступени.

Образующиеся в результате диссоциации исследованных полиэлектролитов ионы характеризуются более высокой суммарной степенью гидратации, чем исходные функциональные группы, о чем свидетельствуют отрицательные значения $\Delta S°$ диссоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crescenzi V., Delben F., Quadrifoglio F., Dolar D.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 4. P. 539.
2. *Rinaudo M., Milas M.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 6. P. 879.
3. *Перелыгин В.М., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С.* // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 34А. № 4. С. 79.
4. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
5. *Салдадзе К.М., Копылова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
6. *Перегудов Ю.С., Перелыгин В.М., Амелин А.Н.* // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 10. С. 905.
7. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1412 - 1416

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.12.011

ТОРСИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, ИНДУЦИРОВАННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЕМ

© 1994 г. С. К. Талицких, И. В. Макеева, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет

Поступила в редакцию 03.12.93 г.

Проанализированы результаты решения интегральных RISM-уравнений, записанных для модели бесконечно разбавленного раствора, в котором линейная четырехатомная молекула с одной внутренней вращательной степенью свободы окружена сферическими частицами растворителя. Взаимодействия в системе описаны потенциалом жестких сфер. Изучены конформационные характеристики молекулы в зависимости от размеров частиц растворителя и его плотности. Показано, что за счет опосредованных растворителем (непрямых) внутримолекулярных взаимодействий различные конформации молекулы становятся энергетически неэквивалентными; в результате возникает специфический, индуцированный растворителем, потенциал заторможенного внутреннего вращения, который имеет энтропийную природу. Основная тенденция сведена к стабилизации компактных конформаций; масштаб эффекта – максимален для конформных систем с однотипным потенциалом взаимодействия всех частиц.

Изучение влияния растворителя на конформацию молекул растворенного вещества является важной теоретической задачей. В настоящее время для учета эффектов сольватации часто используются различные феноменологические модели. Рассмотрим кратко некоторые типичные подходы.

Простейший способ учета влияния растворителя на конформацию состоит в варьировании параметров потенциальных функций, описывающих внутримолекулярные взаимодействия химически не связанных атомов [1]. Экранирующее действие среды иногда имитируют обрывом потенциалов на некотором расстоянии. При рассмотрении электростатических взаимодействий для согласования с экспериментом проводится подгонка эффективной диэлектрической проницаемости среды ("параметра незнания", по образному выражению А.И. Китайгородского [2]). Разумеется, все эти приемы не имеют ясного физического обоснования и преследуют чисто утилитарную цель.

В известной теории Онсагера [3] предполагается, что полярная молекула А индуцирует в окружающей континуальной среде реактивное поле, понижающее свободную энергию системы пропорционально квадрату дипольного момента μ_A^2 и обратно пропорционально объему V_A. На основе этих представлений удается делать качественные предсказания, однако для неполярных систем или в случае, когда решающую роль начинает играть плотная упаковка молекул растворителя и т.д., теория Онсагера и ее последующие модификации оказываются бесполезными. Основной недостаток континуального рассмотрения состоит в игнорировании дискретной структуры растворителя и ближнего порядка, формируемого жидкой средой.

Были предприняты попытки преодолеть указанные ограничения. В модели Ли и Ричардса [4] исследуемая молекула "окаймляется" ван-дерваальсовыми сферами, по которым "прокатывается" сферическая частица растворителя. Это дает оценку доступной растворителю площади поверхности, которая зависит от конформации. Далее устанавливаются эмпирические корреляции между найденной площадью и энергией сольватации. В модели сольватной оболочки Гибсона–Шераги–Хопфингера [5] каждому атому растворенного вещества приписывается некоторый объем, в который может попасть не более, чем определенное число молекул растворителя. Подбор соответствующих параметров позволяет оценивать свободные энергии сольватации. Метод Синаноглу [6] исходит из разделения суммарного эффекта на вклады свободной энергии взаимодействия молекулы с континтуальным окружением (по аналогии с теорией Онсагера) и свободной энергии образования полости в растворителе. Последний вклад зависит от объема молекулы, а следовательно – и ее конформации.

Хотя изложенные подходы способствовали пониманию многих закономерностей, их феноменологическая основа оставляет чувство неудовлетворения. С позиций последовательного микроскопического рассмотрения им не уступают элементарные аддитивные схемы, калиброванные по экспериментальным данным (например, "шкала гидрофобности" Тенфорда [7]).

Полезно также кратко проанализировать положение дел, сложившееся в области компьютерного моделирования растворов методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД).

Исследования молекулярных растворов методами МК и МД можно разделить на две группы. Первая из них включает довольно многочисленные работы (например, [8, 9]), в которых моделируются "жесткие" молекулы – т.е. без учета внутренних степеней свободы. Имеются обзоры на данную тему [10, 11]. Основная цель подобных расчетов – описание структуры сольватных оболочек. В другой постановке рассматриваются растворы конформационно подвижных молекул (с внутренними вращательными степенями свободы). Количество таких работ сравнительно невелико. Надежные данные удалось получить лишь для растворов *н*-бутана. Понятно, что основным ограничением непосредственного компьютерного моделирования является высокая трудоемкость расчетов такого рода.

По указанным причинам в последнее время для исследования конформаций молекул в растворе начинают активно применяться "полуаналитические" методы, основанные на численном решении интегральных уравнений теории жидкости [12]. С использованием этого подхода в данной работе будет рассмотрена классическая задача конформационного анализа, связанная с расчетом энергетических характеристик молекулы в зависимости от ее угла внутреннего вращения φ. Основной вопрос состоит в том, чтобы понять, как влияет плотность растворителя и размеры его частиц на конформацию растворенной молекулы. Такая общая постановка задачи предопределила выбор упрощенной модели системы.

Среди молекул с фиксированными валентными связями и углами простейшей конформационно подвижной молекулой, обладающей внутренней вращательной степенью свободы, является цепочка из четырех атомов A_1–A_2–A_3–A_4 (тетрамер). Ее конформация определяется торсионным углом φ центральной связи. Для выяснения общих закономерностей, обусловленных влиянием растворителя на конформацию, целесообразно рассмотреть предельно идеализированную модель жестких сфер.

В этой модели предполагается, что все четыре атома – одинаковые жесткие сферы (единичного диаметра $\sigma_A = 1$), соединенные связями единичной длины под прямым углом 90°. Частицы растворителя представляют собой жесткие сферы с диаметром σ_B. Подобная система имеет минимальное число параметров: 1) отношение диаметров $d = \sigma_B/\sigma_A$, 2) приведенная среднечисленная плотность $\rho^* = \rho\sigma_B^3 = N\sigma_B^3/V$.

В изолированной "молекуле" внутреннее вращение является абсолютно свободным, поскольку собственный торсионный потенциал $V_т(\varphi)$ отсутствует, а концевые группы A_1 и A_4 не взаимодействуют (при всех φ соответствующее расстояние $r > \sigma_A$). Следовательно, в этом случае энергия системы $U(\varphi) = 0$ для любых значений φ. При наличии "растворителя" в системе возникает эффективное ("непрямое") внутримолекулярное взаимодействие $A_1, \ldots, A_4$, которое записывается в виде

$$U(\varphi) = \Delta\psi[r(\varphi)]. \qquad (1)$$

Здесь $\Delta\psi(r)$ – соответствующая часть потенциала средней силы $\psi(r) = u(r) + \Delta\psi(r)$, где $u(r)$ – "вакуумный" межчастичный парный потенциал. Потенциалы $\Delta\psi(r)$ и $\psi(r)$, индуцированные средой, связаны с парными корреляционными функциями, которые в свою очередь могут быть получены в результате решения интегральных уравнений теории жидкости. Для рассматриваемой модели жестких сфер естественно воспользоваться уравнением Перкуса–Йевика [12] и RISM-теорией Чандлера и Андерсена [13], обобщенной на случай бикомпонентных систем A + B [14].

В представляющей интерес области $r > \sigma_A$, где прямая корреляционная функция $c_{AA}(r) = 0$, имеем

$$U(\varphi) = -kT\ln[g_{AA}(r)]. \qquad (2)$$

Здесь парная корреляционная функция $g_{AA}(r)$ при $r > \sigma_A$ определяется по формуле

$$g_{AA} = 1 + \rho c_{AB} * c_{AB} + \rho^2 c_{AB} * c_{AB} * c_{BB} + \\ + \rho^3 c_{AB} * c_{AB} * c_{BB} * (g_{BB} - 1), \qquad (3)$$

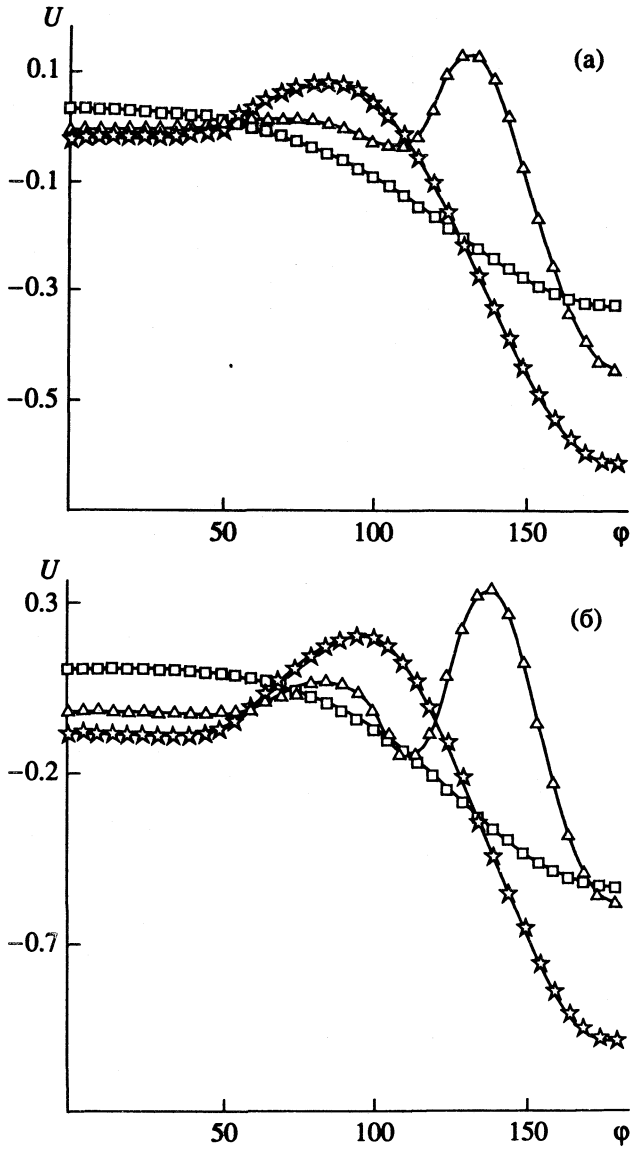
где

$$\left.\begin{aligned} c_{AB}(r) = 0 \quad &\text{при} \quad r > (\sigma_A + \sigma_B)/2, \\ c_{BB}(r) = 0 \quad &\text{при} \quad r > \sigma_B, \\ g_{BB}(r) = 0 \quad &\text{при} \quad r < \sigma_B. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Символ * в (3) обозначает интегральную свертку двух функций. Нижние индексы A и B определяют взаимодействие и расстояние между соответствующими частицами двух подсистем. При других значениях r (т.е. при $r < (\sigma_A + \sigma_B)/2$) расчет функции $c_{AA}(r)$ должен проводиться согласно [14] по известным функциям "растворителя" $g_{BB}(r)$ и $c_{BB}(r)$, которые входят в обычное уравнение Орнштейна–Цернике [12].

Из (2) и (3) следует, что при $\rho = 0$ энергия $U = 0$, как это и должно быть. Для симметричной системы (когда A = B, т.е. $\sigma_A = \sigma_B = \sigma$) формула (3) с учетом стандартных соотношений $g = h + 1$ и $h = c + \rho c * h$ преобразуется к виду

$$h(r) = \rho c(r) * h(r), \quad r > \sigma. \qquad (5)$$



Потенциальные кривые, описывающие внутреннее вращение вокруг центральной связи тетрамера, погруженного в мономерный "растворитель" при плотности $\rho^* = 0.41$ (а) и $\rho^* = 0.61$ (б). Расчеты выполнены при различном соотношении диаметров частиц растворителя (σ_B) и растворенного вещества (σ_A): *1* – 0.5, *2* – 1, *3* – 2. Угол $\varphi = 0$ соответствует развернутой *транс*-конформации.

Здесь $c(r)$ при $r > \sigma$ равна нулю, а в области $r \le \sigma$ эта функция может быть найдена по аналитическому выражению Вертхейма [12]

$$c(r) = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} + \frac{6\eta(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4}(r/\sigma) - \frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4}(r/\sigma)^3, \quad (6)$$

где η означает коэффициент упаковки $\pi\rho\sigma^3/6$.

Некоторые типичные результаты расчета функции $U(\varphi)$ показаны на рисунке. Заметим, что значения $U(\varphi)$ здесь и далее выражены в энергетических единицах kT, а отсчет угла φ ведется по отношению к развернутой конформации ($\varphi = 0$ отвечает *транс*-форме, $\varphi = 180°$ – *цис*-форме). При малых плотностях среда практически не нарушает свободное вращение; однако при $\rho^* > 0.1$ ее влияние на конформацию становится весьма существенным: энергетический масштаб наблюдаемого эффекта ~kT. Поскольку данный эффект целиком обусловлен воздействием растворителя, можно сказать, что в системе возникает особый тип тормозящего потенциала – индуцированный торсионный потенциал $V_i(\varphi) = U(\varphi) - U(0)$, который приводит к энергетической неэквивалентности различных значений φ. В отличие от обычного торсионного потенциала $V_т(\varphi)$, природа которого определяется лишь распределением электронной плотности в молекуле, потенциал $V_i(\varphi)$ зависит от характеристик среды. Подчеркнем также, что в рассмотренном случае возникновение потенциала $V_i(\varphi)$ обусловлено исключительно энтропийными (структурными) факторами, т.е. взаимной упаковкой непроницаемых частиц. Поэтому величину $V_i(\varphi)$ можно рассматривать и как меру возмущающего действия на локальную структуру жидкости, выступающей в качестве растворителя.

Из рисунка видно, что в зависимости от соотношения диаметров частиц d функция $U(\varphi)$ (или $V_i(\varphi)$) претерпевает весьма нетривиальные изменения. Отметим прежде всего, что при всех значениях d наиболее устойчивой оказывается *цис*-форма, в которой концевые группы A_1 и A_4 находятся в непосредственном контакте (на минимальном расстоянии $r = \sigma_A$). Значение $U_c = U(180)$, отвечающее глобальному минимуму потенциала $U(\varphi)$, является немонотонной функцией d: при фиксированной плотности системы величина U_c возрастает по отношению к случаю $d = 1$ как при $d < 1$, так и при $d > 1$. В целом следует заметить, что масштаб эффекта максимален именно тогда, когда размеры частиц, вступающих во внутримолекулярные взаимодействия, и частиц среды совпадают. Наглядными мерами такого эффекта могут служить разности $U(\varphi)$ между *цис*- и *транс*-формами $\Delta = U_c - U_т$ или между максимальным и минимальным значениями $V_i^\circ = U_{max} - U_{min}$ (по смыслу величина V_i° естественно отождествляется с высотой барьера индуцированного заторможенного внутреннего вращения). Расчет свидетельствует, что $\Delta \longrightarrow 0$ и $V_i^\circ \longrightarrow 0$, а кривые $U(\varphi)$ становятся более пологими, если $d \longrightarrow 0$ или $d \longrightarrow \infty$. Таким образом, можно заключить, что для максимального проявления эффекта в бесконечно разбавленном растворе должен выполняться своеобразный принцип "структурного соответствия" между частицами гетерогенной системы

(или принцип "конформности" частиц подсистем A и B).

Ситуацию легко истолковать для указанных двух предельных случаев. При $\sigma_B \longrightarrow 0$ имеет место асимптотический переход к континуальной среде, не обладающей какой-либо локальной упорядоченностью на масштабах порядка σ_A. С другой точки зрения, на расстояниях $r \sim \sigma_B$ кривизна сферических частиц A в пределе $\sigma_B \longrightarrow 0$ не ощущается, и поэтому с данных позиций частицы B ведут себя вблизи частиц A так же, как вблизи плоских непроницаемых поверхностей, бесконечно удаленных друг от друга, т.е. не оказывают влияния. Постепенное уменьшение σ_B при фиксированном σ_A, играющим роль масштабирующего параметра длины, ведет к тому, что относительно приведенной шкалы расстояний r/σ_A осцилляции корреляционных функций $g(r/\sigma_A)$ сближаются (функции "сжимаются"), а их размах падает. Число осцилляций в допустимом интервале внутримолекулярных расстояний ($\sigma_A < r \leq \sqrt{5}\sigma_A$) определяет форму кривых $U(\varphi)$. Именно по этой причине переход от $d = 1$ к $d = 0.5$ усложняет вид тормозящего потенциала. Однако при дальнейшем понижении d более значимое влияние на внешний вид функции $U(\varphi)$ оказывает уже не число осцилляций, а абсолютные значения корреляционных функций. Аналогично объясняются полученные зависимости и в случае роста d. Очевидно, что предельный переход $d \longrightarrow \infty$ с физической точки зрения эквивалентен отдельной молекуле рассматриваемого вещества, помещенной в зазор между двумя бесконечно удаленными поверхностями. В промежуточной ситуации, когда атомы A гораздо меньше частиц растворителя B, молекулы растворенного вещества заполняют междоузельное пространство (пустоты) подсистемы B. Понятно, что до тех пор, пока размеры σ_A и σ_B не станут соизмеримыми, молекулы A просто не "замечают" свое окружение. В этом как раз и состоит смысл сформулированного принципа "конформности".

Обратим теперь внимание на некоторые особенности функций $U(\varphi)$. В глобальном минимуме при $\varphi = 180°$, когда концевые группы тетрамера разделены расстоянием $r = \sigma_A$, из пространства между данными группами вытеснены все частицы B, а суммарная "огибающая" поверхность образованной полости (и, следовательно, результирующее возмущение среды) является наименьшей из возможных. Такая конфигурация – самая устойчивая. Ее стабилизации способствует рост плотности. Напротив, глобальный максимум функции $U(\varphi)$ возникает тогда, когда в пространство между концевыми группами не может попасть ни одна частица среды, а объем формируемой там пустоты – наибольший из возможных. Локальные минимумы функции $U(\varphi)$ отвечают концевым расстояниям r, близким к толщинам одного, двух и т.д. слоев растворителя. Разумеется, конкретные положения максимумов и локальных минимумов зависят от сочетания параметров d и ρ^*. В промежуточных конформациях функции $U(\varphi)$ могут быть как положительными, так и отрицательными.

Полученные нами результаты можно сопоставить с расчетами, выполненными по RISM-теории [15 - 17], а также методами Монте-Карло и молекулярной динамики [18 - 21] для растворов *н*-бутана в CCl_4 и H_2O (в этих работах использовалась скелетная модель молекулы, т.е. группы CH_2 и CH_3 рассматривались как сферические "псевдоатомы"; плотность растворителя имела фиксированные значения). Выявленные тенденции по влиянию растворителя на конформацию растворенной молекулы в целом согласуются с представленными выше данными. В частности, при сравнении равновесных свойств для газовой фазы и раствора было установлено, что плотная среда стабилизирует компактные *гош*-конформации. Следовательно, наблюдаемые эффекты имеют универсальный характер. Экспериментальные данные [22] также свидетельствуют, что плотная среда "сжимает" гибкую молекулу: разность энергий *гош-* и *транс*-изомеров в газообразном *н*-бутане равна приблизительно 3.2 кДж/моль, а в жидкой фазе – 2.1 кДж/моль.

Таким образом, можно сформулировать следующие выводы. В результате решения интегральных уравнений теории жидкости для простейшей модели бесконечно разбавленного молекулярного раствора показано, что растворитель делает энергетически неэквивалентными различные конформации молекулы с внутренними вращательными степенями свободы. В итоге возникает специфический, индуцированный растворителем, потенциал заторможенного внутреннего вращения, который имеет энтропийную природу. Наблюдаемый эффект носит универсальный характер, т.е. является инвариантным относительно выбора модели. Основная тенденция состоит в стабилизации более компактных молекулярных конформаций. Масштаб эффекта максимален для конформных систем (с однотипным потенциалом взаимодействия всех частиц бикомпонентной системы). Такой факт можно считать отражением принципа "структурного соответствия" молекул растворителя и растворенного вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 288 с.
2. *Китайгородский А.И.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 391.

3. *Абрахем Р.Дж., Бретшнайдер Е.* // Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. С. 405 - 490.
4. *Lee B., Richards F.M.* // J. Molec. Biol. 1971. V. 55. № 2. P. 379.
5. *Hopfinger A.J.* Conformational Prorerties of Macromolecules. L.; N.Y.: Acad. Press, 1973.
6. *Sinanoglu O., Abdulnur S.* // Molecular Associations in Biology / Ed. by B. Pullman. N.Y.: Acad Press, 1968. P. 427.
7. *Тенфорд Ч.* // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. С. 88 - 101.
8. *Clementi E.* // Physica. 1985. V. 131 B. № 1. P. 74.
9. *Poltev V.I., Grokhlina T.I., Malenkov G.G.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 1984. V. 2. № 2. P. 413.
10. *Ovchinnikov A.A., Boldyrev A.I.* // Russ. Chem. Rev. 1986. V. 55. № 4. P. 272.
11. *Шейхет И.И., Симкин Б.Я.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 6. С. 104.
12. Progress in Liquid Physics / Ed. by C.A. Croxton. Chichester; N.Y.; Brisbane; Toronto: Intersci. Publ., 1978. 592 p.
13. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
14. *Pratt L.R., Chandler D.* // Ibid. 1980. V. 73. № 7. P. 3430.
15. *Chandler D., Pratt L.R.* // Ibid. 1976. V. 65. № 8. P. 2925.
16. *Zichi D.A., Rossky P.J.* // Ibid. 1986. V. 84. № 3. P. 1712.
17. *Tani A.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. № 1. P. 72.
18. *Jorgensen W.I.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 26. P. 5304.
19. *Jorgensen W.L., Buckner J.K.* // Ibid. 1987. V. 91. № 4. P. 6083.
20. *Robertus D.W., Berne B.J., Chandler D.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 6. P. 3395.
21. *Fleischman S.H., Brooks C.L.* // Ibid. 1987. V. 87. № 5. P. 3029.
22. *Bleha T.* // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. № 1. P. 35.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1417 - 1422

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544:541.143

СПЕКТРОСКОПИЯ ИОННЫХ ФОРМ АМИНОКУМАРИНОВ

© 1994 г. Н. Ю. Васильева, Р. М. Фофонова, И. В. Соколова, Н. Ф. Васильев

Сибирский физико-технический институт, Томск

Поступила в редакцию 30.03.93 г.

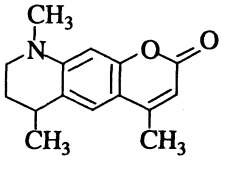
Экспериментально и методами квантовой химии (ЧПДП и МЭСП) проведено исследование кислотно-основных свойств 3-пиридилзамещенных К1 и производных кумарина, в которых алкиламиногруппа закреплена в неароматический шестичленный цикл. Установлено, что в смешанных растворах с добавками серной кислоты (20 - 30%) в основном синглетном состоянии первым протонируется азот алкиламиногруппы; введение протоноакцепторных заместителей (трифторметил-, цианогрупп, дополнительного атома азота в бензольном фрагменте) приводит к понижению основности молекул по карбонильному кислороду и затрудняет образование дикатионов. Показано, что появление пиридилового цикла в 3-положении в К1 и К102 меняет порядок протонирования: сначала образуется катион по пироновому фрагменту, затем дикатион по азоту неароматического цикла.

Исследуемые аминокумарины являются эффективными средами сине-зеленого диапазона спектра в лазерах на красителях. Результаты исследования их спектральных и генерационных свойств представлены в [1, 2]. С созданием мощных эксимерных лазеров с длиной волны накачки 308 нм возникла проблема фотостойкости красителей, используемых в качестве активной среды [3]. Для увеличения фотостойкости молекул необходимо предвидеть направление фотопревращений и управлять ходом фотохимических реакций. Исследования протонированных форм аминокумаринов с различными акцепторными заместителями позволили сделать вывод, что существуют определенные корреляции между кислотно-основными свойствами и фотостабильностью молекул [3]. Важную роль в фотохимических процессах играет перенос протона (ПП) [4, 5].

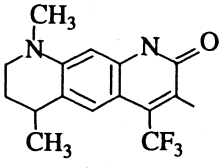
В данной работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования образования ионных форм, процессов ПП аминокумаринов с закрепленной алкиламиногруппой и 3-пиридилзамещенных К1:

Кумарины: 4-метил-6,9-диметил-6,7,8,9-тетрагидропиридо-[3,2-g]-кумарин (УК15), 4-трифторметил-6,9-диметил-6,7,8,9-тетрагидропиридо-[3,2-g]-кумарин (УК17), 3-циано-4-метил-6,9-диметил-6,7,8,9-тетрагидропиридо-[3,2-g]-кумарин (УК16), 6,8,9-триметил-10-азапиридо-[3,2-g]-кумарин (АС3F) синтезированы А.В. Кропачевым в Институте органической химии АН Украины, 3-(2-пиридил)-4-метил-7-диэтиламинокумарин (3-(2-пиридил)К1) и 3-(2-пиридил)-2,3,5,6-1Н,4Н-тетрагидро-8-метилхинолазино-9,9а-[1-gh]-кумарин (3-(2-пиридил)К102) на кафедре органической химии МСХА им. К.А. Тимирязева под руководством М.А. Кирпиченка. В 3-пиридилзамещенных К102 и К1 из-за наличия триметилгруппировки в положении 4 пиридиловый цикл выведен из плоскости молекулы. По данным рентгеноструктурного анализа угол между бициклической системой кумарина и заместителя достигает 67° [6].

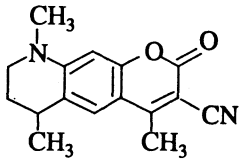
Электронные спектры поглощения измерялись с помощью двухлучевого спектрофотометра "Specord M40". Спектры флуоресценции снимались при возбуждении 365 и 313 нм. В качестве растворителя использовались двухкомпонентные смеси этанола с серной и трифторуксусной



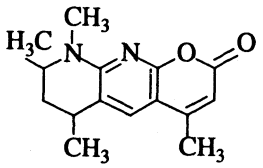
(УК15)



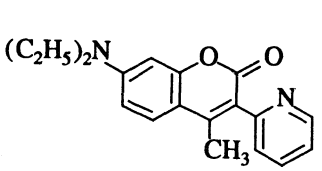
(УК17)



(УК16)



(АС3F)



(3-(2-пиридил)К1)

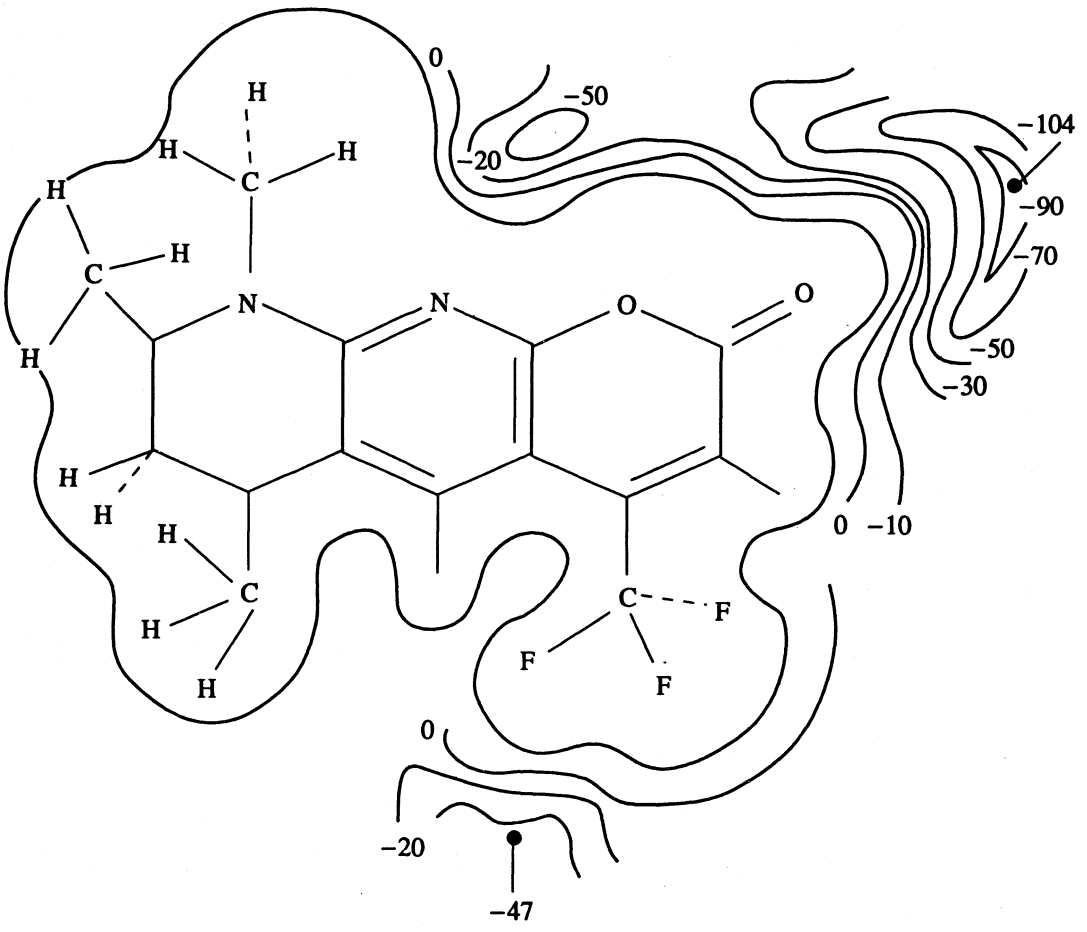


Рис. 1. Карта изолиний МЭСП AC3F в основном состоянии в плоскости xy, $z = 0$.

кислотами. Теоретически спектры поглощения рассчитывались полуэмпирическими методами ЧПДП со спектроскопической параметризацией. Для изолированных молекул вероятность протонирования каждого центра оценивалась с помощью молекулярных электростатических потенциалов (МЭСП), построенных на волновых функциях ЧПДП в диагональном приближении [7]. Наиболее наглядно представлены результаты в виде карт изолиний МЭСП для молекулы AC3F (рис. 1), для остальных структур значения потенциалов помещены в табл. 1. При этом значения МЭСП коррелируют с константами основности в газовой фазе. В растворе основность органических соединений является суммарной характеристикой, определяющейся не только электронодонорными свойствами молекулы, но и прочностью образующейся водородной связи, а также энергией сольватации [8].

Таблица 1. Значения минимумов МЭСП ($-E$, ккал/моль) в основном (S_0) и первом возбужденном (S_1^*) состояниях кумаринов

Соединение	Протоноакцепторный центр	S_0		S_1^*		Соединение	Протоноакцепторный центр	S_0		S_1^*	
		$z = 0$	$z = 1.2$ Å	$z = 0$	$z = 1.2$ Å			$z = 0$	$z = 1.2$ Å	$z = 0$	$z = 1.2$ Å
УК15	>C=O	131	83	149	101	AC3F	>C=O	114	70	138	95
				128			$-CF_3$	53	23	66	90
УК17	>C=O	120	74	142	98		>N-	62	41	30	20
	$-CF_3$	60	35	71	41	3-(2-пиридил)К1	>C=O	120	74	134	88
УК16	>C=O	118	72	121	80	3-(2-пиридил)К1	>C=O	128	79	141	92
	−C≡N	103	92	112	102		>N-	38	53	45	58

Таблица 2. Расчет спектров поглощения аминокумаринов и их ионных форм

I			II			III			IV		
λ, нм	*f*	Тип	λ, нм	*f*	Тип	λ, нм	*f*	Тип	λ, нм	*f*	Тип
					УК15						
372	0.70	ππ*	317	0.30	ππ*	449	0.77	ππ*	334	0.40	ππ*
350	0.26	ππ*	313	0	nπ*	353	0.07	ππ*	307	0.17	ππ*
328	0.02	πσ*	298	0.33	ππ*	306	0.02	πσ*	275	0.09	ππ*
290	0	πσ*	262	0.01	πσ*	286	0.02	ππ*	249	0	πσ*
275	0.01	πσ*	249	0.01	ππ*	278	0.07	ππ*	246	0.07	ππ*
271	0	nπ*	237	0.30	ππ*	277	0.03	πσ*	240	0.30	ππ*
					УК16						
420	1.20	ππ*	377	0.02	ππ*	456	0.91	ππ*	374	0.63	ππ*
352	0.09	ππ*	359	0.90	ππ*	358	0.23	ππ*	342	0	σπ*
344	0	nπ* + πσ*	315	0	nπ*	341	0	πσ*	329	0.03	ππ*
327	0	nπ* + πσ*	314	0.01	ππ*	330	0.19	ππ*	310	0.01	πσ*
318	0.01	πσ*	284	0.01	πσ*	304	0	σπ*	304	0.17	ππ*
299	0.03	ππ*	266	0.08	ππ*	297	0.02	πσ*	291	0.04	σπ*
					УК17						
394	0.88	ππ*	320	0.01	nπ*	468	0.90	ππ*	365	0.40	ππ*
348	0.09	ππ*	318	0.29	ππ*	346	0.08	ππ*	329	0.22	ππ*
312	0.01	πσ* + ππ*	294	0.36	ππ*	311	0.01	ππ* + πσ*	302	0.07	ππ*
308	0	πσ*	254	0.05	ππ*	310	0.02	ππ* + πσ*	261	0.04	ππ*
268	0	nπ*	251	0.03	ππ*	290	0.10	ππ*	253	0.22	ππ*
279	0.02	πσ*	249	0.01	πσ*	287	0.12	ππ*	247	0.04	ππ*
					AC3F						
376	0.82	ππ*	330	0.30	ππ*	453	0.76	ππ*	372	0.40	ππ*
345	0.14	ππ*	329	0.20	ππ*	350	0.17	ππ*	323	0.22	ππ*
303	0	πσ*	294	0.15	ππ*	309	0.01	ππ*	295	0.01	ππ*
299	0	nπ*	288	0.03	ππ*	299	0	πσ*	284	0.01	ππ*
291	0.02	πσ*	258	0.10	ππ*	278	0.05	ππ*	273	0.14	ππ*
266	0.01	σπ*	253	0.01	πσ*	267	0.04	ππ*	258	0.07	ππ*
					3-(2-пиридил)К1						
366	1.13	ππ*	336	0.96	ππ*	443	0.86	ππ*	384	0.36	ππ*
350	0.12	ππ*	315	0.03	ππ*	348	0.08	ππ*	324	0.32	ππ*
283	0.01	πσ*	314	0.03	ππ*	279	0.35	ππ*	304	0.05	ππ*
277	0.01	σπ*	280	0	σπ*	274	0.06	ππ*	301	0.10	ππ*
276	0.01	nπ*	275	0.01	ππ*	271	0.14	ππ*	266	0.16	ππ*
269	0.01	ππ*	254	0.02	ππ*	267	0.04	ππ*	264	0.27	ππ*
V						VI					
464	0.69	ππ*	336	0.02	ππ* + πσ*	332	1.00	ππ*	283	0.04	πσ*
382	0.39	ππ*	285	0.01	ππ* + πσ*	301	0.02	ππ*	259	0.11	ππ*
344	0.09	ππ*	263	0.29	nπ*	293	0	nπ*	244	0.04	ππ*

Обозначения: I – нейтральная молекула, II – катион по аминогруппе, III – по C=O-группе, IV – дикатион, V – катион по азоту пиридилового цикла, VI – дикатион по азотам алкиламиногруппы и пиридилового цикла.

В табл. 2 приведен расчет спектров поглощения нейтральных и ионных форм для данных молекул. В катионах по атому азота алкиламиногруппы в УК15, УК16 и УК17 спектры поглощения претерпевают существенные изменения: вместо длинноволновой полосы поглощения, связанной с переносом заряда с алкиламиногруппы на пироновую часть молекулы, появляются две более коротковолновые ππ*-полосы ($\Delta\tilde{\nu}$ ~ 3000 - 6000 см$^{-1}$). Они обусловлены переносом заряда с атомов

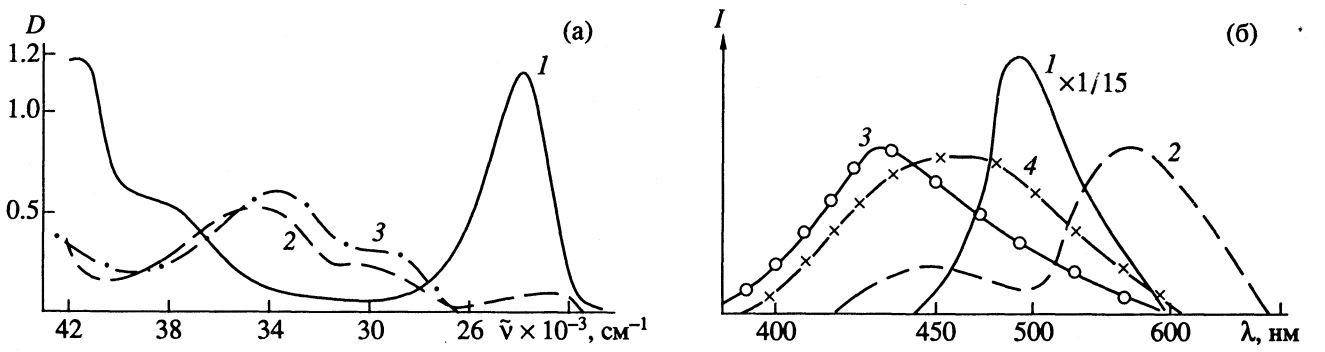


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) УК16 в этаноле; а : *1* – 0, *2* – 40, *3* – 70, *4* – 90 мас. % H_2SO_4; б: *1* – 0, *2* – 30, *3* – 90 мас. % H_2SO_4.

пироновой части и неароматического цикла на бензольное ядро кумаринов. Появление в структурах АС3F и 3-(2-пиридил)К1 дополнительного атома азота влияет на величину гипсохромного сдвига длинноволновой полосы поглощения в катионах ($\Delta\tilde{\nu} \sim 2500$ см$^{-1}$), природа полос остается прежней: перенос заряда осуществляется на бензольное кольцо с других фрагментов молекул. Расчет спектров поглощения катионов по карбонильному кислороду приводит во всех соединениях к батохромному сдвигу длинноволновых переходов без значительных изменений интенсивности этих переходов.

Для всех замещенных кумаринов в газовой фазе наиболее вероятным местом атаки протона является кислород карбонильной группы (табл. 1). Введение электроноакцепторных заместителей в УК16, УК17, АС3F, 3-(2-пиридил)К1 приводит к возникновению новых протонодонорных центров и понижению основных свойств С=О-группы. Значения МЭСП в первых синглетных $\pi\pi^*$-состояниях указывают на увеличение вероятности взаимодействия по карбонильному кислороду по сравнению с основным состоянием. Возбуждение в $n\pi^*$-состояния приводит к полному исчезновению минимумов около атома кислорода карбонильной группы и появлению минимума около бензольного кольца.

В то же время для соединений, содержащих алкиламиногруппу, наблюдается несовпадение основности в газовой фазе с основностью в полярных растворителях. М.И. Кабачник показал [9], что в газовой фазе карбонильная группа превосходит по основным свойствам амино- и алкиламиногруппы, тогда как в жидкой фазе они меняются местами. В кумаринах УК15, УК16, УК17, АС3F первое протонирование в полярном растворителе в основном состоянии проходит по азоту неароматического цикла (табл. 3; рис. 2а, кривая *3*). Дикатион в основном состоянии образуется лишь для УК15. При расчете методом ЧПДП электронной структуры кумаринов наблюдается некоторое уменьшение отрицательного заряда на

Таблица 3. Положения длинноволновых полос поглощения и длин волн флуоресценции (нм) при протонировании аминокумаринов по разным центрам ($c = 0.05$ ммоль/л), растворитель – этанол с добавками серной кислоты (мас. %)

Соединение	Основное состояние					Возбужденное состояние						
	0	0.01	20	30	90	0	0.01	5	10	30	70	90
	I	V	II	II	VI	I	V	III	III	III	IV	IV
УК15	371		271 317		302 (IV)	454		508				440
УК16	421			291 342		468				(513) (420 - 440)		470
УК17	416			278 325		515			562		477	
АС3F	393			363		475				513	490	
3-(2-пиридил)К102	407	439			296 333	480	524				(448)	
3-(2-пиридил)К1	387	411			290 323	460	475				(418)	

Примечание. В скобках приведены данные для 40 мас. % H_2SO_4. Обозначения I - VI см. табл. 2.

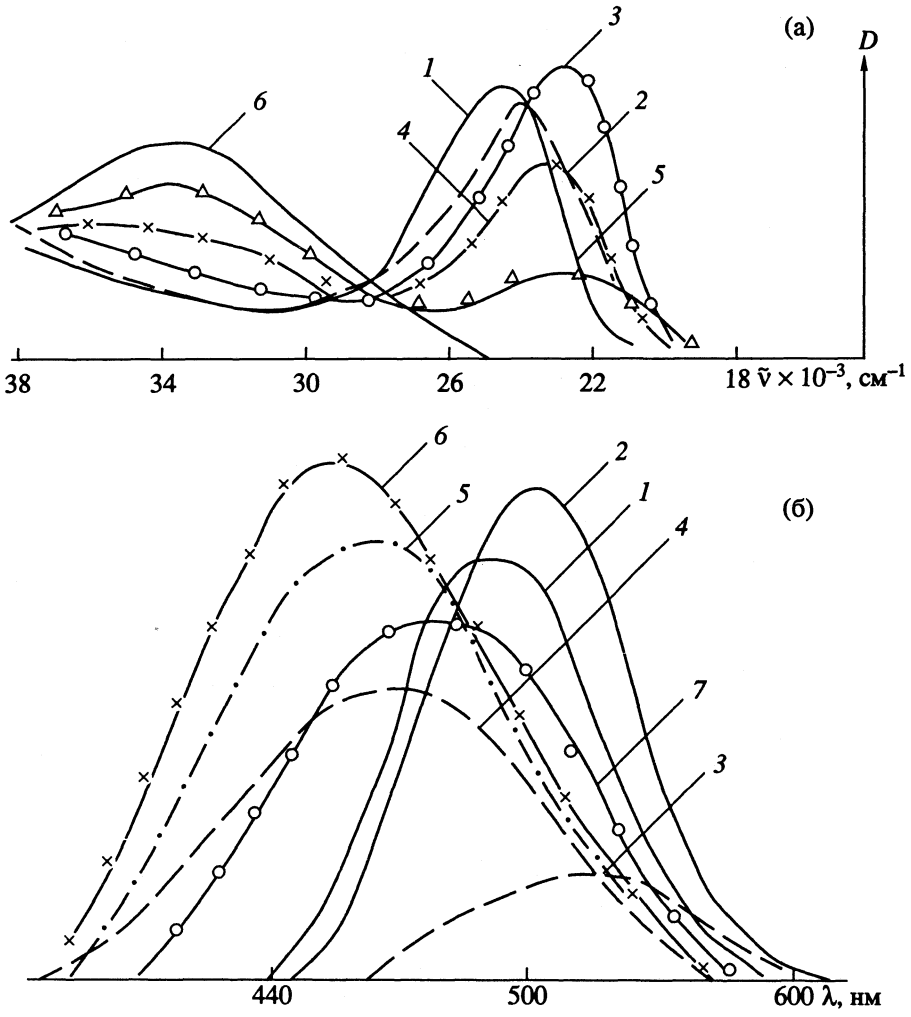


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) этанольных растворов 3-(2-пиридил)К1; а: *1* – 0, *2* – 0.1, *3* – 1, *4* – 10, *5* – 50, *6* – 90 мас. % H_2SO_4; б: *1* – 0, *2* – 1, *3* – 10, *4* – 30, *5* – 40, *6* – 60, *7* – 90 мас. % H_2SO_4.

карбонильном кислороде при введении в структуру дополнительных протоноакцепторных центров, что приводит к уменьшению минимумов потенциалов около группы >C=O (табл. 1) и затрудняет образование дикатионов для остальных кумаринов в основном состоянии (табл. 3).

Переход в электронно-возбужденное синглетное состояние, как правило, сопровождается перераспределением электронной плотности с повышением реакционной способности молекул. Во флуоресцентном первом синглетном состоянии наблюдается явление катионной фототаутомерии: в УК15, УК17, АС3F первое протонирование проходит по *n*-электронам карбонильного кислорода, что сопровождается длинноволновым сдвигом флуоресценции с падением интенсивности излучения (рис. 2). В кумарине УК16 явно видно почти одновременное появление моноканионов по алкиламиногруппе и карбонильному кислороду (рис. 2б, кривые *2*, *3*). Завершается процесс также образованием дикатиона (рис. 2б, кривая *4*).

По величине основности в первом возбужденном состоянии аминокумарины располагаются в ряду: УК15 > УК17 > АС3F > УК16, т.е. основность падает с введением трифторметилгруппы и еще сильнее уменьшается при появлении в структуре CN-группы. Падение интенсивности флуоресценции при образовании катионов по C=O-группе объясняется тем, что в основном состоянии первое протонирование проходит по азоту неароматического цикла, приводящее к исчезновению длинноволновой полосы поглощения, а значит, и изменению условий возбуждения флуоресценции.

Увеличение протоноакцепторной способности пиронового фрагмента в 3-пиридилзамещенных К1 и К102 может привести к смене порядка протонирования, характерного для аминокумаринов. Действительно, первое протонирование проходит при существенно меньших концентрациях серной кислоты с длинноволновым сдвигом первой полосы поглощения (рис. 3, табл. 3). Поскольку батохромный сдвиг полос характерен

как при протонировании карбонильного кислорода, так и пиридилового азота [10] (табл. 2), то однозначно определить, по какому из центров образуется катион, весьма непросто. Расчет, проведенный методом МЭСП, показывает существование одной потенциальной ямы для карбонильного кислорода и пиридилового азота в плоскости молекулы для 3-(2-пиридил)К1. Лишь в случае *мета-* и *пара*-пиридилзамещения около атома азота образуется свой минимум энергии, причем значения электростатического потенциала, вычисленные над плоскостью молекулы выше, чем в плоскости (табл. 1).

Из табл. 3 и рис. 3 видно, что и в основном, и в первом возбужденном синглетном состояниях дикатион для 3-(2-пиридил)К1 образуется при последующем присоединении протона к атому азота диэтиламиногруппы. Флуоресценция дикатиона, таким образом, как и в случае других аминокумаринов, смещена в голубую область спектра по сравнению с нейтральной молекулой. Расчет спектров поглощения показывает, что коротковолновый сдвиг полосы поглощения характерен лишь для дикатиона по пиридиловому азоту и азоту алкиламиногруппы. Образование дикатиона с участием карбонильного кислорода, наоборот, приводит к длинноволновому сдвигу поглощения по отношению к спектру поглощения нейтральной формы. Вероятнее всего, первое протонирование проходит по азоту пиридилового кольца. Хотя для более точного определения первого центра протонирования необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Таким образом, в аминокумаринах с закрепленной алкиламиногруппой в основном состоянии первое протонирование происходит по атому азота неароматического цикла; введение дополнительных протоноакцепторных центров в структуру молекулы приводит к понижению основности по карбонильному кислороду и затрудняет образование дикатионов; дикатион образуется лишь для молекулы, содержащей только два центра (неароматический азот и карбонильный кислород). Наоборот, введение пиридилового фрагмента в третье положение кумарина (пространственно близко расположенного к C=O-группе) приводит к смене последовательности образования протонированных форм: первое протонирование проходит по пироновому кольцу, второе – по азоту алкиламиногруппы. Появление в структурах протоноакцепторных центров замедляет реакцию протонирования по C=O-группе (образование катионов проходит при бóльших добавках серной кислоты), в то же время облегчает образование дикатионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильева Н.Ю., Соколова И.В., Васильев Н.Ф.* // Изв. вузов. Физика. 1991. № 10. С. 35.
2. *Васильева Н.Ю., Соколова И.В., Дегтяренко К.М., Кропачев А.В.* // Там же. 1990. № 7. С. 123.
3. *Самсонова Л.Г. и др.* // Квантовая электроника. Киев, 1992. Вып. 41. С. 63.
4. *Ужинов Б.М., Дружинин С.Н.* // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Л., 1991. С. 69.
5. Физическая химия / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1985. С. 31 - 63.
6. *Юфит Д.С., Кирпиченок М.А., Грандберг И.И.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по фотохимии. Суздаль, 1988. С. 141.
7. *Артюхов В.Я.* // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 13. С. 418.
8. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 255 - 270.
9. *Кабачник М.И.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 9. С. 1523.
10. *Васильева Н.Ю., Соколова И.В., Афанасиади Л.Ш., Тур И.Н.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1667.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1423 - 1426

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.572.128

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРААЗАПОРФИНА В РЕАКЦИИ КООРДИНАЦИИ С ИОНАМИ Zn(II)

© 1994 г. О. Г. Хелевина, С. В. Тимофеева, Б. Д. Березин, С. И. Вагин

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 30.06.93 г.

Изучена реакция комплексообразования Zn^{2+} с галогенпроизводными тетраазапорфина в смеси растворителей пиридин–уксусная кислота. Показано, что при комплексообразовании в уксусной кислоте с добавкой 1% пиридина электронные эффекты атомов галогенов не проявляются. Предположено, что скорость реакции определяется сольватацией переходного состояния.

Вопрос о строении реакционного центра порфириновых молекул чрезвычайно важен в координационной химии порфиринов, поскольку особенности N–H-связей определяют условия и скорости комплексообразования, стабильность и состояние порфиринов в протонодонорных и протоноакцепторных средах.

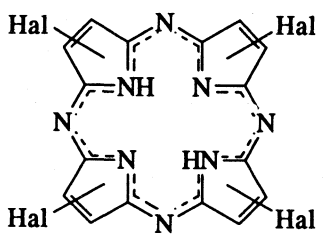
В лигандах-порфиринах центральные протоны локализованы [1], тогда как состояние протонов в лигандах-тетраазапорфиринах служит в литературе предметом дискуссий. Данные ИК- [2], ПМР- [3] и электронной абсорбционной спектроскопии [2] позволяют предположить наличие внутренней ионизации N–H-связей в макроцикле тетраазапорфиринов. Так, в работе [3] методом ПМР-спектроскопии показано, что энтальпия активации внутримолекулярного переноса протона для H_2T (*трет*-$C_4H_9)_4$ составляет 42 кДж/моль, что ниже, чем для порфина (49 кДж/моль). Тетраазазамещение в молекуле порфина приводит к увеличению скорости миграции иминных протонов [3]. Усиление ароматичности макроцикла при тетраазазамещении приводит к понижению энергии низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), что способствует стабилизации аниона T^{2-}, возникающего на стадии переходного состояния реакции комплексообразования [1, 2].

На основании большого экспериментального материала по кислотной ионизации и в области исследования координационных и спектральных свойств тетраазапорфиринов [4, 5], а также нового структурно-динамического подхода [6] можно полагать, что в определенных условиях тетраазапорфирины из состояния с локализованными N–H-связями могут переходить в состояние с делокализованными N–H-связями.

В предыдущих исследованиях комплексообразования тетраазапорфина (H_2T) и его алкил- и арилпроизводных в ряде органических растворителей [7 - 9] было показано, что в отличие от порфиринов координация солей с тетраазапорфиринами в протоноакцепторных растворителях идет с высокими скоростями, низкими значениями энергии и энтропии активации. Протоноакцепторные растворители способствуют поляризации N–H-связей, связыванию и удалению из полости макроцикла двух внутрициклических атомов водорода, благоприятствуя тем самым протеканию реакции. В протонодонорных растворителях скорости комплексообразования тетраазапорфиринов приближаются к полученным для порфиринов [10]. Эффект ускорения реакции за счет азазамещения исчезает, так как в протоноакцепторных сильнокоординирующих растворителях реализуется делокализованная структура H_2T с ионизированными атомами водорода реакционного центра, а в протонодонорных – локализованная, характерная для собственно порфиринов. Таким образом, основным фактором, определяющим скорость координации тетраазапорфиринов, является состояние N–H-связей в реакционном центре. С целью исследования влияния природы заместителей в пиррольных кольцах H_2T на кинетику и механизм реакции координации в настоящей работе изучено комплексообразование галогенпроизводных тетраазапорфина с ацетатом цинка в смеси растворителей пиридин–уксусная кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрабромтетраазапорфин получали по методу [11]. Тетрахлор- и тетрафтортетраазапорфирины получали согласно [12].



Ацетат цинка марки "х. ч." перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Пиридин (Ру)

Таблица 1. Кинетические параметры образования комплексов цинка галогенпроизводных H_2T в среде НОАс–1% Ру при $[H_2THal_4]_0 = 2 \times 10^{-6}$ моль/л

$[ZnAc_2]_0 \times 10^4$, моль/л	$k_{эф} \times 10^7$, $с^{-1}$	$k_v \times 10^4$, л/(моль с)	E, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль К)
		$ZnTF_4$		
0.40	0.27	6.8	73 ± 4	153 ± 12
0.80	0.37	4.6	79 ± 4	130 ± 11
1.60	1.99	12	63 ± 5	170 ± 15
3.20	2.47	7.7	71 ± 7	142 ± 19
7.08	4.37	6.2	74 ± 3	137 ± 10
		$ZnTCl_4$		
0.29	0.30	11	77 ± 3	138 ± 13
0.57	0.50	9	79 ± 3	127 ± 11
1.04	1.80	11	77 ± 4	128 ± 10
1.86	2.40	13	75 ± 4	128 ± 10
3.29	3.80	12	76 ± 5	121 ± 11
		$ZnTBr_4$		
0.44	1.00	23	75 ± 5	135 ± 11
0.89	1.00	20	82 ± 7	110 ± 15
1.77	2.00	10	86 ± 8	94 ± 20
3.54	7.00	21	78 ± 4	107 ± 10
7.08	19.00	27	72 ± 5	107 ± 11

Примечание. Значения $k_{эф}$ и k_v рассчитаны по уравнению Аррениуса при 298 К.

Таблица 2. Кинетические параметры образования комплексов цинка галогенпроизводных H_2T в среде 60% НОАс–40% Ру при $[H_2THal_4]_0 = 2 \times 10^{-6}$ моль/л

$[ZnAc_2]_0 \times 10^4$, моль/л	$k_{эф} \times 10^5$, $с^{-1}$	k_v, л/(моль с)	E, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль К)
		$ZnTF_4$		
0.45	1.20	0.267	57 ± 3	156 ± 7
0.91	2.70	0.300	54 ± 5	159 ± 9
1.82	4.90	0.270	56 ± 2	148 ± 7
3.63	8.80	0.242	58 ± 4	136 ± 10
7.26	19.50	0.268	56 ± 3	136 ± 10
		$ZnTCl_4$		
0.29	0.70	0.234	53 ± 5	174 ± 11
0.57	1.20	0.209	55 ± 6	164 ± 15
1.14	2.70	0.238	53 ± 4	162 ± 12
2.27	4.80	0.209	55 ± 6	153 ± 17
4.53	10.70	0.236	53 ± 5	152 ± 13
		$ZnTBr_4$		
0.45	0.09	0.200	71 ± 2	131 ± 10
0.91	0.18	0.199	71 ± 4	125 ± 12
1.82	0.39	0.214	69 ± 3	125 ± 12
3.63	0.64	0.176	72 ± 2	111 ± 10
7.26	1.42	0.196	71 ± 5	108 ± 15

Примечание. Значения $k_{эф}$ и k_v рассчитаны по уравнению Аррениуса при 298 К.

и уксусную кислоту (НОАс) очищали и осушали по методике [13].

Для проведения кинетических измерений в термостатированную кювету спектрофотометра СФ-26 помещали равные объемы растворов галогенпроизводных H_2T и ацетат цинка в смеси растворителей пиридин–уксусная кислота. Скорость комплексообразования определяли в интервале 333 - 363 К по изменению оптической плотности растворов на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения образующегося комплекса (λ_{max} = 612 нм для $ZnTHal_4$, Hal = F, Cl, Br). Экспериментальные данные представлены в табл. 1 - 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В пиридине при комнатной температуре электронный спектр поглощения (ЭСП) галогенпроизводных H_2T из двухполосного становится однополосным (рисунок), как мы полагаем, вследствие образования пиридиниевой соли [14]. Вероятно, из-за преобладающего электроноакцепторного действия атомов галогенов возможна сильная поляризация N–H-связей в реакционном центре порфиринов вплоть до их внутренней ионизации. Этим объясняется легкость образования с галогенпроизводными H_2T пиридиниевых солей. Кислотная ионизация N–H-связей в пиридине является

Таблица 3. Кинетические параметры образования комплексов $ZnTHal_4$ в смеси растворителей НОАс–Ру при $[H_2T]_0 = 2 \times 10^{-6}$ моль/л

Hal	k_v^{298}, л/(моль с)	E, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль К)
	99% НОАс–1% Ру		
–	0.0054	52 ± 7	180 ± 16
F	0.00074	72 ± 4	146 ± 13
Cl	0.0011	77 ± 4	128 ± 11
Br	0.0020	78 ± 6	10 ± 13
	60% НОАс–40% Ру		
–	0.191	62 ± 3	106 ± 10
F	0.270	58 ± 3	147 ± 8
Cl	0.225	54 ± 5	161 ± 11
Br	0.197	71 ± 3	120 ± 12

причиной высоких скоростей комплексообразования галогенпроизводных. Комплексы металлов образуются практически сразу при сливании растворов порфиринов и соли в пиридине. В 100%-ной уксусной кислоте тетрахлор- и тетрафтортетраазапорфин не растворяются. Поэтому комплексообразование галогенпроизводных H_2T с ацетатом цинка проводили в уксусной кислоте с добавкой 1% пиридина и в смеси, содержащей 60% уксусной кислоты и 40% пиридина. В этих средах хорошо растворяются лиганды, ацетат цинка и образующиеся комплексы, а пиридиниевые соли не образуются.

Реакция комплексообразования H_2THal_4 с ацетатом цинка протекает в соответствии с обобщенной для порфиринов схемой [1]:

$$H_2THal_4 + [Zn(Ac)_2S_{n-2}] \longrightarrow ZnTHal_4 + 2HAc + (n-2)S, \quad (1)$$

где S – растворитель. Образование комплекса Zn(II) с H_2THal_4 описывается кинетическим уравнением первого порядка по порфирину:

$$-(d[H_2THal_4]/d\tau) = k_{эф}[H_2THal_4], \quad (2)$$

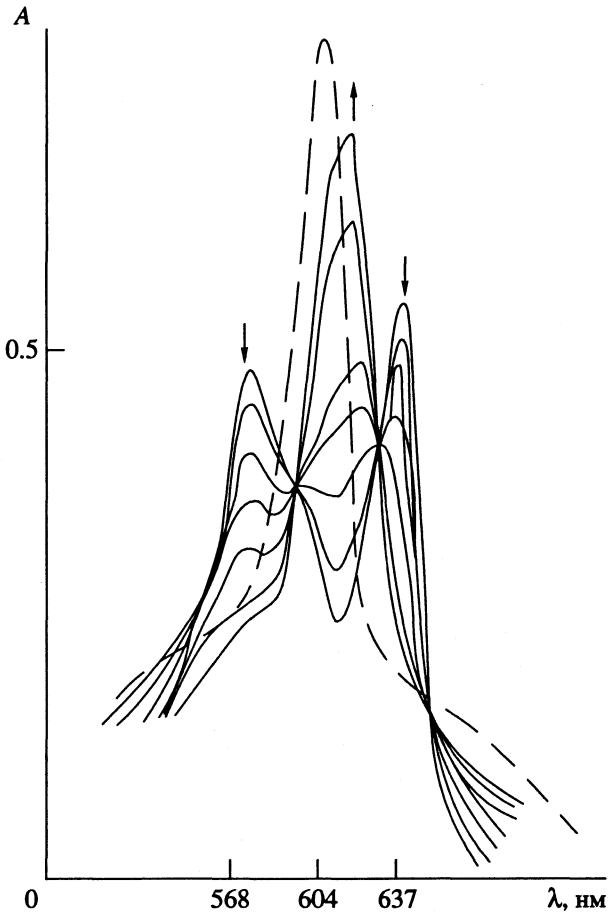
где $k_{эф} = k_v[ZnAc_2]^n$.

Порядок реакции по $ZnAc_2$, определенный графически как тангенс угла наклона линейной зависимости $\lg k_{эф} = f(\lg[ZnAc_2])$ близок к 1 (для $ZnTBr_4$ – 0.9; $ZnTCl_4$ – 0.9; $ZnTF_4$ – 0.8) во всех изученных средах.

Координация H_2THal_4 ацетатом цинка происходит по тому же бимолекулярному механизму, что и координация незамещенного H_2T [7]. Кинетические данные в среде HOAc–1% Py показывают, что чем более электроотрицателен атом галогена, тем меньше скорость комплексообразования (табл. 1), а наибольшую скорость имеет незамещенный H_2T (табл. 3). Влияние атомов галогенов на макроцикл передается с полуизолированных C_β=C_β-связей на реакционный центр порфирина (H_2N_4) не только по индукционному механизму, но и за счет эффекта $n\pi$-сопряжения с макроциклом. Действие (+*C*)-эффекта галогена на координационный центр будет обратным действию его индукционного (–*I*)-эффекта. Индукционный (–*I*)-эффект увеличивается в ряду: Br ⟶ Cl ⟶ F. Вероятно, эффект $n\pi$-сопряжения преобладает над индукционным эффектом, что будет способствовать уменьшению поляризации N–H-связей реакционного центра и соответственно уменьшению скорости комплексообразования в ряду:

$$H_2T > H_2TBr_4 > H_2TCl_4 > H_2TF_4.$$

В среде 60% HOAc–40% Py наблюдается отсутствие подобного эффекта. Введение атомов галогенов изменяет не только состояние N–H-связей, но



Изменение ЭСП H_2TCl_4 при комплексообразовании с $ZnAc_2$ в среде HOAc–1% Py при 70°C; $[H_2TCl_4]_0 = 1.8 \times 10^{-6}$ моль/л, $[ZnAc_2]_0 = 3.29 \times 10^{-4}$ моль/л; пунктир – Py-соль.

и структурные параметры H_2T, распределение электронной плотности в макроцикле. Поэтому электронные эффекты в ряде растворителей и бинарных смесях могут перекрываться эффектами сольватации реагентов и переходного состояния и не влиять на скорость комплексообразования.

В среде с 40%-ным содержанием пиридина в уксусной кислоте скорости комплексообразования на два порядка выше, чем в среде с малым (1%) содержанием пиридина. Таким образом, поляризация N–H-связей протоноакцепторным растворителем является основным фактором, определяющим скорость координации галогенпроизводных тетраазапорфина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1979. 280 с.
2. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 520 с.

3. *Гришин Ю.К., Субботин О.А., Устынюк Ю.А.* // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 2. С. 352.

4. *Шейнин В.Б., Березин Б.Д., Хелевина О.Г.* // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 7. С. 1571.

5. *Хелевина О.Г.* Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1991. 385 с.

6. *Мамаев В.М., Глориозов И.П., Орлов В.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 11. С. 1317.

7. *Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Стужин П.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2181.

8. *Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Герасимова Н.Д., Стужин П.А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 11. С. 2768.

9. *Хелевина О.Г., Березин Б.Д., Петров О.А., Глазунов А.В.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 8. С. 1047.

10. *Хелевина О.Г., Стужин П.А., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. техн. 1989. Т. 32. № 12. С. 44.

11. *Чижова Н.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1990. 164 с.

12. *Тимофеева С.В., Хелевина О.Г., Березин Б.Д.* // III Российская конф. "Химия и применение неводных растворов". Иваново, 1993. С. 243.

13. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.

14. *Whaliey M.* // J. Chem. Soc. 1961. P. 866.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1427 - 1431

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ИОНАМИ

© 1994 г. И. С. Перелыгин, С. А. Шатохин

Уфимский государственный авиационный технический университет

Поступила в редакцию 20.07.93 г.

Полуэмпирическим методом ППДП с модифицированным потенциалом взаимодействия остовов рассчитаны сечения потенциальной поверхности, энергии связей и карты распределения электростатического потенциала в комплексах молекулы тетрагидрофурана (ТГФ) с катионами лития и натрия. Исследованы строение и взаимное влияние связей в комплексах ТГФ...M^+...A^-, где $M^+ = Li^+$, Na^+ и $A^- = ClO_4^-$, NO_3^-, SCN^-.

Исследование физико-химических свойств и особенностей ион-молекулярных и межионных взаимодействий в апротонных растворителях является актуальной задачей, что связано с быстрым развитием новых технологических процессов, основанных на неводных растворах. Применение методов колебательной спектроскопии к изучению растворов перхлоратов, нитратов, тиоцианатов лития и натрия в тетрагидрофуране (ТГФ) позволяет выявить особенности межчастичных взаимодействий в комплексах различного состава [1 - 4]. Анализ этих же объектов теоретическими квантово-химическими методами дает возможность раскрыть физическую картину ион-молекулярных и межионных взаимодействий, проследить взаимосвязь между структурными и спектральными характеристиками исследуемых объектов [5, 6].

В данной работе излагаются результаты квантово-химических расчетов электростатического поля, распределения зарядов и формы потенциальной поверхности молекулы ТГФ относительно координат ион-молекулярной связи при ее взаимодействиях с ионами Li^+ и Na^+, а также взаимного влияния ион-молекулярных и ион-ионных связей в комплексах, образуемых молекулой ТГФ с катионами лития и натрия, когда последние входят в состав ионной пары с многоатомными анионами ClO_4^-, NO_3^- и SCN^-. Для расчетов использовался полуэмпирический метод ППДП с модифицированным потенциалом взаимодействия остовов. Все расчеты проводились по разработанному ранее комплексу программ для численного анализа параметров потенциальной функции многоатомных соединений [7].

В процессе вычислений исходная геометрия молекулы ТГФ и анионов оставалась неизменной, так как изменения геометрических характеристик исследуемых соединений при их взаимодействиях не выходят за рамки точности метода расчета, а получаемые при этом результаты не имеют существенных различий. Это согласуется и с данными неэмпирических расчетов геометрии молекул и ионов при парных взаимодействиях с катионами щелочных элементов [8, 9]. Оптимизация проводилась только по тем из внутренних координат, которые непосредственно примыкают к катиону. Варьирование расстояний катион–молекула и катион–анион осуществлялось в пределах от 0.15 до 2.00 нм, что в последнем случае соответствовало расчету практически изолированных частиц.

Физическая картина ион-молекулярных взаимодействий достаточно отчетливо проявляется при анализе распределения электростатического поля в ближайшем окружении молекул и ионов. Это связано с тем, что потенциальная энергия взаимодействия между молекулой и ионом, на начальных этапах сближения, в основном, носит электростатический характер [5]. Эквипотенциальные поверхности электростатического поля дают качественную картину поверхности потенциальной энергии взаимодействующих частиц [10]. Поэтому анализ карт электростатического потенциала позволяет предсказывать вероятные конфигурации образующихся комплексов.

На рис. 1 приведено сечение эквипотенциальной поверхности электростатического поля молекулы тетрагидрофурана в плоскости, проходящей через атомы углерода и кислорода. Очевидно, образование ион-молекулярной связи возможно только через атом кислорода, когда катион расположен на оси симметрии молекулы тетрагидрофурана. Интересно, что в области отрицательного потенциала электростатическое поле имеет заметно большую величину, чем в аналогичной области положительных значений, где градиент потенциала меньше. Кроме того, на расстояниях, характерных для образования межмолекулярных и ион-молекулярных связей (0.2 нм), величина потенциала у атома кислорода составляет примерно -1.0 нм$^{-1}$, а в окрестности атомов водорода молекулы ТГФ – в пределах от 0.2 до 0.3 нм$^{-1}$, т.е.

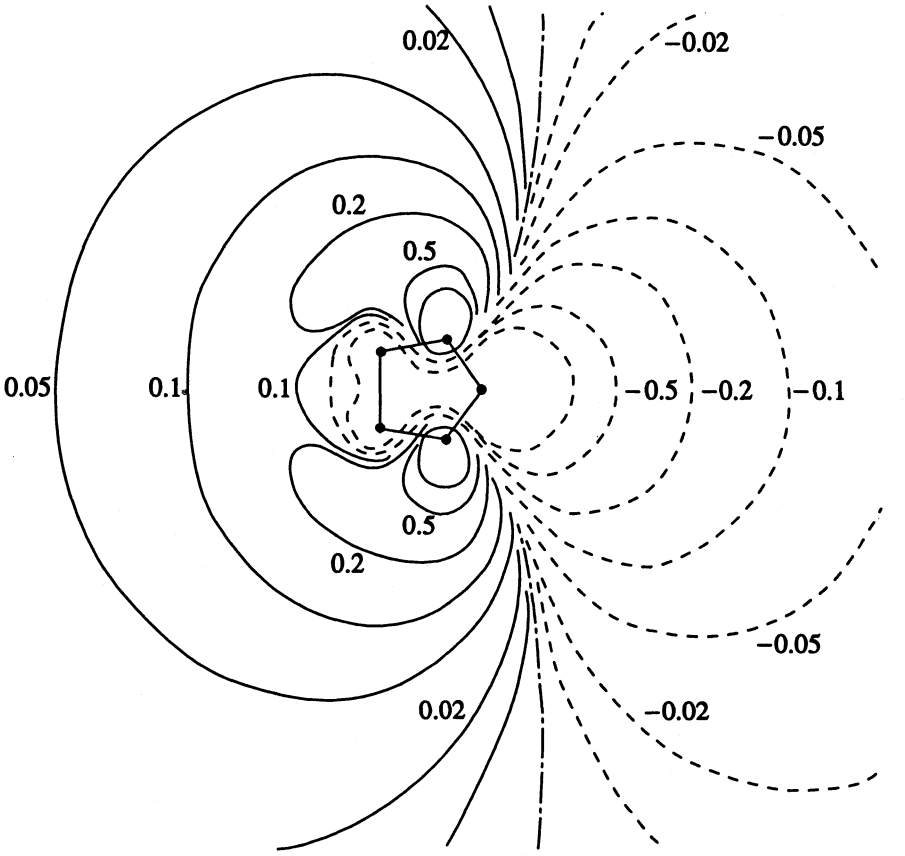


Рис. 1. Распределение электростатического потенциала молекулы тетрагидрофурана (значения в $нм^{-1}$).

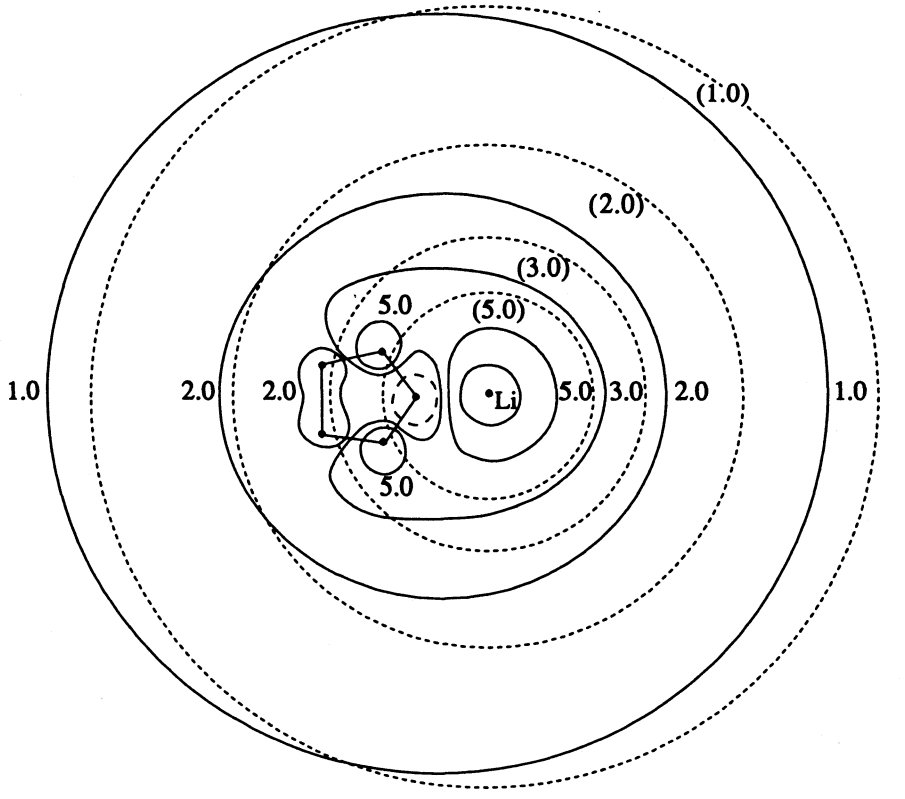


Рис. 2. Распределение электростатического потенциала молекулы тетрагидрофурана, координированной с катионом лития. (Точками показаны эквипотенциальные линии изолированного катиона.)

в 3 - 5 раз меньше. Поэтому (из-за корреляции между потенциалом электростатического поля и энергией ион-молекулярной связи) в растворах солей в тетрагидрофуране связь с катионом оказывается гораздо прочнее, а ее воздействие на молекулу существенно больше, чем при взаимодействии с анионом. Этим, по-видимому, объясняется малая чувствительность колебательного спектра молекулы тетрагидрофурана в растворах исследуемых солей к взаимодействию с анионом, тогда как взаимодействие с катионом имеет четкие спектральные признаки, зависящие от его природы [2 - 4].

Образование ион-молекулярной связи приводит к существенному изменению электростатического поля в пространстве около молекулы тетрагидрофурана (рис. 2), которое в данном случае представляет собой несколько искаженное поле положительного иона. Для сравнения точками показаны эквипотенциальные линии изолированного катиона. При этом отчетливо наблюдается эффект экранировки поля катиона, что не может не сказаться на его координирующей способности и приводит, как будет показано ниже, к ослаблению связи катион–анион в ионной паре.

Приведенные карты электростатического потенциала дают статическую картину зарядового

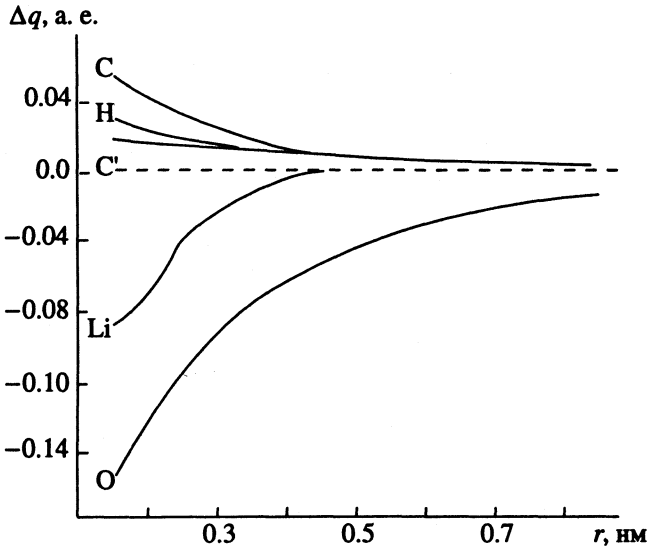


Рис. 3. Изменения зарядов на атомах при сближении молекулы тетрагидрофурана с катионом лития.

распределения молекулы ТГФ и катиона лития в двух крайних состояниях: до и после образования связи (в случае с катионом натрия карты эквипотенциальных линий не претерпевают качественных изменений). Представленные на рис. 3

Рассчитанные характеристики ион-молекулярных и межионных связей в ионных комплексах молекулы тетрагидрофурана

Комплекс	ТГФ...M^+		M^+...A^-		Суммарные заряды		
	$-\Delta E$	r	$-\Delta E'$	r'	ТГФ	M^+	A^-
ТГФ...Li^+	222	0.175			0.077	0.923	
$Li^+...ClO_4^-$			475	0.247		0.924	−0.924
ТГФ...$Li^+...ClO_4^-$	166	0.175	430	0.246	0.056	0.883	−0.939
$Li^+...NO_3^-$			531	0.220		0.916	−0.916
ТГФ...$Li^+...NO_3^-$	143	0.179	468	0.231	0.051	0.880	−0.931
$Li^+...NCS^-$			476	0.173		0.866	−0.866
ТГФ...$Li^+...NCS^-$	139	0.184	405	0.182	0.054	0.848	−0.902
$Li^+...SCN^-$			412	0.223		0.821	−0.821
ТГФ...$Li^+...SCN^-$	147	0.185	294	0.237	0.058	0.831	−0.889
ТГФ...Na^+	143	0.215			0.054	0.946	
$Na^+...ClO_4^-$			386	0.288		0.943	−0.943
ТГФ...$Na^+...ClO_4^-$	98	0.215	353	0.290	0.054	0.888	−0.942
$Na^+...NO_3^-$			433	0.256		0.935	−0.935
ТГФ...$Na^+...NO_3^-$	94	0.215	392	0.265	0.050	0.888	−0.938
$Na^+...NCS^-$			383	0.210		0.902	−0.902
ТГФ...$Na^+...NCS^-$	82	0.221	340	0.213	0.040	0.885	−0.923
$Na^+...SCN^-$			288	0.255		0.866	−0.866
ТГФ...$Na^+...SCN^-$	97	0.218	250	0.269	0.042	0.856	−0.898

Примечание. Значения энергии в кДж/моль; равновесные расстояния в нм; заряды в единицах заряда электрона.

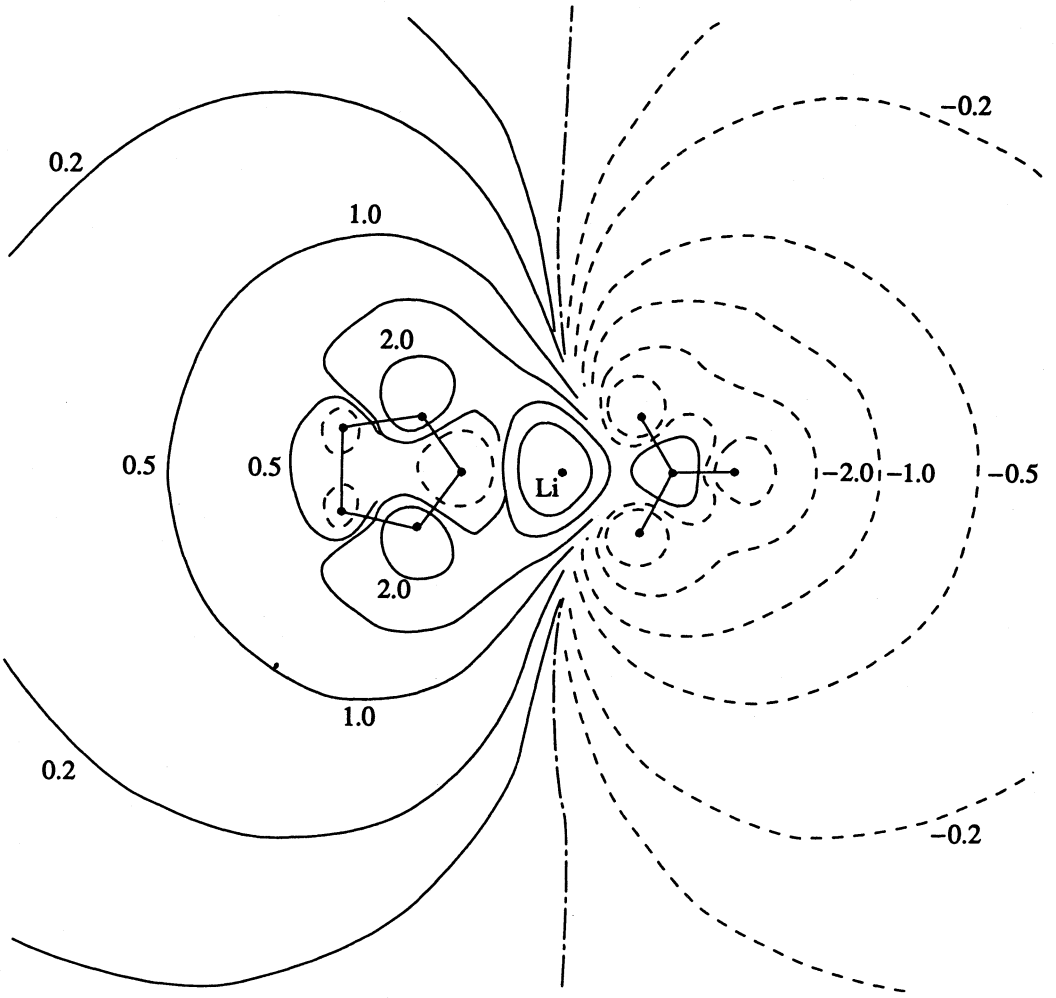


Рис. 4. Распределение электростатического потенциала в комплексе ТГФ...Li^+...NO_3^-.

зависимости изменений зарядов от расстояния молекула–катион дают возможность в определенной мере проследить динамику образования ион-молекулярной связи. Так, например, видно, что уже на расстоянии порядка 0.8 нм поле катиона оказывает поляризующее действие на молекулу ТГФ, то отчетливо проявляется в увеличении отрицательного заряда атома кислорода. При дальнейшем сближении этот эффект монотонно растет вплоть до расстояния 0.4 нм, когда появляется заметное изменение зарядов на всех атомах комплекса, в том числе и перенос заряда на катион. Начиная с этого момента, уменьшение расстояния молекула–катион приводит к резкому перераспределению электронной плотности, что наиболее существенно проявляется на величине зарядов атомов кислорода и лития, через которые и образуется собственно ион-молекулярная связь.

Возмущающее действие катионов лития и натрия естественно приводит к изменению электрооптических свойств молекулы ТГФ, т.е. интенсивностей инфракрасных спектров. Проведенные расчеты силового поля изолированной и координированной с катионом молекулы ТГФ подтверждают хорошо известный экспериментальный факт, что интенсивности инфракрасных полос поглощения более чувствительны к разного рода воздействиям, чем соответствующие частоты нормальных колебаний молекул.

Анализ потенциальных кривых, рассчитанных при варьировании положения катиона относительно молекулы ТГФ, подтверждает выводы, полученные на основе карт распределения электростатического потенциала молекулы тетрагидрофурана. Устойчивой конфигурации соответствует симметричное положение катиона вдоль оси симметрии молекулы ТГФ (см. таблицу).

Процесс образования контактных ионных пар в растворах изученных экспериментально солей [2 - 4] можно проанализировать, используя простейшую модель молекула–катион–анион, которая, как показывает опыт предыдущих исследований [5, 6, 10], позволяет выявить качественные особенности межчастичных взаимодействий.

Координация аниона с катионом, связанным с молекулой ТГФ, позволяет в определенной мере описать процесс образования контактных ионных пар в концентрированном растворе. При этом электростатическое поле такого комплекса (рис. 4) вновь приобретает вид, присущий диполю, однако величина электростатического потенциала примерно на порядок выше, чем в соответствующих областях изолированной молекулы ТГФ. Образование контактной ионной пары во всех рассмотренных случаях (см. таблицу) приводит к уменьшению энергии ион-молекулярной связи примерно на 30% в случае иона ClO_4^- и на 40% в случаях с ионами NO_3^- и NCS^- (последний может образовывать два типа ионных комплексов: через атом азота или атом серы). При этом равновесное расстояние катион–молекула тетрагидрофурана немного возрастает.

Таким образом, воздействие аниона ClO_4^- на катион-молекулярную связь оказывается слабее, чем анионов NO_3^- и NCS^-, которые в этом отношении проявляют практически одинаковые свойства. Перенос электронной плотности с молекулы ТГФ в трехчастичной модели оказывается заметно меньшим, чем для пары катион–молекула, так что образование межионной связи приводит к ослаблению степени воздействия катиона на молекулу. Рассматриваемая трехчастичная модель позволяет выяснить некоторые детали межионных взаимодействий при наличии в ближайшем окружении молекулы растворителя. Воздействие молекулы тетрагидрофурана на ионную пару катион–анион проявляется в уменьшении энергии межионной связи. Одновременно происходит небольшое удлинение связи катион–анион. Характер изменений зарядового распределения в трехчастичной модели коррелирует с рассчитанными энергетическими закономерностями. Так, во всех рассмотренных случаях перенос электронной плотности с аниона меньше, чем в ионной паре катион–анион.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jagodzinski P., Petrucci S.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 9. P. 917.
2. *Перелыгин И.С., Ямиданов С.Я.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 5. С. 1297.
3. *Перелыгин И.С., Климчук М.А., Белобородова Н.Н.* // Там же. 1980. Т. 32. № 4. С. 635.
4. *Перелыгин И.С., Климчук М.А.* // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 5. С. 67.
5. *Gribov L.A., Merzlyak T.T., Perelygin I.S.* // J. Mol. Struct. 1980. V. 67. P. 1.
6. *Перелыгин И.С., Шатохин С.А., Каримова Н.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 55. № 6. С. 935.
7. *Шатохин С.А., Грибов Л.А., Перелыгин И.С.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 1. С. 150.
8. *Almöf J., Ischenko A.A.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 61. № 1. P. 79.
9. *Kyselka P., Havlas Z., Slama I.* // Collect. Czechosl. Chem. Comm. 1987. V. 52. № 1. P. 6.
10. *Перелыгин И.С., Шатохин С.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 267.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1432 - 1437

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194:196.3

РАСЧЕТ ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЙ ДИМЕРА $(O_2)_2$ МЕТОДОМ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 1994 г. Б. Ф. Минаев

Черкасский инженерно-технологический институт

Поступила в редакцию 04.11.93 г.

На основе ограниченного метода Хартри–Фока для открытых оболочек в приближении Рутана для квинтетной конфигурации проведен расчет синглетных (S), триплетных (T) и квинтетных (Q) состояний димера кислорода по методу конфигурационного взаимодействия (КВ) в базисе 6-311 Г** с включением поляризационных функций. Рассмотрены структуры симметрии D_{2h} и C_{2v} при изменении межмолекулярных расстояний (R) от 5 до 2.5 Å. Для основных термов ^1A_g, $^3B_{1u}$ и ^5A_g и ряда возбужденных состояний той же симметрии расчет КВ проведен в полном активном пространстве орбиталей $3\sigma_g$, π_u, π_g и $3\sigma_u$ двух молекул кислорода. Расчет вибронных переходов в симметрии C_{2v} проведен в меньшем базисе КВ с включением не более, чем четырехкратных возбуждений. Установлено, что обменное спиновое расщепление основной конфигурации димера ($X^3\Sigma_g^- X^3\Sigma_g^-$) хорошо описывается гамильтонианом Гейзенберга вплоть до R = 3 Å; S-состояние является низшим и имеет глубину минимума (D_e), равную 24 см$^{-1}$ при R = 3.52 Å; минимум T-состояния смещен (R = 3.6 Å) и менее глубок (D_e = 18 см$^{-1}$); Q-состояние имеет пологий минимум (D_e = 10 см$^{-1}$) при R = 3.7 Å. При равновесных значениях R получены малые значения спиновой плотности на ядрах (7×10^{-5} а. е. при R = 3.52 Å), что свидетельствует о пренебрежимой гибридизации π-орбиталей. Из анализа заселенностей натуральных молекулярных орбиталей сделан вывод, что орбитальные волновые функции S-, T- и Q-состояний заметно отличаются при малых R. Проанализирован спектр димера.

Кислород при нормальных условиях – бесцветный парамагнитный газ. Сжатый газ, а также твердый и жидкий кислород имеют голубую окраску [1], причем α-фаза твердого O_2 антиферромагнитна [2]. Эти и другие особенности конденсированного кислорода могут быть объяснены слабым межмолекулярным взаимодействием (ММВ) двух молекул кислорода [1 - 6]. Основное состояние молекулы O_2 является триплетным ($X^3\Sigma_g^-$), и ММВ в системе $(O_2)_2$ зависит от полного спина системы, что ведет к расщеплению синглетного (S), триплетного (T) и квинтетного (Q) состояний пары [3]. Это расщепление описывают спин-гамильтонианом Гейзенберга [3]:

$$H = -2J_{AB}\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B, \qquad (1)$$

где $\mathbf{S}_A$ и $\mathbf{S}_B$ – операторы полного электронного спина отдельных молекул, J_{AB} – обменный интеграл. Зависимость J_{AB} от межмолекулярного расстояния (R) и взаимной ориентации молекул определяет многие свойства твердого кислорода [1 - 4]. Помимо J_{AB} важен полный потенциал ММВ, который до сих пор еще не был рассчитан методами ab initio.

Димеры $(O_2)_2$ были обнаружены и исследованы в спектрах газовой фазы при низкой температуре [7], в матрице неона [6] и по рассеянию в молекулярных пучках [8]. Положение (R_e) и глубина минимумов (D_e) потенциалов ММВ, полученные в указанных работах существенно различаются. Сечение рассеяния дает изотропный, не зависящий от спина потенциал Леннард-Джонса с параметрами R_e = 3.63 Å, D_e = 92 см$^{-1}$ [8]. Анализ колебательно-вращательного контура ИК-полосы димера дает R_e = 4.8 Å [7]. Эффект Шпольского в матрице неона позволяет оценить T–S-расщепление в димере ~55 см$^{-1}$ (синглет ^1A_g – основное состояние) [6]. Для ближайших соседей в твердой α-фазе (R = 3.2 Å) теоретически получено J_{AB} = = –12.5 K (1 K = 0.6932773 см$^{-1}$), что соответствует T–S-расщеплению в прямоугольной структуре димера, равному 17.3 см$^{-1}$ [3]. Зависимость J от взаимной ориентации и значения R приводит к тому, что усреднение по фононам увеличивает J в ~2.5 раза [3], однако согласие между всеми этими данными остается неудовлетворительным. Экспериментальные значения J_{AB}, полученные из магнитной восприимчивости, теплоемкости и спектра магнонов твердого кислорода [2, 3] также существенно различаются (от –3 до –38 K).

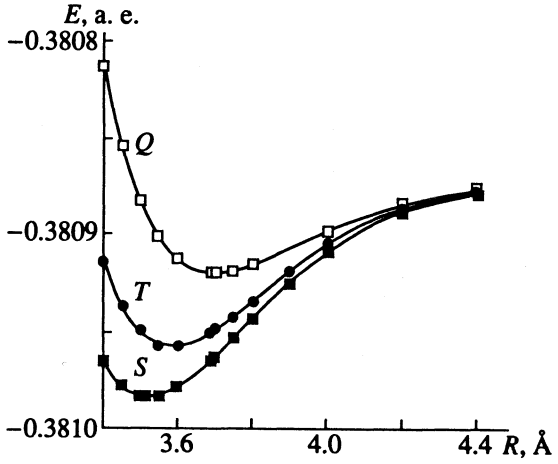
Поскольку теоретические исследования спектральных и химических свойств молекулярного кислорода в различных средах зависят от качества потенциалов ММВ [9 - 14], в данной работе проверяется возможность стандартных методов ab initio предсказать потенциалы ММВ различных состояний димера $(O_2)_2$ и в частности описать

антиферромагнитный характер его основного терма. Обменные взаимодействия двух открытых оболочек, многократно исследованные на последнем примере [2 - 8, 15], определяют также и усиление интенсивности запрещенных переходов в комплексах столкновения O_2 с углеводородами [9 - 12] и спиновый катализ при окислении углеводородов [13, 14 - 16].

Метод расчета. Рассмотрена прямоугольная структура димера $(O_2)_2$, как и в большинстве работ [4 - 7], соответствующая двумерной структуре ближнего порядка в твердом кислороде [1 - 3]. Все расчеты проведены на основе одной конфигурации квинтетного состояния ^5A_g ($^3\Sigma_g^- {}^3\Sigma_g^-$), оптимизация которой осуществлена ограниченным методом Хартри–Фока в приближении Рутана для открытых оболочек [17]. Состояние с максимальным спином является наиболее удобной основой для проведения расчета конфигурационного взаимодействия (КВ) для всех возможных мультиплетов [12]. Расчеты КВ на основе *S*- и *T*-конфигураций методом самосогласованного поля (ССП) давали более высокую энергию. Использован гауссовский АО-базис 6-311 Г** с включением дополнительных поляризационных *p*- и *d*-функций [18]. Оптимизация геометрии комплекса $(O_2)_2$ дала межмолекулярное расстояние R = = 3.695 Å и внутримолекулярное r(O–O) = 1.1523 Å; значение r выше, чем результат оптимизации для свободной молекулы O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) на 0.0001 Å. Поскольку сжатие молекулы O_2 в димере пренебрежимо мало, оптимизированное значение длины связи O–O было использовано фиксированным при всех R. Заметим, что оно отличается от экспериментального значения r(O–O) = 1.2075 Å [19]. Энергия, полученная методом ССП [17] для молекулы O_2 в базисе 6-311 Г** при фиксированном r, равна −149.641890325 а. е. Энергия димера при R = 5 Å в тех же условиях составляет −299.28376667 а. е., т.е. выше суммы энергий двух молекул O_2 на 0.000014 а. е. или на 3 $см^{-1}$. Поскольку энергия ММВ при данном R должна быть как минимум в 4 раза меньше (что видно из интерполяции данных ССП на $R = \infty$), то такое расхождение можно отнести к ошибке, связанной с суперпозицией базисов.

Расчет КВ в димере проводился в полном активном пространстве слегка расщепленных молекулярных орбиталей (МО) $3\sigma_g$, π_u, π_g и $3\sigma_u$ кислорода (16 электронов на 12 орбиталях), что соответствовало учету всех возбуждений вплоть до восьмикратных. Расщепление орбиталей π_g двух молекул в димере имело вид: b_{3u}(−0.193), b_{1g}(−0.189), a_u(−0.188), b_{2g}(−0.184), где в скобках даны энергии МО в атомных единицах (а. е.) при R = 3.52 Å. (Выбор осей задан плоскостью димера xz, ось x совпадает с направлением O–O-связей.) Равномерное распределение четырех электронов с α-спином по этим МО дает квинтетное состояние димера ^5A_g, оптимизированное в методе ССП и воспроизведенное в расчете КВ с небольшими примесями восьми конфигураций типа $\pi_u^2\pi_g^4$, что точно соответствует столкновению двух триплетных молекул $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ с параллельными спинами. Заметим, что примесь основной *Q*-конфигурации остается практически постоянной при любом R (0.9568), тогда как вклады остальных восьми конфигураций слегка перераспределяются (от 0.088 до 0.091). Для *S*- и *T*-состояний имеются четыре основных конфигурации $\pi_u^4\pi_g^2$-типа; перераспределение вкладов между ними весьма существенно с уменьшением R. Вклады конфигураций $\pi_u^2\pi_g^4$ также перераспределяются более эффективно, нежели в *Q*-состоянии. Учет КВ по теории возмущений только для π_g-электронов, проведенный в работе [4], является поэтому лишь качественно верным. В данной работе учет всех возбуждений в полном активном пространстве составил 14 168 конфигураций для триплетов, 9065 – для синглетов и 6528 – для квинтетов. Для каждого мультиплета при этом учтены только состояния одного типа симметрии; кроме основного терма рассчитаны и несколько возбужденных. Для расчета спектра димера в видимой области учтена модель симметрии C_{2v} в виде правильной трапеции с растянутой и сжатой O–O-связями (Δr = 0.01 и 0.02 Å). В КВ при этом включались все возбуждения вплоть до четырехкратных в том же активном пространстве МО. Интенсивности переходов рассчитаны в дипольном приближении.

Результаты расчета для основных термов димера. Потенциальные кривые основных *Q*-, *T*- и *S*-термов (^5A_g, $^3B_{1u}$ и ^1A_g) представлены на рисунке.



Кривые потенциальной энергии квинтетного (*Q*), триплетного (*T*) и синглетного (*S*) состояний димера ($^3\Sigma_g^- {}^3\Sigma_g^-$) в зависимости от межмолекулярного расстояния R, полученные методом КВ в базисе 6-311 Г**. Полная энергия $E_п = E - 299$ а. е.

Таблица 1. Энергии вертикальных переходов (эВ) в молекуле кислорода

Терм	Данная работа	[21]	[19]
$X^3\Sigma_g^-$	0	0	0
$a^1\Delta_g$	0.90	1.12	0.98
$b^1\Sigma_g^+$	1.62	1.85	1.63
$c^1\Sigma_u^-$	6.50	6.06	
$A'^3\Delta_u$	6.67	6.31	~6
$A^3\Sigma_g^+$	6.83	6.46	~6

Примечание. Для терма $X^3\Sigma_g^-$ значение r = 1.15227 Å, полная энергия $E_п$ = −149.69044 а. е. по данным [21], r = 1.236 Å, $E_п$ = = −149.87686 а. е. и в [19] значение r = 1.20752 Å.

Обменное расщепление этих термов хорошо описывается спин-гамильтонианом (1), где $J_{AB} < 0$ при любом R. Заметим, что антиферромагнитный характер этого расщепления воспроизводится и в полуэмпирических теориях [4, 12]. В данном расчете впервые получена ab initio зависимость полной энергии от R. Синглетная компонента имеет минимум при R = 3.52 Å (D_e = 23.97 см$^{-1}$), минимум триплета менее глубок и смещен R = 3.6 Å (D_e = = 18.04 см$^{-1}$). Состояние Q малостабильно (D_e = = 10 см$^{-1}$) и имеет пологий минимум при R = 3.7 Å. Интеграл $|J_{AB}|$ довольно быстро растет с уменьшением R в области равновесных расстояний: при R = 3.7, 3.6 и 3.4 Å он равен соответственно −1.56, −2.42 и −5.6 см$^{-1}$. В целом рост J_{AB} близок к экспоненциальному, и при R = 3 Å имеем J_{AB} = = −28.8 см$^{-1}$. Различия в величинах J_{AB}, определенных из S–T-расщепления ($2J$) и T–Q-расщепления ($4J$), пренебрежимо малы в области равновесных расстояний (0.3% при R = 3.6 Å). При меньших расстояниях эти различия становятся значительными (4% при R = 3 Å); $J(S–T)$ = −187.3 см$^{-1}$, $J(T–Q)$ = = −232 см$^{-1}$ при R = 2.5 Å.

Энергия основного состояния отдельной молекулы O_2, рассчитанная по методу КВ в том же активном пространстве, равна −149.69043852 а. е. Энергии S-, T- и Q-состояний при R = 5 Å практически совпадают (−299.38087440 а. е.). Таким образом, она превышает сумму энергий двух молекул O_2 на 0.58 см$^{-1}$, что свидетельствует о невысокой ошибке, связанной с несогласованностью размеров базисов КВ. В молекуле O_2 базис полного активного пространства $3\sigma_g$-, π_u-, π_g- и $3\sigma_u$-МО (восемь электронов на шесть МО) весьма скромен (105 конфигураций). Однако расчет спектра кислорода представляется вполне приемлемым (табл. 1) для качественного отнесения атмосферных полос (b, $a \longleftarrow X$) и полос Герцберга (A, A', $c \longleftarrow X$) в кислороде, а также комбинированных полос в димере.

Спектр димера в конфигурации D_{2h}. Расчет низших возбужденных S- и T-состояний в том же базисе КВ, что и для основных термов, представлен в табл. 2. Здесь же даны спиновые плотности на ядрах в основном Q-состоянии и заселенности натуральных орбиталей π_g оболочек в основных S- и T-термах. Как видно из табл. 2, энергия первого перехода $^1(^3\Sigma_g^-\,{}^3\Sigma_g^-)$–$^1(^1\Delta_g\,{}^1\Delta_g)$, имеющего симметрию 1^1A_g–2^1A_g, увеличивается с уменьшением R, достигая сдвига 11 см$^{-1}$ при равновесном R_e = 3.52 Å. Для перехода в следующую 3^1A_g-компоненту также получен синий сдвиг, который увеличивается быстрее, так что щель между ^1A_g-компонентами верхнего терма растет: $\Delta\nu$ = 5.7 см$^{-1}$ при R = 3.52 Å и $\Delta\nu$ = 9.6 см$^{-1}$ при R = 3.4 Å. Переход $^3(^3\Sigma_g^-\,{}^3\Sigma_g^-)$–$^3(^3\Sigma_g^-\,{}^1\Delta_g)$ симметрии $^3B_{1u}$–$^3B_{1u}$, напротив, имеет небольшой красный сдвиг с уменьшением R вплоть до 3 Å. (По сравнению с [4, 6] в данной работе изменен выбор осей z и x, в связи с чем меняются обозначения неприводимых представлений B_{3u} на B_{1u}.) Спиновая плотность на ядрах в димере $(O_2)_2$ индуцируется слабо, что указывает на малую степень гибридизации π-орбиталей. Возникающая при этом константа изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) спектра ЭПР димера составляет 0.3 МГц при R = 3.52 Å и 0.86 МГц при R = 3.3 Å. Из табл. 2 видно, что пространственные волновые функции S-, T- и Q-состояний основного терма заметно отличаются при малых R. Заселенности натуральных орбиталей π_g оболочки, полученные методом КВ в полном активном пространстве 12 МО, различны для S- и T-состояний уже при равновесных расстояниях; в квинтете заселенности π_g-МО все близки 1.037 (лишь при R = 2.5 Å они отличаются на 0.001).

В табл. 3 приведены результаты расчета вертикального спектра димера симметрии D_{2h} при R = 3.6 Å. При этом в КВ учтены все возбуждения вплоть до четырехкратных в том же активном пространстве 12 МО. По сравнению с данными, полученными с учетом восьмикратных возбуждений (табл. 2), результаты заметно ухудшились для синглетов: расщепление второго и третьего ^1A_g-состояний составляет 833 см$^{-1}$, тогда как в работе [6] оно оценено равным 34 см$^{-1}$. Последовательность термов отличается как от качественных предсказаний упрощенного метода МО КВ [4], так и от расшифровки тонкой структуры спектров Шпольского для димера $(O_2)_2$ в твердом неоне [6]. Интенсивности разрешенных переходов с y-поляризацией (в $^3B_{3g}$- и в $^1B_{2u}$-состояния) оказались

Таблица 2. Энергии переходов для ряда низших возбужденных состояний ($см^{-1}$), спиновая плотность на ядрах (а. е.) и заселенности натуральных орбиталей π_g оболочки в синглетных (S) и триплетных (T) состояниях основного терма ($^3\Sigma_g^-{}^3\Sigma_g^-$), полученные методом конфигурационного взаимодействия при разных R (Å)

Состояние	∞	4.2	3.75	3.55	3.52	3.5	3.4	3.3	3.0	2.5
					энергии переходов					
$^1A_g(^1\Delta_g{}^1\Delta_g)$	14461	14463	14467	14472	14473	14474	14479	14486	14536	15023
$^1A_g(^1\Delta_g{}^1\Delta_g)$	14461	14464	14470	14477	14479	14481	14489			
$^3B_{1u}(^3\Sigma_g^-{}^1\Delta_g)$	7231	7231	7231	7230	7230	7230	7229	7227	7217	7307
					спиновая плотность на ядрах					
$^5A_g(^3\Sigma_g^-{}^3\Sigma_g^-)$	0	7×10^{-6}	2×10^{-5}		7×10^{-5}			2×10^{-4}	7×10^{-4}	
					заселенности орбиталей					
S b_{3u}	1.037	1.043	1.053	1.062	1.064	1.065	1.071	1.079	1.115	1.252
b_{1g}	1.037	1.038	1.039	1.040	1.040	1.040	1.042	1.043	1.050	1.088
a_u	1.037	1.037	1.036	1.034	1.034	1.034	1.033	1.032	1.025	0.985
b_{2g}	1.037	1.032	1.021	1.012	1.011	1.010	1.003	0.995	0.960	0.823
T b_{3u}	1.037	1.041	1.049	1.054	1.055	1.056	1.060	1.066	1.090	1.203
b_{1g}	1.037	1.037	1.038	1.039	1.039	1.039	1.040	1.041	1.045	1.059
a_u	1.037	1.037	1.036	1.035	1.035	1.035	1.034	1.034	1.029	1.016
b_{2g}	1.037	1.034	1.026	1.021	1.020	1.019	1.014	1.009	0.984	0.872

Таблица 3. Спектр димера $(O_2)_2$, рассчитанный для разных геометрических структур (ν – частота перехода, $см^{-1}$; R и Δr – в Å)

$O_2\cdot O_2$	6-311 Г**, D_{2h}			6-311 Г**, C_{2v}					4-31 Г, C_{2v}	
	Терм	$R=3.6$, $\Delta r=0$		Терм	$R=3.7$, $\Delta r=0.2$		$R=3.3$, $\Delta r=0.1$		$R=3.0$, $\Delta r=0.2$	
		ν	f		ν	f	ν	f	ν	f
$^1(^3\Sigma_g^-{}^3\Sigma_g^-)$	^1A_g	0		$^1A_1$	0		0		0	
$^1\Delta_g{}^1\Delta_g$	^1A_g	13171		$^1A_1$	14475	2×10^{-8}	14208	2.4×10^{-7}	13425	7.9×10^{-9}
	$^1B_{2u}$	13171	3×10^{-12}	$^1B_2$					13431	4×10^{-12}
	^1A_g	14004		$^1B_2$					13469	4.7×10^{-11}
	$^1B_{3g}$	14274		$^1A_1$	14482	2×10^{-8}	14284	4.1×10^{-7}	13469	2.6×10^{-9}
$^1\Sigma_g^+{}^1\Delta_g$	$^1B_{2u}$	19132	1×10^{-11}	$^1A_1$	20133	5×10^{-13}	19904	4.0×10^{-9}	19174	9.3×10^{-11}
	^1A_g	19145		$^1B_2$					19216	1.0×10^{-12}
	$^1B_{3g}$	19897		$^1B_2$					19739	3.1×10^{-12}
	$^1B_{1u}$			$^1A_1$	20563	10^{-12}	20188	1.4×10^{-8}	19784	1.5×10^{-11}
$^1\Sigma_g^+{}^1\Sigma_g^+$	^1A_g	25227		$^1A_1$					25512	2.0×10^{-9}
$^3(^3\Sigma_g^-{}^3\Sigma_g^-)$	$^3B_{1u}$	0		$^3A_1$	0		0		0	
$^3\Sigma_g^-{}^1\Delta_g$	$^3B_{1u}$	7230		$^3A_1$	7126		7189	1.3×10^{-11}	6529	1.1×10^{-9}
	$^3B_{3g}$	7235		$^3B_2$					6538	8.0×10^{-12}
	$^3B_{2u}$	7238		$^3B_2$					6916	1.0×10^{-11}
	^3A_g	7240	2×10^{-11}	$^3A_1$	7344	3×10^{-11}	7304	3.1×10^{-10}	6924	5.0×10^{-9}
$^3\Sigma_g^-{}^1\Sigma_g^+$	$^3B_{3g}$	13048		$^3B_2$					12369	3.8×10^{-12}
	$^3B_{2u}$	13051		$^3B_2$					13142	4.0×10^{-12}

очень малы: их силы осцилляторов (f) не превышают 10^{-11}. Переход $^3(^3\Sigma_g^-\ ^3\Sigma_g^-)$–$^3(^3\Sigma_g^-\ ^1\Delta_g)$ симметрии $^3B_{1u}$–^3A_g, поляризованный вдоль межмолекулярной оси z, оказался наиболее интенсивным ($f = 3.3 \times 10^{-11}$) для прямоугольной структуры димера симметрии D_{2h}. В работе [4] данный переход имел интенсивность, равную нулю, и все 0–0-переходы определялись через y-поляризацию. При этом, чтобы получить наблюдаемую величину $f = 5 \times 10^{-8}$ для 0–0-полосы перехода ^1A_g–$^1B_{2u}$ в $^1(^1\Delta_g\ ^1\Delta_g)$-состояние, авторы [4] предположили, что интеграл b, определенный по формуле (3.22), должен быть равен 0.01 Å. Все эти предположения [4] представляются необоснованными, а интеграл b явно завышен. Даже запрещенные 0–0-переходы в спектре димера (например 1^1A_1–2^1A_1) наблюдались в матрице неона [6], что свидетельствует об их возмущении кристаллической решеткой. Наиболее интенсивны в спектре димера вибронные полосы [4, 6], анализ которых приведен также в табл. 3.

Спектр димера с конфигурацией C_{2v} представлен в колонках R = 3.7, 3.5 и 3 Å. Последняя колонка представляет упрощенный расчет в базисе 4-31 Г [18] с учетом КВ до двухкратных возбуждений для π_u- и π_g-оболочек. Результаты стандартного расчета при R = 3.5 Å, Δr = 0.1 Å для S–S-переходов обсуждены в тексте. Наибольшее усиление получено для S–S- и T–T-переходов симметрии A_1–A_1 с поляризацией вдоль оси z. В согласии с опытом [4, 6, 7, 20], понижение симметрии дает максимальный эффект для переходов в состояния $(^1\Delta_g\ ^1\Delta_g)$ и $(^1\Sigma_g^+\ ^1\Sigma_g^+)$. Первый переход содержит две интенсивные полосы (переходы в 2^1A_1- и 3^1A_1-состояния), расщепление которых уменьшается с ростом R и Δr. Грубый расчет дает удивительное согласие с опытом [6]: рассчитанное при R = 3 Å расщепление ($\Delta\nu$ = 44 см$^{-1}$) близко к экспериментальному ($\Delta\nu$ = 34 см$^{-1}$) и воспроизводится последовательность всех четырех компонент. Разумные результаты получены и в стандартном расчете при околоравновесном значении R = 3.5 Å: переходы в $^1A_1$-состояния терма $(^1\Delta_g\ ^1\Delta_g)$ имеют частоты 14208 и 14284 см$^{-1}$ (силы осцилляторов равны 2.3×10^{-7} и 4.1×10^{-7} соответственно). Переходы в состояния $(^1\Sigma_g^+\ ^1\Delta_g)$ менее интенсивны; их $^1A_1$-компоненты имеют расщепление 268 см$^{-1}$ при R = 3.5 Å ($f \approx 10^{-9}$). Экспериментальное расщепление равно 170 см$^{-1}$ [20].

Переходы $^3(^1\Sigma_g^+\ ^3\Sigma_g^-)$–$^3(^3\Sigma_g^-\ ^3\Sigma_g^-)$ наблюдались в излучении димера в твердом неоне [6] и в твердом O_2 [4, 20], они очень слабы [6], коэффициент поглощения для этой полосы в ~20 раз меньше, чем для перехода в состояние $^3(^1\Delta_g\ ^3\Sigma_g^-)$ [4]. Это качественно совпадает с грубым расчетом при R = = 3 Å (табл. 3). Стандартный расчет при равновесном значении R_e = 3.6 Å дает расщепление состояний $^3B_{3g}$ и $^3B_{2u}$ терма $^1\Sigma_g^+\ ^3\Sigma_g^-$, равное 3 см$^{-1}$; из анализа спектров Шпольского получено 28 см$^{-1}$ [6]. Последовательность уровней совпадает с опытом.

Самый нижний терм $^1\Delta_g\ ^3\Sigma_g^-$ имеет большое расщепление в конфигурации C_{2v} (табл. 3). Наиболее интенсивные переходы в состояния $^3A_1$-симметрии имеют $f \simeq 10^{-11}$ - 10^{-9} (табл. 3). По-видимому, интенсивность этих полос определяется не обменными взаимодействиями, рассчитанными здесь по методу КВ, а заимствованием интенсивности из перехода $^1\Sigma_g^+$–$^1\Delta_g$ при учете спин-орбитального взаимодействия [11, 12].

В заключение отметим, что глубина потенциальной ямы и величина R_e для терма $^1\Delta_g\ ^3\Sigma_g^-(^3B_{1u})$ практически совпадают с характеристиками основного T-состояния. Напротив, низший возбужденный синглетный терм $^1\Delta_g\ ^1\Delta_g(^1A_g)$ сдвинут по сравнению с основным S-состоянием (R_e = 3.59 Å) и имеет меньшую энергию диссоциации (D_e = = 14.3 см$^{-1}$). Спектр димера в газовой фазе позволил определить энергии диссоциации основного и возбужденного S-состояний, равные 87 и 50 см$^{-1}$ [7]. Хотя экспериментальные величины D_e превышают рассчитанные более чем в 3.5 раза, отношения энергий диссоциации основного и возбужденного термов, полученные двумя методами, очень близки.

Расщепление полос Герцберга рассчитано при R = 3 Å. Наиболее велико расщепление терма $^3(^3\Delta_u\ ^3\Sigma_g^-)$. Его синглетный аналог характеризуется наибольшей вероятностью S–S-перехода (f = 0.00015) с z-поляризацией. Нижний терм с энергией 5.87 эВ дает запрещенный переход, а верхний (6.01 эВ) как раз и обладает столь высокой интенсивностью. Низший T–T-переход в состояние $^1\Sigma_u^-\ ^3\Sigma_g^-$ (5.71 эВ) значительно усилен ($f = 2.2 \times 10^{-7}$) по сравнению со свободной молекулой O_2 ($f \sim 10^{-9}$ [13]). Следующий $^3B_1$-терм (5.86 эВ) имеет $f = 8 \times 10^{-6}$ и отнесен к нижней компоненте $^3\Delta_u$-состояния. Подробный анализ УФ-спектра димера $(O_2)_2$ будет опубликован позднее.

Автор выражает благодарность Шведскому Национальному Институту и Шведской Королевской Академии Наук за финансирование данной работы, а также профессорам О. Гошинскому и Х. Огрену за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsai S.C., Robinson G.W.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 8. P. 3559.
2. *DeFotis G.C.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. № 9. P. 4714.
3. *Wormer P.E.S., van der Avoird A.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 4. P. 1929.
4. *Bhandari R., Falicov L.M.* // J. Phys. C. 1973. V. 6. P. 749.
5. *English C.A., Venables J.A., Salahub D.R.* // Proc. Roy. Soc. (L.). 1974. V. A 340. P. 81.
6. *Goodman L., Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 10. P. 4398.
7. *Long C.A., Ewing C.E.* // Ibid. 1973. V. 58. № 11. P. 4824.
8. *Brunetti B., Liutti G., Luzzatti E. et al.* // Ibid. 1981. V. 74. № 12. P. 6734.
9. *Минаев Б.Ф.* // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 2. С. 7.
10. *Минаев Б.Ф.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 5. С. 766.
11. *Minaev B.F.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1989. V. 183. P. 207.
12. *Минаев Б.Ф.* // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. № 6. С. 1238.
13. *Минаев Б.Ф.* // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 2. С. 209.
14. *Минаев Б.Ф.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 7. С. 983.
15. *Петров Е.Г., Локтев В.М., Гайдидей Ю.Б.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1570; Phys. Status Solidi. 1970. V. 41. P. 117.
16. *Andres J., Safont V.S., Tapia O.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 198. № 5. P. 515.
17. *Roothaan C.C.J.* // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. P. 205.
18. *Binkley J.S., Pople J.A.* // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 45. P. 197.
19. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Ч. 2. М.: Мир, 1984. С. 89.
20. *Litvinenko Y.G., Eremenko V.V., Garber* // Phys. Status Solidi. 1968. V. 30. P. 49.
21. *Saxon R.P., Liu B.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 12. P. 5432.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1438 - 1443

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.634

ПЛОТНОСТЬ ДВУХЧАСТИЧНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ В ПРИБЛИЖЕННОМ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ ПОТЕНЦИАЛОВ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

© 1994 г. И. А. Годунов, И. С. Белозерский, В. М. Татевский

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

Поступила в редакцию 09.11.93 г.

В рамках разрабатываемой авторами приближенной квантово-механической теории потенциальных функций внутреннего вращения молекул рассмотрена физическая картина взаимодействия электронов и предложен способ учета электронной корреляции. В частности, для молекулы рассмотрена связь функции плотности двухчастичной вероятности $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ с функциями плотности центров масс электронных пар $E(\mathbf{R})$ и расстояний между электронами в парах $I(\mathbf{u})$.

В работах [1 - 7] на основе квантово-механического выражения для электронной энергии молекулы, теоремы вириала и понятия атома в молекуле были получены соотношения, связывающие в явном виде заряды ядер, распределение электронной плотности и плотности двухчастичной вероятности, а также геометрические параметры молекулы с коэффициентами разложения потенциальной функции внутреннего вращения в ряд Фурье. В частности, в приближении жесткого остова и t-жестких невзаимодействующих волчков потенциальная функция внутреннего вращения может быть представлена [6, 7] в виде

$$E^{el}(\varphi_1, \ldots, \varphi_\eta, \ldots, \varphi_t) = V(\varphi_1, \ldots, \varphi_\eta, \ldots, \varphi_t) =$$

$$= E_0^{el} + \sum_{\eta=1}^{t} \sum_{(\alpha,\beta)\eta} \varepsilon_{(\alpha\beta)\eta} =$$

$$= E_0^{el} + \sum_{\eta=1}^{t} \sum_{(\alpha,\beta)\eta} \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \right.$$

$$\left. + \int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \int\int_{V_\alpha V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\}_\eta = E_0^{el} + \qquad (1)$$

$$+ \sum_{\eta=1}^{t} \sum_{l_\eta=0} \left\{ \left[\sum_{(\alpha,\beta)\eta} A^\eta_{\alpha\beta l_\eta} \right] \cos l_\eta \varphi_\eta + \right.$$

$$\left. + \left[\sum_{(\alpha,\beta)\eta} B^\eta_{\alpha\beta l_\eta} \right] \sin l_\eta \varphi_\eta \right\} = E_0^{el} +$$

$$+ \sum_{\eta=1}^{t} \sum_{l_\eta=0} (A^\eta_{l_\eta} \cos l_\eta \varphi_\eta + B^\eta_{l_\eta} \sin l_\eta \varphi_\eta) .$$

Здесь φ_η – угол внутреннего вращения для η-й степени свободы; V – потенциальная функция внутреннего вращения; E^{el} – электронная энергия; E_0^{el} – часть E^{el}, не зависящая от внутреннего вращения; $\varepsilon_{(\alpha\beta)\eta}$ – энергия парного взаимодействия атомов с номерами α и β для η-й степени свободы внутреннего вращения; V_α и V_β – объемы атомов с номерами α и β; Z_α и Z_β – заряды их ядер; ρ_e – электронная плотность; ρ_{12} – плотность двухчастичной вероятности; $d\tau_1$ и $d\tau_2$ – элементы объема; $r_{\alpha\beta}$, $r_{1\beta}$, $r_{2\alpha}$ и r_{12} – расстояния между соответствующими ядрами и элементами объема;

$$A^\eta_{\alpha\beta l_\eta} = \frac{1}{2} \left\{ Z_\alpha Z_\beta a^\eta_{\alpha\beta l_\eta} + \int_{V_\alpha} Z_\beta \rho_e a^\eta_{1\beta l_\eta} d\tau_1 + \right.$$

$$\left. + \int_{V_\beta} Z_\alpha \rho_e a^\eta_{2\alpha l_\eta} d\tau_2 + \int\int_{V_\alpha V_\beta} \rho_{12} a^\eta_{12 l_\eta} d\tau_1 d\tau_2 \right\}_\eta , \qquad (2)$$

$B^\eta_{\alpha\beta l_\eta}$ выражается аналогично через параметры $b^\eta_{\alpha\beta l_\eta}$, $b^\eta_{1\beta l_\eta}$, $b^\eta_{2\alpha l_\eta}$ и $b^\eta_{12 l_\eta}$. Величины a и b в этих выражениях зависят только от геометрических параметров конформера (принятого за исходный для начала отсчета углов φ_η и потенциальной энергии V) и являются коэффициентами разложения в ряды Фурье величин $1/r_{\alpha\beta}$, $1/r_{1\beta}$, $1/r_{2\alpha}$ и $1/r_{12}$ соответственно. Например,

$$\frac{1}{r_{(\alpha\beta)\eta}} = \sum_{l_\eta=0} (a^\eta_{\alpha\beta l_\eta} \cos l_\eta \varphi_\eta + b^\eta_{\alpha\beta l_\eta} \sin l_\eta \varphi_\eta) \qquad (3)$$

и т.п.

В работах [8, 9] величины $1/r_{1\beta}$, $1/r_{2\alpha}$ и $1/r_{12}$ в (1) были разложены в ряд Тейлора по степеням $r_{\alpha 1}$ и $r_{\beta 2}$, величина $1/r_{\alpha\beta}$ разложена в ряд Фурье (3) и принято дополнительное приближение: в выражении для плотности двухчастичной вероятности

$$\rho_{12} = \rho_e(1)\rho_e(2) + \Delta\rho_{12} \qquad (4)$$

было принято

$$\Delta\rho_{12} = 0. \quad (5)$$

При этом в выражении для потенциальной энергии молекулы (1) появились электрические заряды и моменты атомов; в [8, 9] учитывались заряды, дипольные и квадрупольные моменты. Используя классификацию атомов в молекулах [10] и предполагая, что для атомов одинакового вида в разных молекулах величины зарядов и моментов (соответственно) приближенно равны, в работе [11] мы вычислили эти величины для атомов в молекулах этана и его простейших галогенсамещенных[1].

Приближение (5) соответствует пренебрежению корреляцией электронов, принадлежащих разным атомам (с номерами α и β). Очевидно, что оно является удовлетворительным только для достаточно удаленных атомов и слишком грубым для атомов, расположенных близко друг к другу, особенно для соседних химически связанных атомов. Вообще говоря, правильное описание электронных корреляций представляет собой одну из главных трудностей в развитии квантовой химии [12]. Однако в рамках приближенного квантово-механического описания потенциальных функций внутреннего вращения молекул, кратко изложенного выше, не существует проблемы в формальном учете такой корреляции. Действительно, в соответствии с выражением (1) всегда можно разложить в ряды Фурье члены типа

$$\left[\int\int_{V_\alpha V_\beta} \frac{\rho_{12}d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}\right]_\eta = \sum_l \left[A_{\alpha\beta l}\cos l\varphi + B_{\alpha\beta l}\sin l\varphi\right]_\eta \quad (6)$$

или с учетом (4) – члены типа

$$\left[\int\int_{V_\alpha V_\beta} \frac{\rho_e(1)\rho_e(2)d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}\right]_\eta$$

(это было сделано в [8, 9]) и

$$\left[\int\int_{V_\alpha V_\beta} \frac{\Delta\rho_{12}d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}\right]_\eta = \quad (7)$$

$$= \sum_l \left[\Delta A_{\alpha\beta l}\cos l\varphi + \Delta B_{\alpha\beta l}\sin l\varphi\right]_\eta.$$

По-видимому, практически это необходимо делать только для пар "центральных" атомов, через ядра которых проходят оси внутреннего вращения, так как в других случаях либо энергии электрон-электронного отталкивания не будут зависеть от внутренних вращений[2], либо атомы будут в достаточной степени удалены друг от друга, и в хорошем приближении будет выполняться предположение (5).

Далее значения коэффициентов $A_{\alpha\beta l}$, $B_{\alpha\beta l}$ или $\Delta A_{\alpha\beta l}$ и $\Delta B_{\alpha\beta l}$ для пар "центральных" атомов в принципе могут быть вычислены по экспериментальным или расчетным данным о параметрах потенциальных функций внутреннего вращения $A^\eta_{l\eta}$ и $B^\eta_{l\eta}$ (1).

Однако остается проблема интерпретации коэффициентов $A_{\alpha\beta l}$, $B_{\alpha\beta l}$ или $\Delta A_{\alpha\beta l}$, $\Delta B_{\alpha\beta l}$ и выяснения физической картины корреляционных эффектов в молекуле. В данной работе мы рассмотрим некоторые подходы к решению этой проблемы.

Бесспиновая (т.е. проинтегрированная по всем спиновым переменным) функция плотности двухчастичной вероятности для системы, имеющей N электронов,

$$\rho_{12} = N(N-1)\int \psi^*(1, 2, ..., N)\psi(1, 2, ..., N)d\tau_3 ... d\tau_N \quad (8)$$

связана с вероятностью нахождения одного из N электронов в элементе объема $d\tau_1$ и одновременно с этим другого из N электронов – в элементе объема[3] $d\tau_2$ и является функцией шести переменных: $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$; очевидно, что функция $\Delta\rho_{12}$ в (4) также является функцией этих же шести переменных. Вследствие сложности таких функций их детальный анализ проводился ранее только для простейших систем, состоящих из одного ядра и двух электронов (соответствующие ссылки указаны в обзоре [13]).

Для более сложных систем (атомов и простейших молекул) вместо функций $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и $\Delta\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в [13] рассматриваются функции трех переменных: $E(\mathbf{R})$ – функция плотности центров масс электронных пар, проинтегрированная по всем парам электронов (extracule density) и $I(\mathbf{u})$ – функция плотности расстояний между электронами в парах, проинтегрированная по всему пространству (intracule density), т.е.

$$\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2, \quad (9)$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (10)$$

[1] Применение аналогичного полуэмпирического метода расчета на основе более точного выражения (1) встречает трудности, связанные с необходимостью определения слишком большого числа параметров.

[2] Мы предполагаем, что объемы атомов в молекуле, а также локальное поведение функций ρ_e и ρ_{12} в этих объемах не зависит от внутреннего вращения, поэтому энергии электрон-электронного отталкивания для пар атомов, принадлежащих одному волчку, тоже не зависят от внутреннего вращения.

[3] Поэтому нормировочный множитель перед интегралом (8) равен $N(N-1)$. Используемая в некоторых работах нормировка $N(N-1)/2$, соответствующая вероятности нахождения первого электрона в элементе объема $d\tau_1$ и второго электрона – в элементе объема $d\tau_2$, не учитывает обратного расположения указанных электронов.

а $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ – радиус-векторы элементов объемов $d\tau_1$ и $d\tau_2$ соответственно. Функции $E(\mathbf{R})$ и $I(\mathbf{u})$ связаны с функцией ρ_{12} следующими соотношениями

$$E(\mathbf{R}) = \int \rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\delta(\mathbf{R} - [\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2]/2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (11)$$

$$I(\mathbf{u}) = \int \rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (12)$$

Однако чтобы воспользоваться результатами [13] для функций $I(\mathbf{u})$ и $E(\mathbf{R})$ с целью качественного или полуколичественного анализа вида функции $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, необходимо выяснить вопрос о том, в какой степени функции $I(\mathbf{u})$ и $E(\mathbf{R})$ дают представление о виде функции $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

Ранее в работе [14] было показано, что для системы, состоящей из одного ядра и двух электронов, в гармоническом приближении, т.е. с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{1}{2}k(r_1^2 + r_2^2) - \frac{1}{2}\alpha r_{12}^2, \quad (13)$$

где k и α – силовые постоянные, соответствующие взаимодействию электронов с ядром и между собой, электронная волновая функция может быть выражена в виде произведения

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{u}), \quad (14)$$

откуда следует, что

$$\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E(\mathbf{R})I(\mathbf{u})/N(N-1). \quad (15)$$

Такой же результат можно получить в гармоническом приближении и для системы, состоящей из K ядер и N электронов. Именно, в приближении для гамильтониана

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{K}k_\alpha\sum_{i=1}^{N}(r_i - R_\alpha)^2 + \frac{1}{2}k\sum_{i>j=1}^{N}(r_i - r_j)^2, \quad (16)$$

где $\mathbf{R}_\alpha$ – радиус-вектор ядра с номером α, вводя координаты (9) и (10), получим

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_u^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}\nabla_R^2 + \sum_{i=3}^{N}\nabla_i^2\right) + \frac{1}{4}\sum_{\alpha=1}^{K}k_\alpha u^2 + \sum_{\alpha=1}^{K}k_\alpha\left[(R - R_\alpha)^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=3}^{N}(r_i - R_\alpha)^2\right] + \frac{Nk}{4}u^2 + k\left[\sum_{i=3}^{N}(R - r_i)^2 + \frac{1}{2}\sum_{i>j=3}^{N}(r_i - r_j)^2\right], \quad (17)$$

т.е.

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \hat{H}(\mathbf{u}) + \hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_N). \quad (18)$$

Поэтому электронная волновая функция системы может быть представлена в виде

$$\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{u})\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_N), \quad (19)$$

откуда следует выражение (15).

Необходимо отметить, что гармоническое приближение (16), использованное при выводе (15), является весьма грубым, так как все силовые постоянные, соответствующие электрон-электронному отталкиванию, приняты одинаковыми (k) и силовые постоянные, соответствующие притяжению любого электрона к атому с номером α, также приняты одинаковыми (k_α). Очевидно, что в действительности энергии взаимодействия электронов между собой и с ядрами зависят от расстояний между взаимодействующими частицами в соответствии с законом Кулона. Поэтому с физической точки зрения правильнее попытаться получить выражение типа (15), рассматривая гамильтониан не в виде (16), а в виде

$$\hat{H} = \sum_{\alpha<\beta=1}^{K}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha=1}^{K}\left(\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_1|} + \frac{Z_\alpha}{\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_2|}\right) + \sum_{i=3}^{N}\sum_{\alpha=1}^{K}\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{i=3}^{N}\left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_i|}\right) + \sum_{i<j=3}^{N}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (20)$$

Сначала рассмотрим двухатомную молекулу с двумя электронами. В этом простом случае имеем

$$\hat{H} = \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + Z_\alpha\left(\frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_2|}\right) + Z_\beta\left(\frac{1}{|\mathbf{R}_\beta - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_\beta - \mathbf{r}_2|}\right) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (21)$$

Переходя к координатам (9) и (10), получим

$$\hat{H} = \text{const} + Z_\alpha\left(\frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R} - \mathbf{u}/2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R} + \mathbf{u}/2|}\right) + Z_\beta\left(\frac{1}{|\mathbf{R}_\beta - \mathbf{R} - \mathbf{u}/2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_\beta - \mathbf{R} + \mathbf{u}/2|}\right) + \frac{1}{|\mathbf{u}|}. \quad (22)$$

Если учитывать корреляцию только электронов, принадлежащих разным атомам, а именно эта проблема возникает при учете функции $\Delta\rho_{12}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2)$ (4) в рамках приближенной квантово-механической теории потенциальных функций внутреннего вращения (уравнение (1)), то в объеме молекулы можно выделить достаточно тонкий слой электронной плотности вдоль границы

между атомами α и β, где расстояния **u** очень малы, и, следовательно, учет корреляции электронов имеет наибольшее значение. В этой области $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}| \neq 0$, а средние значения **u** и $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}|$ связаны соотношением $|\mathbf{u}| < |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}|$, поэтому величиной **u**/2 в (22) для грубых оценок можно пренебречь. Тогда для указанной области можно записать

$$\hat{H} \approx \text{const} + \frac{2Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}|} + \frac{2Z_\beta}{|\mathbf{R}_\beta - \mathbf{R}|} + \frac{1}{|\mathbf{u}|} = \text{const} + \hat{H}(\mathbf{R}) + \hat{H}(\mathbf{u}), \quad (23)$$

и, следовательно, в рассматриваемом приближении справедливо выражение (15).

Рассмотрим теперь молекулу с K ядрами и N электронами. Объединим последние две суммы в (20) и обозначим их $\Delta\hat{H}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$. Тогда гамильтониан (20) будет иметь вид

$$\hat{H} = \text{const} + \sum_{\alpha=1}^{K}\left(\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_1|} + \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_2|}\right) + \sum_{i=3}^{N}\sum_{\alpha=1}^{K}\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \Delta\hat{H}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N), \quad (24)$$

а для достаточно узких областей вдоль границ между атомами

$$\hat{H} \approx \text{const} + \sum_{\alpha=1}^{K}\frac{2Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}|} + \frac{1}{|\mathbf{u}|} + \hat{H}_1(\mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_N) + \Delta\hat{H}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N).$$

Электронную волновую функцию в этих областях можно приближенно представить в виде

$$\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \approx \psi_u(\mathbf{u})\psi_R(\mathbf{R})\psi_1(\mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_N) + \Delta\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N), \quad (25)$$

и, подставляя (25) в (8), получим после преобразований

$$\rho_{12} \approx I(\mathbf{u})E(\mathbf{R})/CN(N-1) + D(\mathbf{u}, \mathbf{R}), \quad (26)$$

где

$$C = \int\psi_1^*\psi_1 d\tau_3 \ldots d\tau_N = \text{const},$$

а $D(\mathbf{u}, \mathbf{R})$ – функция, содержащая члены с $\Delta\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$.

Следует подчеркнуть, что выражения типа (15) могут быть получены только в весьма грубых приближениях, вероятно, исключающих количественные расчеты. Тем не менее такие выражения, по-видимому, могут быть использованы для качественного представления о поведении функции $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, особенно в некоторых областях пространства, расположенных вдоль границ между атомами в молекуле.

Рассмотрим двухатомную молекулу. Так как максимумы электронной плотности располагаются в области ядер, максимум функции $E(\mathbf{R})$ должен находиться приблизительно посередине линии, соединяющей ядра. Что касается вида функции $I(\mathbf{u})$, то, по-видимому, должна наблюдаться аналогия с результатами, полученными для молекул N_2 и H_2 [13, 15]. В частности, для молекулы N_2 сечение функции $I(\mathbf{u})$ плоскостью, проходящей через межъядерную ось (u_z) имеет два пика, один из которых (при $u_z = 0$) соответствует "внутриатомным" парам электронов, а другой, для которого значение u_z приближенно равно межъядерному расстоянию N–N, близкий по величине и площади первому пику, соответствует "межатомным" парам электронов [15]. В работах [13, 16] для молекулы H_2 в цилиндрических координатах (ось u_z совпадает с межъядерной осью) приведен вид функций $I(\mathbf{u})$ и $\Delta I(\mathbf{u})$. Функция $\Delta I(\mathbf{u})$ называется функцией "кулоновской дырки" (Coulomb hole) и определяется как разность между функцией $I(\mathbf{u})$, вычисленной с "точными" волновыми функциями и в приближении Хартри–Фока [13]. Функция $\Delta I(\mathbf{u})$ имеет минимальное 4.97×10^{-2} при $u_z = 0$) и максимальное значения (1.07×10^{-2} при $u_z = 1.898a_0$, где a_0 – атомная единица длины).

Очевидно, что между функциями ΔI и $\Delta\rho_{12}$ должна наблюдаться определенная связь, поскольку каждая из них отражает корреляцию электронов. В связи с этим интересно отметить, что максимум функции ΔI для молекулы H_2 соответствует значению u_z, приближенно равному межъядерному расстоянию H–H, и лежит в стороне от межъядерной оси. Однако следует иметь в виду, что при вычислении функции I методом Хартри–Фока корреляция электронов частично учитывается в результате процедуры самосогласованного поля (ССП), в то время как согласно уравнению (4) функция $\Delta\rho_{12}$ учитывает корреляцию электронов полностью.

Возможный способ использования коэффициентов $A_{\alpha\beta l}$ и $B_{\alpha\beta l}$ в (6) или $\Delta A_{\alpha\beta l}$ и $\Delta B_{\alpha\beta l}$ в (7) для описания электронной корреляции заключается в следующем. Если бы можно было задать общий вид функций ρ_{12}/r_{12} или $\Delta\rho_{12}/r_{12}$ с несколькими неизвестными параметрами, то после разложения этих функций в ряды Фурье получились бы коэффициенты $A_{\alpha\beta l}$ и $B_{\alpha\beta l}$ или $\Delta A_{\alpha\beta l}$ и $\Delta B_{\alpha\beta l}$, содержащие параметры, характеризующие вид функций ρ_{12} или $\Delta\rho_{12}$. С другой стороны, как было указано выше, эти коэффициенты для "центральных" пар атомов могут быть вычислены из экспериментальных или расчетных данных по потенциальным функциям внутреннего вращения. Сопоставление соответствующих коэффициентов рядов Фурье может позволить вычислить параметры, характеризующие функции ρ_{12} или $\Delta\rho_{12}$.

Приведенные примеры поведения функций $I(\mathbf{u})$ и $\Delta I(\mathbf{u})$ с учетом соотношения (15) и соображений о виде функции $E(\mathbf{R})$ иллюстрируют вероятный качественный вид функций ρ_{12} и $\Delta\rho_{12}$. К сожалению, до настоящего времени более точных и надежных данных относительно поведения этих функций для многоатомных молекул не получено[4].

Можно предложить еще один способ интерпретации коэффициентов $A_{\alpha\beta l}$ и $B_{\alpha\beta l}$ (6) или $\Delta A_{\alpha\beta l}$ и $\Delta B_{\alpha\beta l}$ (7) для описания электронной корреляции, основанный на методе Хартри–Фока. В этом методе функция ρ_{12} для замкнутых оболочек выражается в виде

$$\rho_{12} = 2\sum_{k,l}[2\varphi_k^*(1)\,\varphi_k(1)\varphi_l^*(2)\varphi_l(2) - \varphi_k^*(1)\varphi_k(2)\varphi_l^*(2)\varphi_l(1)\,] = 2\sum_{p,q}\sum_{r,s}P_{pq}P_{rs}[2\chi_p^*(1)\chi_r^*(2)\chi_q(1)\chi_s(2) - \chi_p^*(1)\chi_r^*(2)\chi_q(2)\chi_s(1)\,]. \quad (27)$$

Здесь молекулярные орбитали φ_k и φ_l представляются в виде линейных комбинаций атомных орбиталей χ_p и χ_q:

$$\varphi_k = \sum_q C_{kq}\chi_q, \quad \varphi_l = \sum_p C_{lp}\chi_p,$$

$$P_{pq} = \sum_k C_{kp}^* C_{kq}, \quad P_{rs} = \sum_l C_{lr}^* C_{ls}.$$

Выражение (27) можно представить следующим образом:

$$\rho_{12} = \rho_e(1)\rho_e(2) - 2\sum_{k,l}\varphi_k^*(1)\varphi_k(2)\varphi_l^*(2)\varphi_l(1) = \rho_e(1)\rho_e(2) - 2\sum_{p,q,r,s}P_{pq}P_{rs}\chi_p^*(1)\chi_r^*(2)\chi_q(2)\chi_s(1). \quad (28)$$

В таком виде функция ρ_{12} не удовлетворяет физически обоснованным условиям

$$\rho_{12}(1,2) = 0 \text{ при } r_1 = r_2,$$
$$\rho_{12}(1,2) = \rho_e(1)\rho_e(2) \text{ при } |r_1 - r_2| = \infty. \quad (29)$$

Чтобы согласовать вид функции ρ_{12} в (28) с условиями (29), необходимо ввести перед второй суммой в (28) функцию $f(r_{12})$, такую, чтобы

$$f(r_{12}) = 2 \text{ при } r_{12} = 0 \text{ и}$$
$$f(r_{12}) = 0 \text{ при } r_{12} = \infty. \quad (30)$$

Тогда для выражения

$$\rho_{12} = \rho_e(1)\rho_e(2) - 2f(r_{12})\sum_{p,q,r,s}P_{pq}P_{rs}\chi_p^*(1)\chi_r^*(2)\chi_q(2)\chi_s(1) \quad (31)$$

будут выполняться условия (29).

В качестве функции $f(r_{12})$, удовлетворяющей (30), может быть, например, выбрана функция вида

$$f = 2\exp(-r_{12})$$

или более общая

$$f = 2\exp(-kr_{12}^n) \text{ и т.п.}, \quad (32)$$

а также

$$f = 2/(1 + r_{12})$$

или более общая

$$f = 2/(1 + ar_{12}^n) \text{ и т.п.}, \quad (33)$$

где k, n и a – некоторые постоянные. В принципе эти постоянные могут быть вычислены путем разложения функции ρ_{12} или функции

$$2f(r_{12})\sum_{p,q,r,s}P_{pq}P_{rs}\chi_p^*(1)\chi_r^*(2)\chi_q(2)\chi_s(1) \quad (34)$$

в ряды Фурье и сопоставления коэффициентов этих рядов, содержащих параметры (k, n, a, ...) с соответствующими коэффициентами, найденными по параметрам потенциальных функций внутреннего вращения, как это было предложено выше.

Вычисленные таким образом выражения типа (34) могут быть приняты приближенно постоянными для пар атомов определенных видов [18, 19], а их величины переносимыми из одной молекулы в другую и использоваться при расчетах потенциалов внутреннего вращения для неисследованных молекул, содержащих пары атомов тех же видов.

Таким образом, в выражение для $E^{el}(\varphi_1, \ldots, \varphi_t)$ войдут не только характеристики атомов определенных видов, но и характеристики пар атомов определенных видов.

В заключение авторы выражают благодарность Н.Ф. Степанову за обсуждение результатов и полезные советы.

[4] Можно упомянуть еще работу [17], в которой определялись и анализировались функции $I(\mathbf{u})$ и $E(\mathbf{R})$ для молекулы CO_2. Однако ее результаты, по существу, не добавляют ничего нового к изложенному выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 13.
2. *Татевский В.М., Коптев Г.С., Тюлин В.И.* // Там же. 1981. Т. 22. № 2. С. 123.
3. *Татевский В.М.* // Там же. 1984. Т. 25. № 3. С. 226.
4. *Татевский В.М., Пупышев В.И., Коптев Г.С., Годунов И.А.* // Там же. 1986. Т. 27. № 1. С. 22.
5. *Татевский В.М., Коптев Г.С., Годунов И.А., Пупышев В.И.* // Там же. 1986. Т. 27. № 2. С. 134.
6. *Татевский В.М., Годунов И.А.* // Там же. 1986. Т. 27. № 6. С. 539.
7. *Татевский В.М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987.
8. *Годунов И.А., Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2062.
9. *Годунов И.А., Татевский В.М.* // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2429.
10. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
11. *Годунов И.А., Абраменков А.В., Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2422.
12. *Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. С. 134.
13. *Thakkar A.J.* // Density Matrices and Density Functionals. Ed. by R. Erdahl, V.H. Smith. Dordrecht: Reidel, 1987. P. 553.
14. *Davidson E.R.* Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry, N.Y.: Acad. Press, 1976. P. 18.
15. *Thakkar A.J., Tripathi A.N., Smith V.H.* // Int. J. Quant. Chem. 1984. V. 26. P. 157.
16. *Sharma B.S., Thakkar A.J.* // J. Phys. B. 1984. V. 17. № 17. P. 3405.
17. *Dominguez L., Aguado M., Sarasola C., Ugalde J.M.* // Ibid. 1992. V. 25. № 6. P. 1137.
18. *Татевский В.М., Степанов Н.Ф., Яровой С.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1964. Т. 15. № 5. С. 3.
19. *Татевский В.М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973. С. 425.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1444 - 1447

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.18

РЕНТГЕНО- И ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Pd

© 1994 г. И. Г. Батырев*, А. Н. Караванов*, Я. А. Лейро**, М. Хейнонен**

*Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

**Университет г. Турку, Факультет прикладной физики, Финляндия

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

Найденные при исследованиях методами рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии поверхностные концентрации компонентов сплавов Pd–Ru и Pd–Rh сопоставлены с результатами модельных квантово-механических расчетов поверхностной сегрегации и тензоров поверхностного натяжения в равновесных сплавах. На основании совокупности экспериментальных данных и результатов модельных расчетов сделан вывод, что поверхность сплавов обогащается палладием, который обладает меньшим тензором поверхностного натяжения, чем второй компонент сплава.

Электронная структура материала катализаторов является одним из факторов, определяющих характеристики многих каталитических реакций. Цель данной работы – экспериментальное рентгеноэлектронное (РЭС) и оже-электронное (ОЭС) спектроскопическое исследование электронного строения сплавов на основе Pd, используемых для создания мембранных катализаторов [1], и проведение на основе этих спектроскопических данных качественных оценок характера поверхностной сегрегации. Найденные в результате такого анализа поверхностные концентрации компонентов сплавов сопоставляются с результатами модельных микроскопических расчетов поверхностной сегрегации и тензоров поверхностного натяжения в равновесных сплавах [2].

Анализ концентрационной зависимости тензора поверхностного натяжения оказался полезным для рассматриваемой проблемы, поскольку совокупность экспериментальных спектроскопических данных [3, 4], результаты модельных расчетов [2, 5] и экспериментальные данные настоящей работы свидетельствуют о справедливости качественного правила Мидема, согласно которому на поверхность металлического сплава сегрегирует элемент с меньшим тензором поверхностного натяжения. Исследование методами РЭС и ОЭС мембранных катализаторов из сплавов Pd–Ru и Pd–Rh, превосходящих многие другие мембранные катализаторы по активности и селективности в реакциях гидрогенизации дегидролиналоола в линалоол, представляет интерес и с точки зрения описания влияния параметров электронной структуры на характеристики этой реакции [6]. Во втором разделе статьи представлены детали и результаты экспериментальных РЭС- и ОЭС-исследований фольг сплавов Pd–Ru и Pd–Rh. В третьей части статьи представлены результаты расчета тензора поверхностного натяжения и сдвига остовного уровня атомов сплава на основе модельных микроскопических вычислений, детали которых изложены в [2]. В четвертой и последней части работы проведено обсуждение полученных результатов, сравнение с данными предыдущих спектроскопических исследований сегрегации и выводы модельных микроскопических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ РЭС- И ОЭС-ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ Pd–Ru И Pd–Rh

Поликристаллические образцы сплава Pd–Rh, содержащего 15 ат. % Rh, получали в виде фольг толщиной 100 мкм, после многократного переплава и гомогенизации. РЭС-измерения проводили при помощи фотоэлектронного спектрометра "Perkin–Elmer 5400" с монохроматизованным AlK_α-рентгеновским излучением. Разрешение по энергии составляло 0.7 эВ. Поверхность образцов очищали механическим способом в подготовительной камере спектрометра в вакууме (5×10^{-10} Торр). В эту же подготовительную камеру была встроена и нагревательная система, позволявшая непосредственно в спектрометре наблюдать сегрегацию компонентов на поверхности образцов при нагревании. Давление в камере спектрометра при измерении фотоэлектронных спектров было не выше 7×10^{-10} Торр. Остовные спектры 3*d*-уровней Pd и Rh сплава Pd–Rh, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 1.

Аналогичные измерения были проведены после нагрева образцов при 700°C в течение 10 мин и последующей очистки в камере спектрометра. Соответствующие спектры сплава Pd–Rh после этой обработки показаны на рис. 2. Используя стандартную методику измерения площади под

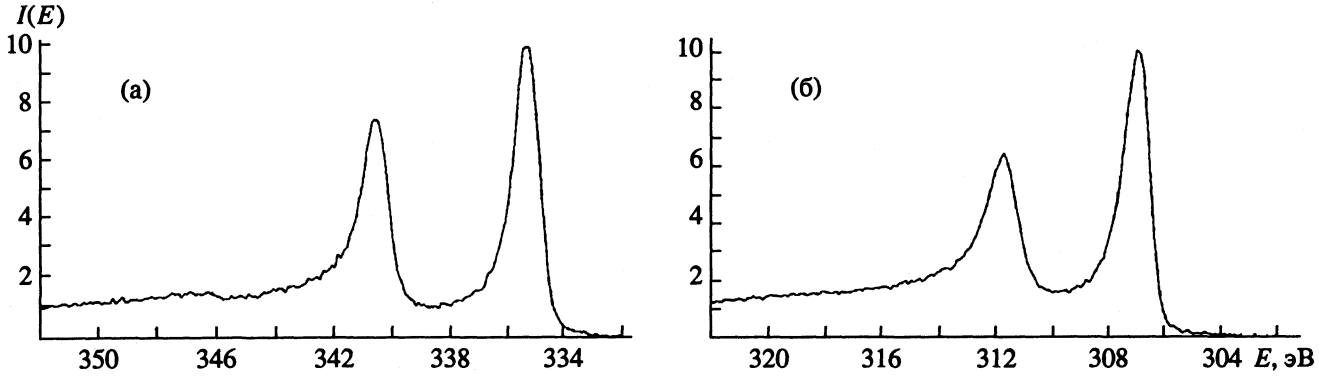


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры остовных 3*d*-уровней Pd (а) и Rh (б) сплава Pd–Rh, измеренные при комнатной температуре.

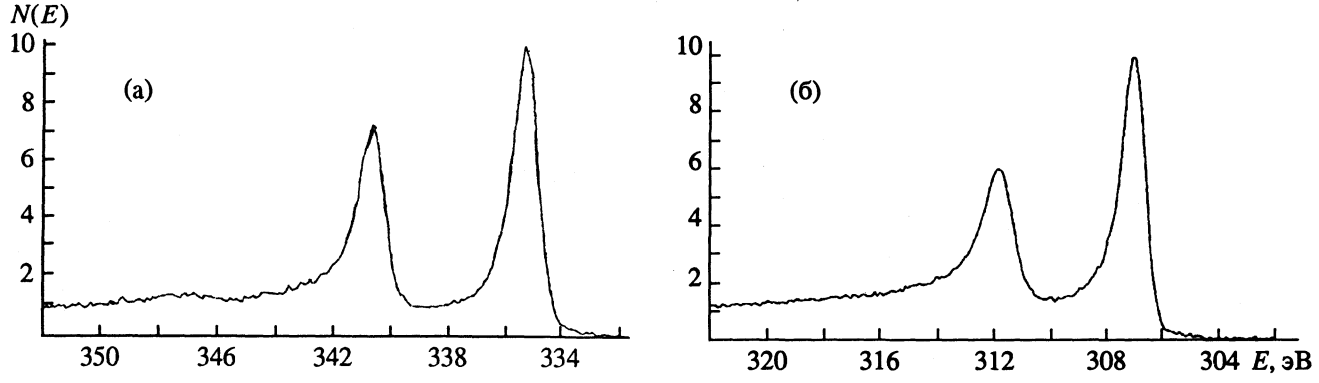


Рис. 2. Спектры 3*d*-уровней Pd (а) и Rh (б) сплава Pd–Rh, измеренные после нагрева при 700°C в течение 10 мин.

3*d*-пиками, можно определить концентрации Pd и Rh в сплаве. При комнатной температуре отношение площадей пиков Pd_{3d}/Rh_{3d} составляло 6.34. Принимая во внимание различную чувствительность метода к Pd и Rh, можно оценить, что концентрация Rh в образце составляет 15 ± 1 ат. %. После нагрева образца в камере спектрометра площадь под 3*d*-пиками изменилась (рис. 2), так что отношение площадей под пиками стало 7.28, что соответствует концентрации 13 ± 1 ат. % Rh. Эти качественные оценки концентраций компонентов свидетельствуют о сегрегации Pd на поверхность в сплавах Pd–Rh.

Исследования процессов сегрегации в сплаве Pd–Ru с 6 ат. % Ru проводились методом ОЭС на спектрометре JAMP-10S, JEOL с базовым давлением 10^{-10} Торр. Образцы облучались пучком электронов диаметром 100 мкм и энергией 10 кэВ. Для повышения надежности получаемых результатов измерения проводились в нескольких точках поликристаллической фольги сплава толщиной 100 мкм. Переход от поверхностного к объемному состоянию осуществлялся в результате шабровки образца. Оже-электронные спектры *MNN*-перехода в объемном (а) и поверхностном (б) слоях для одной из точек приведены на рис. 3. Анализ этих спектров для оценки поверхностной x_s концентрации Ru, соответствующей объемной его концентрации x_b, при помощи традиционного соотношения

$$\frac{x_s}{x_b} = \left(\frac{I^s_{Ru}}{I^s_{Ru} + (I_{Pd}/I_{Ru})\, I^s_{Pd}}\right) \Big/ \left(\frac{I^b_{Ru}}{I^b_{Ru} + (I_{Pd}/I_{Ru})\, I^b_{Pd}}\right), \quad (1)$$

где I_{Pd} и I_{Ru} – эталонные интенсивности, I^s_{Pd}, I^b_{Pd} и I^s_{Ru}, I^b_{Ru} – интенсивности на поверхности и в объеме

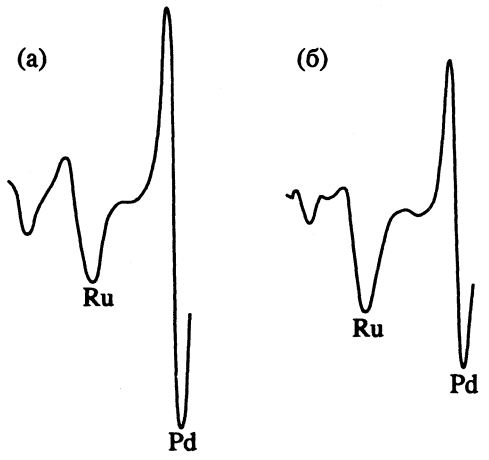


Рис. 3. Оже-электронные спектры *MNN*-перехода на поверхности (а) и в объеме (б) сплава Pd–Ru.

палладия и рутения, которые можно определить из рис. 2, позволяет показать, что в сплаве $Pd_{94}Ru_6$ на поверхности присутствует ~5.1 ± 0.5 ат. % Ru. Этот вывод об обогащении поверхности палладием согласуется с данными предыдущих экспериментальных РЭС-исследований сегрегации в поликристаллических сплавах Pd–Ru [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для двух изученных сплавов Pd найденная экспериментально поверхностная сегрегация Pd согласуется с качественной теорией Мидема [8], основанной на термодинамических параметрах чистых компонентов, и с результатами модельных квантово-механических расчетов [2]. Сегрегация Pd в сплаве Pd–Ni была установлена методом РЭС [3, 4] при помощи аналогичной использованной нами экспериментальной методики. Определение поверхностного состава сплавов палладий–никель методом ОЭС [9] также свидетельствует об обеднении никелем поверхности во всем концентрационном интервале. В бинарных сплавах Pd с Ru, Rh, Ni и Co, среди компонентов которых есть элементы как с большей (Ru и Rh), так и с меньшей (Ni и Co), чем у Pd шириной зоны, согласно вычислениям, проведенным в [2], энергетически выгодным является сегрегация палладия на равновесной поверхности сплава.

Эти модельные микроскопические расчеты показали, что не всегда элемент с меньшей шириной зоны сегрегирует на поверхность, как это было получено в [10] для прямоугольной формы плотности электронных состояний. Определяющим критерием может быть соотношение тензоров поверхностного натяжения компонентов сплава, по крайней мере в случае, когда их величины заметно различаются. Для обсуждаемых в данной статье элементов величины тензоров поверхностного натяжения чистых металлов равны $\gamma^s_{Pd} = 2050$, $\gamma^s_{Rh} = 2700$, $\gamma^s_{Ru} = 3050$ и $\gamma^s_{Ni} = 2450$ мДж/м^2 [7], так что на поверхность сегрегирует Pd, имеющий наименьший среди перечисленных элементов тензор поверхностного натяжения.

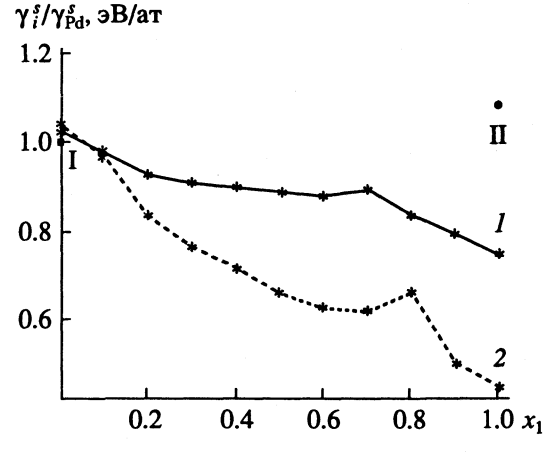


Рис. 4. Отношение тензоров поверхностного натяжения на атомах кобальта (*1*) и палладия (*2*) в сплаве $Pd_{0.9}Co_{0.1}$ как функция концентрации Co на поверхности сплава. Точки I и II соответствуют величинам тензоров поверхностного натяжения Pd и Co соответственно, вычисленных согласно (3).

На основе метода расчета поверхностной плотности электронных состояний, предложенного в [2], можно рассчитать величину тензора поверхностного натяжения, приходящегося на атом сорта *i* сплава

$$\gamma^s_i = \int_0^{E_F} (\rho_{i1} - \rho_{ib})\, EdE - U_i(N^2_{i1} - N^2_i) - \alpha_1 N_{i1}, \quad (2)$$

где ρ_{ib}, ρ_{i1} и N_i, N_{i1} – плотность электронных состояний и число электронов на атома *i* в объеме и поверхностном слое соответственно, U_i – кулоновский интеграл, α_l – поверхностный потенциал. Это выражение позволяет получить величины тензоров поверхностного натяжения чистых металлов, отношение которых согласуется с термодинамическими данными чистых металлов [7], и оценить пределы применимости приближения Мидема, учитывающего не тензор поверхностного натяжения атома сплава, а тензор поверхностного натяжения чистого металла.

Продемонстрируем это на примере сплава Pd–Co. Зависимость поверхностного тензора натяжения от поверхностной концентрации Co сплава $Pd_{0.9}Co_{0.1}$ показана на рис. 4. Можно заметить значительное отклонение рассчитанных величин от поверхностных тензоров чистых компонент. Также ясно, что пересечение тензоров поверхностного натяжения, приходящегося на атом сплава, происходит вблизи равновесной поверхностной концентрации кобальта $x_l = 0.06$, рассчитанной в [2]. Это совпадение можно понять, если заметить, что условие минимума свободной энергии, записанной только для одного слоя, подверженного сегрегации, соответствует приближенно (с точностью до энтропийного вклада) равенству нулю изменений свободной энергии при замене объемного атома сорта A на поверхностный атом сорта B [11], что может быть записано через тензоры поверхностного натяжения

$$\gamma^s_A - \gamma^s_B = k_Б T \ln\left[\frac{x_b(1-x_1)}{(1-x_b)x_1}\right]. \quad (3)$$

Рассчитанные тензоры поверхностного натяжения атомов сплава позволяют оценить энергетический сдвиг остовного уровня Δ^s_c родия в сплаве Pd–Rh – соседних в периодической системе элементов в приближении $Z + 1$ [12]. В этой модели предполагается, что конечное остовно-ионизованное состояние атома полностью экранировано валентными электронами, и зарядовое

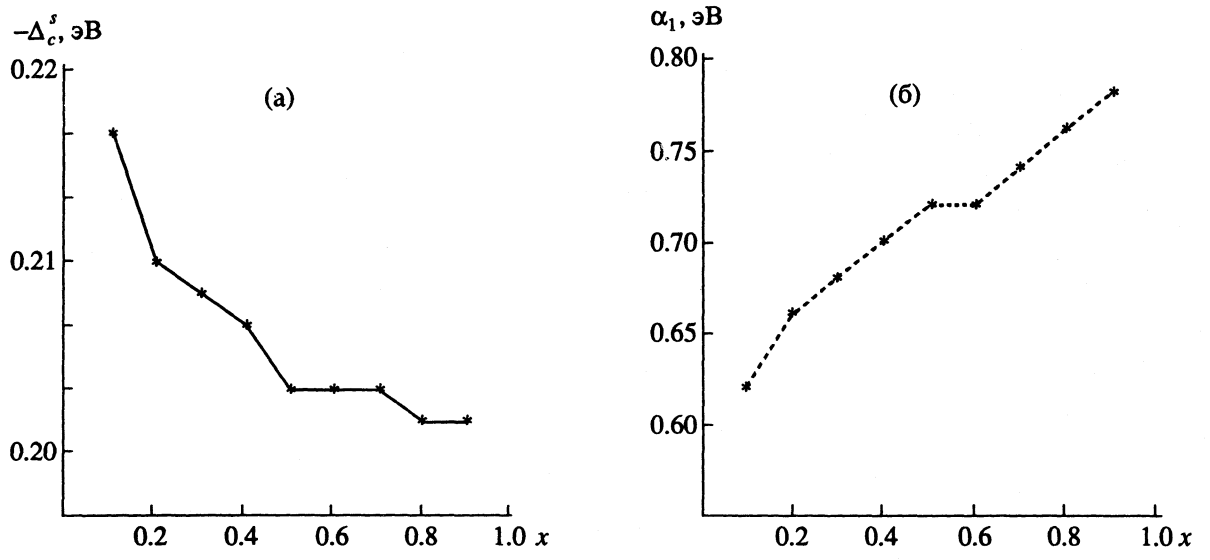


Рис. 5. Энергетический сдвиг остовного уровня (а) и поверхностный потенциал (б) как функции объемной концентрации Rh, рассчитанные при равновесной поверхностной концентрации сплава Pd–Rh.

распределение вокруг ионизованных состояний такое же, как у атома $Z+1$, где Z – атомный номер исходного состояния. Тогда сдвиги Δ_c^s могут быть записаны как разность поверхностных энтальпий соседних в периодической таблице элементов [5]. Эти поверхностные энтальпии, приходящиеся на атом сплава, связаны с тензорами поверхностного натяжения (3) и энергетическими уровнями объемных атомов ε_{ib} и поверхностных атомов ε_{il}, так что величина Δ_c^s может быть записана в виде

$$\Delta_c^s = \gamma_{\mathrm{Pd}}^s - \gamma_{\mathrm{Rh}}^s + \varepsilon_{\mathrm{Rh}l} N_{\mathrm{Rh}l} - \\ - \varepsilon_{\mathrm{Rh}\,b} N_{\mathrm{Rh}\,b} - \varepsilon_{\mathrm{Rd}l} N_{\mathrm{Rd}l} + \varepsilon_{\mathrm{Pd}\,b} N_{\mathrm{Pd}\,b}. \quad (4)$$

Эта формула похожа на аналогичное выражение для тензора поверхностного натяжения из [5]. Главное отличие – прямая и косвенная зависимость (4) (в γ_i^s и ε_{il}) от поверхностных потенциалов, обеспечивающих поверхностную нейтральность поверхности сплава. Эти потенциалы заметно меняются при изменении концентрации компонентов сплава (рис. 5), увеличиваясь при росте заполнения валентной зоны сплава, что согласуется с данными [13] и приводит к росту величины энергетического сдвига Δ_c^s с ростом объемной концентрации Pd (рис. 5).

Отрицательная величина энергетического сдвига остовного уровня чистого Rh свидетельствует о сегрегации Pd на поверхность сплава Pd–Rh [12], что находится в согласии со спектроскопическими экспериментами, представленными во втором разделе работы, и результатами модельных микроскопических расчетов [2].

Таким образом, проведенные спектроскопические исследования сплавов Pd–Ru и Pd–Rh позволили определить тенденции в сегрегации компонентов этих сплавов и определить основные энергетические параметры, определяющие направление сегрегации в изученных сплавах.

Авторы (И.Г. Батырев и А.Н. Караванов) выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 93-03-5965) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Караванов А.Н., Грязнов В.М., Рошан Н.Р., Батырев И.Г.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 1162.
2. *Батырев И.Г., Лейро Я.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1448.
3. *Chelykowsky J.R.* // Surf. Sci. Lett. 1984. V. 139. P. L197.
4. *Ossi P.M.* // Surf. Sci. 1988. V. 206. P. L519.
5. *Mukherjee S., Moran-Lopez J.L., Bennemann K.H.* // Phys. Rev. 1982. V. B25. P. 730.
6. *Karavanov A.N., Batirev I.G.* // Mendeleev Commun. 1993. № 2. P. 62.
7. *Ustinova T.S., Smirnov V.S., Gryaznov V.M. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 9. № 2. P. 227.
8. *Miedema A.R.* // Z. Metallk. 1978. B. 68. S. 455.
9. *Stoddart C.T.H., Moss R.L., Rope D.* // Surf. Sci. 1975. V. 53. P. 2416.
10. *Mukherjee S., Moran-Lopez J.L.* // Ibid. 1987. V. 188. P. L1742.
11. *Lambin P., Gaspard J.P.* // Recent development in Condenced Matter Physics. V. 2. Metals, Disordered Systems, Surfaces, and Interfaces. N.Y.: Plenum Press, 1981.
12. *Johansson B., Martensson N.* // Phys. Rev. 1980. V. 21. P. 44277.
13. *Brejnak M., Modrak P.* // Surf. Sci. 1991. V. 247. P. 2159.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1448 - 1451

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.18

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ Pd–Rh, Pd–Ni И Pd–Co

© 1994 г. И. Г. Батырев*, Я. А. Лейро**

**Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза*

***Университет г. Турку, Факультет прикладной физики, Финляндия*

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

Поверхностная сегрегация в парамагнитных равновесных сплавах Pd–Rh, Pd–Co и Pd–Ni рассмотрены в бете-паерлсовском приближении когерентного локатора и цепной дроби. Развита микроскопическая модель электронной структуры сплавов переходных металлов с разной шириной зон, самосогласованно учитывающая сегрегации и зарядовое перераспределение на поверхности. Для сплава металлов с близкими центрами тяжести валентных зон проведены аналитические оценки направления сегрегации. На основании численных расчетов сплавов показано, что во всех трех изученных сплавах атомы Pd сегрегируют на поверхность, в согласии с качественным правилом Мидема и спектроскопическими экспериментальными данными.

Электронная структура валентных электронов поверхностных атомов определяет поверхностную концентрацию компонентов сплава, которая может заметно отличаться от объемной концентрации. Данная работа посвящена теоретическому исследованию поверхностных сегрегаций в сплавах на основе палладия: Pd–Rh, Pd–Co и Pd–Ni, которые известны как перспективные материалы для создания мембранных катализаторов [1]. Параметры электронного спектра поверхностных слоев сплава могут быть использованы при обсуждении каталитических свойств, как это было сделано, например, в [2]. Однако проблема поверхностных сегрегаций в сплавах представляет интерес сама по себе, поскольку в настоящее время нет удовлетворительной микроскопической теории, объясняющей совокупность подчас противоречивых экспериментальных данных [3, 4]. В этой ситуации качественные модели, основанные на теплоте испарения или тензоре поверхностного натяжения чистых металлов [5], и модельные микроскопические подходы, один из которых развивается в настоящей работе, оказываются полезными для понимания тенденций в поверхностных сегрегациях в сплавах.

Данная работа состоит из следующих разделов. Предложен метод расчета поверхностной плотности состояний, зарядового перераспределения и поверхностных сегрегаций в равновесном состоянии сплава. Система уравнений, определяющая равновесные поверхностные концентрации компонентов, может быть сведена к системе алгебраических уравнений, решение которых для реальных сплавов возможно лишь численными методами. Аналитическое решение этой системы уравнений для поверхностных сегрегаций получено для случая "слабого" рассеяния, когда разность d-уровней компонентов много меньше ширины зоны. Проведено обсуждение результатов численных расчетов поверхностных сегрегаций в парамагнитных сплавах Pd–Rh, Pd–Ni и Pd–Co.

СЕГРЕГАЦИИ В РАВНОВЕСНЫХ СПЛАВАХ

Для описания d-электронов сплавов переходных металлов с различной шириной d-зоны будем использовать гамильтониан приближения сильной связи [6] с интегралами перескока h_{nm}, зависящими от сорта атомов в узлах n и m

$$H = \sum_n |n\rangle \varepsilon_n \langle n| + \sum_n \sum_{m \neq n} |n\rangle h_{nm} \langle m|, \qquad (1)$$

где ε_A и ε_B – энергии валентных d-уровней атомов сплава, зависящие от внутриатомного зарядового перераспределения

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^\circ + U_n(N_n - N_n^\circ), \qquad (2)$$

ε_n° – энергия d-уровня чистого металла, U_n – эффективный внутриатомный и обменный интеграл, N_n и N_n° – числа валентных d-электронов, приходящихся на атом сорта n в сплаве и чистом металле, $h_{nm} = \gamma_n h \gamma_m$, величина γ_n^2 пропорциональна ширине зоны чистого металла типа n, h – интеграл перескока эффективной среды.

Факторизующееся приближение для интегралов h_{nm} удовлетворительно описывает различие в ширинах зон сплавляемых элементов и позволяет свести гамильтониан (1) с недиагональным беспорядком к перенормированному гамильтониану только с диагональным химическим беспорядком [7]. Гамильтониан эффективной среды

характеризуется когерентным локатором l_λ, соответствующим в каждой плоскости λ, параллельной поверхности сплава. Когерентные локаторы l_λ, найденные в одноузельном приближении, могут быть использованы для определения собственных энергий Δ_λ в бете-паерлсовском приближении [8]

$$\Delta_\lambda = l_\lambda^{-1} - F_\lambda^{-1}, \quad (3)$$

где

$$F_\lambda(z) = \int \rho_0(E)dE/(l_\lambda^{-1} - z), \quad (4)$$

ρ_0 – исходная модельная плотность d-состояний, соответствующая определенной кристаллической структуре металла, z – комплексная энергия.

На основе рассчитанных собственных энергий Δ_λ можно найти гриновские функции поверхности G_λ

$$G_\lambda = x_\lambda G_{A\lambda} + (1 - x_\lambda) G_{B\lambda}, \quad (5)$$

где

$$G_{n\lambda} = (z - \varepsilon_{n\lambda} - \gamma_n^2 \Delta_\lambda)^{-1}. \quad (6)$$

Функции G_λ и $G_{i\lambda}$ определяют плотность электронных состояний ρ_λ в монослое λ и числа заполнения $N_{i\lambda}$ соответственно

$$\rho_\lambda = \mathrm{Im}(G_\lambda)/\pi, \quad N_{i\lambda} = \int^{E_F} \mathrm{Im}(G_{i\lambda})dE/\pi, \quad (7)$$

где E_F – энергия Ферми сплава.

В равновесном состоянии сплава уровень Ферми, найденный из условия зарядового сохранения в объеме сплава

$$\int^{E_F} \rho_b(E)dE = x_b N_{Ab} + (1 - x_b) N_{Bb}, \quad (8)$$

является химическим потенциалом системы. Для обеспечения этого условия в поверхностных слоях λ

$$\int^{E_F} \rho_\lambda(E)dE = x_\lambda N_{A\lambda} + (1 - x_\lambda) N_{B\lambda} \quad (9)$$

в модель вводились поверхностные потенциалы α_λ [9], так что

$$\varepsilon_{n\lambda} = \varepsilon_n^\circ + U_n(N_n - N_n^\circ) + \alpha_\lambda. \quad (10)$$

Эти энергии поверхностных уровней использовались для самосогласованного вычисления когерентных локаторов, собственных энергий, плотности состояний, чисел заполнения и электронной части свободной энергии в виде

$$E_e = \sum_\lambda \left[\int^{E_F} E\rho(E)dE - (x_\lambda U_A N_{A\lambda}^2 + (1 - x_\lambda) U_B N_{B\lambda}^2) - \alpha_\lambda (x_\lambda N_{A\lambda} + (1 - x_\lambda) N_{B\lambda}) \right]. \quad (11)$$

Равновесный состав сплава на поверхности определялся в результате минимизации свободной энергии $F = E_e - TS$ кристалла, где T – температура и S – конфигурационная часть энтропии относительно x_λ с дополнительными ограничениями в виде сохранения числа атомов и валентных электронов сплава. Эти условия приводят к следующей системе связанных уравнений относительно концентраций x_λ:

$$\partial F/\partial x_\lambda = \partial F/\partial x_b, \quad \lambda = 1, \ldots, b. \quad (12)$$

Система уравнений (2) - (12) записана здесь для произвольного числа поверхностных слоев, затронутых сегрегацией, а мы проиллюстрируем применение этих формул для определения только поверхностной концентрации x_1 сплавов на основе Pd. Второй поверхностный слой рассматривался как переходный к объемным слоям сплава. Он содержит объемные концентрации компонентов, но подвержен влиянию первого поверхностного слоя и поверхностного потенциала $\alpha_2 \neq 0$, в то время как поверхностные потенциалы слоев объема сплава равны нулю. Даже только для одного поверхностного слоя решение (12), в общем случае, может быть найдено лишь численно, и ниже мы обсудим результаты минимизации свободной энергии. Оказалось, что можно получить и аналитические оценки тенденций поверхностной сегрегации в сплаве, компоненты которого имеют близкие по энергии центры тяжести подзон чистых металлов.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ С БЛИЗКИМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ УРОВНЯМИ КОМПОНЕНТ

Поверхностная плотность электронных состояний может быть найдена аналитически из (3) и для произвольного соотношения между энергетическими параметрами чистых компонент для случая лоренцевской формы исходной плотности электронных состояний ρ_0

$$\rho_0 = \frac{\nabla}{\pi(E^2 + \nabla^2)},$$

где ∇ – ширина распределения электронных состояний.

Одноузельное уравнение когерентного локатора может быть решено точно для кристаллического сплава [7]

$$l_b^{-1} = \frac{M_A M_B + i\nabla(xM_A + (1-x)M_b)}{M_A(1-x) + M_B + i\nabla}, \qquad (13)$$

где

$$M_i = (z - \varepsilon_i^\circ)/\gamma_i^2.$$

Когерентные локаторы l_λ и собственные энергии Δ_λ перенормированного сплава без недиагонального беспорядка для каждой плоскости λ, параллельной поверхности, связаны следующим соотношением:

$$\Delta_\lambda = \sum_{i \neq j} \frac{h^2}{l_\lambda^{-1} - \Delta_i^j}, \qquad (14)$$

где i и j – индексы атомов одной и той же плоскости λ или соседней плоскости [8]. Для случая, когда только первый поверхностный слой затронут сегрегацией, из (14) можно получить

$$\Delta_1 = \frac{Z_0 h^2}{l_1^{-1} - \Delta_1^1} + \frac{Z_1 h^2}{l_b^{-1} - \Delta_b^b},$$
$$\Delta_b = \frac{Z_1 h^2}{l_1^{-1} - \Delta_1} + \frac{(Z_1 + Z_0) h^2}{l_b^{-1} - \Delta_b^b}. \qquad (15)$$

Последнее уравнение для второго слоя с объемной концентрацией отличается от объемного слоя, не связанного с поверхностным слоем перескоками электрона

$$\Delta_b = \frac{(2Z_1 + Z_0) h^2}{l_b^{-1} - \Delta_b^b}. \qquad (16)$$

Из уравнений (10) - (12) можно определить плотность состояний в поверхностном слое

$$\rho_1 = \frac{\nabla_1}{\pi}\left(\frac{x_1}{E - \varepsilon_A^\circ - \nabla_1^2\gamma_A^2} + \frac{1-x_1}{E - \varepsilon_B^\circ - \nabla_1^2\gamma_B^2}\right), \qquad (17)$$

где

$$\nabla_1 = \nabla/(1+A), \quad A = \frac{Z_1^2 + Z_0^2}{Z_1^2 + 3Z_0Z_1} > 0.$$

Энергетические параметры и числа заполнения чистых элементов

i	$\varepsilon_i - \varepsilon_{Pd}$, эВ	ω_i, эВ	U_i, эВ	N_i, эл/ат	γ_{0i}^s, мДж/м^2
Co	1.30	5.957	0.6	8.02	2550
Ni	1.21	5.110	0.6	9.08	2450
Rh	0.31	7.630	0.5	7.99	2700
Pd	0.0	6.174	0.5	8.96	2050

Формула (17) характеризует энергетическую и концентрационную зависимость поверхностной плотности состояний сплава металлов с различной шириной зон и описывает обострение пиков поверхностной плотности состояний по сравнению с объемным спектром. Оказалось, что одной этой деформации поверхностной плотности состояний достаточно для возникновения сегрегаций в сплаве с $\alpha_1 = 0$, $\varepsilon_A = \varepsilon_B$ и $\gamma_A = \gamma_B$ и только заполнение зон чистых металлов различно: $N_A^\circ \neq N_B^\circ$. После подстановки этих параметров сплава в (17) с помощью (7) - (9) можно найти электронную часть уравнения (12), определяющую, в основном, сегрегации в сплаве переходных металлов

$$\cot[\pi(x_1(N_A^\circ - N_B^\circ) + N_B^\circ)] =$$
$$= \left[1 + \frac{A(2+A)E_F^2}{E_F^2 + \nabla^2}\right]\cot[\pi(x_b N_A^\circ + (1-x_b)N_B^\circ)]. \qquad (18)$$

Из этой формулы следует, что x_1 увеличивается по сравнению с x_b (сегрегация металла A), если $N_A^\circ > N_B^\circ$ и x_1 уменьшается, если $N_A^\circ < N_B^\circ$ (обеднение поверхности металлом A). Этот вывод согласуется с одним из правил, определяющим направление сегрегаций, сформулированным в [9], и может объяснить экспериментально [10] и теоретически [11] найденную сегрегацию атомов Ni в сплавах Ni–Co, поскольку $\varepsilon_{Co} - \varepsilon_{Ni} \ll \omega_{Co} \sim \omega_{Ni}$.

Для понимания процессов сегрегации в реальных сплавах переходных металлов, у которых может быть и значительная разность в положении d-уровней и отличия в ширинах и заполнении зон, следует проводить численные расчеты для учета упомянутых выше различий, а также электрон-электронных взаимодействий, поверхностных потенциалов и вклада энтропии в (12).

СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Pd

Выбранные для исследования сплавы палладия известны как материалы для создания мембранных катализаторов в реакциях гидрогенизации ацетиленовых спиртов [1]. С другой стороны, эти сплавы являются хорошими модельными сплавами для изучения влияния энергетических и зарядовых характеристик чистых компонентов на тенденции поверхностной сегрегации сплавов. Сплавы Pd–Co, Pd–Ni и Pd–Rh представляют системы с различными шириной зон, числами заполнения d-зоны (больше и меньше, чем у чистого Pd) и различной величиной рассеяния электрона на случайном потенциале. Величины этих параметров чистых компонентов, взятые из [12] (ширины зон и числа заполнения) и [13] (разность центров тяжести плотности состояний чистых металлов), представлены в таблице. Использование этих параметров и модельной плотности электронных состояний ГЦК-металла [14] позволило рассчитать объемную и поверхностную плотность состояний

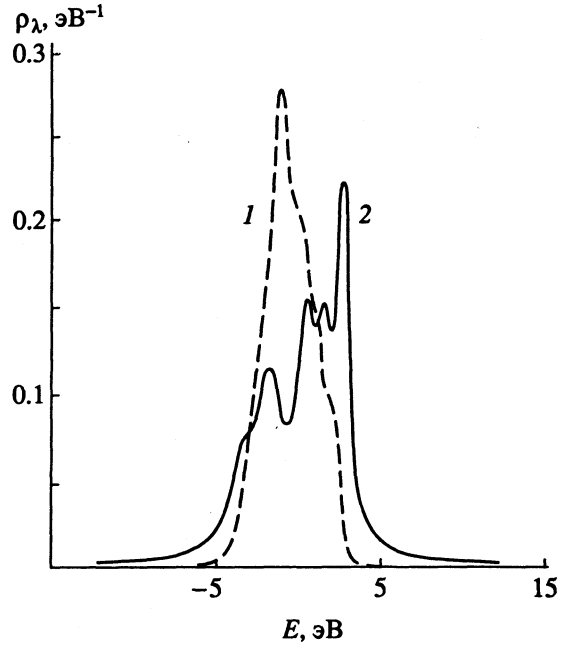


Рис. 1. Плотность электронных состояний сплава $Pd_{0.9}Co_{0.1}$: *1* – на поверхности, *2* – в объеме.

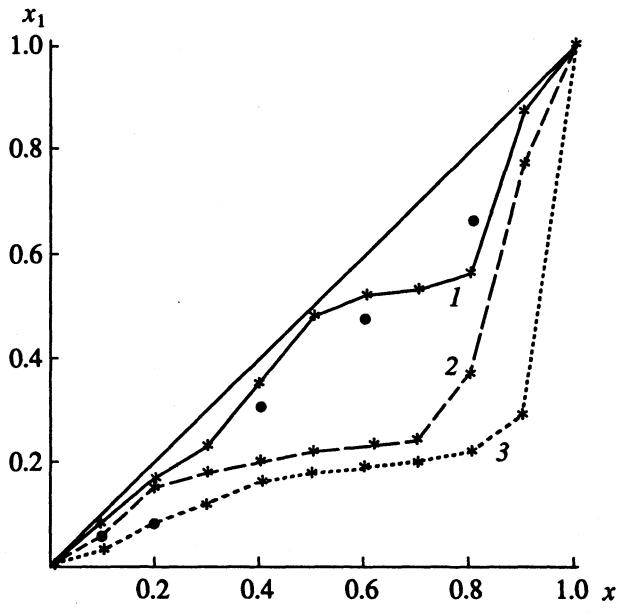


Рис. 2. Поверхностная концентрация Ni (*1*), Co (*2*) и Rh (*3*) как функция объемной концентрации на поверхности (111) сплавов Ni–Pd, Co–Pd и Rh–Pd соответственно, рассчитанная при 300°C, и экспериментальные данные для сплава Pd–Ni (точки) из [15].

сплава (рис. 1). Можно отметить обострение пиков поверхностной плотности состояний, согласующееся с аналитическими оценками предыдущего раздела. К результатам теоретических оценок этого раздела можно обратиться для обсуждения сегрегаций в сплаве Pd–Rh, поскольку $\varepsilon_{Rh} - \varepsilon_{Pd} \ll \omega_{Pd}, \omega_{Rh}$ (таблица).

Из таблицы видно, что $N_{Rh} < N_{Pd}$, следовательно, согласно простым оценкам предыдущего раздела, на поверхности этого сплава должна происходить сегрегация атомов Pd. Наши численные расчеты положения минимума свободной энергии (11) подтверждают этот вывод. Равновесные поверхностные концентрации сплавов палладия приведены на рис. 2. Для поверхности (111) всех трех изученных сплавов энергетически выгодной оказалась сегрегация атомов Pd. Этот вывод согласуется с предсказаниями термодинамической теории Мидема [5], основанной на величинах тензоров поверхностного натяжения чистых элементов, приведенных в таблице. Согласно этой теории предполагается, что разность поверхностных энергий чистых металлов является определяющим фактором в сегрегации переходных металлов, превосходя такие вклады, как упругая энергия смешения, положительная теплота смешения и т.д.

Наши расчеты подтверждают, в целом, этот вывод, по крайней мере, для случая существенной разницы величин тензоров поверхностных натяжений, как в случае изученных сплавов Pd (таблица).

Экспериментальные исследования методами рентгенофотоэлектронной [3] и оже-электронной спектроскопии [15] согласуются с нашими вычислениями, показывая сегрегации Pd в сплавах Pd–Ni.

Один из авторов (И.Г. Батырев) выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 93-03-59650).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gryaznov V.M.* // Platinum Metals Rev. 1986. V. 30. P. 68.
2. *Batirev I.G., Karavanov A.N., Leiro J.A.* // Surf. Sci. 1993. V. 289. P. 357.
3. *Ossi P.M.* // Ibid. 1988. V. 206. P. L519.
4. *Mukherjee S., Moran-Lopez J.L.* // Ibid. 1987. V. 188. P. L1742.
5. *Miedema A.R.* // Z. Metallk. 1978. B. 69. S. 455.
6. *Mukherjee S., Moran-Lopez J.L., Bennemann K.H.* // Phys. Rev. 1982. V. B25. P. 730.
7. *Batirev I.G., Leiro J.L., Nikiforova L.A., Katsnelson A.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1993. V. 54. P. 779.
8. *Moran-Lopez J.L., Kerker G., Bennemann K.H.* // J. Phys. F. Metal Phys. 1975. V. 5. P. 1277.
9. *Brejnak M., Modrak P.* // Surf. Sci. 1991. V. 247. P. 215.
10. *Hajesar E.E., Dawson P.T., Smeltzer W.W.* // Surf. Interf. Anal. 1987. V. 10. P. 343.
11. *Brejnak M., Modrak P.* // Surf. Sci. Let. 1993. V. 280. P. L285.
12. *Sigals M., Papaconstantopoulos D.A., Bacalis N.C.* // Phys. Rev. 1992. V. B45. P. 5777.
13. *Nordlander P., Holloway S., Norskov J.K.* // Surf. Sci. 1984. V. 136. P. 59.
14. *Батырев И.Г., Никифорова Л.А.* // Физика металлов и металловедение. 1988. Т. 65. С. 74.
15. *Stoddart C.T.H., Moss R.L., Rope D.* // Surace Sci. 1975. V. 53. P. 241.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1452 - 1454

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5

АДСОРБЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ

© 1994 г. В. В. Подлеснюк, Л. Е. Фридман, Е. А. Фесенко

Академия наук Украины, Институт коллоидной химии и химии воды, Киев

Поступила в редакцию 10.05.93 г.

Проведен расчет адсорбционного равновесия бинарных смесей органических веществ на полимерных сорбентах полисорб 60/100 и поролас ВП-3. Предложен подход, позволяющий прогнозировать закономерности адсорбции бинарных смесей на основании данных об индивидуальной адсорбции веществ и об изотерме адсорбции веществ из этого гомологического ряда.

Для моделирования адсорбционного равновесия смесей веществ в настоящее время существует несколько подходов: методы, основанные на использовании данных об индивидуальных изотермах адсорбции [1 - 3], расчет изотерм по эмпирическим зависимостям [4] и общий подход, использующий данные об изотермах адсорбции индивидуальных веществ и эмпирические параметры, учитывающие взаимное влияние компонентов при адсорбции в смеси [5 - 7].

В настоящей работе предпринята попытка смоделировать поглощение бинарных смесей органических веществ из водных растворов на полимерных сорбентах, используя третий, наиболее общий подход. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют данные об адсорбции смесей на этом виде адсорбентов.

В работе исследовали бинарные смеси (при соотношении компонентов в исходном растворе 1 : 1) следующих веществ: фенола, *п*-нитрофенола, *п*-нитроанилина, нитробензола и алифатических кислот: масляной, валериановой, адипиновой, лимонной. В качестве сорбентов были выбраны полимерные сорбенты поролас ВП-3 и полисорб 60/100 [8, 9]. Условия изучения процесса адсорбции были подобраны таким образом, чтобы исключить влияние ионизации.

Рассмотрим адсорбцию на одном сорбенте в системах: бинарный водный раствор веществ 1 и 2 (система 1) и бинарный водный раствор веществ 1' и 2 (система 2). Ограничимся случаем, когда молекулы растворенных веществ не взаимодействуют между собой и изменение концентрации поглощенных компонентов мало влияет на структуру воды.

В подобном ряду веществ в качестве приближения можно записать:

$$\ln(\Gamma_{1\,см}/\Gamma_{1'\,см}) = \ln(\Gamma_1/\Gamma_{1'}). \qquad (1)$$

Здесь $\Gamma_{1\,см}$ – константа Генри при адсорбции вещества 1 из смеси системы 1, $\Gamma_{1'\,см}$ – константа Генри при адсорбции вещества 1' из смеси системы 2, Γ_1 – константа Генри при адсорбции вещества 1 из индивидуального раствора, $\Gamma_{1'}$ – константа Генри при адсорбции вещества 1 из индивидуального раствора.

В случае адсорбции из разбавленных растворов $\Gamma = a/c$, величину a представляем с помощью уравнения Фрейндлиха для смесей [10]:

$$a_{1\,см} = K_1 c_1 (c_1 + \lambda_{1,2} c_2)^{n_1 - 1},$$
$$a_{1'\,см} = K_{1'} c_{1'} (c_{1'} + \lambda_{1',2} c_2)^{n_{1'} - 1}. \qquad (2)$$

Здесь K_1, $K_{1'}$, n_1, $n_{1'}$ – константы уравнения Фрейндлиха, находимые из индивидуальных изотерм; $\lambda_{1,2}$ и $\lambda_{1',2}$ – параметры, отражающие взаимное влияние компонентов при адсорбции смеси.

После несложных преобразований получаем

$$\frac{K_1}{K_{1'}} \frac{(c_1 + \lambda_{1,2} c_2)^{n_1 - 1}}{(c_{1'} + \lambda_{1',2} c_2)^{n_{1'} - 1}} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_{1'}}. \qquad (3)$$

Для малых c_1, $c_{1'}$ (меньших, чем c_2, c_1 и $c_{1'} \longrightarrow 0$) выражение (3) можно записать в виде:

$$\frac{K_1}{K_{1'}} \frac{(\lambda_{1,2})^{n_1 - 1}}{(\lambda_{1',2})^{n_{1'} - 1}} c_2^{(n_1 - n_{1'})} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_{1'}}. \qquad (4)$$

Для выбранных систем значения n_1 и $n_{1'}$ близки к 1/2 (см. табл. 1), следовательно, $c_2^{(n_1 - n_{1'})} \longrightarrow 1$. Окончательно получаем

$$\frac{K_1}{K_{1'}} \frac{(\lambda_{1,2})^{n_1 - 1}}{(\lambda_{1',2})^{n_{1'} - 1}} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_{1'}} A, \qquad (5)$$

где A – коэффициент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полисорб 60/100, использованный в данной работе, это гидрофобный сополимер стирола и дивинилбензола (60 мас. %), полученный эмуль-

Таблица 1. Параметры уравнения Фрейдлиха при адсорбции индивидуальных органических веществ на полимерных сорбентах (δ – ошибка определения)

Вещество	K	n	Г	δ, %
Адсорбент – поролас ВП-3				
Валериановая кислота	0.51	0.52	0.66	1.8
Масляная кислота	0.28	0.46	0.41	1.0
Адипиновая кислота	0.31	0.53	0.62	2.3
Лимонная кислота	0.34	0.38	0.61	5.0
Фенол	0.43	0.55	0.95	1.7
n-Нитроанилин	0.85	0.63	2.64	4.2
Нитробензол	0.99	0.58	3.20	2.1
n-Нитрофенол	0.90	0.53	3.20	5.0
Адсорбент – полисорб 60/100				
Фенол	0.16	0.45	0.23	4.4
n-Нитроанилин	0.38	0.71	1.09	4.5
Нитробензол	0.93	0.53	4.00	3.6
n-Нитрофенол	0.26	0.56	0.51	10.0

Таблица 2. Значения параметров $\lambda_{1,2}$ и $\lambda_{2,1}$, отражающих взаимное влияние компонентов при адсорбции смеси (δ_1 и δ_2 – ошибки их определения, %)

№	Смесь	$\lambda_{1,2}$	$\lambda_{2,1}$	δ_1	δ_2
Адсорбент – поролас ВП-3					
1	Фенол–валериановая кислота	2.74	1.43	3	17
2	Фенол–масляная кислота	0.18	1.73	4	15
3	Фенол–адипиновая кислота	0.10	0.69	4	5
4	Фенол–лимонная кислота	0.12	0.48	12	3
5	Фенол–*n*-нитроанилин	2.21	15.20	7	2
6	*n*-Нитроанилин–нитробензол	2.49	1.32	5	11
7	Фенол–*n*-нитрофенол	7.39	0.31	11	8
8	*n*-Нитрофенол–нитробензол	0.79	0.31	12	11
Адсорбент – полисорб 60/100					
9	Фенол–*n*-нитроанилин	2.34	0.23	24	5
10	*n*-Нитроанилин–нитробензол	11.45	0.46	4	11
11	Фенол–*n*-нитрофенол	1.52	0.72	38	6
12	*n*-Нитрофенол–нитробензол	8.83	0.18	21	24

сионной полимеризацией в среде инертного растворителя бензина БР-1, его удельная поверхность 350 м^2/г, адсорбционный объем, оцененный по *n*-хлоранилину – 0.2 см^3/г [9].

Поролас ВП-3 – гидрофильный сополимер 2-метил-5-винилпиридина (30 мас. %) и дивинилбензола (70 мас. %), полученный суспензионной полимеризацией в толуоле, его удельная поверхность 400 м^2/г, адсорбционный объем, оцененный по *n*-хлоранилину – 0.24 см^3/г [8]. Для удаления из пор полимерных сорбентов примесей их активировали, обрабатывая органическими растворителями в аппарате Сокслета, а затем отмывали водой, как описано в [8, 9]. Изотермы адсорбции индивидуальных органических веществ и их смесей на полимерных сорбентах измеряли по стандартной методике [11], время контакта адсорбентов с растворами веществ 2 сут, что достаточно для установления в системе равновесия. Концентрации органических веществ в исходных и равновесных растворах определяли калориметрически на колориметре КФК-2МП при $\lambda = 340$ нм (*n*-нитрофенол, *n*-нитроанилин), спектрофотометрически на спектрофотометре "Spectromom" при $\lambda = 268.5$ и 266 нм (фенол и нитробензол соответственно), объемным титрованием с индикатором фенолфталеином (алифатических кислот).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены рассчитанные из индивидуальных изотерм адсорбции значения параметров K и n, необходимых для дальнейшего расчета по соотношению (5), в табл. 2 – рассчитанные параметры $\lambda_{1,2}$ и $\lambda_{2,1}$, отражающие взаимное влияние компонентов при адсорбции бинарных смесей. Все данные табл. 1 и 2 находили в явном виде методом минимизации функционала невязки [12].

Из данных табл. 2 следует, что в случае поглощения одной и той же смеси веществ на гидрофобном полимерном сорбенте полисорбе 60/100 наблюдается большее взаимное влияние компонентов, чем в случае адсорбции на гидрофильном пороласе ВП-3.

Сопоставление $\lambda_{1,2}$ и $\lambda_{2,1}$ с величиной K подтверждает известный факт [2, 7, 11], что при адсорбции компонентов, отличающихся по адсорбируемости, лучше адсорбируемый компонент сильнее влияет на адсорбцию другого адсорбируемого компонента.

В табл. 3 представлены результаты расчета величины A для различных пар бинарных смесей. Из анализа приведенных данных следует, что предлагаемый подход хорошо работает в случае ряда веществ: фенол–алифатические кислоты

Таблица 3. Параметр A для рассмотренных пар бинарных смесей (номера пар см. табл. 2)

Пара	A	Пара	A	Пара	A	Пара	A	Пара	A
Адсорбент – поролас ВП-3						Адсорбент – полисорб 60/100			
1–2	0.80	3–4	0.70	7–8	0.54	9–10	0.80	11–12	0.90
1–3	1.10	5–6	1.15	8–10	2.00	10–12	1.40	9–11	1.10

при адсорбции на пороласе ВП-3; при адсорбции смесей, составленных из производных бензола, имеются некоторые расхождения.

В целом можно заключить, что предлагаемый подход позволяет с достаточной для практического использования степенью точности прогнозировать закономерности адсорбции бинарных смесей.

Авторы выражают глубокую признательность А.М. Толмачеву за полезное обсуждение данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Radke C.J., Prausnitz J.M.* // AJChE Journal. 1972. V. 18. № 5. P. 761.
2. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.
3. *Артюшина Г.Г., Толмачев А.М., Егоров Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2122.
4. *Тодес О.М.* // Там же. 1945. Т. 18. № 11/12. С. 591.
5. *Coronnojakis P., Bosmadjian D.* // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. № 7. P. 1723.
6. *Seidel A., Reschke G., Friedrich S., Gelbin D.* // Adsorp. Sci. Techn. 1986. V. 3. P. 189.
7. *Рода И.Г., Антонюк Н.Г., Марутовский Р.М., Антонюк А.А.* // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 2. С. 105.
8. *Подлеснюк В.В., Фридман Л.Е., Фесенко Е.А. и др.* // Там же. 1992. Т. 14. № 1. С. 20.
9. *Подлеснюк В.В.* // Коллоидн. журн. 1985. Т. 47. № 3. С. 621.
10. *Scheindorf C., Rebhun M.* // Chem. Eng. Sci. 1983. V. 38. P. 335.
11. *Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А.* Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наук. думка, 1977. 223 с.
12. *Пшеничный Б.Н., Данилин Ю.М.* Численные методы в экспериментальных задачах. М.: Наука, 1975. 320 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1455 - 1458

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ИЗ ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЕВЫМИ СОЛЯМИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 1994 г. Ф. Ю. Телегин*, Н. А. Багровская**, А. В. Шорманов*, С. А. Лилин**, О. В. Рожкова**, В. В. Мясоедова**

*Ивановская государственная химико-технологическая академия

**Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 10.05.93 г.

Изучен процесс равновесной адсорбции катионов никеля(II) ионообменными полимерами на основе модификаций натрий-карбоксиметилцеллюлозы различных степеней замещения гидроксильных групп и степени полимеризации из водных растворов изопропилового спирта. Предложены эмпирическая и теоретическая модели для описания процесса адсорбции ионов в зависимости от физико-химических свойств полимерного материала и состава смешанного водно-органического растворителя.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых и апробации уже существующих полимерных материалов, которые могут быть использованы в качестве ионообменных сорбентов при извлечении ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод, а также при водоподготовке [1].

В работах [2, 3] было изучено влияние физико-химических свойств ионообменных полимеров – солей карбоксиметилцеллюлозы, а также природы и состава раствора на процесс сорбции ионов Al^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+} из водно-спиртовых растворов хлорида натрия.

Однако для прогнозирования условий оптимального использования полимера необходимы данные о количественной зависимости параметров, характеризующих сорбционные процессы, от молекулярно-структурных характеристик полимера и физико-химических свойств среды. Таким образом, целью данной работы явилось создание математической модели процесса ионного обмена при извлечении ионов Ni(II) из водно-спиртового раствора его соли натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбентов были выбраны простые эфиры целлюлозы в виде натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с различными значениями степени полимеризации (n) и степени замещения (x) гидроксильных групп целлюлозы эфирными. Эти соединения можно представить общей формулой

$$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COONa)_x]_n.$$

Соотношение между степенью замещения гидроксильных групп x и расчетной концентрацией карбоксиметильных групп в молекулах полимера B_0 представлено ниже:

x, %	70	75	83	85	87
$B_0 \times 10^3$, моль/г	2.43	2.56	2.80	2.86	2.91

Исследованный ионит приводили в равновесие с раствором определенного состава в статических условиях при постоянном перемешивании и при температуре 25°C. Концентрация хлорида никеля в водно-спиртовом растворе составляла 1.8 - 2.0 мг/мл в пересчете на ионы Ni^{2+}, содержание изопропилового спирта варьировалось в интервале 1 - 7 моль/л, концентрация фонового электролита NaCl поддерживалась постоянной на уровне 1.0 моль/л.

В колбу помещали навеску 0.5 г Na-КМЦ и смачивали полимер частью раствора электролита с целью его набухания в течение 5 мин, после чего приливали остальную часть раствора, общий объем которого составлял 25 мл.

Время контакта полимера с раствором до достижения равновесия составляло 10 мин. После этого равновесный раствор отфильтровывали и определяли в нем содержание ионов Ni^{2+} методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе "Сатурн".

В результате исследования процесса поглощения ионов никеля ионообменной мембраной на основании различных модификаций натрий-карбоксиметилцеллюлозы было установлено, что изотерма равновесной адсорбции остается линейной в достаточно широком диапазоне концентраций раствора и при изменении соотношений воды и изопропилового спирта. Коэффициент корреляции между равновесным содержанием ионов никеля в полимере и в растворе остается на уровне 0.96, что подтверждает вывод о линейности изотермы

с вероятностью 90% [4]. На этом основании при дальнейшем обсуждении экспериментальных и теоретических данных в качестве критерия адсорбционной активности ионита выбрана величина коэффициента распределения

$$\Gamma\ [\text{л/кг}] = A_{Ni}/c_{Ni}, \qquad (1)$$

где A_{Ni} [моль/кг] и c_{Ni} [моль/л] – равновесные концентрации ионов никеля в фазе ионита и раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс извлечения ионов во многом определяется составом раствора и свойствами растворителя. Экспериментальное исследование показало, что при изменении содержания изопропилового спирта в воде степень извлечения ионов никеля(II) и соответствующий коэффициент распределения имеют экстремальную зависимость с максимумом в области концентраций спирта 4.5 моль/л. Учитывая то, что при адсорбции ионов основное влияние оказывают диэлектрические свойства среды, на рис. 1 концентрационная шкала переведена в шкалу относительной диэлектрической проницаемости смешанного растворителя, рассчитанную с помощью данных [5].

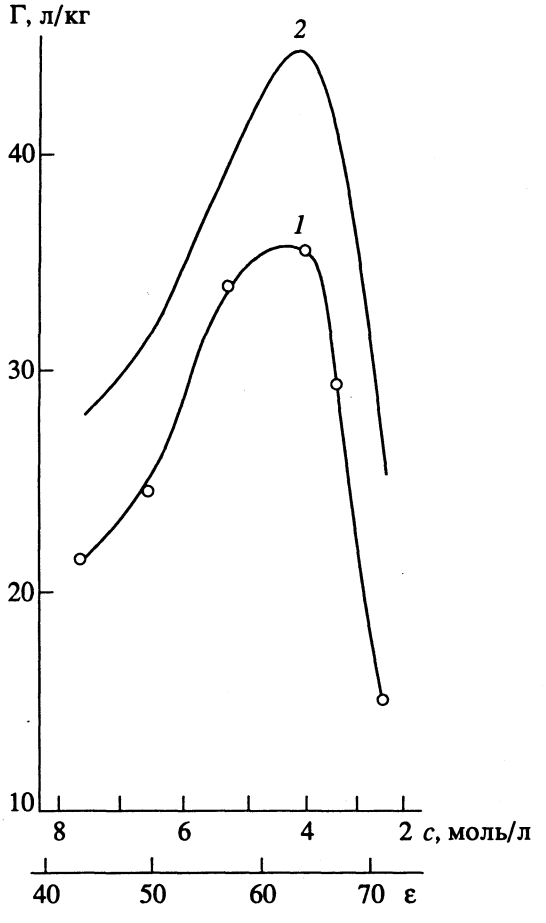


Рис. 1. Экспериментальная (*1*) и рассчитанная (*2*) зависимости коэффициента распределения Г ионов никеля(II) от концентрации изопропилового спирта в растворе *c* и относительной диэлектрической проницаемости ε.

Отмеченные выше экспериментальные закономерности имеют теоретическое обоснование, в основу которого может быть положена математическая модель процесса адсорбции поверхностью полимера, содержащего ионизированные функциональные группы [6 - 8]. В данном случае наибольшей степенью ионизации в воде обладают карбоксиметильные группы, которые служат центрами адсорбции катионов Ni(II) наряду с другими ионами многокомпонентной системы.

Проведение расчетов с помощью указанной модели адсорбции ионов с применением ПЭВМ предусматривает учет совокупности явлений и факторов, оказывающих влияние на извлечение ионов из растворов. Наиболее важные особенности используемого метода расчета заключаются в применении теории двойного электрического слоя Гуи–Чепмена [9] для произвольной смеси сильных электролитов, теории Фуосса [10, 11] для оценки адсорбционной способности ионов различного заряда и размера, а также закона действующих масс для взаимодействия смеси ионов с ионизированными функциональными группами полимера. В отличие от работы [8], в которой для описания электрического потенциала поверхности ионита при адсорбции крупных ионов использовалась теория Доннана, применение в настоящей работе теории Гуи–Чепмена оправдывается рассмотрением адсорбции неорганических ионов, диаметр которых значительно меньше размера пор полимерного материала. На основании изложенного равновесная адсорбция катионов Ni^{2+} в комплексе указанных явлений описывается следующим образом.

С одной стороны, поверхностная плотность заряда в соответствии с теорией двойного электрического слоя может быть выражена соотношением [9]

$$\sigma = [2\varepsilon\varepsilon_0 RT(\sum c_i - \sum c_{i,v})]^{1/2}, \qquad (2)$$

$$c_i = c_{i,v}\exp(-z_i\psi_0), \quad \psi_0 = F\varphi_0/RT, \qquad (3)$$

где c_i, $c_{i,v}$ – концентрации ионов электролита вблизи поверхности сорбента и в объеме раствора соответственно; σ – поверхностная плотность заряда; φ_0 – электростатический потенциал поверхности сорбента; z – заряд иона, T – температура раствора; ε – относительная диэлектрическая проницаемость раствора; ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, F – число Фарадея, R – газовая постоянная.

С другой стороны, поверхностная плотность ионита может быть вычислена на основе известных концентраций ионизированных карбоксиме-

тильных групп (B^-) и адсорбированных катионов Ni^{2+}(A_{Ni}) с помощью соотношений

$$\sigma = (A^+ - B^-)F/S, \quad A^+ = (z_{Ni} - 1)A_{Ni}, \qquad (4)$$

где S – удельная поверхность ионита.

В соответствии с равновесиями для присутствующих в растворе ионов различного сорта: протонов (H^+), никеля (Ni^{2+}) и фонового электролита (Na^+)

$$\underset{B}{R-COOH} \rightleftharpoons \underset{B}{R-COO^-} + \underset{c_H}{H^+},$$

$$\underset{B^-}{R-COO^-} + \underset{c_{Ni}}{Ni^{2+}} \rightleftharpoons \underset{A_{Ni}}{R-COO^-Ni^{2+}},$$

$$\underset{B^-}{R-COO^-} + \underset{c_{Na}}{Na^{2+}} \rightleftharpoons \underset{A_{Na}}{R-COO^-Na^+}$$

и законом действующих масс

$$K_B = B^-c_H/B, \quad K_{Na} = B^-c_{Na}/A_{Na}, \quad K_{Na} = B^-c_{Na}/A_{Na}, \qquad (5)$$

с учетом баланса концентрации карбоксильных групп

$$B_0 = B + B^- + A_{Ni} + A_{Na}, \qquad (6)$$

величина A_{Ni} определяется формулой

$$A_{Ni} = B^-c_{Ni}/K_{Ni}, \qquad (7)$$

где

$$B = B_0/(1 + c_H/K_B + c_{Na}/K_{Na} + c_{Ni}/K_{Ni}), \qquad (8)$$

B_0 – исходная концентрация карбоксиметильных групп.

Подстановка соотношения (3) с учетом (4), (5) в уравнение (2) позволяет найти поверхностный потенциал как корень нелинейного уравнения, а затем найти концентрацию адсорбированных ионов по формуле (7).

Константы равновесных процессов с участием неорганических ионов электролита можно оценить при помощи теории ассоциации ионов в растворах. Формула для расчета константы диссоциации комплекса иона с точечным зарядом, в качестве которого в нашем случае выступает ионизированная карбоксиметильная группа полимера, согласно теории Фуосса [10, 11] имеет вид

$$1/K_i = 4/3\pi N_A r_i \exp(z_i F^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 N_A RTr_i), \qquad (9)$$

где r_i – радиус гидратированного иона, N_A – число Авогадро.

В расчете использовались следующие значения констант неустойчивости ионных комплексов с точечными зарядами ионизированных карбоксиметильных групп полимера, оцененные по экспериментальным данным для карбоксильных групп различных органических соединений [13], а также с помощью формулы Фуосса для водной среды по радиусам сольватированных ионов [12 - 14]:

$$K_B = 10^{-4}, \quad K_{Ni} = 1.597 \times 10^{-1}, \quad K_{Na} = 1.306 \text{ моль/л}.$$

При оценке влияния изменений состава растворителя указанные значения пересчитывались по формуле (9) в соответствии с изменением диэлектрической проницаемостью среды. Для такого расчета использовались табличные данные водно-изопропиловых растворов [5].

Вполне естественно, что выполненные таким образом расчеты носят приближенный характер, поскольку в них не используется информация об изменении степени сольватации каждого из присутствующих в системе неорганических ионов в различных по составу средах.

Удельная поверхность образцов Na-КМЦ различных структурных химических модификаций полагалась величиной постоянной, приблизительно соответствующей удельной поверхности набухшей в воде вискозе, для которой $S = 200$ м^2/г [15].

В результате проведения расчетов коэффициентов распределения при извлечении ионов никеля из растворов изопропилового спирта в воде с помощью изложенной модели установлено, что проявляющаяся экспериментально экстремальная зависимость (рис. 1, кривая *1*) подтверждается теоретически (рис. 1, кривая *2*).

Кроме того, экспериментальное и теоретическое изменение адсорбционной способности ионов никеля, характеризуемой коэффициентом распределения, с учетом степени замещения гидроксильных групп карбоксиметильными при различных степенях полимеризации Na-КМЦ в случае использования экспериментальных значений равновесной концентрации ионов никеля, хорошо совпадают друг с другом с коэффициентом корреляции $r = 0.997$, что дополнительно подтверждает адекватность предложенной теоретической модели.

Как следует из рассмотренного выше описания равновесной адсорбции ионов, анализ влияния степени полимеризации ионита на закономерности селективного извлечения ионов никеля может быть основан на учете изменений удельной поверхности адсорбента в зависимости от структурно-химической модификации полимера. При отсутствии такого рода данных для практических целей целесообразно получить эмпирические модели процесса. Для этого экспериментальные данные по адсорбции ионов никеля из 10%-го раствора изопропилового спирта в воде натрий-карбоксиметилцеллюлозой при различных степенях замещения гидроксильных групп на карбоксиметильные и различных степенях полимеризации были подвергнуты выравниванию при помощи методов множественной регрессии [16] с применением сингулярного анализа матрицы квадратичной модели процесса [17]. В результате

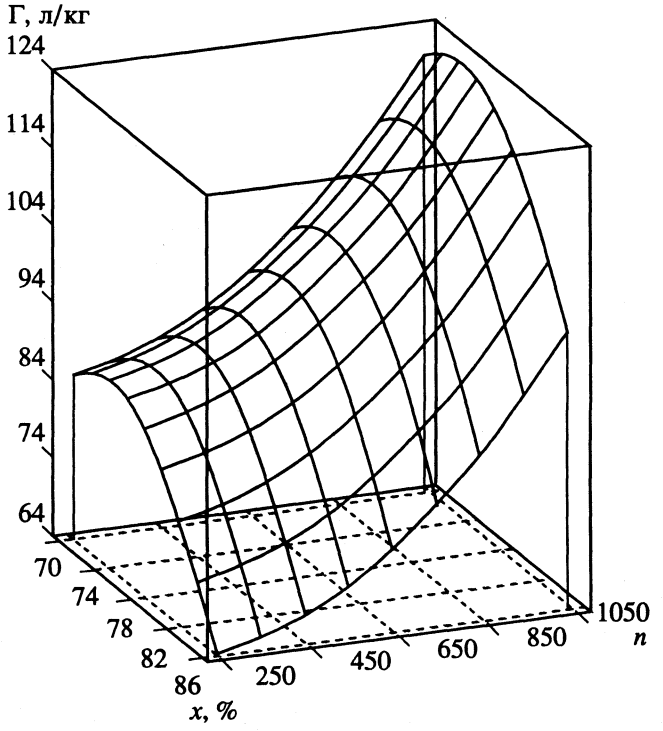


Рис. 2. Регрессионная зависимость экспериментальных значений коэффициента распределения Г ионов никеля(II) от степени замещения карбоксиметильных групп x и степени полимеризации n натрий-карбоксиметилцеллюлозы.

расчетов с использованием ПЭВМ и отброса незначимого коэффициента для перекрестного влияния параметров x и n получена следующая математическая модель для коэффициента распределения:

$$\Gamma = B_0 + B_1 Z_x + B_2 Z_n + B_3 Z_x^2 + B_4 Z_n^2, \qquad (10)$$

$$Z_x = (x - 78.5)/8.5, \quad Z_n = (n - 647.5)/397.5, \qquad (11)$$

где B_0 - B_4 – коэффициенты уравнения регрессии

$$B_0 = 95.44 \pm 6.70, \quad B_1 = -12.35 \pm 3.33,$$
$$B_2 = 17.83 \pm 5.16, \quad B_3 = -12.44 \pm 8.81,$$
$$B_4 = 7.36 \pm 5.77.$$

Дисперсия экспериментальных данных относительно рассчитанных значений по уравнению (10) в 2.1 раза ниже дисперсии экспериментальных данных относительно среднего уровня. При учете табулированных значений критерия Фишера [4] это позволяет использовать предложенную эмпирическую модель и ее графическое представление на рис. 2 для описания зависимости коэффициента распределения от степени замещения карбоксиметильных групп и степени полимеризации Na-КМЦ с надежностью 90%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колосова Г.М., Заберский А.А., Быцан Н.В.* // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 6. С. 1256.
2. *Багровская Н.А., Мясоедова В.В., Телегин Ф.Ю., Лилин С.А.* // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. Минск, 22 - 25 окт. 1990. С. 179.
3. *Рожкова О.В., Багровская Н.А., Мясоедова В.В., Лилин С.А.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 5. С. 982.
4. *Мюллер П., Нойман П., Шторм Р.* Таблицы по математической статистике. М.: Финансы и статистика, 1982. 278 с.
5. *Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Ч. 2. Иваново, 1988. С. 218 - 222.
6. *Телегин Ф.Ю., Миронов В.А., Шорманов А.В.* // Материалы конференции молодых ученых химического факультета МГУ. М., 24 - 26 янв. 1989 г.: Часть 1. М., 1989. С. 41 - 44. – Деп. в ВИНИТИ 08.08.89, № 5357 - В 89.
7. *Шорманов А.В.* Разработка высокоэффективного процесса крашения текстильных материалов в аппаратах периодического действия // Дис. ... канд. техн. наук. Иваново: ИХТИ, 1989. 191 с.
8. *Телегин Ф.Ю., Вашурина И.Ю., Шорманов А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4.С. 752.
9. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1983. С. 105 - 110.
10. *Fuoss R.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 19. P. 5059.
11. *Пальчевский В.В.* Водные растворы электролитов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. С. 171 - 173.
12. Stability constants of metal-ion complexes. Inorganic ions / Ed. by L.G. Sillen, A.E. Martel. L.: The Chem. Soc., Burlington House, 1964.
13. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1984. 272 с.
14. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд., перераб. / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. С. 200 - 201.
15. *Мельников Б.Н., Блиничева И.Б.* Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. М.: Легкая индустрия, 1978. 304 с.
16. *Львовский Е.Н.* Статистические методы построения эмпирических формул. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1988. 239 с.
17. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. С. 210 - 256.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1459 - 1466

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128

ПРИМЕНЕНИЕ АППРОКСИМАЦИОННЫХ ИЗОТЕРМ ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДСОРБЦИИ N_2, Ar и C_6H_6

© 1994 г. Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова

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

Поступила в редакцию 27.07.93 г.

Исследована возможность применения аппроксимационных изотерм полислойной адсорбции молекул N_2 на кремнеземе и KCl, Ar на KCl и бензола на модифицированных поверхностях аэросила. Обсуждена молекулярная интерпретация полученных параметров аппроксимационных изотерм.

Для описания изотерм полислойной адсорбции на непористых поверхностях твердых тел широко используется формула БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) [1]. Первоначально полученная для однородной поверхности, впоследствии она была обобщена на неоднородные поверхности. Обзоры работ по этому направлению представлены в книгах [2, 3]. На любых поверхностях последовательная адсорбция молекул газа происходит на верх индивидуальных столбиков (на предварительно адсорбированные молекулы). Взаимодействие молекул между столбиками не учитывалось. Равноправный учет взаимодействия молекул во всех направлениях при полислойной адсорбции на неоднородной поверхности был осуществлен в работах [4, 5] на основе кластерного подхода (в основном использовались уравнения в квазихимическом приближении учета межмолекулярного взаимодействия). В работах [5, 6] на основе соотношений [4, 5], описывающих равновесное распределение молекул в приповерхностной области неоднородного твердого тела, были получены упрощенные уравнения – аппроксимационные изотермы для избыточного [5] и полного [6] содержания молекул (см. также [7]).

Суть аппроксимации состоит в том, что межмолекулярные взаимодействия учитываются в объемной газовой фазе вдали от поверхности адсорбента и не учитываются на самой поверхности твердого тела. Такая аппроксимация, если ограничиться взаимодействием молекулы адсорбата с поверхностью твердого тела на малых расстояниях (в пределах одного монослоя), позволяет получить относительно простое выражение для изотермы адсорбции. В настоящем сообщении данное уравнение используется для описания адсорбции молекул бензола на поверхности кремнезема (аэросила, модифицированного триметилсилильными группами) [8, 9]. При этом исследуется вопрос о том, какую молекулярную информацию изучаемой системы отражают параметры аппроксимационного уравнения адсорбции. Предварительно данное уравнение используется для описания изотерм адсорбции азота на кремнеземе [10, 11], а также азота, аргона и кислорода на кристаллах KCl [12] в предположении об однородности этих адсорбентов и анализируются оцениваемые параметры уравнения изотермы адсорбции.

Аппроксимационную изотерму полислойной адсорбции для полного содержания молекул на неоднородной поверхности можно представить в следующем виде [6]:

$$n(x) = n_m B(x)\gamma(x), \qquad (1)$$

где $n(x)$ – количество адсорбированных молекул для данного давления p молекул в газовой фазе, $x = p/p_0$, p_0 – давление насыщенного пара при температуре измерения изотермы, n_m – емкость поверхностного монослоя, $B(x)$ – функция, описывающая заполнение поверхностного монослоя в зависимости от давления молекул в газовой фазе, $\gamma(x)$ – вклады, обусловленные образованием второго и следующих слоев приповерхностной пленки;

$$B = \sum_{q=1}^{t} f_q \frac{C_q x}{1 + C_q x}, \qquad C_q = \frac{a_q}{a_g} = m_q \exp\left[\beta\left(Q_q - Q_L\right)\right], \quad m_q = \frac{a_q^\circ}{a_g^\circ}, \qquad (2)$$

где f_q – доля узлов типа q, находящихся на единице поверхности, t – общее число типов узлов на поверхности, функция f_q характеризует поверхностный состав $\sum_{q=1}^{t} f_q = 1$, a_q и a_g – константы Генри для молекул, локализованно адсорбированных в поверхностном монослое и делокализованно адсорбированных на жидкой пленке адсорбата, $a_q = a_q^\circ \exp(\beta Q_q)$, $a_g = a_g^\circ \exp(\beta Q_L)$; a_q° и a_g° – предэкспоненты констант Генри, Q_q и Q_L – энергии связи

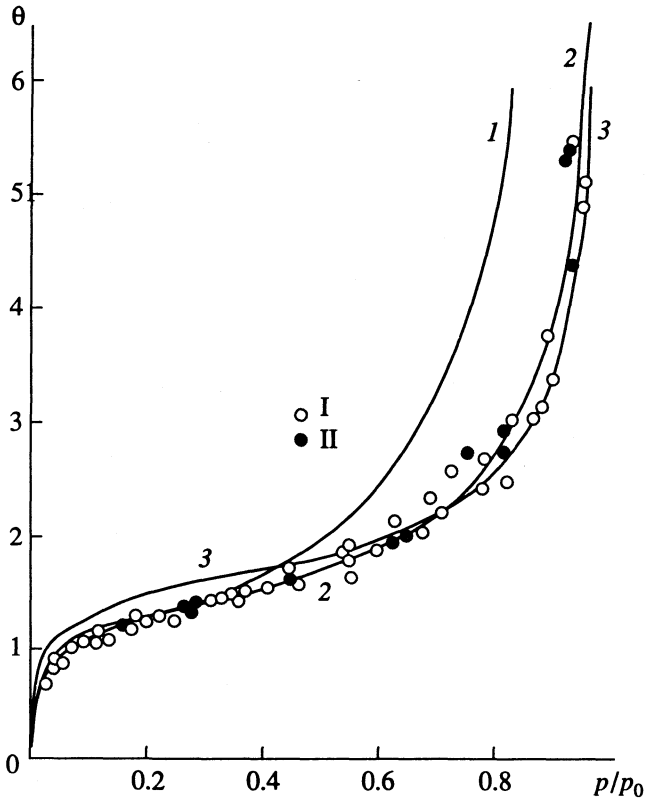


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на непористых адсорбентах (см. текст) при $T = 77$ K. Экспериментальные точки [10, 11] и расчет по уравнению БЭТ (*1*) и аппроксимационному уравнению при $\sigma = 0$ (*2*), $\sigma = 0.6$ (*3*).

на узлах типа q в поверхностном монослое и теплота конденсации соответственно [6, 11, 13];

$$\gamma = \left(\frac{1-\sigma x}{1-x}\right)^{1/n}, \qquad (3)$$

где σ – параметр, учитывающий строение приповерхностной пленки адсорбата и приближение учета взаимодействия между молекулами. Речь идет о решеточной модели приповерхностной области, лежащей в основе исходных уравнений [4, 5, 14] из которых получаются аппроксимационные изотермы. Для квазихимического приближения $\sigma = (z_{kk} - 1)/(z - 1)$, где z_{kk} – число ближайших соседей в плоском монослое, z – полное число ближайших соседей в объемной фазе; для приближения молекулярного поля $\sigma = z_{kk}/z$. Если учитываются взаимодействия не только первых, но и вторых соседей, то параметр σ имеет более сложный вид (см. [6]).

При использовании формулы (1) как полуэмпирического уравнения описания адсорбции параметр n можно рассматривать как подгоночный. Ниже в расчетах будет использоваться значение $n = 2$.

Изостерическая теплота адсорбции Q, соответствующая формуле (1), имеет вид [6] (в формуле (36) работы [6] опущен сомножитель B, текст после этой формулы соответствует правильному выражению)

$$Q = \left(\sum_{q=1}^{t} \frac{f_q Q_q C_q x}{(1+C_q x)^2} + Q_L BF\right)\left(\sum_{q=1}^{t} \frac{f_q C_q x}{(1+C_q x)^2} + BF\right)^{-1}, \qquad (4)$$

$$F = x(1-\sigma)/[n(1-x)(1-\sigma x)].$$

При малых x формула (4) переходит в хорошо известное выражение для теплоты монослойной адсорбции на неоднородных поверхностях в отсутствие латерального взаимодействия. В областях заполнений, больших монослоя, величина F становится определяющей (величина B практически равна единице) и теплота адсорбции с ростом x стремится к теплоте конденсации Q_L.

Для однородной поверхности формула (4) упрощается. Если через Q_1 обозначить энергию связи молекул с поверхностью адсорбента, то

$$Q = \left(\frac{Q_1 Cx}{(1+Cx)^2} + Q_L BF\right)\left(\frac{Cx}{(1+Cx)^2} + BF\right)^{-1}, \qquad (5)$$

$$B = \frac{Cx}{1+Cx},$$

т.е. функция B представляет собой заполнение поверхностного слоя, описываемое изотермой Ленгмюра. В отсутствие заполнения второго и следующих слоев формула (5) переходит в равенство $Q = Q_1$, непосредственно вытекающее также из изотермы Ленгмюра. Изотерма полислойной адсорбции для однородной поверхности согласно (1) - (3) запишется как

$$n(x) = n_m \gamma \frac{Cx}{1+Cx}. \qquad (6)$$

По своему виду формула (6) совпадает с эмпирической изотермой [15], однако здесь константа C имеет строгое статистико-механическое выражение (2), совпадающее с аналогичной константой в уравнениях Ленгмюра и БЭТ [6, 7].

Аппроксимационные уравнения используются для описания экспериментальных изотерм адсорбции азота на кремнеземе [10, 11], а также азота, аргона и кислорода на хлориде калия [12] в предположении однородности поверхности адсорбентов. Это простейшее предположение позволяет оценить, какую молекулярную информацию можно получить при использовании этих уравнений.

Экспериментальные данные на рис. 1 представляют величины n/n_m, относящиеся к разным поверхностям с различной удельной поверхностью. Точки I относятся к образцам кремнезема с удельной поверхностью от 2.6 до 11.5 м^2/г, точки II – к

образцам оксида алюминия с удельной поверхностью от 58 до 153 м^2/г. Анализ этих данных в координатах уравнения БЭТ

$$\frac{x}{n(x)(1-x)} = x\frac{C-1}{Cn_m} + \frac{1}{Cn_m} \qquad (7)$$

в области $x < 0.35$ приводит к значениям $C = 179$ и $x(\theta_m) = 0.07$, где $\theta = n/n_m$ и $\theta_m = 1$ – отвечает монослойному заполнению. Увеличение области x до значений $x < 0.5$ приводит при использовании (7) к отрицательным значениям σ, что противоречит физическому смыслу этого параметра.

Если для описания исходных экспериментальных данных, собранных в работе [10], использовать аппроксимационную изотерму (6), то это приведет к другим значениям параметров C и n_m. При анализе отнормированных данных рис. 1, относящихся к значениям n_m, полученных на основе формулы (7), выражение (6) можно переписать как

$$\theta = \theta_m B\gamma. \qquad (8)$$

Тогда отклонение величины θ_m от единицы будет характеризовать, насколько следует изменить величины n_m, собранные в [10]. Результаты расчетов приведены в табл. 1 для разных областей изменений x. Расчеты проводились в линеаризованных координатах

$$x\gamma(x)/n(x) = x/\theta_m + (C\theta_m)^{-1} \qquad (9)$$

для фиксированных значений параметра σ. Величина $\sigma = 0.6$ отвечает кубической структуре пленки и учету взаимодействия молекул в квазихимическом приближении; $\sigma = 0$ означает отсутствие взаимодействия между молекулами внутри плоского монослоя (последнее находится в противоречии с исходными уравнениями модели [4 - 6]). Символ Δ, % означает процентное относительное отклонение, приходящееся на одну экспериментальную точку при минимизации функции R

$$R = \sum_{i=1}^{N} [(f_i^э - f_i^р)/f_i^р]^2,$$
$$\Delta, \% = (R/N)^{1/2} \times 100\%, \qquad (10)$$

где N – число экспериментальных точек на рассматриваемом интервале x (от начального $x_н$ до конечного $x_к$), $f_i^э$ и $f_i^р$ – экспериментальное и рассчитанное значения изотермы для точки x_i в соответствующих координатах. Вторая часть табл. 1 отвечает аналогичным результатам, полученным при минимизации функции $R' = \sum_{i=1}^{N} (f_i^э - f_i^р)^2$.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что формула (6) при $\sigma = 0$ дает удовлетворительное описание экспериментальных данных в широком диапазоне значений x (значительно большем, чем изотерма БЭТ). Этот факт упоминается и в работе [5], однако никаких параметров модели авторами не приводится. Величины емкости монослоя примерно на 20% превосходят значения, определяемые по формуле (7). Значения параметра C меняются от 43 до 102. Найденные значения $x_п$, отвечающие точкам перегиба, и θ_m слабо зависят от величины интервала x, хотя с увеличением этого интервала точность описания экспериментальных данных уменьшается. Между собой величины $x_п$ и $x(\theta_m)$ заметно отличаются. Отметим, что использование теоретически более обоснованного значения $\sigma = 0.6$ приводит к существенному ухудшению согласия между рассчитанными кривыми и экспериментом и резкому изменению параметров C и θ_m. То есть, чем больше параметры уравнения отличаются от своих физически обоснованных значений, тем лучше согласие с экспериментом. Для интервалов $0 < x < 0.5$ еще лучшее описание эксперимента получается, если варьировать три параметра (C, n_m и σ) в координатах рис. 1 (нелинейная оптимизация методом ДФП (Давидона–Флетчера–Пауэлла) [16]. Однако при этом получаются отрицательные значения параметра σ, что исключает какое-либо физическое толкование такого значения.

Таблица 1. Адсорбция азота на непористых адсорбентах, $T = 77$ K [10] ($x_н = 0$)

$x_к$	σ	θ_m	C	$x_п$	$x(\theta_m)$	Δ, %
относительные отклонения						
0.35	0	1.19	67	0.25	0.16	4
0.50	0	1.20	64	0.26	0.17	4
0.70	0	1.23	60	0.26	0.17	5
0.90	0	1.22	61	0.26	0.17	7
0.90	0.6	1.64	27	0.36	0.35	12
абсолютные отклонения						
0.35	0	1.23	50	0.27	0.18	5
0.50	0	1.24	47	0.27	0.19	5
0.70	0	1.25	43	0.28	0.20	6
0.90	0	1.19	102	0.23	0.13	8
0.90	0.6	1.77	11	0.41	0.38	15

Таким образом, структурный параметр σ не принимает значений, которые он должен был бы иметь согласно положениям исходной модели, и выступает как некий феноменологический подгоночный параметр. В зависимости от величины σ меняются и значения константы C. В данном примере разброс значений θ_m при $\sigma = 0$ невелик, но вопрос, являются ли найденные значения уточнением по сравнению с моделью БЭТ или нет, остается открытым.

Анализ данных по адсорбции N_2, Ar и O_2 на поверхности KCl [12] представлен в табл. 2 и 3 и на рис. 2. В табл. 2 представлены параметры V_m и C

Таблица 2. Система N_2/KCl (T = 78 K, интервал $0.03 \le x \le x_к$)

$x_к$	σ	V_m	C	$x(V_m)$	Δ, %
линеаризованные координаты					
0.3	0	0.70	129	0.12	0.5
0.3	0.6	0.77	86	0.22	1.0
0.5	0	0.74	97	0.13	1.2
0.5	0.6	0.85	56	0.26	2.3
0.9	0	0.76	80	0.15	2.4
0.9	0.6	0.99	34	0.32	4.8
метод ДФП					
0.3	0	0.72	110	0.13	2.8
0.3	0.6	0.80	69	0.24	5.3
0.5	0	0.73	97	0.14	2.8
0.5	0.6	0.84	57	0.26	6.2
0.9	0	0.76	79	0.15	4.1
0.9	0.6	0.96	33	0.33	10.0

аппроксимационных кривых системы N_2/KCl (T = 78 K) для разных интервалов давлений ($0.03 < x < x_к$) при минимизации относительных отклонений рассчитанных величин f_i от экспериментальных в координатах уравнения (9) (в котором вместо θ_m находится V_m) и в координатах рис. 2 методом ДФП для σ = 0 и σ = 0.6. Как и для адсорбции азота [10], кривые с σ = 0 лучше описывают эксперимент, чем кривые с σ = 0.6, а увеличение области ($x_н$, $x_к$) уменьшает точность описания. Однако рис. 2 показывает, что значение σ = 0 не всегда лучше удовлетворяет экспериментальным данным: для адсорбции аргона и кислорода значение σ = 0.6 дает лучшее описание. Использование метода ДФП для поиска трех параметров (V_m, C, σ) приводит к отрицательным значениям σ для системы N_2/KCl, причем при $x < 0.5$ его модуль $|\sigma| \ge 1$. Такая же процедура для системы Ar/KCl (T = 83 K) приводит к значениям σ = 0.46 при $x_к$ = = 0.9 и к значениям σ ≥ 1 при $x \le 0.5$. Таким образом, и в этих системах параметр σ является только подгоночным.

Полная сводка найденных параметров модели для всех изотерм адсорбции азота, аргона и кислорода на KCl для двух значений σ = 0 и σ = 0.6 по уравнению (9) (вместо θ_m находится V_m) дана в табл. 3. Дополнительно указаны значения площадей, занимаемых одной молекулой адсорбата в плотном монослое a_m ("посадочная площадка"), взятые из данных по плотности жидкого адсорбата при температуре адсорбции [17]; величины удельных поверхностей S_1, соответствующих данной посадочной площадке, а также величины удельных поверхностей, рассчитанных по формуле БЭТ. Использование значений a_m из данных по плотности жидкости означает переход к модели мобильной адсорбции. Из рассчитанных линий уровней потенциальной энергии системы Ar/KCl с релаксирующими и нерелаксирующими гранями (100) [18, 19] следует, что потенциальный барьер поверхностной миграции атомов ΔE равен 0.72 и 0.70 кДж/моль соответственно, и при T = 83 K величина $\Delta E/RT \simeq 1$, т.е. нет локализации атомов. Возможно, более корректно для расчета монослойных заполнений использовать уравнения мобильной адсорбции Хилла–де-Бура [13, 19]. Однако в работе [20] показано, что использование этого уравнения приводит к кривым с относительно длинным линейным участком от $x \simeq 0.1$ - 0.2 до $x \simeq 0.7$ - 0.8, что не согласуется с экспериментом [12].

Данные табл. 3 показывают, что оценки удельных поверхностей по формуле $S = 0.2687 a_m V_m$ [11, 19] при использовании аппроксимационных изотерм с σ = 0.6 отличаются друг от друга так же как при использовании формул БЭТ: S_1 для аргона и кислорода близки и больше, чем для азота. Значения S_1 для σ = 0.6 больше чем для σ = 0.

Таблица 3. Адсорбция азота, аргона и кислорода на KCl

Адсорбат	T, K	a_m, Å^2 [12]	$x_н$	$x_к$	C	V_m	Δ, %	S_1	C	V_m	Δ, %	S_1	S_2 [12]
					σ = 0.6				σ = 0				
N_2	78	16.3	0.03	0.9	34	0.99	4.8	4.32	80	0.76	2.4	3.32	2.68
	84	16.7	0.01	0.55	29	0.738	18	3.3	57	0.611	11	2.73	2.19
	85	16.8	0.01	0.5	30	0.738	17	3.3	51	0.622	12	2.80	2.21
	89.9	17.1	0.01	0.3	63.5	0.607	9	2.8	93	0.549	5	2.51	2.21
Ar	83	14.2	0.03	0.9	3.8	1.05	3.3	4.0	8.1	0.676	7.7	2.57	2.83
	85	14.3	0.04	0.9	3.6	1.07	3.0	4.1	7.8	0.679	7.5	2.60	2.92
	89.9	14.5	0.03	0.9	3.3	1.08	3.5	4.2	5.9	0.725	3.8	2.81	2.79
O_2	85	13.9	0.04	0.9	3.7	1.08	3.4	4.0	8.2	0.706	6.5	2.63	2.76
	89.9	14.1	0.03	0.9	3.5	1.09	3.2	4.1	7.2	0.708	6.4	2.67	2.63

Точность описания изотерм аргона и кислорода выше при $\sigma = 0.6$, чем для азота, тем не менее значения S_1 для разных газов лучше согласуются при $\sigma = 0$. Точность их согласия порядка 10%, такая же оценка для адсорбции индивидуальных газов на разных образцах получена в работе [12], поэтому практически полное согласие между величинами S для азота и аргона по формуле БЭТ, полученное в [19] (табл. 4.8), понять трудно (использованные авторами для сравнения кривые относятся к разным образцам).

Реальные поверхности кристаллов KCl неоднородны. Это подтверждается различием в данных по теплотам адсорбции (линейное изменение с ростом заполнения [21]) и модельными расчетами функции распределения адцентров по энергиям даже на идеализированных поверхностях кристалла [22]. Использованная модель не учитывает этого и полученные параметры эффективно включают в себя эффект неоднородности поверхности. Такая картина имеет место и для адсорбции азота на непористых адсорбентах [10]. В обоих случаях изотермы второго типа могут быть удовлетворительно описаны аппроксимационными изотермами для однородной поверхности, однако получаемые параметры могут не иметь физического смысла. Воспользуемся для описания адсорбции представлениями о неоднородности поверхности (что более соответствует реальным условиям) и обсудим, какую молекулярную интерпретацию имеют параметры модели в этом случае.

Рассмотрим адсорбцию молекул бензола на модифицированной поверхности кремнезема (аэросила), содержащей группы $Si(CH_3)_3$ [8, 9]. Немодифицированная поверхность аэросила содержит гидроксильные группы, которые взаимодействуют с бензолом (диполь-дипольное взаимодействие), наряду с вкладами взаимодействия бензол–аэросил. Неоднородность исходного аэросила обусловлена наличием на поверхности разных центров и неполной гидратацией поверхности. Полностью модифицированная поверхность содержит плотную упаковку метильных групп CH_3. При этом молекула бензола находится на расстоянии $\simeq$4 Å от гидроксильных групп и энергия связи бензола с поверхностью становится меньше теплоты конденсации (34.2 кДж/моль). Изотерма I для адсорбции на немодифицированной поверхности относится ко второму типу, так же как для поверхности модифицированной на 60% – изотерма II. Изотермы для поверхностей модифицированных на 80, 90 и 100% (III, IV и V соответственно) относятся к изотермам третьего типа.

Таким образом, поверхность состоит как минимум из двух типов центров, один из которых имеет теплоту адсорбции, большую теплоты конденсации, а другой – меньшую. Выбор этой системы [8, 9] обусловлен наличием экспериментальных данных не только по изотермам, но и по дифференциальным теплотам адсорбции, измеренным независимым способом калориметрически. Сравнение концентрационных зависимостей теплот адсорбции, рассчитанных по формуле (4) и экспериментально измеренных, позволяет проверить молекулярный смысл параметров модели, найденных из изотерм адсорбции (и наоборот). То есть возможна проверка самосогласованного описания изотерм и теплот адсорбции с помощью аппроксимационных уравнений (1) - (4).

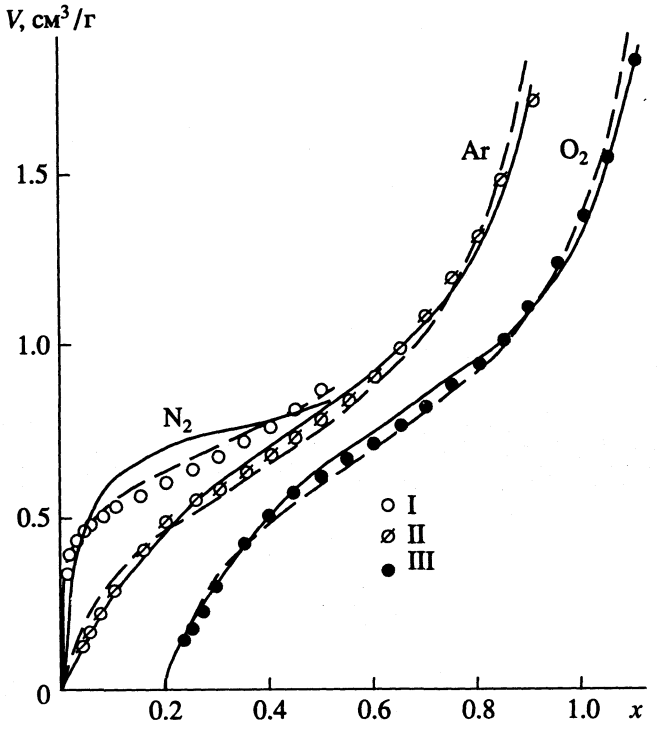


Рис. 2. Изотермы адсорбции N_2, Ar и O_2 на кристаллах KCl, T = 85 K. Экспериментальные точки (I – N_2, II – Ar, III – O_2) и расчет по аппроксимационному уравнению при $\sigma = 0$ (пунктирные линии), 0.6 (сплошные линии). Кривая для O_2 сдвинута по оси x на 0.2.

При анализе ограничимся поверхностью, содержащей два типа центров ($t = 2$) и теоретическим значением $\sigma = 0.6$. Подбор параметров модели проводился методом ДФП. Самосогласованность модели проверялась следующим образом.

По изотерме адсорбции I определялись параметры C_1, Q_1 и n_m и по ним рассчитывалась теплота адсорбции (сплошные линии на рис. 3а и 3б). По теплоте адсорбции определялись те же три параметра и по ним рассчитывалась изотерма адсорбции (штрихпунктирные линии). Те же три параметра подбирались одновременно по изотерме и теплоте адсорбции (пунктирные линии). Все три набора параметров представлены в табл. 4. Величины последних двух столбцов характеризуют точность описания кривых изотермы и теплоты адсорбции в каждом из трех вариантов подбора параметров (среднее относительное процентное

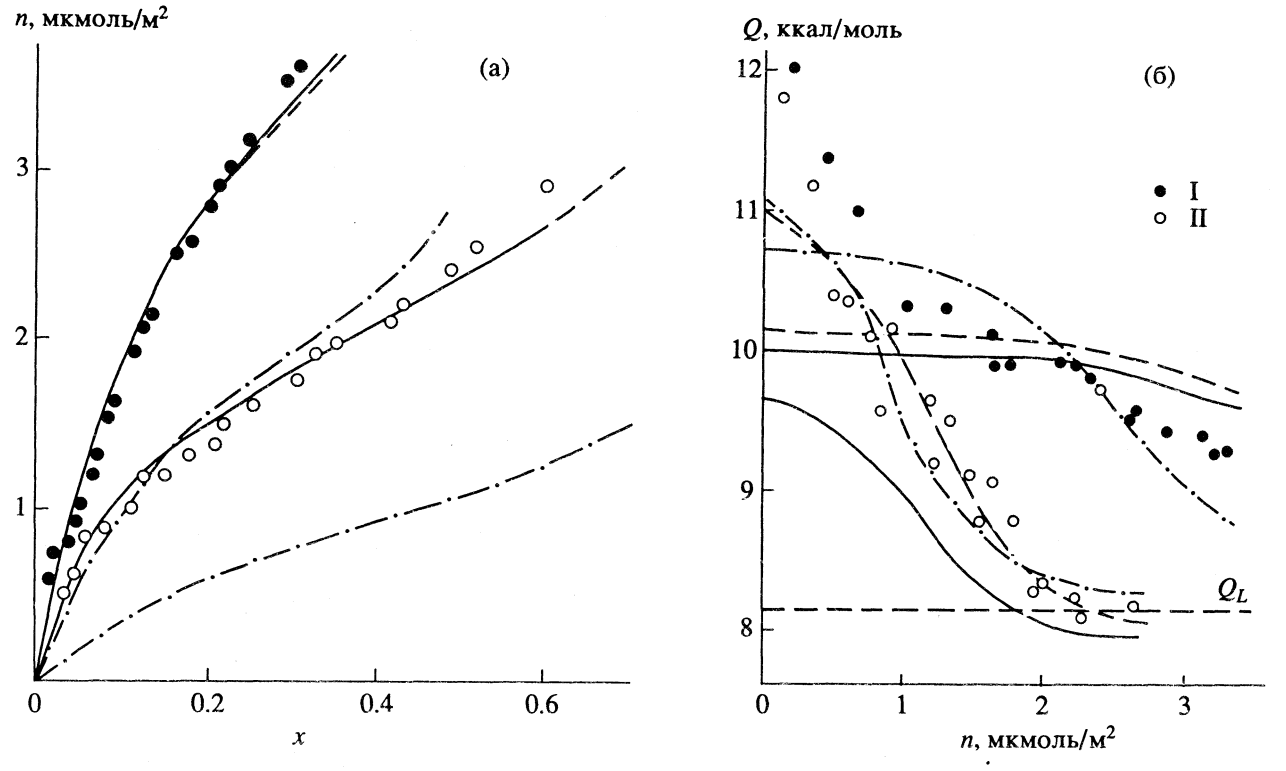


Рис. 3. Изотермы (а) и теплоты (б) адсорбции бензола на кремнеземе. Экспериментальные точки [12] и расчет по аппроксимационному уравнению с подбором параметров по $n(x)$ (сплошные линии), $Q(n)$ (штрихпунктирные линии) и по двум зависимостям (пунктирные линии).

отклонение, приходящееся на одну экспериментальную точку). Аналогичным образом получены три набора параметров модели C_2, Q_2 и n_m для полностью модифицированной поверхности аэросила (кривые V).

Для описания кривых изотерм и теплот адсорбции II - IV, относящихся к частично модифицированным поверхностям, осуществлялся подбор пяти параметров C_1, Q_1, C_2, Q_2 и n_m. Доля модифицированной поверхности считалась известной

Таблица 4. Адсорбция бензола на модифицированной поверхности кремнезема

Кривая	Вариант	Параметры уравнения (1)					Δ, %	
		C_1	Q_1	C_2	Q_2	n_m	$n(x)$	$Q(n)$
I	$n(x)$	5.6	10.0			5.1	10	5.7
	$Q(n)$	4.3	10.7			3.2	47	4.2
	$n(x)$ и $Q(n)$	5.7	10.2			5.0	10	5.5
II	$n(x)$	13.5	10.0	1.10	7.0	3.6	7	8.6
	$Q(n)$	2.8	11.2	0.09	6.8	3.6	63	3.3
	$n(x)$ и $Q(n)$	13.7	11.6	1.20	7.0	3.5	7	2.9
III	$n(x)$	13.1	10.0	0.55	7.0	2.1	19	6.5
	$Q(n)$	37.3	10.7	0.08	8.1	1.8	71	0.8
	$n(x)$ и $Q(n)$	13.3	10.3	0.56	8.0	2.1	19	1.3
IV	$n(x)$	1.9	10.0	0.18	7.0	3.8	29	3.0
	$Q(n)$	7.0	10.4	0.13	6.6	2.2	44	1.1
	$n(x)$ и $Q(n)$	2.7	11.5	0.20	6.4	3.2	29	2.0
V	$n(x)$			0.10	7.0	5.0	25	4.8
	$Q(n)$			0.23	6.9	5.2	123	0.4
	$n(x)$ и $Q(n)$			0.10	6.6	5.2	25	3.7

(равной f_2, $f_1 = 1 - f_2$) и не варьировалась. Подбор параметров проводился, как и выше, отдельно по изотермам, по теплотам и совместно. Пример такого описания для кривых II также показан на рис. 3а и 3б. Все найденные параметры собраны в табл. 4.

Результаты исследования показывают, что изотермы I и II второго типа хорошо описываются аппроксимационной изотермой, однако найденные параметры не позволяют предсказать зависимости $Q(n)$. Подбор параметров по теплотам адсорбции показывает, что модель однородной поверхности не дает удовлетворительного описания для кривой I (так как немодифицированная поверхность очень неоднородна), а модель неоднородной поверхности для кривой II дает значительно лучшее согласие. В то же время изотермы, рассчитанные по параметрам, полученным из теплот адсорбции, приводят к сильному занижению величин по сравнению с экспериментом. Таким образом, аппроксимационные уравнения не обладают предсказательной силой, хотя каждую из характеристик адсорбции (изотерму и теплоту) они могут описать удовлетворительно. Одновременное использование зависимостей $n(x)$ и $Q(n)$ для определения единого набора параметров, описывающих эти зависимости, приводит к некоторому компромиссу. Для модели однородной поверхности изотерма адсорбции I так же хорошо (а теплота адсорбции I так же плохо) описывается, как и в отсутствие данных по теплоте. Для модели неоднородной поверхности изотерма II так же хорошо описывается, как и в отсутствие данных по теплоте адсорбции, а описание теплоты значительно улучшается (отличия для $Q(n)$ наблюдаются только в области малых заполнений – что очевидно, так как двух типов центров недостаточно, чтобы описать неоднородность реальных адсорбентов).

На рис. 4а и 4б показаны изотермы и теплоты адсорбции всех пяти кривых, полученных одновременным подбором по зависимостям $n(x)$ и $Q(n)$. Для всех изотерм имеется удовлетворительное описание при $x < 0.6$. Для больших давлений экспериментальные точки находятся выше теоретических. При этом для частично модифицированных поверхностей наблюдается удовлетворительное описание концентрационных зависимостей теплот адсорбции II - IV. Модель однородной поверхности неудовлетворительно описывает теплоты адсорбции I и V. Пунктирные линии на рис. 4а и 4б показывают рассчитанные зависимости $n(x)$ и $Q(n)$ для кривых II - IV по параметрам, полученным из описания кривых I и V. Видно, что пунктирные линии заметно отличаются от теоретических кривых II - IV, полученных из одновременного описания $n(x) + Q(n)$.

Данные табл. 4 показывают, что найденные значения Q_1 и Q_2 находятся в разумных пределах

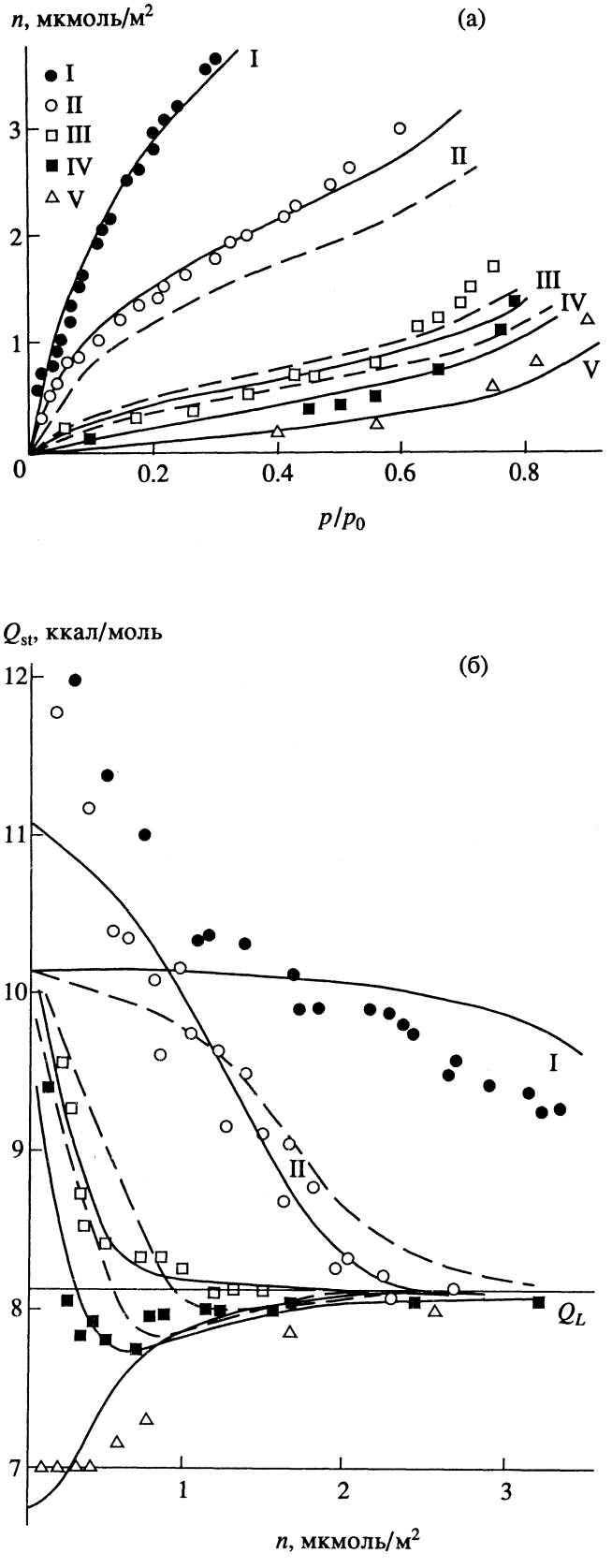


Рис. 4. Изотермы (а) и теплоты (б) адсорбции бензола на модифицированной поверхности кремнезема. Степень модификации поверхности триметилсиланом: I – 0, II – 60, III – 85, IV – 90, V – 100%.

(10.0 - 11.6 и 6.4 - 8.1 соответственно), хотя разброс их значений достаточно велик. По-видимому, во многом это определяется тем, что было принято условие $t = 2$. Переход к более детальному описанию характера неоднородности поверхности ($t > 2$) позволит улучшить оценки энергетических параметров. Более сложная ситуация с величинами n_m. Тот факт, что увеличение степени модификации поверхности аэросила уменьшает ее, не вызывает сомнений, но то, что величина полностью модифицированной поверхности близка к исходной поверхности, представляется маловероятным.

Проведенный анализ показывает, что описание изотерм второго типа аппроксимационными уравнениями приводит к таким параметрам модели, которые не всегда могут иметь молекулярную интерпретацию и, по-видимому, служат только подгоночными параметрами. Это обусловлено грубостью предположений, используемых при переходе от исходных уравнений [4, 5] к аппроксимационным формулам. Удовлетворительное описание изотерм второго типа свидетельствует также о их малой информативности. Аппроксимационные изотермы расширяют область описания экспериментальных данных по давлению, однако это не дает оснований считать, что определяемые с их помощью удельные поверхности лучше соответствуют реальным адсорбентам, чем БЭТ, так как улучшение описания относится к области заполнений, заметно превышающих область формирования монослоя. Более того, это обстоятельство может ухудшить оценки удельных поверхностей, так как вклад большого числа точек, находящихся вне исследуемой области, которые описываются заведомо грубой моделью, не может повысить точность описания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
2. *Jaronies M., Madey R.* Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Amsterdam; Oxford; N.Y.; Tokyo: Elsevier, 1988. 351 p.
3. *Rudzinski W., Everett D.H.* Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. L.: Acad. Press. Inc., 1992. 578 p.
4. *Товбин Ю.К.* // Матер. межд. конф. "Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в адсорбированных слоях и пленках". Телави, 1984. Тбилиси: Мецниереба, 1986. С. 210.
5. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 917.
6. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2162.
7. *Товбин Ю.К.* // Там же. В печати.
8. *Бабкин И.Ю., Киселев А.В., Королев А.Я.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. С. 373.
9. *Kiselev A.V.* // Quart. Rev. Chem. Soc. 1961. V. 15. P. 116.
10. *Harris M.R., Sing K.S.W.* // Chem. and Ind. 1959. P. 487.
11. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
12. *Keenan A.G., Holmes J.M.* // J. Phys. Colloid. Chem. 1949. V. 53. P. 1309.
13. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
14. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
15. *Аранович Л.Г.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3000.
16. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
17. International Critical Tables. V. III. N.Y.: McGraw-Hill Book. Comp. Inc., 1929.
18. *Hoose W.A., Jaycock M.J.* // JCS Farad. Trans. I. 1975. V. 71. P. 1597.
19. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
20. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1467.
21. *Young D.M.* // Trans. Farad. Soc. 1952. V. 48. P. 548.
22. *Cortes J.* // Surf. Sci. 1989. V. 218. P. L461.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1467 - 1473

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128

СВОЙСТВА ИЗОТЕРМ ПОЛИСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ

© 1994 г. Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова

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

Поступила в редакцию 27.07.93 г.

Исследовано влияние величины адсорбционной константы, неоднородности поверхности адсорбента и характера локализации адсорбированных молекул на вид аппроксимационных изотерм полислойной адсорбции. Получено, что в области давлений, близких к насыщению, аппроксимационная изотерма коррелирует с изотермой Френкеля–Хелси–Хилла и что делокализованная адсорбция не приводит к характерному для изотерм второго типа существенному увеличению заполнения (после формирования монослоя) с ростом давления.

Для описания полислойной адсорбции широко применяются формулы БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) и ФХХ (Френкеля–Хелси–Хилла) [1]. Несмотря на то, что теория полислойной адсорбции получила в последнее время существенное развитие и позволяет учесть все основные реальные свойства многослойных адсорбционных систем: латеральные взаимодействия между молекулами адсорбата, неоднородность поверхности адсорбента и взаимодействие молекул адсорбата с неоднородной поверхностью адсорбента [2 - 4], формулы БЭТ и ФХХ продолжают активно использоваться. Это обусловлено простотой этих формул, хотя хорошо известно, что формула БЭТ дает плохое описание изотерм при $x > 0.30$ - 0.35 ($x = p/p_s$, p – текущее давление пара, p_s – давление насыщенного пара при температуре измерения изотермы), а формулы ФХХ не обоснованы при заполнениях, меньших трех слоев. В работе [5] было предложено простое уравнение изотермы, дающее лучшее описание полислойной адсорбции на однородной поверхности при $x > 0.30$, чем уравнение БЭТ. В работе [6] было предложено аппроксимационное уравнение полислойной адсорбции для неоднородной поверхности. При переходе от формул [6] к адсорбции на однородной поверхности получается другое уравнение, чем в работе [5]; отличие состоит в выражении для константы C (см. [6, 7] и ниже). В аппроксимационной изотерме константа C совпадает с аналогичной константой уравнений Ленгмюра и БЭТ [8], в работе [5] константа C иная.

В настоящем сообщении исследуются некоторые общие свойства аппроксимационных изотерм адсорбции для разных поверхностей адсорбентов: 1) влияние величины константы C на вид изотерм и теплот адсорбции, 2) связь между точкой перегиба и величиной монослойного заполнения поверхности, 3) связь аппроксимационной изотермы с уравнением ФХХ и 4) сравнение кривых изотерм локализованной и делокализованной адсорбции. Применение аппроксимационных уравнений для описания экспериментальных данных дано в следующем сообщении [9].

Аппроксимационное уравнение изотермы полислойной адсорбции на неоднородной поверхности имеет вид [6]

$$n(x) = n_m B(x)\gamma(x), \quad B(x) = \sum_{q=1}^{t} f_q \frac{C_q x}{1 + C_q x}, \qquad \gamma(x) = \left(\frac{1 - \sigma x}{1 - x}\right)^{1/n}, \tag{1}$$

где $n(x)$ – количество адсорбированных молекул; n_m – емкость поверхностного монослоя; $B(x)$ – функция, описывающая заполнение поверхности адсорбента; $\gamma(x)$ – функция, описывающая вклады заполнения второго и следующих слоев приповерхностной области газ–твердое тело. Поверхности содержит t типов узлов адсорбции (модель локализованной адсорбции), доля узлов каждого типа обозначается через f_q, $\sum_{q=1}^{t} f_q = 1$; как и в БЭТ-модели $C_q = m_q \exp[\beta(Q_q - Q_L)]$, $\beta = (k_Б T)^{-1}$, Q_q и Q_L – энергии связи на узлах типа q в первом монослое и на поверхности жидкой пленки адсорбата соответственно; $m_q = a_q^\circ / a_g^\circ$, a_q° и a_g° – предэкспоненты локальных констант Генри для узла типа q в первом монослое и для жидкой пленки адсорбата. Величина σ зависит от строения приповерхностной пленки адсорбата и приближения учета взаимодействия между молекулами. Аппроксимационная изотерма (1) получена на основе исходных уравнений [2 - 4], построенных в рамках модели решеточного газа для пленки адсорбата.

Если использовать квазихимическое приближение учета взаимодействия, то $\sigma = (z_{kk} - 1)/(z - 1)$, где z_{kk} – число соседних узлов в плоском монослое, z – полное число ближайших соседей. Если

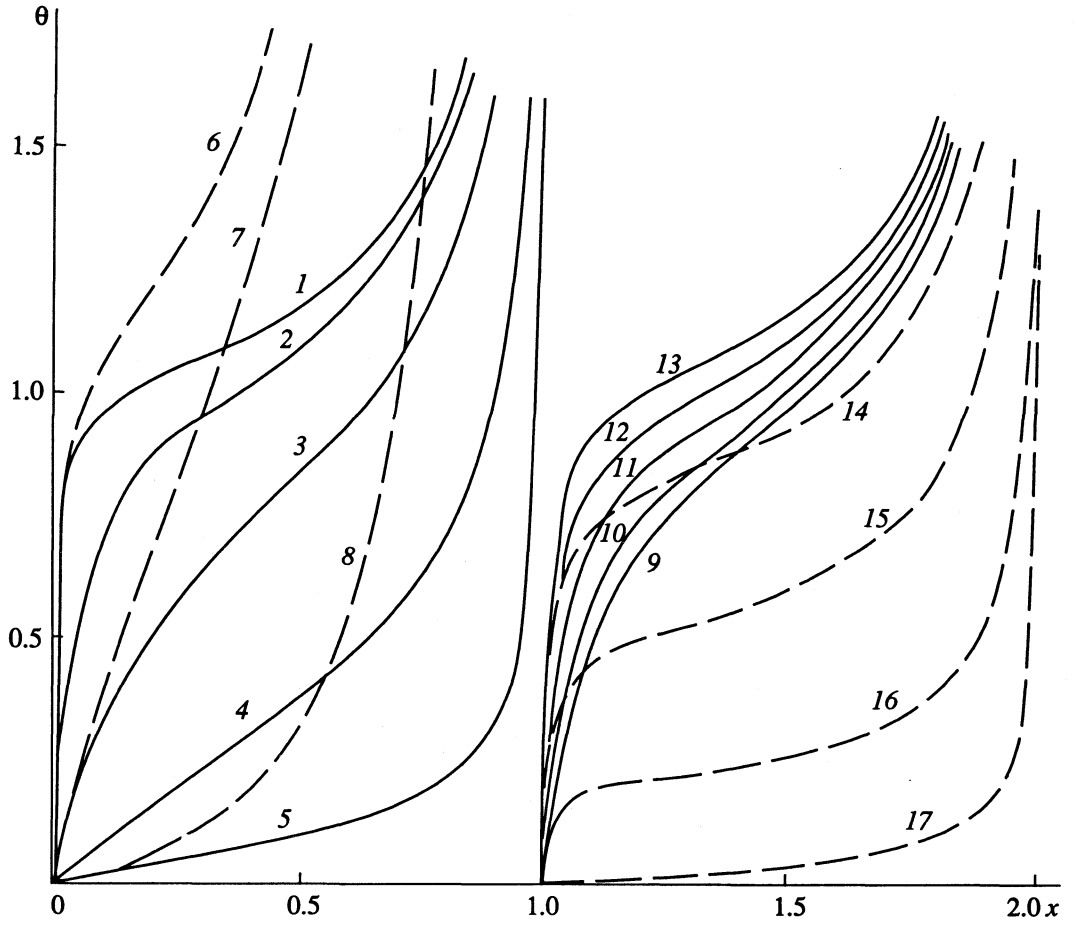


Рис. 1. Изотермы полислойной адсорбции, рассчитанные по уравнению БЭТ (*6* - *8*) и по аппроксимационному уравнению на однородной поверхности (*1* - *5*) и на неоднородной поверхности (*9* - *17*). Варьируется значение параметра $C = 200$ (*1*, *6*); 25 (*2*); 5 (*3*, *7*); 1 (*4*); 0.2 (*5*, *8*). Для неоднородной поверхности $C_1 = 100$, $C_1/C_2 = 10$ (*9* - *13*), 10^3 (*13* - *17*); доля узлов с большей энергией связи $f_1 = 1$ (*13*), 0.8 (*12*, *14*), 0.5 (*11*, *15*), 0.2 (*10*, *16*), 0 (*9*, *17*). Кривые *9* - *17* сдвинуты по оси x на 1.0.

использовать приближение молекулярного поля, то $\sigma = z_{kk}/z$. Параметр n в модели решеточного газа имеет значение 2. Если уравнение (1) использовать как эмпирическое, то параметры σ и n являются подгоночными и их значения могут отличаться от указанных. Для однородной поверхности функция $B(x)$ упрощается и представляет собой изотерму Ленгмюра для монослойного заполнения поверхности

$$B(x) = Cx/(1 + Cx).$$

Анализ свойств изотерм начнем с исследования влияния константы C для однородной поверхности. На рис. 1 показаны зависимости $\theta(x) = n(x)/n_m$, рассчитанные по формуле (1) при $t = 1$ (кривые *1* - *5*) и по формуле БЭТ $\theta = Cx/[(1-x)(1 + (C-1)x)]$ (пунктирные кривые *6* - *8*). При больших значениях C изотермы относятся ко второму типу [1], при малых – к изотермам третьего типа. Во всех случаях аппроксимационные изотермы совпадают с кривыми БЭТ только в областях малых значений x. С увеличением x кривые БЭТ дают значительно большее количество адсорбированных молекул, чем уравнение (1). Этот недостаток уравнения БЭТ хорошо известен [1].

Влияние неоднородности поверхности адсорбента (случай $t = 2$) на вид изотерм показывают кривые (*9* - *17*), построенные для разных отношений $C_1/C_2 = 10$ (кривые *9* - *13*) и 10^3 (кривые *13* - *17*). Варьирование поверхностного состава по разному меняет вид в зависимости от отношения C_1/C_2. В первом случае все изотермы относятся ко второму типу. Увеличение доли узлов с большей энергией связи приводит к более резкому выявлению области монослойного заполнения. Видно, что точка перегиба, которая часто используется как признак монослойного заполнения, отвечает $\theta > 1$ для большой доли и $\theta < 1$ для малой доли сильных узлов. В случае большого различия между константами C_1 и C_2 увеличение доли узлов с меньшей энергией связи может изменить тип изотерм (третий вместо второго).

Изменение величины константы C меняет вид теплот адсорбции. Теплота полислойной адсорбции запишется как [6]

$$Q = \left(\sum_{q=1}^{t} L_q Q_q + Q_L BF\right)\left(\sum_{q=1}^{t} L_q + BF\right)^{-1},$$
$$F = x(1-\sigma)/[n(1-x)(1-\sigma x)]; \quad (2)$$
$$L_q = f_q C_q x/(1+C_q x)^2$$

(в формуле (36) работы [6] при вписывании опущен сомножитель B).

На рис. 2 показаны теплоты адсорбции, отвечающие кривым *9* - *17* рис. 1. Кривые *1*, *5* и *9* отвечают разным ситуациям на однородной поверхности. В этом случае формулу (2) можно переписать как

$$Q = (Q_1(1-B) + Q_L F)/(1-B+F),$$

где Q_1 – теплота адсорбции на узлах первого слоя. При малых заполнениях первого слоя ($B \longrightarrow 0$) $Q = Q_1$, при заполнениях монослоя ($B \longrightarrow 1$) $Q = Q_L$. Кривые *1* и *5* соответствуют изотермам второго типа. Более "сильные" узлы характеризуются большей величиной ступени при переходе от заполнения монослоя к теплоте конденсации в объемной фазе. Уменьшение доли узлов с большей энергией связи (кривые *2* - *4*) постепенно "переводит" кривую *5* в кривую *1*. Во всех случаях сначала преимущественно заполняются узлы с большей энергией связи, их вклад уменьшается и проявляется в чистом виде только при малых x. Кривая *9* отвечает изотерме третьего типа. Теплота адсорбции меньше теплоты конденсации и с увеличением заполнения поверхности наблюдается ее монотонное увеличение. Увеличение доли "слабых" узлов ($f_2 = 1 - f_1$) позволяет перейти от кривой *5* к кривой *9*.

Один из способов оценки величины емкости монослоя состоит в нахождении точки перегиба зависимости $n(x)$ [1]. Кроме того, условием перехода от второго типа изотерм к третьему служит совпадение точки перегиба с началом координат изотермы "$n(x)$–x". Поэтому рассмотрим более подробно точку перегиба аппроксимационной изотермы (1). Положение точки перегиба определяется из равенства нулю второй производной $\partial^2 n(x)/\partial x^2 = 0$. Это приводит к следующему уравнению относительно $x_п$:

$$(1-\sigma)\,[1-\sigma+n(1+\sigma-2\sigma x_п)]\,R_п^2 x_п \sum_{q=1}^{t} f_q C_q Z_q +$$
$$+2(1-\sigma)R_п \sum_{q=1}^{t} f_q C_q Z_q^2 - 2\sum_{q=1}^{t} f_q C_q^2 Z_q^3 = 0, \quad (3)$$
$$Z_q = (1+C_q x_п)^{-1}, \quad R_п = [n(1-x_п)(1-\sigma x_п)]^{-1}.$$

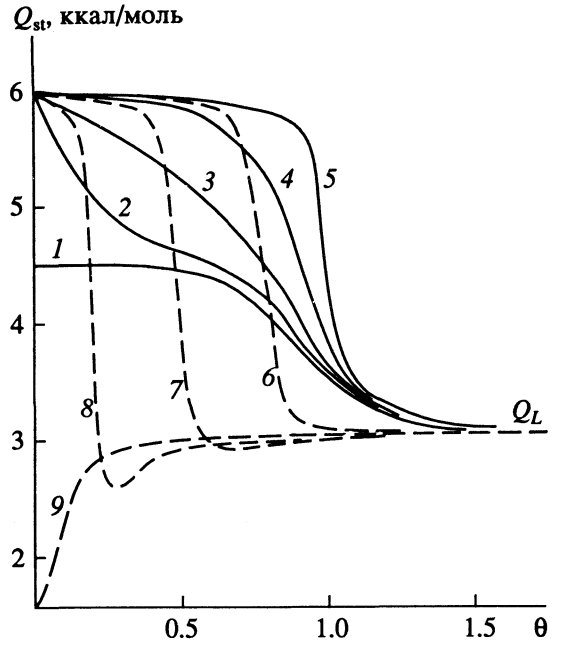


Рис. 2. Изостерическая теплота полислойной адсорбции по уравнению (2). $C_1 = 100$ и $Q_1 = 6$; $C_2 = 10$ и $Q_2 = 4.5$ (*1* - *4*); $C_2 = 0.1$ и $Q_2 = 1.5$ (*6* - *9*). Доля сильных узлов $f_1 = 1$ (*5*), 0.8 (*4*, *6*), 0.5 (*3*, *7*), 0.2 (*2*, *8*), 0 (*1*, *9*).

Для однородной поверхности уравнение (3) упрощается и имеет вид

$$(1-\sigma)\,[1-\sigma+n(1+\sigma-2\sigma x_п)]\,R_п^2 x_п +$$
$$+2(1-\sigma)R_п/(1+Cx_п) - 2C(1+Cx_п)^2 = 0. \quad (3')$$

Решив нелинейное уравнение (3) относительно $x_п$ и подставив значение $x_п$ в уравнение (1), получим количество адсорбированных молекул, отвечающее точке перегиба $n(x_п)$. Отличие величин $n(x_п)$ и n_m характеризует, в какой мере информация о точке перегиба полезна для определения величины монослойного заполнения поверхности.

На рис. 3 показаны зависимости $\theta(x_п)$ для разных аппроксимационных изотерм на однородной и неоднородной поверхности, а также для уравнения БЭТ на однородной поверхности. Расчет проводился для значений констант C от C^* (см. ниже) до 10^6. На неоднородной поверхности в этом же диапазоне менялась величина C_1; константа C_2 менялась так, чтобы отношение C_1/C_2 сохранялось постоянным. Знаками на кривых выделены точки, соответствующие определенным значениям константы C (или C_1): $C = 1$ – вертикальная черта; $C = 10$ – круг; $C = 100$ – квадрат; $C = 1000$ – крест. Положение точек перегиба для аппроксимационных изотерм значительно смещено в область больших давлений по сравнению с изотермой БЭТ.

Максимальные значения $\theta(x)$ аппроксимационных изотерм меньше отличаются от единицы,

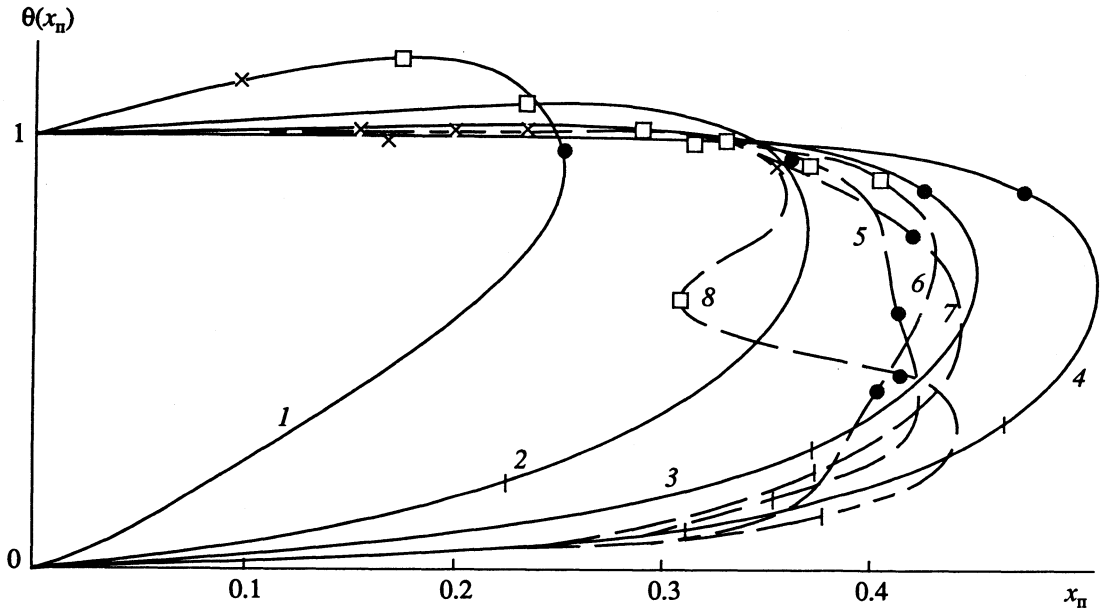


Рис. 3. Зависимости $\theta(x)$ от $x_п$. Расчет по уравнению БЭТ (*1*) и по аппроксимационному уравнению для однородной поверхности (*2* - *4*), для неоднородной поверхности $C_1/C_2 = 10$ (*5* - *7*), 100 (*8*); $f_1 = 0.2$ (*6*), 0.5 (*5*, *8*), 0.8 (*7*). Коэффициенты аппроксимационного уравнения: $\sigma = 0$ (2), 0.6 (*3* - *8*); $n = 3$ (*4*), 2 (*2*, *3*, *5* - *8*).

чем в модели БЭТ, однако неоднородность поверхности существенно меняет характер зависимости $\theta(x_п)$ при $\theta(x_п) < 1$. Для однородных поверхностей константе $C = 10$ отвечают $\theta(x_п)$ порядка 1, тогда как на неоднородных поверхностях $\theta(x_п)$ меняется от 0.4 (кривая *6*) до 0.8 (кривая *7*). Даже для $C_1 = 100$ значение $\theta(x_п)$ может сильно отличаться от 1; так, здесь $\theta(x_п)$ равно 0.6 (кривая *8*). На кривой *1* отсутствует вертикальная черта, так как для формулы БЭТ величина $C^* = 2$.

Оценка емкости монослоя по точке перегиба важна, только если эта точка существует. Можно сформулировать условие для нижней границы значений констант C_q^*: $x_п = 0$, что дает связь между всеми молекулярными параметрами уравнения адсорбции

$$(1-\sigma)\sum_{q=1}^{t} f_q C_q^* / n = \sum_{q=1}^{t} f_q (C_q^*)^2. \qquad (4)$$

Для фиксированного поверхностного состава адсорбента f_q, $1 \le q \le t$, и заданных значений параметров σ и n, если набор значений C_q таков, что правая часть (4) больше левой части, то изотерма является изотермой второго типа, иначе это изотерма третьего типа. Для однородной поверхности условие (4) упрощается: $C^* = (1-\sigma)/n$. Для аппроксимационных изотерм $C^* = 0.2$, если $\sigma = 0.6$ и $n = 2$, или $C^* = 0.5$, если $\sigma = 0$ и $n = 2$, что существенно меньше, чем в модели БЭТ ($C^*_{БЭТ} = 2$).

Условию заполнения монослоя отвечает равенство $n(x_м) = n_m$, которое позволяет получить уравнение на величину приведенного давления паров $x_м$: $B(x)\gamma(x) = 1$. Это уравнение нелинейное и его решение требует итеративных численных процедур, однако для однородной поверхности, если считать, что $x_м \simeq 0.1 \ll 1$, но $Cx_м \gg 1$, т.е. $C \gg 100$, можно получить следующую качественную оценку величины $x_м$:

$$x_м = 2n/\left[\{(1-\sigma)^2 + 4nC(1-\sigma)\}^{1/2} - (1-\sigma)\right] \approx [(1-\sigma)C/n]^{-1/2}, \qquad (5)$$

т.е. с ростом C величина давления, соответствующего заполнению монослоя, уменьшается как $C^{-1/2}$. В этих условиях давление, соответствующее точке перегиба, оценивается как

$$x_п = \{2n^2/[C(1-\sigma)(1-\sigma+n(1+\sigma))]\}^{1/3},$$

откуда следует, что с ростом C различие между величинами $x_п$ и $x_м$ увеличивается как $C^{1/6}$. Рассмотренная область значений C отвечает на рис. 3 области значений $n(x) \ge 1$. Рассчитанные величины $x_п/x_м$ и $x_м$ по полному уравнению $B\gamma = 1$ и уравнению (3) представлены на рис. 4.

С увеличением константы C значение $x_м$, отвечающее монослойному заполнению, уменьшается от $x_м \le 1$ при $C < 0.1$ до $x_м \ge 0$ при $C > 1000$. Для однородной поверхности расчет по аппроксимационному уравнению (кривые *2** и *4**) дает большее значение $x_м$, чем по формуле БЭТ (кривая *1**), а для неоднородной поверхности наличие узлов со слабой связью еще больше увеличивает $x_м$ (*7** и *9**). Анализ зависимости $x_п/x_м$ от величины константы C (рис. 4) показывает, что с ростом давления перегиб на изотерме адсорбции для $C > 100$

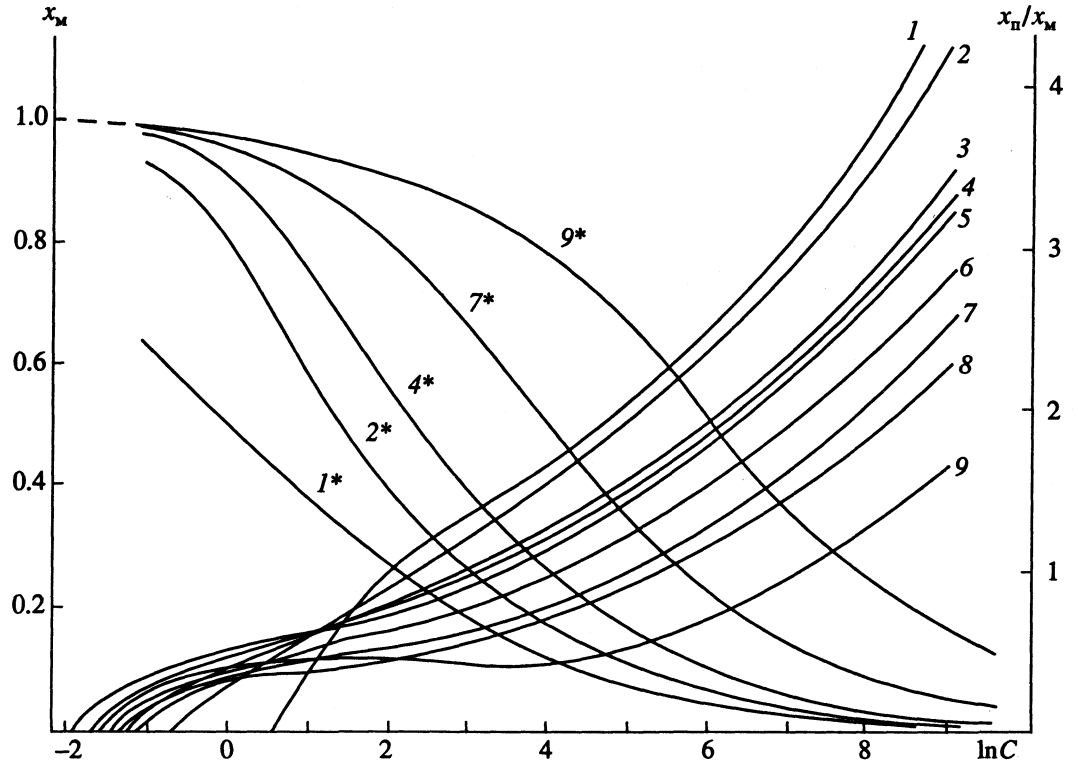


Рис. 4. Зависимости $x_п/x_м$ от C (*1* - *9*) и $x_м$ от C (*1** - *9**). Расчет по уравнению БЭТ (*1*) и по аппроксимационному уравнению для однородной поверхности $\sigma = 0$, $n = 2$ (*2*); $\sigma = 0.6$, $n = 1.5$ (*3*), 2 (*4*), 3 (*5*); для неоднородной поверхности $\sigma = 0$, $n = 2$; $C_1/C_2 = 10, f_1 = 0.8$ (*6*), 0.5 (*7*), 0.2 (*8*); $C_1/C_2 = 100, f_1 = 0.5$ (*9*).

наступает после заполнения монослоя ($x_п > x_м$), а для $C < 2$ раньше, чем заполняется монослой ($x_п < x_м$). Все кривые начинаются на оси абсцисс в точках C^*, удовлетворяющих условию (4), т.е. $x_п = 0$. Порядок следования кривых на оси C (слева направо): *5*, *4*, *9*, *6*, *7*, *3*, *8*, *2*, *1*. При больших значениях C изотерме БЭТ соответствует наибольшее отличие $x_п$ от $x_м$ (кривая *1*) по сравнению с аппроксимационными изотермами для однородной поверхности (кривые *2* - *5*). Для неоднородной поверхности увеличение доли слабых узлов (кривые *6* - *8*) сближает величины давлений, соответствующие точкам перегиба и заполнения монослоя, так же как и увеличение отношения C_1/C_2 (кривая *9*).

В работе [6] было показано, что при заполнениях, больших монослойных, аппроксимационная изотерма (1) согласуется с уравнением ФХХ: $-\ln(x) = K/\theta^s$, где K и s – параметры. Область применимости уравнения ФХХ соответствует заполнениям не меньше, чем два монослоя (в противном случае нельзя говорить об образовании жидкой пленки молекул адсорбата). В этой ситуации функция $B(x) \longrightarrow 1$ и $\theta(x) \approx \gamma(x)$, независимо от характера неоднородности поверхности. Между параметром s уравнения ФХХ и параметром n уравнения (1) установлена локальная связь $n = s\varphi$, где $\varphi = x(-\ln x)(1 - \sigma)/[(1 - x)(1 - \sigma x)]$. Откуда следует, что при $K \longrightarrow 1$ эти показатели совпадают ($n = s$).

На практике показатель уравнения ФХХ определяют путем подбора по некоторому участку изотермы от начального ($x_н$) до конечного ($x_к$) значения давления. Для определения такого же интегрального соответствия между уравнением ФХХ и формулой (1) воспользуемся следующим приемом. Будем считать, что зависимость $\gamma(x)$ представляет некоторый набор ("экспериментальных") точек изотермы, которые нужно аппроксимировать на участке ($x_н$, $x_к$) формулой ФХХ. Результаты расчета представлены в таблице ($x_к = 0.999$). Подбор констант K и s проводился в линейных координатах уравнениях ФХХ: $\ln(\ln(x^{-1})) = -s\ln(\theta(x)) + \ln K$. Минимизировались как абсолютное отклонение $\Sigma_i(\theta_{аппр} - \theta_{фхх})^2$, так и относительное отклонение $\Sigma_i[(\theta_{аппр} - \theta_{фхх})/\theta_{аппр}]^2$, где i – набор точек изотерм, по которым проводится согласование.

Расчеты показывают, что найденные значения параметра s близки к экспериментально определяемым значениям данного параметра от 2 до 3 [1]. Наилучшим образом этому соответствует теоретическое значение параметра $n = 2$. Увеличение параметра σ (при $n = \text{const}$) приводит к увеличению

Параметр s уравнения ФХХ

n	$x_н$	σ = 0	σ = 0.4	σ = 0.5	σ = 0.6	σ = 0.7
1.5	0.7	1.55	1.61	1.63	1.67	1.73
	0.5	1.58	1.67	1.71	1.76	1.85
	0.3	1.63	1.74	1.80	1.86	1.97
2	0.7	2.07	2.14	2.18	2.23	2.31
	0.5	2.11	2.22	2.28	2.35	2.46
	0.3	2.17	2.33	2.39	2.49	2.62
3	0.7	3.10	3.21	3.27	3.34	3.46
	0.5	3.17	3.34	3.42	3.53	3.69
	0.3	3.26	3.49	3.59	3.73	3.93
2*	0.7	2.13	2.31	2.40	2.54	2.77
	0.5	2.29	2.66	2.84	3.13	3.62
	0.3	2.60	3.29	3.64	4.18	5.09
2**	0.7	2.22	2.49	2.63	2.83	3.16
	0.5	2.35	2.74	2.93	3.22	3.68
	0.3	2.51	3.04	3.29	3.66	4.26

* Минимизация по относительным отклонениям, в остальных графах по абсолютным отклонениям.

** Верхний предел давления $x_к = 0.9$.

параметра s, так же как и увеличение параметра n (при σ = const). Данные таблицы указывают, что уменьшение верхней границы $x_к$ так же приводит к увеличению параметра s, как и использование при минимизации относительных отклонений по сравнению с абсолютными отклонениями. Это позволяет считать, что при больших давлениях аппроксимационная изотерма коррелирует с уравнением ФХХ, хотя их модели опираются на различные представления.

Как показано в работе [6], структура аппроксимационных уравнений для изотермы полислойной адсорбции такова, что функция $B(x)$, описывающая заполнение первого монослоя, может быть любой монослойной изотермой. Функция $\gamma(x)$ при этом остается неизменной. Это позволяет сравнить между собой изотермы локализованной и делокализованной адсорбции. Рассмотрим случай, когда делокализованная адсорбция на однородной поверхности описывается монослойной изотермой Хилла–Де Бура [10, 11]

$$B(x) = Cx\exp D/(1 + Cx\exp D),$$
$$D = z_1\beta\varepsilon B - B/(1 - B). \qquad (6)$$

Уравнение (6) нелинейное относительно величины B при заданном значении x. Оно решается любым итерационным методом (обратная зависимость $x(B)$ находится простым расчетом без использования итерационной процедуры). Показатель экспоненты D учитывает два вклада. Первое слагаемое описывает межмолекулярное взаимодействие в поверхностном монослое, ε – параметр этого взаимодействия, $z_1 = z_{11}$ – число ближайших соседних узлов в этом монослое. Второе слагаемое учитывает мобильный характер адсорбции – отсутствие на поверхности центров локализации для адсорбированных молекул. Если ε = 0, то функция (6) отвечает изотерме Фольмера [12]; если отсутствует второе слагаемое в D, то функция (6) отвечает изотерме Фаулера [13]. Последнее выражение соответствует учету межмолекулярного взаимодействия в приближении молекулярного поля. В этом приближении критическая температура равна $\beta_c\varepsilon = z_1/4$ при $B = 1/2$. При температурах ниже критической притяжение молекул может приводить к их двумерной конденсации, что отражается на виде изотермы – на ней появляется петля типа петли Ван-дер-Ваальса. Положение секущей этой петли определяется с помощью правила Максвелла [14].

Следует отметить, что в общем случае параметр ε может не совпадать по величине с параметром межмолекулярного взаимодействия для молекул в газовой фазе. Физической причиной этого может быть: а) влияние твердого тела на адсорбированные молекулы, меняющее их потенциал взаимодействия и (или) б) изменение природы адсорбированных частиц (например, диссоциация молекул на атомы на поверхности, в то время как второй и следующие слои образованы недиссоциированными молекулами). Если состояние молекул на поверхности меняется слабо, то эти параметры должны быть близки и величина ε может быть определена из экспериментальных данных по температурной зависимости давления насыщенного пара.

Изотермы полислойной адсорбции для разных параметров уравнения (6) показаны на рис. 5. Они сгруппированны для разных параметров уравнения при трех значениях константы C (кривые *3* и *4* рассчитаны при ε = 0, они показывают различие изотерм для локализованной и делокализованной адсорбции. Наличие в (6) слагаемого $B/(1 - B)$ существенно уменьшает количество адсорбированных молекул по сравнению с локализованной адсорбцией при увеличении давления. Это слагаемое отражает стерические затруднения для адсорбции молекул с ростом заполнения поверхности. В результате изотермы полислойной адсорбции в отсутствие локализации молекул на поверхности характеризуются длинным квазилинейным участком после "ступени", относящейся к формированию первого монослоя. Следует отметить, что для делокализованной адсорбции эта "ступень" относится к заполнениям, значительно меньшим емкости монослоя. С уменьшением константы C разность между изотермами для локализованной и делокализованной адсорбции уменьшается (см. кривые *9*, *10* и *15*, *16*).

Притяжение молекул приводит к уменьшению области значений x, отвечающих заполнению монослоя, и количество адсорбата при x = const превосходит такую же величину при ε = 0. Однако по мере заполнения первых двух слоев эта разница уменьшается. Для кривых *1* и *2* скачка плот-

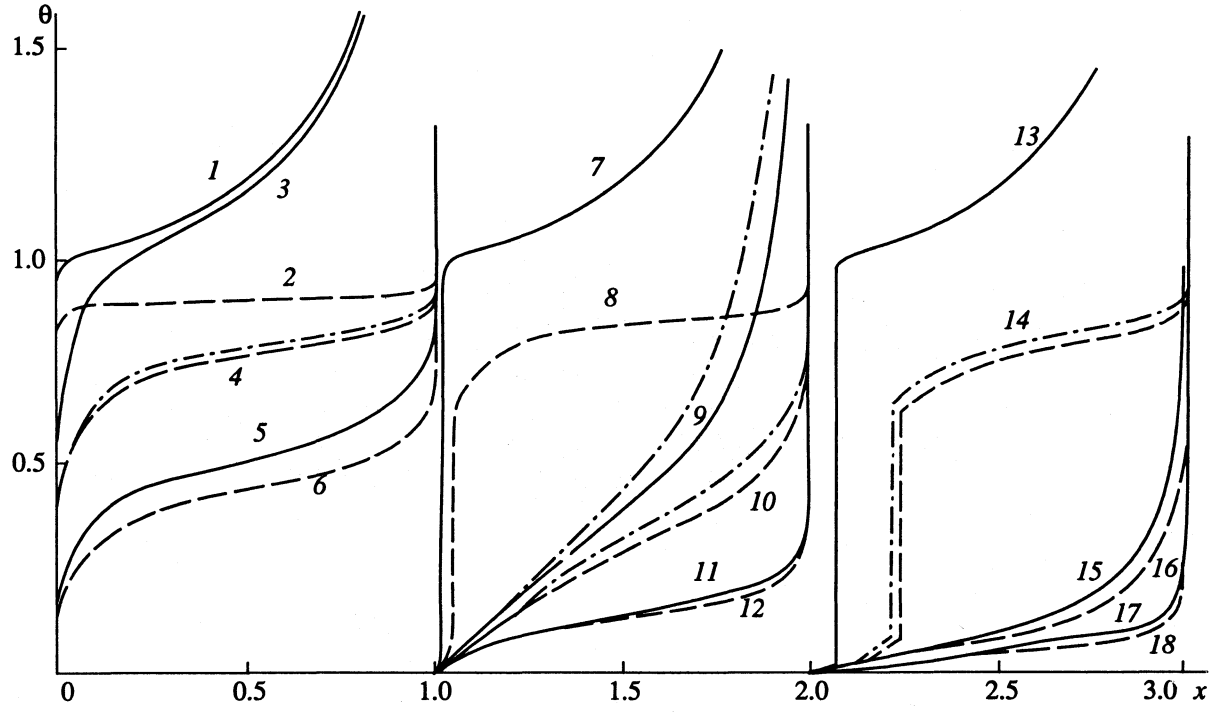


Рис. 5. Изотермы полислойной адсорбции, рассчитанные по уравнению (1), где $B(x)$ – по формуле (6) Хилла–де-Бура (сплошные линии – локализованная и пунктирные линии – делокализованная адсорбции; штрихпунктирные линии – для $\sigma = 0$); $C = 100$ (*1 - 6*), 1 (*7 - 12*), 0.2 (*13 - 18*). $\varepsilon = 2$ (*1, 2, 7, 8, 13, 14*), 0 (*3, 4, 9, 10, 15, 16*), –2 (*5, 6, 11, 12, 17, 18*). Кривые (*7 - 12*) сдвинуты по оси x на 1.0, кривые (*13 - 18*) на 2.0.

ности в области заполнения монослоя в данном масштабе не наблюдается. Для меньших значений константы C (кривые *7*, *8* и *13*, *14*) он присутствует. Отталкивание адсорбированных частиц уменьшает их количество при $x = \text{const}$ (кривые *5*, *6*, *11*, *12*, *17*, *18*) по сравнению со случаем $\varepsilon = 0$. Формирование "ступени" при больших константах C происходит при заполнениях порядка половины монослоя (кривые *5* и *6*).

Сравнительный анализ изотерм локализованной и делокализованной адсорбции показывает, что для констант C, отвечающих изотермам второго типа, в случае делокализованной адсорбции молекул в первом слое не наблюдается тенденция к бесконечному увеличению адсорбции в области больших x (исключая точку $x = 1$). В этом случае экстраполяция кривой из области $x < 0.95$ к значениям $x \longrightarrow 1$ дает пересечение изотермы и оси ординат при $x = 1$ под острым углом (вместо касания, наблюдаемого для характерного вида экспериментальных изотерм второго типа и рассчитанных изотерм для локализованной адсорбции).

Приведенные модельные расчеты изотерм и теплот адсорбции позволяют качественно отразить концентрационные зависимости многих экспериментальных систем [1, 8, 11]. Детальное обсуждение соответствия аппроксимационных выражений экспериментальным данным на примере адсорбции молекул азота, кислорода, бензола и атомов аргона дано в следующей работе [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 306 с.
2. *Товбин Ю.К.* // Матер. междунар. конф. "Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в адсорбционных слоях и пленках". Телави, 1984. Тбилиси: Мецниереба, 1986. С. 210.
3. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 4. С. 917.
4. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 287 с.
5. *Аранович Л.Г.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
6. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1992. Т. 66. № 8. С. 2162.
7. *Товбин Ю.К.* // Там же. В печати.
8. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 569 с.
9. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1459.
10. *Hill T.L.* // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 7. P. 441.
11. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290.
12. *Volmer M.* // Z. phys. Chem. 1925. B. 115. S. 253.
13. *Fowler R.H.* // Proc. Camb. Phil. Soc. 1936. V. 32. P. 144.
14. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1474 - 1479

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422.27

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ ЦЕНТРАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ

© 1994 г. Е. И. Григорьев, Л. И. Трахтенберг, В. В. Часов, В. А. Швец

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

Поступила в редакцию 27.07.93 г.

Изучено взаимодействие стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила ($RNO^{\cdot}$) с электронодонорными центрами поверхности восстановленных La_2O_3 и MgO. Показано, что $RNO^{\cdot}$ участвует в реакциях восстановления при взаимодействии с F_s-центрами La_2O_3 и MgO с образованием диамагнитного продукта RNO^-. Предложен механизм образования O_2^- и гибели RNO^- на La_2O_3 и MgO. Установлено, что образование анион-радикалов O_2^- происходит при взаимодействии молекулы O_2 с электроном F_s^0-центра MgO, причем второй электрон вакансии остается на RNO^-; гибель RNO^- происходит в результате обратного перехода электрона с RNO^- в оксид на F_s^+-центры при адсорбции O_2 на La_2O_3 и MgO. Показано, что температура обработки образцов влияет на возникновение различных форм адсорбции $RNO^{\cdot}$ и анион-радикалов O_2^-. Из уменьшения интенсивности сигнала ЭПР нитроксильных радикалов при взаимодействии с электронодонорными центрами оценено количество F_s-центров восстановленных MgO (в вакууме при 673 - 973 K) и La_2O_3 (в водороде при 873 K), равное $(3.2 - 5.5) \times 10^{17}$ и $\sim 2 \times 10^{17}$ м$^{-2}$ соответственно.

Метод спинового зонда с использованием нитроксильных радикалов нашел широкое применение в исследовании поверхности дисперсных твердых тел [1, 2]. Так, в работе [2] показано, что при взаимодействии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) с ОН-группами и центрами, не обладающими ядерным спином, спектр ЭПР радикала представляет собой анизотропный триплет. По величине константы сверхтонкого взаимодействия ($A_{\parallel}$) на ядре ^{14}N триплета можно оценить акцепторную способность центра адсорбции, причем $A_{\parallel}$ монотонно увеличивается с возрастанием силы взаимодействия радикала с центром.

При образовании донорно-акцепторных комплексов с координационно-ненасыщенными (КН) ионами металлов, обладающими ненулевым ядерным спином, в спектре ЭПР радикала проявляется дополнительная сверхтонкая структура (СТС) от ядер металла [2]. В случае разрешенной дополнительной СТС наблюдались мультиплетные спектры при образовании комплекса ТЕМПО с КН-ионами $^{27}Al^{3+}$ ($I = 5/2$) термовакуумированных γ-Al_2O_3 и алюмосиликатов. На поверхности La_2O_3 радикалы образуют комплексы с ионами La^{3+} ($I = 7/2$) [3], что приводит к увеличению ширины индивидуальной линии спектра ЭПР, обусловленному неразрешенной СТС от ядер La. Зависимость ширины линии от концентрации ТЕМПО при этом отличается от случая взаимодействия нитроксильных радикалов с ОН-группами SiO_2.

Однако наряду с электроноакцепторными центрами в процессе восстановления ряда оксидов элементов II - IV групп возникают электронодонорные центры, взаимодействие нитроксильных радикалов с которыми до настоящего времени не изучалось. Интерес к изучению таких центров вызван тем, что эти центры играют важную роль в реакции каталитического распада 2-метил-2-нитрозопропана на оксидной поверхности [4, 5] и участвуют в образовании анион-радикалов O_2^- [6 - 8]. Авторы [9, 10] считают, что такими электронодонорными центрами на поверхности термовакуумированных дисперсных порошков являются поверхностные кислородные вакансии с одним (F_s^+-центры) и двумя (F_s^0-центры) захваченными электронами. Эти центры были обнаружены по сигналам ЭПР бирадикальной природы, возникающим при последовательной адсорбции при 77 K оксида углерода и O_2 на термовакуумированный оксид MgO и по характерным для этих дефектов спектрам люминесценции.

Исследование взаимодействия стабильного радикала с такими центрами может дать новую полезную информацию об их свойствах. Изуче-

нию адсорбции ТЕМПО и взаимодействию его с F_s-центрами поверхности MgO и La_2O_3 и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали аэросил ($s_{уд}$ = 200 м²/г), после дегидратации при 473 K содержащий 5 - 6 групп SiOH на 1 нм² и La_2O_3 ($s_{уд}$ = 3.7 м²/г) ТУ 48-4-184-72. Для удаления органических соединений La_2O_3 подвергали прогреву в токе кислорода в течение 5 ч при 973 K; MgO готовили разложением основного карбоната квалификации "ос. ч." в вакууме при медленном подъеме температуры в течение 4 ч до 1173 K с последующим термовакуумированием при этой температуре в течение 2 ч. Порошок исходного карбоната прессовали, дробили и отбирали фракцию 0.5 - 2 мм. После обработки поверхность MgO составляла $s_{уд}$ = 30 м²/г (определяли методом БЭТ по адсорбции криптона при 77 K).

Перед адсорбцией ТЕМПО проводили предварительную обработку образцов. Образцы SiO_2 вакуумировали (10^{-3} Па) в течение 1 ч при 473 K. Образцы окисляли в статических условиях в кислороде при 873 K, 10 кПа в течение 1 ч для La_2O_3 и при 1173 K, 80 кПа в течение 1 ч с последующим понижением температуры до 803 K и выдержкой в течение 2 ч для MgO. После окисления понижали температуру образцов до комнатной и затем вакуумировали (10^{-3} Па) в течение 1 ч. Восстановление предварительно окисленных образцов проводили термовакуумированием в течение 0.25 - 2.5 ч при определенной температуре для MgO или обработкой в статических условиях в водороде при 873 K, 10 кПа в течение 1 ч с последующим термовакуумированием при той же температуре в течение 1 ч для La_2O_3.

Адсорбцию ТЕМПО на образцы, помещенные в специальные кварцевые ампулы, проводили из паров при комнатной температуре. Затем ампулы с образцами отпаивали от вакуумной системы и прогревали при 373 K. Концентрацию адсорбированных ТЕМПО (N) с точностью ~10% определяли по изменению давления радикалов в калиброванном объеме с помощью термопарной части вакуумметра ВИТ-2, откалиброванного по давлению ТЕМПО в области 13 - 1.3 Па с помощью ложечкового манометра.

Адсорбцию кислорода на образцы проводили при комнатной температуре и 77 K в диапазоне давлений от нескольких сотен Па до нескольких десятков кПа с последующим вакуумированием в течение 30 мин. Количество примесей в кислороде составляло менее 10^{-2}%.

Спектры ЭПР измеряли на ЭПР-спектрометре "Bruker ESR-220" при 77 K и комнатной температуре в X-диапазоне. Концентрацию радикалов (n) определяли двойным интегрированием спектров и сравнением с эталоном $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Значение g-факторов определяли с ошибкой ±0.001 относительно ДФПГ (g = 2.0036).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены зависимости концентрации ТЕМПО на окисленном и восстановленном La_2O_3, определенной из спектров ЭПР (n), от концентрации адсорбированных нитроксильных радикалов, определенной объемным методом по изменению давления радикалов в системе (N). Видно (рис. 1, линия *1*), что наблюдаемая концентрация радикалов на окисленном La_2O_3 равна концентрации адсорбированных ТЕМПО. На восстановленном La_2O_3 сигналов ЭПР не наблюдалось при адсорбции ТЕМПО вплоть до концентраций ~1.1×10^{17} м$^{-2}$. После достижения этой величины дальнейшая адсорбция ТЕМПО приводила к линейному росту n (рис. 1, линии *2*, *3*). Следует отметить, что прогрев образцов при 373 K существенно уменьшал время достижения стационарного значения n.

Приведенные данные показывают, что на поверхности восстановленного образца La_2O_3, в отличие от окисленного, имеются центры, взаимодействие с которыми стабильных радикалов приводит к потере ими парамагнетизма. Эта реакция происходит уже при комнатной температуре, а полностью завершается при ~373 K в течение 45 мин. Аналогичный эффект наблюдался также

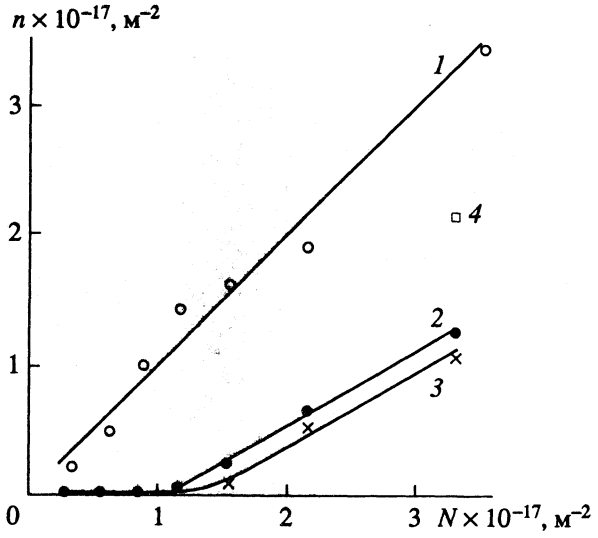


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой концентрации (n) ТЕМПО от концентрации (N) адсорбированных нитроксильных радикалов на окисленном La_2O_3 после напуска ТЕМПО с последующим прогревом в течение 0.5 - 1 ч при 373 K (*1*) и восстановленном La_2O_3 после напуска ТЕМПО с последующим прогревом при 373 K в течение 15 (*2*) и 45 мин (*3*); *4* – напуск O_2 при комнатной температуре на восстановленный La_2O_3 с ТЕМПО после обработки *3*.

при взаимодействии ТЕМПО с восстановленным MgO. Для окисленного MgO и гидроксилированного SiO_2 такой эффект не был обнаружен.

Такими центрами восстановленных La_2O_3 и MgO могут быть электронодонорные центры F_s^+ и F_s^0. Известно [11], что нитроксильный радикал может участвовать в реакциях одноэлектронного восстановления в жидкой фазе, теряя свои парамагнитные свойства

$$RNO^{\cdot} + \bar{e} \longrightarrow RNO^{-}.$$

В жидкой фазе RNO^- может быть снова окислен до исходного радикала $RNO^{\cdot}$ с помощью перекиси водорода в воде или даже просто окислением на воздухе. Аналогичной реакцией одноэлектронного восстановления ТЕМПО при взаимодействии с F_s-центрами на восстановленных MgO и La_2O_3 легко объяснить экспериментальные результаты. Действительно, при адсорбции $RNO^{\cdot}$ вступает в реакцию с электронодонорным центром с образованием диамагнитного продукта RNO^-, поэтому нитроксильные радикалы не наблюдаются методом ЭПР до заполнения F_s-центров. После заполнения F_s-центров появляется сигнал ЭПР от ТЕМПО, интенсивность которого пропорциональна количеству адсорбированного ТЕМПО, как и для окисленных образцов и SiO_2, не содержащих электронодонорных центров. Взаимодействие носит активированный характер, что связано, по-видимому, в основном с диффузией ТЕМПО по поверхности.

Следует отметить, что нитроксильные радикалы могут принимать участие и в реакции окисления в жидкой фазе [11] и на поверхности [12]. Так, в [12] наблюдаемое при адсорбции $(1 - 4) \times \times 10^{17}$ $г^{-1}$ нитроксильного радикала на Cu/СВКЦ (СВКЦ – сверхвысококремнистые цеолиты) одновременное уменьшение интенсивности сигнала Cu^{2+} и отсутствие сигнала от ТЕМПО авторы связали с возникновением диамагнитных комплексов ТЕМПО с ионами меди. Адсорбция воды или пиридина приводит к разрушению этих комплексов и росту интенсивности сигналов ЭПР ТЕМПО и Cu^{2+}.

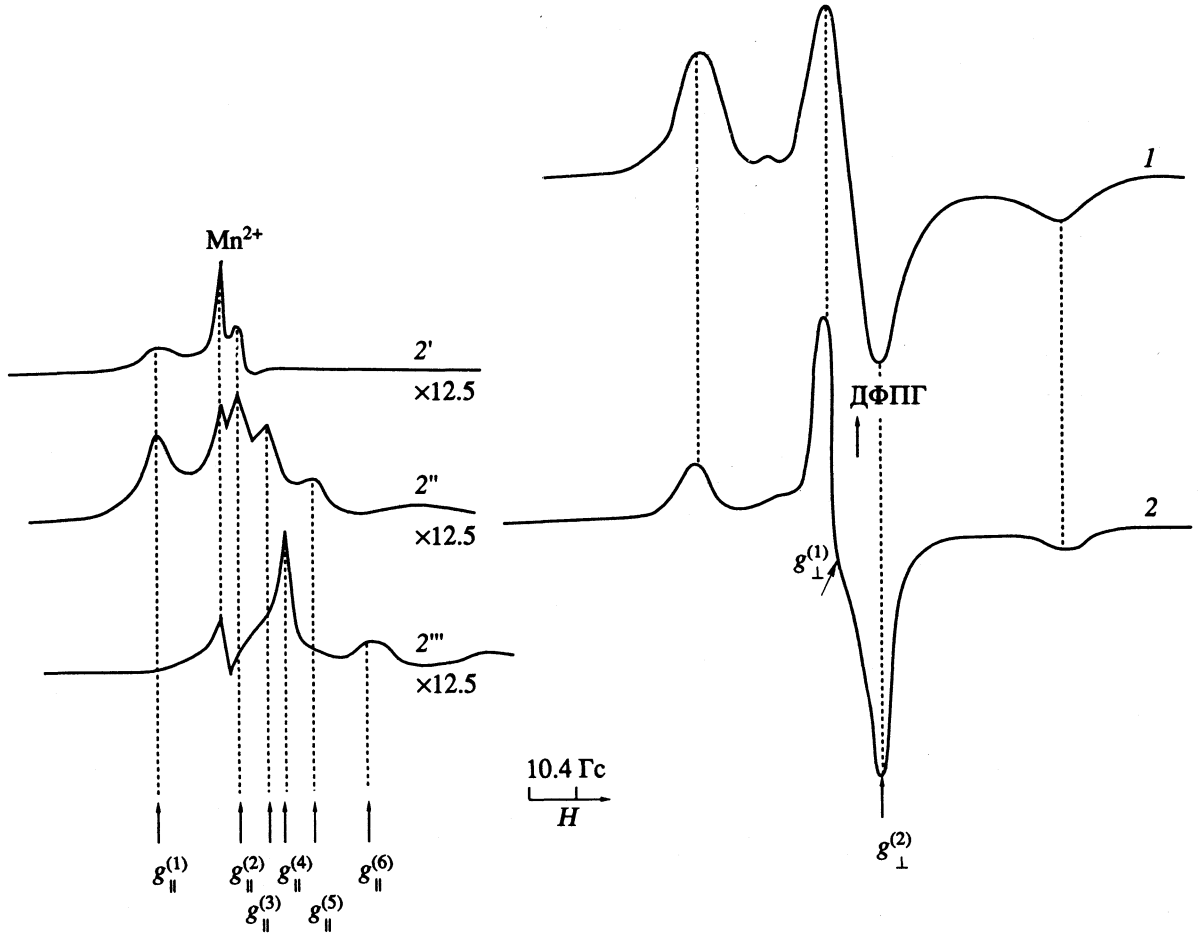


Рис. 2. Спектры ЭПР: *1* – ТЕМПО на MgO при 77 K, *2* – после напуска O_2 при комнатной температуре на термовосстановленный MgO в присутствии ТЕМПО, запись при 77 K; температура термовосстановления 873 K (*2'*, *2"*) и 1173 K (*2'''*), напуск O_2 на ~3 - 5 мин (*2'*, *2'''*) и ~12 ч (*2"*).

Напуск при комнатной температуре в широком интервале давлений кислорода на восстановленные La_2O_3 и MgO с ТЕМПО после их прогрева при 373 K приводил к возрастанию интенсивности сигнала ЭПР ТЕМПО (рис. 1). Напуск кислорода с последующим его вакуумированием на восстановленные La_2O_3 и MgO перед адсорбцией ТЕМПО не влиял на характер взаимодействия радикалов с электронодонорными центрами при адсорбции ТЕМПО на образцах. В результате напуска кислорода на восстановленный MgO с ТЕМПО не только возрастала интенсивность спектра ЭПР радикала, но и возникал новый сигнал, отсутствующий при адсорбции кислорода на восстановленный MgO без ТЕМПО. Так, адсорбция O_2 при комнатной температуре в течение ~3 - 5 мин на оксиде MgO, термовосстановленном при 873 K, в присутствии ТЕМПО приводила к возникновению интенсивного сигнала ЭПР с $g_\perp^{(1)} = 2.008$, $g_\perp^{(2)} = 2.001$ и $g_\parallel^{(1)} = 2.093$, $g_\parallel^{(2)} = 2.082$ (рис. 2, спектры *2*, *2'*). Если восстановленный MgO с адсорбированным ТЕМПО выдерживали в O_2 в течение ~12 ч, то в спектре появлялись, по крайней мере, еще две параллельные составляющие сигнала ЭПР $g_\parallel^{(3)} = 2.079$; $g_\parallel^{(5)} = 2.073$ (рис. 2, спектры *2*, *2''*).

Известно, что сигнал с аналогичными характеристиками был получен при последовательной адсорбции водорода и кислорода на MgO, термовосстановленный при 873 - 1173 K [7, 8], и приписан анион-радикалам O_2^-. В [8, 13] показано, что такие слабокислотные молекулы, как водород, бензол, аммиак, этан, толуол и др., промотируют образование O_2^- на термовосстановленных MgO. С одной стороны, ТЕМПО необходим для образования анион-радикалов O_2^-, которые не возникают при адсорбции на чистом, термовакуумированном MgO. С другой стороны, образующиеся O_2^- не могут быть результатом только взаимодействия O_2 с нитроксильным радикалом, так как анион-радикалы O_2^- не образуются на окисленных MgO в присутствии ТЕМПО. По-видимому, на поверхности MgO образуется сложный комплекс молекулы кислорода с нитроксильным радикалом и электронодонорным центром.

Напуск кислорода при 77 K на термовосстановленный образец MgO в присутствии ТЕМПО не приводил ни к возникновению O_2^-, ни к возрастанию интенсивности сигнала ЭПР радикала. Таким образом, процесс взаимодействия кислорода с комплексом радикал–электронодонорный центр носит активированный характер: зависит от времени и температуры контакта с O_2. Прогрев образцов при 373 K под вакуумом приводил к уменьшению количества O_2^- и уменьшению интенсивности сигнала ТЕМПО. Последующий пуск кислорода полностью восстанавливал концентрацию ТЕМПО и O_2^-. Полученные анион-радикалы O_2^- менее стабильны, чем при последовательной адсорбции водорода и кислорода. Так, в [7] показано, что анион-радикал O_2^- на MgO стабилен в случае прогрева при 373 K, а полностью исчезает при ~573 K.

Наблюдаемое в эксперименте отсутствие влияния сигнала O_2^- на ширину сигнала ТЕМПО свидетельствует о том, что среднее расстояние между наблюдаемыми нитроксильными радикалами и анион-радикалами O_2^- составляет, по крайней мере, несколько нанометров.

Отжиг MgO в O_2 (80 кПа) при 1173 K в течение 30 мин с последующим понижением температуры до комнатной и вакуумированием приводил к уничтожению центров, ответственных за возникновение O_2^- при последовательной адсорбции ТЕМПО и O_2. Однако при такой обработке на MgO остаются электронодонорные центры, при взаимодействии с которыми ТЕМПО становится диамагнитным, так как последующий пуск O_2 при комнатной температуре приводил к росту интенсивности сигнала ТЕМПО.

На восстановленном La_2O_3 в присутствии ТЕМПО напуск кислорода при комнатной температуре не приводил к образованию анион-радикалов O_2^-, но закономерности изменения интенсивности сигнала ТЕМПО при прогреве La_2O_3 и напуске O_2 совершенно аналогичны случаю ТЕМПО на восстановленном MgO.

Таким образом, на поверхности термовосстановленных MgO ТЕМПО (RNO$^\bullet$) взаимодействует с образованием RNO^-, по крайней мере, с двумя типами электронодонорных центров, а на поверхности La_2O_3 – с одним. Последующая адсорбция O_2 приводит к росту интенсивности сигнала ТЕМПО на одном типе центров и возникновению O_2^- на другом типе центров.

В [8, 13] промотирующее влияние слабокислотных молекул X–H при образовании O_2^- объясняется гетеролитической диссоциацией молекул X–H при адсорбции на активном центре MgO, в состав которого входит электронодонорный центр. По мнению авторов, образовавшиеся в результате диссоциации ионы X^- и являются донорами электронов при образовании O_2^-.

Обратимость процессов изменения интенсивности сигнала ТЕМПО при прогреве восстановленных MgO и La_2O_3 в присутствии ТЕМПО и напуске O_2 свидетельствует о недиссоциативной форме адсорбции ТЕМПО, в отличие от случая диссоциативной адсорбции молекул X–H на MgO.

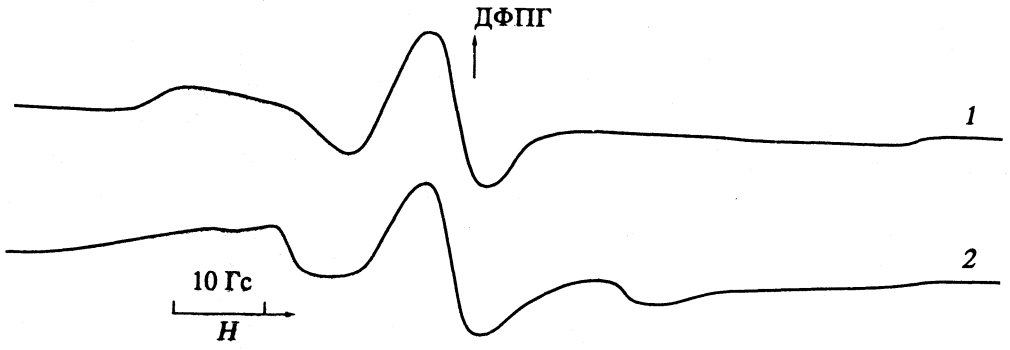


Рис. 3. Спектры ЭПР ТЕМПО на MgO, термовосстановленном при 873 (*1*) и 1173 K (*2*). Запись при комнатной температуре.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить взаимодействием ТЕМПО с F_s^+- и F_s^0-центрами на поверхности оксидов. По нашему мнению, адсорбция кислорода при комнатной температуре приводит к ослаблению донорных свойств F_s^+-центров с обратным переходом электрона с RNO^- в оксид и с возникновением радикального сигнала ТЕМПО на MgO и La_2O_3. При образовании O_2^- на MgO молекула кислорода взаимодействует с электроном F_s^0-центра, тогда как другой электрон вакансии остается на RNO^-. В пользу того, что анион-радикалы O_2^- образуются на F_s^0-центрах с ТЕМПО, свидетельствует и значительно более легкий отжиг этих дефектов в кислороде, чем F_s^+-центров [9].

Из разности количества нитроксильных радикалов, адсорбированных на образцах, и минимального количества ТЕМПО, определенного из спектров ЭПР после прогрева образцов при 373 K, была определена концентрация электронодонорных центров поверхности восстановленных La_2O_3 и MgO. Количество центров, определенное для образца La_2O_3, восстановленного в водороде при 873 K, составило не менее 2×10^{17} м$^{-2}$ (7.4×10^{17} г$^{-1}$). Количество электронодонорных центров, определенное для оксида MgO, термовакуумированного в интервале 673 - 973 K, не зависело от температуры прогрева и составляло не менее $(3.2 - 5.5) \times \times 10^{17}$ м$^{-2}$ ($(1 - 1.6) \times 10^{19}$ г$^{-1}$). Это соответствует количеству F_s-центров ($(1 - 3) \times 10^{19}$ г$^{-1}$), определенному в [9] по количеству CO_2, образующемуся при восстановлении MgO оксидом углерода при 873 - 1073 K.

Было также обнаружено, что имеются различные формы адсорбции ТЕМПО на оксиде MgO, термовосстановленном в интервале 673 - 1173 K. Оказалось, что при повышении температуры активации образца наряду с обычной медленновращающейся формой адсорбции ТЕМПО (рис. 3, спектр *1*) появлялась быстровращающаяся форма (спектр *2*). Так, при комнатной температуре спектр ТЕМПО на образце MgO, термовакуумированном при 1173 K, представлял собой суперпозицию двух анизотропных триплетов с разным временем корреляции вращения (рис. 3, спектр *2*), которые после замораживания образца при 77 K вырождались в один. Уменьшение времени корреляции вращения и константы СТВ $A_\parallel$, как известно [2], свидетельствует о взаимодействии нитроксильного радикала с более слабыми акцепторными центрами. Полученные результаты согласуются с данными работы [4], где анизотропия и константа СТВ $A_\parallel$ спектров ЭПР нитроксильных радикалов, образующихся при распаде 2-метил-2-нитрозопропана на активированном оксиде MgO, при температуре обработки образцов выше 973 K меньше, чем в случае обработки при 773 - 873 K.

При адсорбции O_2 при комнатной температуре в течение 3 - 5 мин на образце MgO, термовосстановленном при 1173 K, в присутствии ТЕМПО возникал сигнал анион-радикала O_2^- с параллельными компонентами $g_\parallel^{(4)} = 2.077$ и $g_\parallel^{(6)} = 2.066$ (рис. 2, спектры *2*, *2*'''). Эти значения отличаются от $g_\parallel^{(1)} = 2.093$ и $g_\parallel^{(2)} = 2.082$ сигнала O_2^-, возникающего при аналогичной адсорбции O_2 на активированном при 873 K оксиде магния (рис. 2, спектры *2*, *2*').

Таким образом, показано, что при взаимодействии нитроксильных радикалов с F_s-центрами поверхности восстановленных образцов MgO и La_2O_3 происходит образование диамагнитного продукта RNO^-. Адсорбция кислорода при комнатной температуре приводит к ослаблению донорных свойств F_s^+-центров MgO и La_2O_3 с последующим переходом электрона с RNO^- в оксид и возникновением радикального сигнала ТЕМПО. Взаимодействие молекулы O_2 с электроном F_s^0-центра MgO приводит к образованию O_2^-, причем второй электрон вакансии, по-видимому, остается на RNO^-. Установлено, что увеличение температуры обработки MgO приводит к модификации

поверхности оксида и возникновению новых форм адсорбированных ТЕМПО и анион-радикалов O_2^-.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lozos G.P., Hoffman B.M.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 21. P. 2110.
2. *Голубев В.Б., Лунина Е.В., Селивановский А.К.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 792.
3. *Часов В.В., Швец В.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2449.
4. *Klabunde K.J., Nieves I.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 9. P. 2521.
5. *Олешко В.П.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 3. С. 683.
6. *Lin C.-H., Campbell K.D., Wang J.-X., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 4. P. 534.
7. *Cordischi D., Indovina V., Occhiuzzi M.* // J. Chem. Soc. Farad. I. 1978. V. 74. № 2. P. 456.
8. *Ito T., Yoshioka M., Tokuda T.* // J. Chem. Soc. Farad. I. 1983. V. 79. № 10. P. 2277.
9. *Shvets V.A., Kuznetsov A.V., Fenin V.A., Kazansky V.B.* // Ibid. 1985. V. 81. № 12. P. 2913.
10. *Кузнецов А.В., Швец В.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 717.
11. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
12. *Лебедева О.Е., Иванова И.И., Разумаева А.Е. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 2. С. 156.
13. *Giamello E., Ugliengo P., Garrone E.* // J. Chem. Soc. Farad. I. 1989. V. 85. № 6. P. 1373.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1480 - 1486

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ ЭМУЛЬСИИ МАСЛО–ВОДА МЕТОДОМ МИКРОЭЛЕКТРОФОРЕЗА

© 1994 г. В. П. Цыбышев, В. А. Лившиц

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

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

Измерены электрофоретические подвижности (u) эмульсий гептана, додекана, бензола, диэтилового эфира, дибутилфталата и хлороформа в зависимости от концентрации додецилсульфата натрия (SDS), ионной силы и температуры. Из зависимостей $u(c)$ в рамках уравнения Смолуховского и комбинации моделей Гуи–Чепмена и Штерна путем процедуры самосогласования рассчитаны ζ-потенциалы, поверхностные потенциалы и заряды; константы связывания анионов поверхностно-активного вещества (ПАВ) и противоионов, свободные энергии переноса молекул ПАВ на межфазную границу ($-\Delta G°$). Показано, что величины $-\Delta G°$ для эмульсий додекана существенно больше, чем для мицелл, уменьшаются со снижением ионной силы и увеличением полярности органической фазы (от 9.3 для додекана до 5.8 ккал/моль для диэтилового эфира). Из температурной зависимости определены величины $\Delta H°$ и $\Delta S°$ переноса для эмульсии додекана.

Для изучения механизмов реакций, протекающих на межфазных границах жидкость–жидкость в микродисперсиях, важно знать характеристики двойного электрического слоя (поверхностный заряд, потенциал), а также параметры адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) и противоионов. Для мембран и мицелл разработаны методы измерения поверхностного заряда и потенциала с помощью молекулярных зондов (спиновых, флуоресцентных, оптических) [1], основанные на изучении перераспределения зондов между поверхностью и объемом одной из фаз. Эти методы базируются на ряде допущений [1] и, кроме того, требуют экстраполяции к бесконечной ионной силе или знания полной величины межфазной поверхности. Указанные требования, как правило, не выполнимы для неравновесных микродисперсий масло–вода, размеры которых характеризуются существенной полидисперсностью, а при больших ионных силах имеет место эффективная коагуляция [2]. Для изучения адсорбции ПАВ на межфазных границах масло–вода были применены измерения межфазного натяжения в сочетании с использованием адсорбционного уравнения Гиббса [3, 4].

Методом, позволяющим непосредственно регистрировать электрические характеристики коллоидных частиц, является электрофорез (см., например, [5]). В ряде работ этот метод был применен также для изучения адсорбции противоионов на липосомах и мицеллах [6 - 8]. При исследовании адсорбции анионных [9, 10] и катионных [11] ПАВ на границе дисперсий углеводород–вода были обнаружены немонотонные зависимости электрокинетического потенциала от концентрации ПАВ, на основании чего был сделан вывод о неприменимости уравнения Смолуховского к таким системам.

Цель настоящей работы – изучение методом электрофореза электрических характеристик межфазных границ и закономерностей адсорбции анионных ПАВ в эмульсиях масло–вода в зависимости от природы органической фазы, ПАВ, ионной силы и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение электрофоретической подвижности проводили на установке, описанной в [12]. Температуру поддерживали с точностью 0.1 K. Для калибровки использовали суспензию эритроцитов, для которых известно значение подвижности в стандартных условиях [13]. Диспергирование проводили путем инжекции органической фазы в водный раствор KCl, содержащий ПАВ в нужной концентрации. Размеры капель дисперсии составляли 0.5 - 5 мкм. Измерение электрофоретической подвижности проводили на каплях диаметром 2 - 4 мкм. Величину электрофоретической подвижности определяли как среднее по 18 - 32 измерениям.

В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия ("Serva"), дважды перекристаллизованный из этилового спирта, а в качестве органической фазы – перегнанные в вакууме додекан, гептан, дибутилфталат (ДБФ), хлороформ, диэтиловый эфир и бензол. Основные результаты получены для эмульсий додекана и дибутилфталата.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Зависимости электрофоретической подвижности (u) от концентрации додецилсульфата натрия (SDS) для ряда органических фаз приведены на рис. 1. Из экспериментальных значений u были рассчитаны значения электрокинетического потенциала (ζ) с использованием уравнения Смолуховского

$$u_{Sm} = \varepsilon\zeta/6\pi\eta, \qquad (1)$$

где ε и η – диэлектрическая проницаемость и вязкость среды.

Как известно [5], это уравнение справедливо при следующих предположениях: 1) движущуюся частицу можно рассматривать как твердую в том смысле, что отсутствуют внутренняя циркуляция жидкости и перенос количества движения через межфазную границу, 2) релаксацией ионной атмосферы можно пренебречь, 3) вязкость и диэлектрическая проницаемость водной фазы в плоскости скольжения не зависят от величины поверхностного потенциала и заряда частицы и равны их значениям в воде.

Первое условие выполняется в наших экспериментах, как следует из анализа, проведенного в работе [9]. Поправка на релаксацию ионной атмосферы является функцией параметра κa [14], где κ – обратная величина дебаевской длины, a – радиус капли. В наших условиях κ^{-1} = 10 - 70 Å, a = 1 - 2 мкм, т.е. $\kappa a \gg 1$, и вклад релаксационного торможения в электрофоретическую подвижность пренебрежимо мал.

Зависимость величин ε и η от напряженности электрического поля в приповерхностном слое неоднократно обсуждалась в литературе (см., например, [5, 11]). Специальные эксперименты, проведенные нами на дисперсиях ДБФ и октадекана, стабилизированных желатиной с использованием поверхностно-активных спиновых зондов показали, однако, что локальная диэлектрическая проницаемость и микровязкость в месте локализации зондов практически не меняются при варьировании ионной силы в интервале от 2×10^{-3} до 1 М (соответствует изменению Ψ_0 от 0 до 80 мВ). Поэтому для величин ε и η при расчете ζ-потенциалов по формуле Смолуховского мы принимали их значения в воде.

В соответствии с формулой Смолуховского подвижность капель при значениях ζ-потенциала <100 мВ не зависела от их размера, однако такая зависимость наблюдалась при больших значениях ζ (соответственно низких ионных силах и высоких концентрациях ПАВ), причем подвижность мелких капель была ниже, чем у крупных. Этот эффект обусловлен, по-видимому, влиянием поверхностной проводимости. Ее вклад в величину u количественно может быть учтен с помощью множителя [5]:

$$u = u_{Sm}\{1/[1 + \exp(e\Psi_0/2kT)/\kappa a]\}. \qquad (2)$$

Таким образом, для расчета вклада поверхностной проводимости необходимо знание поверхностного потенциала Ψ_0, который, в свою очередь, определяется из величины ζ-потенциала. Расчет множителя (2) и соответственно ζ и Ψ_0 проводился, как показано далее, путем процедуры последовательного самосогласования.

Для определения Ψ_0 и поверхностной плотности зарядов, обусловленной молекулами ПАВ, из значения ζ-потенциала необходимо знать положение плоскости скольжения и учесть связывание противоионов.

Вопрос о природе связывания противоионов на межфазных границах дисперсий и мицелл не является окончательно выясненным (см., например, [4, 8, 15]). В [15] предполагается, что адсорбция противоионов носит не электростатический характер, так как доля связанных противоионов практически не зависит от ионной силы среды. Однако, как было показано в [16, 17], хорошее согласие теории с экспериментом в случае мицелл SDS можно получить в рамках нелинеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана без привлечения специфической адсорбции. В работе [10] также был сделан вывод, что нет необходимости прибегать к представлению о специфической адсорбции противоионов при интерпретации данных электрофореза.

В данной работе для анализа концентрационных зависимостей ζ-потенциалов использована простая модель двойного электрического слоя (ДЭС), являющаяся комбинацией модели Гуи–Чепмена и Штерна: связывание противоионов

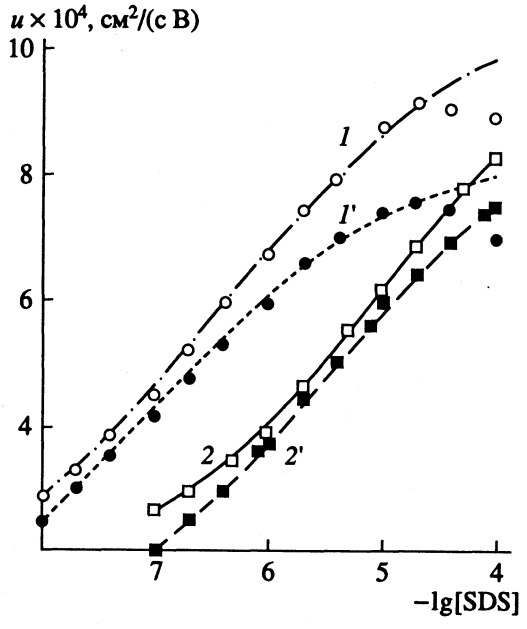


Рис. 1. Зависимости электрофоретической подвижности капель эмульсий додекана (*1*, *1'*) и дибутилфталата (*2*, *2'*) от концентрации SDS. Ионная сила: *1*, *2* – 0.02, *1'*, *2'* – 0.1 М, 25°С; точки – эксперимент, линии – расчет с помощью уравнений (2) - (7).

описывается адсорбционной изотермой Ленгмюра, однако энергия связывания является чисто электростатической и определяется величиной Ψ_0.

Поскольку максимальная поверхностная концентрация противоионов равна концентрации ионов ПАВ на межфазной границе (Γ_s), для суммарной поверхностной плотности заряда Q_t имеем

$$Q_t = \Gamma_s/[1 + Vc_i\exp(-e\Psi_0/kT)], \quad (3)$$

где V и c_i – соответственно объем гидратированного противоиона и его концентрация в водной фазе. Для величины ионного радиуса K^+ принято значение $r_{K^+} = 1.3$ Å [18].

Величины Q_t, Ψ_0 и ζ связаны известными соотношениями теории Гуи–Чепмена:

$$Q_t = [(c_i\varepsilon ckt/2\pi)]^{1/2}\mathrm{sh}(e\Psi_0/2kT), \quad (4)$$

$$\mathrm{th}(\zeta/4kT)/\mathrm{th}(\Psi_0/4kT) = \exp(-\kappa d), \quad (5)$$

где d – расстояние от плоскости локализации ионов ПАВ до плоскости скольжения.

Комбинация уравнений (3) - (5) позволяет в принципе из экспериментальных зависимостей $\zeta(c_i)$ определить величины Γ_s и d. Однако проведенный нами на ЭВМ вариационный поиск обнаруживает плохую сходимость по двум этим параметрам. Тем не менее благодаря сильной зависимости $\Psi_0(d)$ можно оценить величину d_{max}; при $d > d_{max}$ значения Ψ_0 становятся аномально высокими ($\zeta > 200$ мВ при $d = 3$ Å). Из исследований электрофоретической подвижности мицелл SDS в работе [7] была получена оценка $d \le 1$ Å.

Для определения величины d нами были использованы данные работы [19], в которой изотопным методом измерены максимальные поверхностные концентрации SDS на межфазной границе вода–воздух. Применение уравнений (3) - (5) для максимальных концентраций SDS, использованных в [19] и в нашей работе для эмульсий ДБФ ($c = 2$ мМ), дает значение $d = 1.3$ Å, которое близко к полученному в [7] для мицелл и к величине радиуса гидратированного иона калия.

Основываясь на этом значении d и величине r_{K^+}, с помощью уравнения (5) мы рассчитали значения Ψ_0 для всех исследованных концентраций SDS, которые были использованы далее для расчета поверхностной проводимости и "уточненных" значений ζ-потенциалов с поправкой на влияние поверхностной проводимости. Путем повторения такой процедуры были получены самосогласованные значения ζ и Ψ_0, которые были использованы для определения поверхностной плотности адсорбированных ионов DS^- (Γ_s) при их различных концентрациях в растворе. Из полученных таким образом адсорбционных изотерм оценены константы связывания и свободные энергии переноса молекул ПАВ на межфазную границу.

Простейший вид адсорбционной изотермы (уравнение Ленгмюра) справедлив, как известно, для случая неподвижных адсорбированных молекул. Для подвижных адсорбированных молекул, в частности, для адсорбции на границе жидкость–жидкость уравнение адсорбционной изотермы имеет вид [20]:

$$\Gamma\exp(\Gamma/(\Gamma_m - \Gamma))/(c(\Gamma_m - \Gamma)) = 1/K, \quad (6)$$

где $1/\Gamma_m = A_0$ – минимальная площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ; Γ – поверхностная концентрация ПАВ, c – концентрация ПАВ в водной фазе, K – константа связывания.

Следует отметить, что и в отсутствие ПАВ капли имеют, как правило, небольшой отрицательный заряд (ζ-потенциал $\lesssim 20$ мВ), обусловленный наличием примесей в водной и масляной фазах. Влияние примесей на изотерму адсорбции можно учесть в предположении, что они конкурируют с ПАВ за межфазную границу и их адсорбция при малых концентрациях примесей описывается уравнением Ленгмюра. Расчет показывает, что значение K можно вычислить по формуле

$$K = c/\{[\Gamma/(\Gamma_m - \Gamma) - \Gamma_a/(\Gamma_m - \Gamma_a)] \times \exp([\Gamma/(\Gamma_m - \Gamma) - \Gamma_a/(\Gamma_m - \Gamma_a)])\}, \quad (7)$$

где Γ – суммарная поверхностная концентрация ПАВ и примеси, Γ_a – поверхностная плотность заряженной примеси в отсутствие ПАВ, величины Γ и Γ_a определяются с помощью уравнений (3) и (4).

Как видно из рис. 1, зависимости подвижности капель от концентрации ПАВ в случае эмульсии додекан–вода имеют немонотонный характер, проходя через максимум и спадая при больших концентрациях ПАВ, что нельзя объяснить в рамках простой модели адсорбции. Для других органических фаз зависимости $u(c)$ имеют "нормальный" монотонный вид. Учет поверхностной проводимости уменьшает спад в зависимости ζ-потенциала от концентрации SDS при больших концентрациях ПАВ, но не устраняет его полностью. Подобные зависимости наблюдались для других катионных и анионных ПАВ [9 - 11], однако природа этих зависимостей до конца не ясна. В работе [9] предполагалось, что они обусловлены зависимостью величин η и ε от напряженности электрического поля на межфазной границе. Другое объяснение [11] состоит в том, что при больших поверхностных концентрациях ПАВ изменяется параметр d – расстояние от плоскости заряженных голов ПАВ до плоскости скольжения. Для доказательства такой зависимости необходимы, очевидно, независимые измерения Ψ_0.

Чтобы минимизировать влияние указанного эффекта, определение констант связывания ПАВ проводили при достаточно малых степенях заполнения поверхности молекулами ПАВ ($\Gamma/\Gamma_m < 0.5$), соответствующих участкам монотонного возрастания величин ζ с ростом концентрации ПАВ.

Расчеты по указанной схеме были проведены для всех исследованных эмульсий при варьировании концентрации ПАВ в интервале 10^{-8} - 10^{-4} М, а для эмульсий додекан–вода и ДБФ–вода также в зависимости от ионной силы в интервале $2 \times \times 10^{-3}$ - 10^{-1} М и от температуры (см. табл. 1, 2 и рис. 2, 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1, значения поверхностных потенциалов при больших концентрациях ПАВ достаточно высоки и превышают типичные значения Ψ_0 для мицелл SDS (130 - 150 мВ в зависимости от природы катиона [15, 21]. Бóльшие значения Ψ_0 обусловлены, очевидно, бóльшими степенями заполнения поверхности молекулами ПАВ, которые достигаются на плоских межфазных границах эмульсий по сравнению с имеющими бóльшую кривизну поверхностями мицелл.

Зависимости электрофоретической подвижности и величин ζ и Ψ_0 от ионной силы среды удовлетворительно описываются уравнениями (2) - (4) при постоянном значении d = 1.3 Å, что свидетельствует, по-видимому, об адекватности модели чисто электростатического связывания противоионов с поверхностью.

Значения K, рассчитанные по уравнению (6), обнаруживают сильную зависимость от концентрации ПАВ – с ростом концентрации ПАВ величина K возрастает (т.е. сродство молекул ПАВ к поверхности уменьшается). Эта зависимость, очевидно, связана с тем, что изменение свободной энергии при переносе молекулы ПАВ из водной среды на межфазную поверхность состоит из двух слагаемых разного знака: электростатического отталкивания молекул ПАВ от заряженной поверхности ($\Delta G^\circ_{эл} > 0$) и неэлектростатического вклада, определяющего сродство ПАВ к поверхности ($\Delta G^\circ_{неэл} < 0$). Первое слагаемое в приближении среднего поля равно [22]:

$$\Delta G^\circ_{эл} = e\Psi_0, \qquad (8)$$

т.е. отталкивание возрастает с ростом поверхностной концентрации ПАВ. Исключение этого вклада в константе связывания

$$K_{неэл} = K\exp(-e\Psi_0/kT) \qquad (9)$$

приводит к тому, что величина $K_{неэл}$ уже не зависит от концентрации ПАВ. Это означает, во-первых, что при исследованных степенях заполнения поверхности ($\Gamma/\Gamma_m < 0.5$) взаимодействие между адсорбированными молекулами ПАВ носит в основном электростатический характер. Во-вторых, данный результат свидетельствует, по-видимому, об адекватности условия постоянства параметра d. Значения $pK_{неэл}$ и $\Delta G^\circ_{неэл}$, вычисленные подобным образом для всех исследованных эмульсий, приведены в табл. 2 и рис. 2.

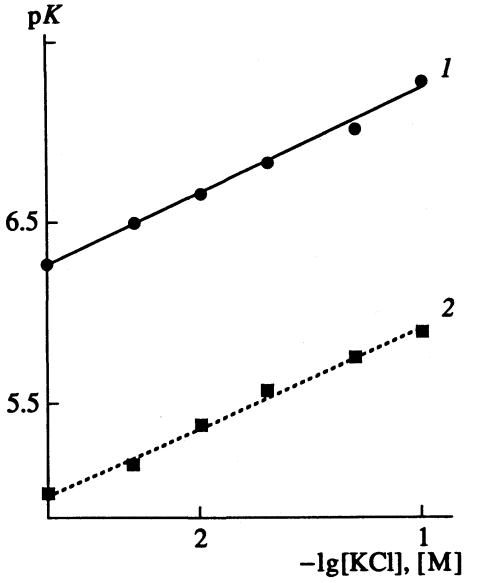


Рис. 2. Влияние ионной силы раствора на константу связывания анионов DS^- для эмульсий додекана (*1*) и дибутилфталата (*2*) при 25°C.

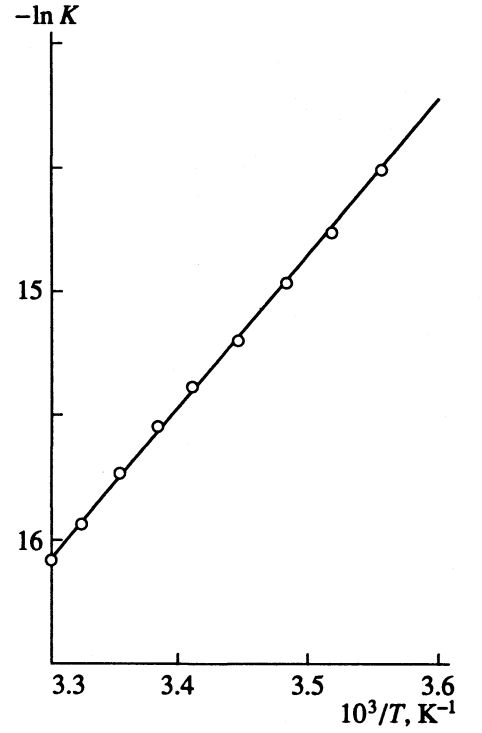


Рис. 3. Температурная зависимость константы связывания анионов DS^- с эмульсией додекана, ионная сила 0.02 М.

Отметим, что абсолютные значения $\Delta G^\circ_{неэл}$ для системы додекан–вода близки к полученным в работе [3] для границы петролейный эфир–вода совсем другим методом – путем изменения межфазного натяжения и применения адсорбционного уравнения Гиббса. Различия в этих значениях,

Таблица 1. Экспериментальные (u) и рассчитанные по уравнению Смолуховского (u_{Sm}) электрофоретические подвижности (см^2/(с В)), поверхностный потенциал и поверхностная плотность заряда (ед. СГСЕ/см^2) на межфазной границе додекан–вода и дибутилфталат–вода в зависимости от концентрации SDS при 25°C

[SDS], М	$u_{Sm} \times 10^4$	$u \times 10^4$	Ψ_0, мВ	$\Gamma_s \times 10^3$
		додекан, I = 0.1 М		
0	1.07	1.07	15.7	3.51
1×10^{-8}	2.50	2.50	37	8.88
2×10^{-8}	3.01	3.01	44.8	11.2
4×10^{-8}	3.50	3.51	52.5	13.7
1×10^{-7}	4.14	4.15	62.6	17.5
2×10^{-7}	4.72	4.74	72.3	21.8
4×10^{-7}	5.30	5.32	82.2	27.1
1×10^{-6}	5.89	5.91	92.7	34.0
2×10^{-6}	6.65	6.68	107.4	46.5
4×10^{-6}	7.04	7.08	115.6	55.5
1×10^{-5}	7.45	7.51	124.9	68.2
2×10^{-5}	7.58	7.64	127.9	72.9
		додекан, I = 0.02 М		
0	2.02	2.02	27.6	2.84
1×10^{-8}	2.83	2.84	38.8	4.18
2×10^{-8}	3.28	3.29	45.1	5.02
4×10^{-8}	3.82	3.84	52.8	6.15
1×10^{-7}	4.45	4.47	61.7	7.63
2×10^{-7}	5.21	5.24	72.7	9.79
4×10^{-7}	5.97	6.02	84.2	12.5
1×10^{-6}	6.72	6.79	95.8	15.9
2×10^{-6}	7.46	7.55	107.7	20.3
4×10^{-6}	7.92	8.03	115.5	23.8
1×10^{-5}	8.78	8.95	131.3	32.8
2×10^{-5}	9.18	9.38	139.0	38.5
		дибутилфталат, I = 0.1 М		
0	1.12	1.12	16.4	3.68
1×10^{-7}	2.00	2.00	29.5	6.86
2×10^{-7}	2.50	2.50	37.0	8.88
4×10^{-7}	2.99	3.00	44.7	11.1
1×10^{-6}	3.75	3.76	56.4	15.1
2×10^{-6}	4.48	4.49	68.1	19.9
4×10^{-6}	5.06	5.08	78.0	24.8
1×10^{-5}	6.00	6.03	94.7	35.5
2×10^{-5}	6.44	6.48	103.3	42.6
4×10^{-5}	6.94	6.98	113.4	53.0
1×10^{-4}	7.50	7.56	126.0	69.9
		дибутилфталат, I = 0.02 М		
0	1.61	1.61	22.0	2.22
1×10^{-7}	2.65	2.65	36.4	3.88
2×10^{-7}	2.97	2.98	40.7	4.44
4×10^{-7}	3.44	3.45	47.3	5.33
1×10^{-6}	3.90	3.92	53.9	6.32
2×10^{-6}	4.61	4.63	64.0	8.04
4×10^{-6}	5.55	5.58	77.7	10.9
1×10^{-5}	6.17	6.22	87.1	13.3
2×10^{-5}	6.87	6.94	98.1	16.7
4×10^{-5}	7.81	7.92	113.6	22.9
1×10^{-4}	8.28	8.41	121.8	27.1

вероятно, связаны с тем, что в работе [3] использована величина минимальной площади на молекулу ПАВ $A_0 = 25$ Å^2, соответствующая достаточно сильно сжатому монослою ПАВ, в то время как в нашей работе взяты зависящие от ионной силы значения A_0, полученные из адсорбционных измерений на равновесной "несжатой" поверхности [19].

Из рис. 2 видно, что даже после исключения электростатического вклада величины $pK_{неэл}$ для эмульсий додекан–вода и ДБФ–вода существенно зависят от ионной силы среды. Количественно эта зависимость может быть описана соотношением

$$pK_{неэл} \sim \lg(I). \qquad (10)$$

Важно отметить, что характер влияния ионной силы (углы наклона зависимости $pK(\lg I)$) одинаковы для обеих изученных эмульсий, хотя абсолютные значения K для них заметно отличаются (см. рис. 2). Это означает, что указанные зависимости не связаны с межфазной границей, а обусловлены влиянием ионной силы на изменение свободной энергии в водной фазе при удалении из нее молекулы ПАВ.

Обычно предполагается [23], что основной вклад в величину $\Delta G^\circ_{неэл}$ дает гидрофобный эффект, т.е. изменение структуры воды при удалении ПАВ. Однако, как видно из табл. 2, наблюдаются значительные различия в значениях pK (ΔG°) для различных органических жидкостей на межфазной границе масло–вода. Интересно, что значения $\Delta G^\circ_{неэл}$ несколько отличаются даже для алифатических углеводородов: додекана и гептана. По-видимому, в последнем случае различия имеют не энтальпийную, а энтропийную природу, т.е. обусловлены различной организацией приповерхностного углеводородного слоя в соответствующих эмульсиях.

Величины $\Delta G^\circ_{неэл}$, как видно из табл. 2, для бензола, хлороформа, диэтилового эфира и ДБФ заметно меньше, чем для алифатических углеводородов, что коррелирует с большей полярностью (или большей поляризуемостью) указанных жидкостей. С увеличением полярности связана бóльшая взаимная растворимость этих жидкостей и воды, благодаря чему уменьшается межфазное натяжение и скачок в свободной энергии при переходе молекул ПАВ из водной в органическую фазу.

Для характеристики межфазной границы масло–вода в эмульсиях представляет также интерес сравнить полученные значения $\Delta G^\circ_{неэл}$ со значениями $\Delta G^\circ_{неэл}$ для мицелл SDS, а также с энергией переноса гидрофобных молекул из водной фазы в объем углеводородов.

Величину $\Delta G^\circ_{неэл}$ для мицелл SDS можно получить, используя значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и исключая электростатический вклад так, как это было сделано для эмульсий. Такая оценка дает –7.8 ккал/моль в 0.1 M NaCl и –9.9 ккал/моль для эмульсии додекан–вода. Различия между приведенными значениями частично обусловлены эффектом неполного экранирования неполярных хвостов ПАВ от контакта с водой. Величина данного вклада зависит от значения площади на молекулу в монослое. Согласно полуэмпирическим соотношениям, предложенным в [23], различия этих вкладов для мицелл и эмульсий не превышают 0.5 - 0.7 ккал/моль. Оставшиеся различия в значениях $\Delta G^\circ \sim 1.4 - 1.6$ ккал/моль обусловлены, по-видимому, существенно большей гидрофобностью границы масло–вода в эмульсиях по сравнению с мицеллярной поверхностью.

Таблица 2. Константы связывания DS^- для различных органических фаз эмульсии при ионной силе $I = 0.02$ M

Органическая фаза	pK	$-\Delta G^\circ_{неэл}$, ккал/моль
Додекан	6.75 ± 0.15	9.3
Гептан	6.23 ± 0.15	8.6
Бензол	6.95 ± 0.15	8.2
Дибутилфталат	5.60 ± 0.2	7.6
Хлороформ	4.50 ± 0.3	6.0
Диэтиловый эфир	4.30 ± 0.3	5.8

Примечание. Для додекана значения $\Delta S^\circ_{неэл} = -72$ э. е., $\Delta H^\circ_{неэл} = -12.2$ ккал/моль.

Известно [23], что величина ΔG° для всей молекулы ПАВ может быть представлена в виде аддитивных вкладов от CH_2- и CH_3-групп, причем в случае мицелл $\Delta G^\circ = 0.7$ ккал/моль для CH_2-групп и ~2.1 ккал/моль – для CH_3-групп. Если считать, что метильная группа удалена от межфазной границы настолько далеко, что значения $\Delta G^\circ(CH_3)$ одинаковы для мицелл и эмульсий, то для объяснения наблюдаемых различий ΔG° величины $\Delta G^\circ(CH_2)$ в эмульсиях должны в среднем на 0.15 ккал/моль превышать их значения в мицеллах. Полученные значения $\Delta G^\circ(CH_2) = 0.85$ ккал/моль близки к соответствующим переносу CH_2-групп в объемную фазу углеводородов ($\Delta G^\circ(CH_2) = 0.88$ ккал/моль [23]), т.е. приповерхностная область органической фазы в эмульсиях по своим термодинамическим параметрам весьма близка к объемной фазе соответствующего углеводорода.

Из рис. 3 видно, что в эмульсии додекана зависимость $\ln K(1/T)$ в узком температурном интервале хорошо описывается уравнением Вант-Гоффа с постоянным значением ΔH°. Значения ΔH° и ΔS°, определенные из этой зависимости (см. табл. 2), показывают, что понижение свободной энергии

при переносе молекул SDS на межфазную границу обусловлено энтропийными изменениями в соответствии с доминирующим вкладом гидрофобных взаимодействий.

Таким образом, измерения электрофоретической подвижности капель дисперсии позволили получить не только характеристики ДЭС, но и термодинамические параметры адсорбции ПАВ на границе жидкость–жидкость в зависимости от природы органической фазы и ионного состава водного окружения.

Авторы благодарны А.В. Блохину за помощь в проведении ряда экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18470).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grieser F., Drummond C.J.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5580.
2. Macro and microemulsions. Theory and application // ACS monograph. Ser. 272. Ed. D.O. Shah. Washington: CRC, 1985.
3. *Haydon D.A., Taylor T.H.* // Phyl. Trans. A. 1960. V. 252. P. 225.
4. *Haydon D.A., Taylor T.H.* // Ibid. 1960. V. 252. P. 255.
5. *Духин С.С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. С. 246.
6. *Eisenberg M., Cresalfi T., Riccio T., McLaughlin S.* // Biochem. 1979. V. 18. P. 5213.
7. *Stighter D.J.* // J. Coll. Interface Sci. 1967. V. 23. P. 379.
8. *Stighter D.J.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 1008.
9. *Anderson P.J.* // Trans. Farad. Soc. 1959. V. 55. P. 1421.
10. *Haydon D.A.* // Proc. Roy. Soc. A. 1960. V. 258. P. 319.
11. *Carrol B.J., Haydon D.A.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1975. V. 71. P. 361.
12. *Abramson H.* // J. Phys. Chem. 1929. V. 12. P. 469.
13. *Heard D.H., Seaman G.V.* // J. Gen. Physiol. 1960. V. 43. P. 635.
14. *Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J.Th.G.* // J. Coll. Interface Sci. 1966. V. 22. P. 78.
15. *Русанов А.И.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 2. С. 169.
16. *Johnson B., Wennerstrum H.* // J. Coll. Interface Sci. 1981. V. 80. P. 482.
17. *Evans D., Mitchell D., Ninham B.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 6344.
18. *Leissel P.J., Mazer N., Cavy M.C., Benedek G.B.* // Ibid. 1989. V. 93. P. 8354.
19. *Tajima K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. № 7. P. 1767.
20. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 290.
21. *Frahm J., Diehkmann S.* // Ber. Buns. Ges. Phys. Chem. 1980. B. 84. S. 566.
22. *Овербек Дж.* // Наука о коллоидах / Под ред. Г.Р. Кройта. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. Т. I. Гл. 4. С. 169.
23. *Tanford C.* The Hydrophobic effect. N.Y.: Wiley, 1980.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1487 - 1491

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ФОТОСЕЛЕКЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА(III)

© 1994 г. А. Х. Воробьев, В. С. Гурман

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

Поступила в редакцию 01.12.93 г.

Методами ЭПР и спектрофотометрии изучена ориентация комплексных ионов хрома(III) в стеклообразных матрицах, индуцированная в ходе фотоселекции поляризованным и неполяризованным светом. Показано хорошее согласие значений степени ориентированности, полученных из спектров ЭПР и рассчитанных ранее теоретически. Продемонстрирована возможность в ходе фотоселекции определять из спектров ЭПР направления дипольных моментов перехода в поглощающих свет центрах. Обсуждены причины кинетической неэквивалентности комплексных ионов в фотохимической реакции обмена лигандов.

Явление фотоселекции основано на том, что молекулы, закрепленные в неупорядоченной матрице, поглощают свет с различной вероятностью в зависимости от ориентации их дипольного момента перехода относительно электрического вектора световой волны. Фотоселекция проявляется, например, в поляризации люминесценции поглотивших свет молекул или появлении оптического дихроизма оставшихся молекул, если поглотившие свет центры вступают в фотохимическую реакцию [1, 2]. Явление фотоселекции используется для определения направлений дипольных моментов переходов в молекулах, выяснения природы и симметрии возбужденных состояний, а также для изучения вращательной подвижности молекул в среде.

Изучение фотоселекции органических молекул оптическими методами – по величине наведенного линейного дихроизма образца – достаточно хорошо разработано теоретически и опробовано экспериментально [2 - 7]. Однако оптические измерения весьма трудоемки, требуют высокой степени оптической идеальности образца и недостаточно чувствительны. Известна возможность наблюдать наведенную светом преимущественную ориентацию парамагнитных частиц в твердых материалах методом ЭПР [8 - 10], который в значительной степени лишен указанных недостатков. Ранее мы произвели теоретические расчеты, описывающие эволюцию спектров ЭПР в ходе фотоселекции и предсказывающие величины эффектов, которые должны наблюдаться в эксперименте [11].

В настоящей работе мы предприняли попытку проверить экспериментально результаты расчетов. Предполагалось также, что измерения методами ЭПР и спектрофотометрии наведенной светом анизотропии позволят прояснить вопрос о молекулярных движениях, которые необходимы для протекания реакции замещения в твердой фазе. В качестве объектов выбраны стеклообразные при 77 K растворы комплексных соединений Cr(III). Известно, что соединения хрома(III) парамагнитны. В ходе облучения светом таких стекол наблюдалась фотохимическая реакция обмена лигандов с квантовым выходом ~10^{-2} [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексные соединения хрома(III) синтезировали по стандартным методам [13, 14]. В качестве стеклующихся растворителей использовали 5 - 10 М водные растворы LiCl и NaOH, а также 95%-ный этанол. Растворы комплексных соединений с концентрацией 0.01 - 0.05 М готовили непосредственно перед использованием, помещали в кварцевые ампулы диаметром 3 мм и погружали в жидкий азот. Для количественных измерений использовали кварцевые ампулы, имеющие рабочую часть с квадратным сечением 2 × 2 мм. Величина наведенной анизотропии в круглых ампулах получалась лишь незначительно (~10%) меньше, чем в квадратных.

Источником света служила ртутная лампа высокого давления мощностью 500 Вт, снабженная стандартными стеклянными фильтрами для выделения линий, кварцевой оптической системой для получения параллельного луча и при необходимости поляризаторами. В качестве поляризаторов использовали призмы Глана и пленочные поляроиды.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре "Varian E-3", спектры оптического поглощения в поляризованном свете при 77 K – на спектрофотометре "Specord M-40". Определение наведенной светом ориентированности молекул производили как спектрофотометрическим методом, так и по угловой зависимости спектров ЭПР. Спектры оптического поглощения регистрировали при параллельной и перпендикулярной ориентациях луча спектрофотометра относительно

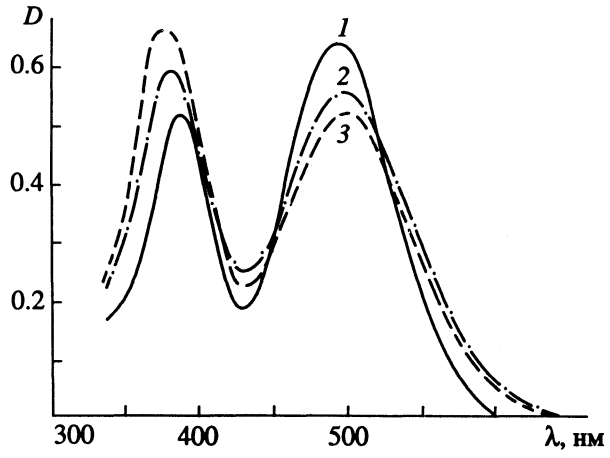


Рис. 1. Спектры оптического поглощения стеклообразного раствора $[Cr(NH_3)_5OH]^{2+}$ в 10 М NaOH до фотолиза (*1*) и спектры облученного образца при двух взаимноперпендикулярных ориентациях образца относительно зондирующего луча спектрофотометра (*2*, *3*).

фотолизующего луча (при неполяризованном облучении) или при параллельной и перпендикулярной поляризациях луча спектрофотометра относительно фотолизующего луча (при поляризованном облучении).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения наведенной светом ориентированности непрореагировавших молекул фотохимическую реакцию обмена лигандов изучали в следующих системах: $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ в 5 - 10 М NaOH, 5 М LiCl, $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ в 95%-ном этаноле, $[Cr(NH_3)_5OH]^{2+}$ в 5 - 10 М NaOH, $[Cr(NH_3)_4C_2O_4]^+$ в 5 - 10 М LiCl. В первых двух системах наведенной светом анизотропии образца зафиксировано не было. Этот результат следовало ожидать для гексааммиаката хрома(III), обладающего октаэдрической симметрией и, следовательно, поглощающего свет с равной вероятностью независимо от ориентации относительно электрического вектора света. Ион $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ не демонстрирует наведенной анизотропии, по-видимому, вследствие обратимости фотохимической реакции обмена лигандов, которая была ранее нами зарегистрирована для этого соединения [15].

Наведенная в ходе фотоселекции как поляризованным, так и неполяризованным светом, анизотропия образцов была зафиксирована в случае $[Cr(NH_3)_5OH]^{2+}$ в 5 - 10 М NaOH и $[Cr(NH_3)_4C_2O_4]^+$ в 5 - 10 М LiCl как по оптическим спектрам поглощения (рис. 1), так и по спектрам ЭПР (рис. 2). Спектры ЭПР последней из упомянутых систем

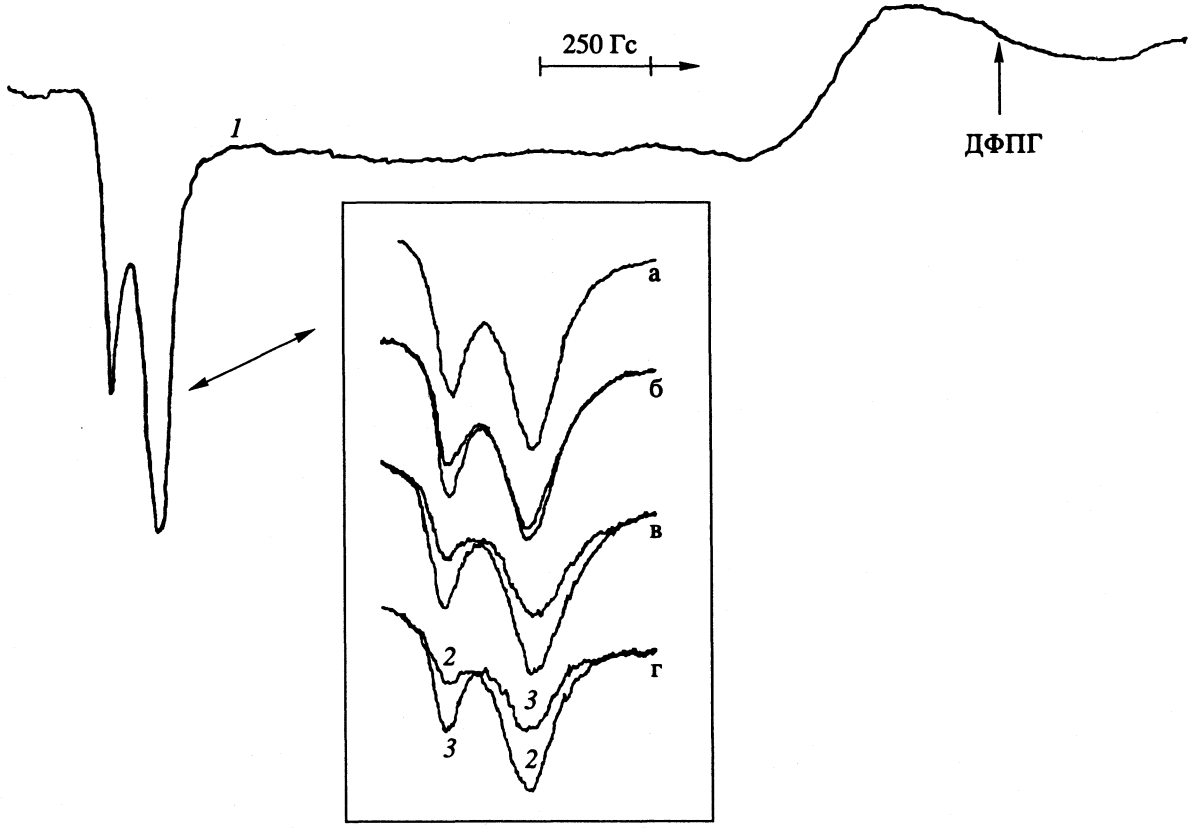


Рис. 2. Спектр ЭПР стеклообразного раствора $[Cr(NH_3)_4C_2O_4]^+$ в 5 М LiCl при 77 К (*1*) и изменения низкополевой компоненты спектра в ходе фотолиза поляризованным светом 365 нм при 128 К (*2* – параллельная, *3* – перпендикулярная взаимные ориентации направлений электрической компоненты света и магнитного поля); а – 0, б – 71, в – 182, г – 250 мин.

позволяют измерять степень наведенной ориентированности наиболее точно, так как в этом случае сигнал от продукта фотохимической реакции в наименьшей степени перекрывается с сигналом от исходного соединения.

Кинетика фотохимической реакции обмена лигандов в твердой фазе характеризуется ярко выраженным явлением кинетической неэквивалентности [12]. При этом различные молекулы комплексного соединения имеют различную вероятность участия в фотохимической реакции, а некоторые из них вообще не реакционноспособны. Явление кинетической неэквивалентности затрудняет сравнение величин наведенной анизотропии, полученных в эксперименте, с результатами расчетов, так как не позволяет провести фотохимическую реакцию до глубоких степеней превращения. Для уменьшения влияния кинетической неэквивалентности кинетика накопления наведенной ориентированности измерялась при температуре 128 K, близкой к температуре стеклования матрицы T_g = 143 - 152 K.

Из теоретических соображений в [11] предложено количественно характеризовать наведенную светом упорядоченность молекул, зафиксированную методом ЭПР, величиной степени ориентированности A. При расчете этой величины учитывается, что наведенная светом анизотропия образца имеет аксиальную симметрию. Главная ось анизотропии образца совпадает с направлением вектора электрической компоненты света при поляризованном облучении или с направлением луча при неполяризованном облучении. В соответствии с [11] величина A может быть рассчитана по следующим формулам:

$$A = (h_{\parallel} - h_{\perp})/(h_{\parallel} + 2h_{\perp}), \qquad (1)$$

где $h_{\parallel}$ и $h_{\perp}$ – амплитуды компоненты ЭПР спектра в области $g_{\parallel}$, измеренные при параллельной и перпендикулярной ориентациях оси макроскопической анизотропии образца относительно направления магнитного поля спектрометра, или

$$A = \frac{(h_1/h_2)\ (h_2^0/h_1^0) - 1}{(h_1/h_2)\ (h_2^0/h_1^0) + 2}, \qquad (2)$$

где h_1 и h_2 – амплитуды компонент с $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ соответственно, зарегистрированные при параллельной ориентации оси образца по отношению к направлению магнитного поля; h_1^0 и h_2^0 – те же амплитуды, зарегистрированные для изотропного образца, например, до начала фотолиза.

Величина A более удобна для количественной оценки степени ориентированности, чем обычно применяемые эмпирические параметры спектра [8, 16]. Она изменяется в пределах от –0.5 до 1.0 независимо от природы анизотропии (СТВ-взаимодействия, g-фактора и т.п.) и, таким образом, позволяет сравнивать результаты различных экспериментов, а также рассчитанную и экспериментальную ориентированности парамагнитных частиц.

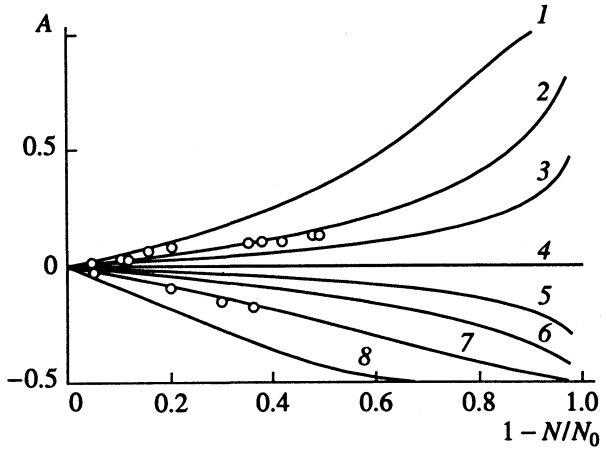


Рис. 3. Степени ориентированности A, рассчитанные в [11], для парамагнитных центров с различными ε-тензорами в ходе облучения поляризованными (ε_z: *1* – 0, *2* – 0.5, *3* – 0.75, *4* – 1.0, *5* – 1.25, *6* – 1.5, *7* – 2.0, *8* – 3.0) и неполяризованным (*1* – 3.0, *2* – 2.0, *3* – 1.5, *4* – 1.0, *5* – 0.5, *6* – 0) светом; точки – степени ориентированности, полученные из спектров ЭПР $[Cr(NH_3)_4C_2O_4]^+$ в 5 M LiCl в ходе фотолиза при 128 K светом 365 нм.

Использование формул (1) и (2) для обработки экспериментальных спектров, приведенных на рис. 2, дало одинаковые значения A. Однако разброс величин, полученных по формуле (2), оказался ниже, так как в этой формуле используются амплитуды только одного спектра и исключены погрешности, связанные с регистрацией двух спектров, соответствующих различной ориентации образца.

В [11] произведены расчеты для случая аксиальных g-тензора и тензора коэффициента экстинкции ($g_{xx} = g_{yy}$, $\varepsilon_x = \varepsilon_y$). Эти расчеты показали, что степень ориентированности A, полученная из спектров ЭПР в ходе фотоселекции, должна подчиняться следующим закономерностям:

предельные значения A = 1.0 и –0.5 возможны лишь при очень высоких степенях превращения в фотохимической реакции, которые обычно не достигаются в эксперименте;

при одном и том же тензоре коэффициента экстинкции рассчитанные величины A имеют противоположные знаки для поляризованного и неполяризованного облучений;

положительные величины A соответствуют преимущественной ориентации главной оси g-тензора молекул параллельно оси анизотропии образца, отрицательные значения A – перпендикулярной ориентации;

скорость накопления степени ориентированности A на начальном участке кинетики реакции

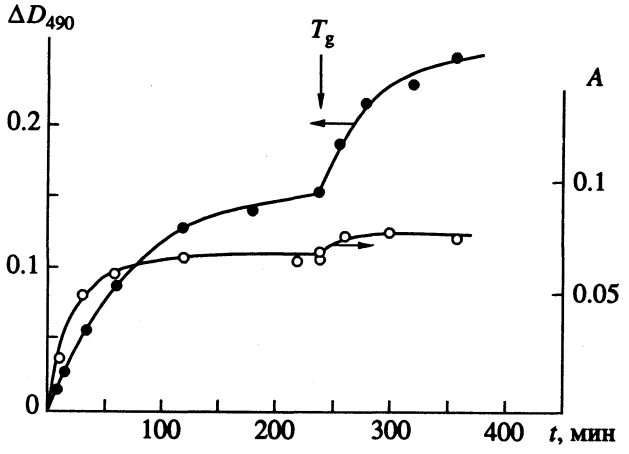


Рис. 4. Кинетика изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения $[Cr(NH_3)_4C_2O_4]^+$ в 5 M LiCl в ходе облучения неполяризованным светом 365 нм при 77 K и изменение степени ориентированности; стрелкой отмечен отжиг при 130 K, см. текст.

определяется анизотропией тензора коэффициента экстинкции, т.е. различием ε_x и ε_z (в безразмерном виде $2\varepsilon_x + \varepsilon_z = 3$); скорость накопления отрицательных величин A выше, чем скорость накопления положительных.

Кинетика изменения величины A при фотолизе в коротковолновой полосе поглощения комплексного иона ($\lambda_{max} = 368$ нм, $\lambda_{h\nu} = 365$ нм) в сравнении с результатами расчета [11] приведена на рис. 3. Видно, что эксперимент подтверждает предсказанные закономерности при небольших степенях превращения в фотохимической реакции. При неполяризованном облучении величина A оказывается положительной, при поляризованном облучении – отрицательной. Из рис. 3 следует, что экспериментальные точки лучше всего согласуются с рассчитанными кривыми, если безразмерный коэффициент экстинкции в одном направлении составляет $\varepsilon_z \sim 2$, а в перпендикулярных направлениях – $\varepsilon_x = \varepsilon_y \sim 0.5$. Таким образом, в коротковолновой полосе поглощения комплексное соединение поглощает свет преимущественно в одном направлении. Облучение светом $\lambda = 546$ нм в длинноволновой полосе поглощения комплекса приводит к противоположным знакам наведенной анизотропии. Отсюда можно сделать вывод, что в указанной полосе поглощения дипольный момент перехода лежит в плоскости.

При более длительном фотолизе в противоречии с расчетом величина A уменьшается. Это связано с кинетической неэквивалентностью комплексов в изучаемой реакции и объясняется тем, что в образце остаются лишь случайно ориентированные молекулы комплексного соединения, не способные к фотохимическому превращению.

Для изучения вращательной подвижности комплексных ионов в твердой матрице была предпринята попытка зафиксировать вращательную релаксацию частично ориентированных молекул после выключения света. Оказалось, однако, что в пределах точности эксперимента такая релаксация не протекает за время до 10 ч в интервале 77 - 135 K. Таким образом, даже при температурах, близких к температуре стеклования матрицы, вращательных движений комплексных ионов не происходит. По-видимому, это обусловлено тем, что комплексный ион связан с полярными молекулами окружения системой водородных связей и электростатических взаимодействий. Известно, однако, что отжиг образцов при температурах стеклования матрицы приводит к изменению реакционной способности молекул [12, 17], которое проявляется в кинетике реакции.

На рис. 4 показана кинетика изучаемой фотохимической реакции при 77 K. В точке, помеченной стрелкой, образец отжигался в течение 10 мин при 130 K, затем охлаждался и снова подвергался фотолизу при 77 K. Видно, что отжиг приводит к изменению реакционной способности комплексных ионов, но не вызывает их вращательной подвижности. Следовательно, в ходе отжига происходит перестройка ближайшего окружения комплексного иона, т.е. движения молекул и ионов в матрице. Различия реакционной способности молекул комплекса, по-видимому, связаны с различным расположением и ориентацией в его непосредственной близости входящего лиганда – гидратированных ионов OH^-, Cl^- или молекул воды.

Таким образом, в настоящей работе показано согласие результатов эксперимента с рассчитанными теоретически закономерностями эволюции спектров ЭПР в ходе фотоселекции. Экспериментально определенные степени ориентированности позволили определить величины компонентов тензора дипольного момента оптического перехода. Количественные измерения наведенной анизотропии и скорости фотохимической реакции обмена лигандов позволили прояснить механизм этого превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-03-18062).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Albrecht A.C.* // Progr. React. Kinet. 1970. V. 5. № 5. P. 301.
2. *Michl J., Thulstrup E.W.* Spectroscopy with polarizedlight. WCH Inc., 1986.
3. *Brand L., Knutson J.R., Davenport L. et al.* // Spectroscopy and dynamics of molecular and biological systems / Ed. by P.M. Boyley. N.Y., 1985. P. 259.
4. *Воробьев А.Х., Гурман В.С.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 319.

5. *Jones P., Darcy P., Attard G. et al.* // Mol. Phys. 1989. № 5. P. 1053.
6. *Kafafi Z.H., Marquardt C.L., Shirc J.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 6. P. 3087.
7. *Миняйлов В.В., Воробьев А.Х., Гурман В.С.* // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 4. С. 504.
8. *Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С.* // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 6. С. 798.
9. *Chisholm W.P., Yu H.L., Murugesan R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4419.
10. *Vorobiev A.K., Gurman V.S.* // Chem. Phys. 1992. V. 167. P. 341.
11. *Воробьев А.Х.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 22.
12. *Vorobiev A.K., Gurman V.S.* // J. Photochem. 1982. V. 20. P. 123.
13. Inorganic Synthesis / Ed. by T. Moeller. N.Y.: McGraw Hill Book Co., 1957. V. 5. P. 132.
14. *Schlessinger G.* Inorganic preparations. N.Y.: Chem. Publ. Co., 1962. 294 p.
15. *Воробьев А.Х., Гурман В.С.* // Хим. высоких энергий. 1984. Т. 18. № 3. С. 248.
16. *Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 8. С. 1159.
17. *Карпухин О.Н.* // Успехи химии. 1978. Т. 48. № 6. С. 1119.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1492 - 1494

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.15.024

ВЛИЯНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ КРАХМАЛА НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ β-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

© 1994 г. Л. Ф. Атякшева, Т. В. Волнова, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 24.11.93 г.

Установлено, что иммобилизация β-галактозидазы на поверхности силикагеля в присутствии полисахаридов крахмала не только улучшает каталитические свойства фермента, но и стабилизирует его. При изучении кинетических закономерностей термоинактивации фермента в интервале 58 - 62°С показано, что стабилизирующее действие полисахаридов проявляется в увеличении числа промежуточных стадий процесса, не сопровождающихся потерей активности. В случае иммобилизованного фермента по сравнению с ферментом в растворе обнаружены расширение интервала оптимума pH стабильности и сдвиг его в более кислую область.

Одна из главных трудностей получения гетерогенных биокатализаторов на широкопористом силикагеле – их нестабильность. Улучшения каталитических свойств таких биокатализаторов можно достичь, стабилизируя адсорбционные слои фермента полисахаридами крахмала [1]. В этой работе показано, что при совместной адсорбции β-галактозидазы и полисахаридов крахмала фермент сохраняет 75% первоначальной активности по сравнению с 12% в случае адсорбционной иммобилизации фермента на силикагеле. Полученный результат показывает, что полисахариды крахмала в процессе адсорбционной иммобилизации на поверхности силикагеля стабилизируют фермент и улучшают его каталитические свойства. Цель данной работы – сравнительное изучение термостабильности β-галактозидазы, адсорбированной на силикагеле в присутствии полисахаридов крахмала и в их отсутствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали β-галактозидазу из Penicillium Canescens с содержанием белка 15%. Молекулярная масса протомера 120 кДа. Адсорбцию фермента проводили на широкопористом гидротермальном силикагеле ($s_{уд}$ = 40 м^2/г) из водных растворов при комнатной температуре в течение 4 сут. Было приготовлено две серии образцов: I – фермент адсорбировали из водного раствора с концентрацией фермента 1 - 2 мг/мл (E/SiO_2); II – фермент адсорбировали из смеси водного раствора фермента и крахмала, концентрация фермента также составляла 1 - 2 мг/мл, а концентрация амилозы (растворимая в условиях эксперимента часть крахмала) – 0.3 мг/мл (E + кр./SiO_2). Образцы катализатора после окончания адсорбции многократно промывали водой, определяли активность по стандартной методике и хранили в холодильнике, периодически проверяя активность биокатализатора. Определение активности во всех случаях проводили, используя *n*-нитрофенил-β-D-галактопиранозид, растворенный в фосфат-цитратном буфере, pH 4.2. Термоинактивацию иммобилизованной β-галактозидазы проводили в интервале 55 - 62°С. Помимо температуры варьировали pH среды от 4.0 до 6.0 и время инкубирования от 10 - 15 мин до 10 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые термоинактивации иммобилизованной β-галактозидазы при различных температурах и pH. Видно, что при температурах до 62°С на кинетических кривых существует период постоянства активности катализатора – период индукции, который уменьшается с ростом температуры, аналогично влияет уменьшение pH среды от 5.2 до 4.2. При 58°С период индукции составляет 1 - 2 ч в зависимости от pH среды для образца E + кр /SiO_2, для образца E/SiO_2 – не превышает 0.5 ч (рис. 2). При 55°С потери активности биокатализатора не наблюдали даже при инкубировании его в течение 8 - 10 ч.

Термоинактивация β-галактозидазы, как было показано ранее [2], в исследованном интервале температур протекает по последовательному диссоциативному механизму:

$$E_4 \text{ (акт.)} \rightleftharpoons 2E_2 \text{ (акт.)} \longrightarrow 4E_1 \text{ (неакт.)}. \quad (1)$$

Механизм (1) предполагает наличие активной промежуточной формы. Однако реально тетрамерная форма фермента испытывает скрытые изменения конформации в области контактного участка – "плавление конформационного замка".

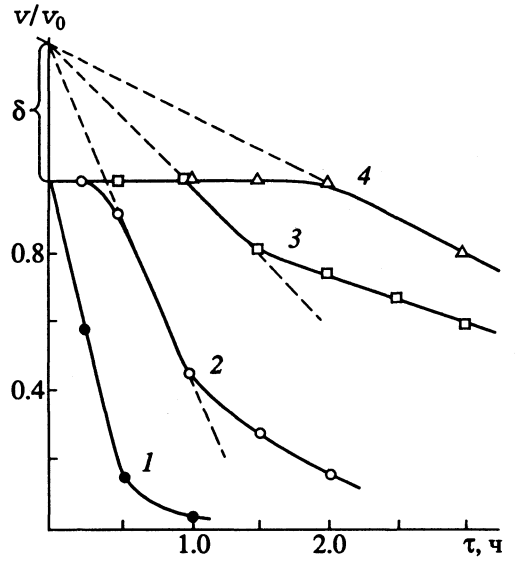


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы, иммобилизованной на силикагеле в присутствии крахмала, при pH 4.2 (*1* - *3*) и 5.2 (*4*) и различных температурах: *1* – 62, *2* – 60.5, *3*, *4* – 58°C.

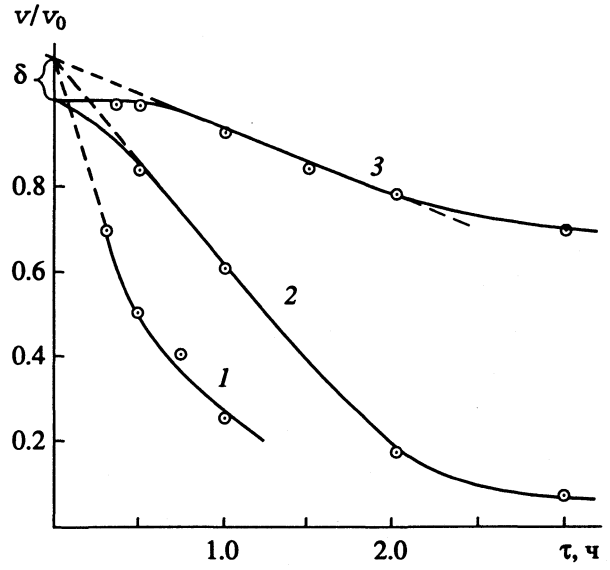


Рис. 2. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы, иммобилизованной на силикагеле (E/SiO_2) при pH 5.2 и различных температурах: *1* – 62, *2* – 60.5, *3* – 59°C.

Стабильный тетрамер превращается в лабильный тетрамер, который затем диссоциирует:

$$E_4\ (\text{стаб.}) \overset{\text{III}}{\rightleftharpoons} E_4\ (\text{лаб.}) \overset{\text{II}}{\rightleftharpoons} 2E_2 \xrightarrow{\text{I}} 4E_1. \qquad (2)$$

Механизмы (1) и (2) проявляются на кинетических кривых термоинактивации иммобилизованного фермента при 62 и 58°C соответственно. Незначительное повышение температуры не позволяет кинетически различить стадии II и III в схеме (2), т.е. резко уменьшается и даже исчезает индукционный период на кинетической кривой.

Наличие индукционного периода на кинетических кривых термоинактивации позволяет рассчитать число стадий, предшествующих стадии потери активности. Этот метод был предложен авторами работы [3] на основании математического моделирования, допускающего различные соотношения констант и обратимость стадий перехода фермента из одной активной формы фермента в другую. Полученное эмпирическое соотношение имеет вид

$$n = (0.13 + \delta)/(0.13 - 0.05\delta),$$

где n – число стадий, δ – безразмерная величина относительной индукции, определяемая из отрезка на оси ординат, отсекаемого касательной в точке перегиба кинетической кривой (рис. 1 и 2).

В случае раствора и E/SiO_2 в исследованном интервале значений pH и температур были получены $\delta = 0.1$ и $n = 2$, для $E + кр/SiO_2$ – 0.4 и 5 соответственно. Полученный результат свидетельствует о стабилизирующем влиянии взаимодействия белок–полисахарид, а переход E_4 (стаб.) $\longrightarrow$ E_4 (лаб.) осуществляется через 4 - 5 стадий. На стадии I в схеме (2) стабилизирующее влияние крахмала не обнаружено, что проявляется в равенстве констант скорости инактивации образцов E/SiO_2 и $E + кр./SiO_2$ в одинаковых условиях. Зависимости экспериментально определяемых констант скорости инактивации образцов биокатализатора от pH среды приведена на рис. 3. Для сравнения здесь же воспроизведены данные работы [2]. Как видно из приведенных данных, скорость инактивации иммобилизованной β-галактозидазы так же сильно зависит от pH среды, как и для фермента в растворе. В исследованном интервале значений pH эффективные константы скорости инактивации отличаются на порядок. Иммобилизация фермента на поверхности силикагеля как в присутствии крахмала, так и в его отсутствие приводит к расширению интервала оптимума pH стабильности фермента (4.5 - 5.2) по сравнению с ферментом в растворе (5.0 - 5.2) и сдвигу его в более кислую область.

Проведение кинетических измерений при различных температурах позволило обработать полученные результаты в координатах уравнения

Энергии активации термоинактивации β-галактозидазы в различных условиях

Образец	pH	t, °C	E, кДж/моль
Раствор	4.2	58 - 62	84 [4]
	4.2	62 - 65	346 [4]
E/SiO_2	5.2	58 - 62	364
$E + кр/SiO_2$	4.2	58 - 62	380
	5.2	58 - 62	364

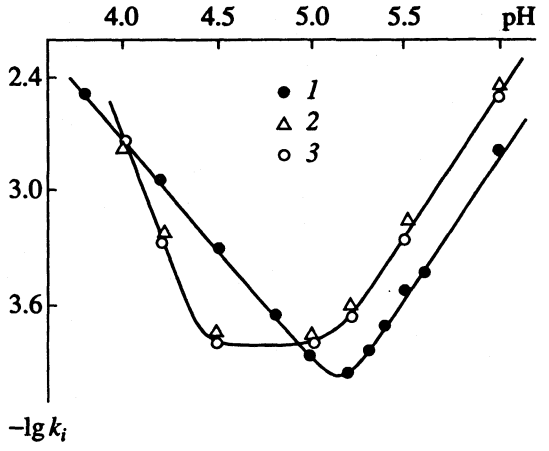


Рис. 3. Зависимости эффективной константы скорости инактивации β-галактозидазы от pH среды при 60.5°C для фермента в растворе [2] (*1*), E/SiO_2 (*2*) и E + кр./SiO_2 (*3*).

Аррениуса и рассчитать энергии активации процесса инактивации. Полученные результаты приведены в таблице. Энергия активации процесса денатурации фермента в адсорбированном состоянии в 4.5 раза превышает E_a (ден) β-галактозидазы в растворе в области 58 - 62°C. В то же время присутствие полисахаридов на поверхности не влияет на значение энергии активации процесса. Такой вид зависимости характеризует низкотемпературную стабилизацию фермента при температурах ниже изокинетической.

Изучение термоинактивации иммобилизованной β-галактозидазы показало, таким образом, что стабилизирующее действие полисахаридов крахмала проявляется в увеличении числа стадий, предшествующих стадии потери ферментом активности. Такое увеличение обусловливает существование довольно длительного промежутка времени постоянства активности фермента при инкубировании его при повышенных температурах. При 55°C активность фермента остается постоянной, по крайней мере, в течение 10 ч. Высокая энергия активации процесса (360 - 380 кДж/моль) свидетельствует о том, что при понижении температуры продолжительность инкубационного периода будет резко возрастать и стабильность фермента при хранении значительно повышается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зайцева Е.А., Атякшева Л.Ф., Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1496.

2. *Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С. и др.* // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2169.

3. *Беднарек П.З., Кабердин В.Р., Ташлицкий В.Н. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 6. С. 523.

4. *Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2647.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1495 - 1498

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.27:541.61:541.8

ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ В РТУТИ В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 1994 г. В. И. Бараненко, В. С. Киров

Одесский политехнический университет

Поступила в редакцию 14.07.93 г.

На основе полученной авторами зависимости выполнен расчет внутреннего давления в ртути на линии плавления и на линии насыщения в широком диапазоне изменения температуры. Выявлена взаимосвязь между внутренним давлением и такими физико-химическими характеристиками, как скорость звука в жидкости, энергия связи молекул в жидкости и на границе раздела фаз, межатомным расстоянием и временем оседлой жизни молекулы.

В работе [1] приведена формула для определения внутреннего давления в жидкостях, которую можно представить в виде

$$p_{вр} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V T + \left[-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T V\right] - p, \qquad (1)$$

а также рассчитанные значения внутреннего давления в воде в диапазоне температур 273 - 673 K и давлений 0.1 - 50.0 МПа. Кроме того, приведены значения $p_{вр}$ на верхней и нижней пограничной кривых для веществ, существенно отличающихся физико-химическими свойствами (метан, вода, азот, ртуть, этилен). Отмечено, что существует однозначная связь между $p_{вр}$ и скоростью звука.

В работах [1 - 10], посвященных расчету внутреннего давления, отсутствуют данные о значении $p_{вр}$ в веществе при различных агрегатных состояниях. Цель данной работы – расчет внутреннего давления в ртути в жидком и твердом состояниях.

Расчет производился с использованием соотношения (1) и таблиц теплофизических свойств ртути [11].

В табл. 1 представлены значения внутреннего давления $p_{вр}$ в ртути на линии плавления, а также скорости звука в жидкой и твердой фазах ($w_ж$, $w_т$), рассчитанные по формулам, приведенным в [7] с учетом, что $K = C_p/C_V$, а $\rho = V^{-1}$

$$w_ж = \left(p^ж_{вр} C^ж_p / \rho_ж C^ж_V\right)^{0.5},$$
$$w_т = \left(p^т_{вр} C^т_p / \rho_т C^т_V\right)^{0.5}, \qquad (2)$$

где C_p и C_V – изобарная и изохорная теплоемкости, $\rho_ж$ и $\rho_т$ – плотности жидкой и твердой фаз.

В таблицах теплофизических свойств ртути [11] приведены значения коэффициентов термического расширения ($\alpha_ж$) и изотермического сжатия ($\beta_ж$) для жидкой фазы

$$\alpha_ж = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p V^{-1}_ж, \quad \beta_ж = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T V^{-1}_ж. \qquad (3)$$

С учетом выражений (3) зависимость (1) преобразуется к виду, удобному для расчетов,

$$p^ж_{вр} = (T\alpha_ж + 1)\beta^{-1}_ж - p. \qquad (4)$$

По выражению (4) были рассчитаны значения $p^ж_{вр}$, приведенные в табл. 1. Из анализа результатов, представленных в табл. 1, можно сделать следующие выводы.

1. Внутреннее давление на линии плавления для ртути в диапазоне температур 234 - 333 K изменяется в пределах 27887 - 39050 МПа, т.е. с увеличением температуры плавления в 1.42 раза значение $p^ж_{вр}$ возрастает в 1.40.

2. Скорости распространения звука в ртути, находящейся в твердом и жидком состояниях, рассчитанные с использованием выражений (3), (4) и представленные в справочнике [11], достаточно удовлетворительно совпадают друг с другом. С увеличением внешнего давления разность плотностей жидкой и твердой фаз уменьшается. Можно предположить, что так как плотность твердой фазы выше, чем жидкой, то давление $p^т_{вр}$ должно быть больше, и значения $w_т$ должны быть больше приведенных в табл. 1.

Так, если $\beta_т$ для твердой фазы рассчитывать по формуле, приведенной в [11]:

$$\beta_т, \text{ бар}^{-1} = 2.807 \times 10^{-6} + 1.37 \times 10^{-11} T^2, \qquad (5)$$

Таблица 1. Значения физических параметров для ртути при различных температурах на линии плавления

T, K	p, МПа	$V_ж \times 10^5$, м^3/кг	$V_т \times 10^5$, м^3/кг	λ, кДж/кг	σ, Н/м	$p^ж_{вр}$, МПа	$w_ж$, м/с	$w_т$, м/с	w^*, м/с	$p^ж_{вр}/\lambda\rho_ж$	$2\sigma/p^ж_{вр}$, Å
234.28	0.1013	7.30379	7.05031	11.442	0.4800	27887	1510	1484	1470	178.0	0.354
243.15	171.3	7.26976	7.01939	11.779	0.4782	29054	1541	1514	1510	179.3	0.330
253.15	365.3	7.23318	6.98928	12.160	0.4763	30316	1567	1539	1544	180.3	0.314
263.15	560.5	7.19823	6.95475	12.541	0.4742	31453	1593	1566	1575	180.5	0.302
273.15	756.9	7.16467	6.92456	12.925	0.4721	32735	1619	1592	1604	181.5	0.288
283.15	954.6	7.13231	6.89551	13.311	0.4701	33926	1644	1617	1632	181.8	0.278
293.15	1154	7.10097	6.89022	13.701	0.4681	34997	1666	1638	1658	181.4	0.268
303.15	1355	7.07050	6.84023	14.095	0.4661	36056	1687	1651	1686	180.9	0.258
313.15	1558	7.04079	6.81371	14.495	0.4640	37083	1706	1678	1706	180.1	0.250
323.15	1763	7.01173	6.78778	14.900	0.4620	38026	1722	1694	1728	178.9	0.242
333.15	1970	6.98321	6.76236	15.313	0.4600	39050	1741	1713	1749	178.1	0.236

* Скорость звука в твердой ртути по данным [11].

то для 234.28 K получим значение $\beta_т = 3.5589 \times \times 10^{-6}$ бар$^{-1}$. При $\alpha_т = 16.7 \times 10^{-4}$ K из формулы (4) находим при 234.28 K

$$p^т_{вр} = (234.28 \times 1.67 \times 10^{-4} + 1)/3.5589 \times 10^{-6} = 29198 \text{ МПа}. \quad (6)$$

Тогда из выражения (2) при 234.28 K находим

$$w^*_т = (29198 \times 10^6 \times 1.1197/14183.78)^{0.5} = 1518.2 \text{ м/с}, \quad (7)$$

т.е. $w^*_т$ – скорость звука в твердой фазе, рассчитанная с использованием $\beta_т$, отличается от величины $w_т$, рассчитанной по формуле (2) на 0.54%. Аналогичные расчеты для жидкой фазы дают отличие в 1.72%. При расчете по формуле (2) принято, что отношение C_p/C_V для твердой фазы имеет ту же величину, что и для жидкой. Действительно, согласно [11], при температуре плавления значение $C^т_p = 0.1420$ кДж/(кг K), что на 0.14% отличается от $C^ж_p$.

Таким образом, следует ожидать, что значения $p^т_{вр}$ и $w_т$ будут несколько больше (соответственно на ~4.5 и 2.2%), чем $p^ж_{вр}$ и $w_ж$. Это можно объяснить большей плотностью твердой фазы ртути.

В табл. 1 приведены также значения теплоты плавления λ, отношения $p^ж_{вр}/\lambda\rho_ж$, поверхностного натяжения σ, отношения $\sigma/p^ж_{вр}$. Значения λ, $\rho_ж$ приведены в [11], коэффициент поверхностного натяжения в интервале 234 - 333 K определяется по формуле

$$\sigma, \text{ Н/м} = (527.46 - 0.2025T) \times 10^{-3} \quad (8)$$

с использованием экспериментальных данных [11].

Величину $p^ж_{вр}/\lambda\rho_ж$ можно рассматривать как соотношение между внутренним давлением и энергией, которую необходимо затратить на перевод ртути из твердого состояния в жидкое. Из табл. 1 следует, что эта величина с точностью до 2.1% остается постоянной и равной 180. Вместе с тем имеется определенная тенденция, заключающаяся в том, что вначале данное отношение увеличивается, достигает максимума при 283.15 K, а затем вновь уменьшается практически до первоначального значения. Таким образом, энергия, необходимая для плавления ртути, составляет ~0.5% от энергии взаимодействия между молекулами, определяемой $p^ж_{вр}$.

Современные представления о строении жидкости сформировались в начале XX столетия на основе работ П. Дебая и П. Шеррера. По их представлениям, жидкость по своей структуре ближе к твердым телам, чем к газам, и на свойства жидкости существенное влияние оказывает "ближний порядок". Потенциальная энергия взаимодействия зависит от молекулярного (межатомного) расстояния.

Межатомное расстояние в ртути на линии плавления составляет величину $b = 0.268$ - 0.33 Å, что совпадает с численным значением $2\sigma/p^ж_{вр}$ [11]. С ростом температуры растет $p^ж_{вр}$, и величина $2\sigma/p^ж_{вр}$ уменьшается. Следовательно, межатомное расстояние на линии плавления с ростом T тоже должно уменьшаться (табл. 1).

Таблица 2. Значения теплофизических параметров для ртути на линии насыщения

T, K	p, МПа	$p^{ж}_{вр}$, МПа	$(p^{ж}_{вр}/r\rho') \times 10^3$	$V' \times 10^5$, м^3/кг	σ, Н/м	$\sigma/p^{ж}_{вр}$, Å	r, кДж/кг	μ, кг/(м с)	$\tau \times 10^{12}$, с
203.15	2.298×10^{-12}	28819	6.7622	7.2624	–	–	309.506	–	–
223.15	6.169×10^{-11}	28212	6.661	7.2890	–	–	308.713	–	–
243.15	9.573×10^{-10}	27634	6.5649	7.3156	0.477	0.173	307.940	0.1949	7.053
263.15	9.736×10^{-9}	27061	6.4680	7.3423	0.473	0.175	307.187	0.1768	6.533
273.15	2.728×10^{-8}	26788	6.4221	7.3556	0.470	0.1754	306.817	0.1683	6.282
323.15	1.786×10^{-6}	25671	6.245	7.4225	0.465	0.181	305.026	0.1408	5.485
373.15	3.745×10^{-5}	24203	5.976	7.4898	0.452	0.186	303.317	0.1248	5.156
423.15	3.778×10^{-4}	23022	5.7678	7.5578	0.442	0.191	301.668	0.1132	4.917
473.15	2.315×10^{-3}	21641	5.5005	7.6266	0.428	0.197	300.056	0.1045	4.828
573.15	0.3301	19794	5.1801	7.7679	0.402	0.203	296.824	0.0909	4.592
673.15	0.2102	17850	4.8174	7.9160	0.388	0.217	293.314	0.08286	4.642
773.15	0.8222	16070	4.4878	8.074	–	–	289.116	0.0774	4.816
873.15	2.346	14487	4.2087	8.244	–	–	283.769	0.0739	5.101

В табл. 2 приведены значения теплофизических параметров ртути на линии насыщения (на границе жидкость–пар). Из анализа результатов, представленных в табл. 2, можно сделать следующие выводы.

1. Внутреннее давление $p^{ж}_{вр}$ на линии насыщения со стороны жидкости составляет 28819 - 14487 МПа, уменьшаясь с ростом температуры, а на линии плавления (табл. 1) – 28887 - 39050 МПа, т.е. с ростом температуры возрастает. Это объясняется характером изменения удельных объемов ртути, а следовательно, расстоянием между молекулами на линиях плавления и насыщения.

2. Величину $p^{ж}_{вр}/r\rho'$ (где r – теплота испарения, ρ' – плотность ртути на нижней пограничной кривой) можно рассматривать как соотношение между рассчитанным внутренним давлением и энергией, которая затрачивается на перевод ртути из жидкого состояния в парообразное. Эта величина изменяется в диапазоне 6.7622 - 4.2087, что существенно меньше, чем $p^{ж}_{вр}/\lambda\rho_{ж}$ для жидкости на линии плавления (табл. 1), так как $\lambda < r$, т.е. для перехода из твердого состояния в жидкость затрачивается существенно меньше энергии, чем для перехода из жидкости в пар. Соотношение $p^{ж}_{вр}/r\rho' \gg 1$ объясняется тем, что энергия связи молекул внутри жидкости больше, чем энергия связи молекул на границе раздела фаз.

3. Величина $2\sigma/p^{ж}_{вр}$ на линии насыщения изменяется в пределах 0.346 - 0.434 Å, что несколько больше аналогичного значения на линии плавления. С ростом температуры величина $2\sigma/p^{ж}_{вр}$ на линии плавления уменьшается, а на линии насыщения – возрастает.

4. Рассматривая тепловые движения атомов жидкости, Я.И. Френкель [12] отмечал, что они совершают колебания, но не относительно фиксированных положений (как в кристаллах), а относительно положений частицы внутри ячеек (время нахождения частицы внутри ячейки определяет ее "оседлую жизнь"), а затем скачкообразно частица перемещается в другую ячейку. В результате этих перемещений и происходит обмен с соседними ячейками.

В соответствии с [12], время "оседлой жизни" молекулы определяется по формуле

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT),$$

где τ_0 – период колебаний атомов во временном равновесии; E – высота потенциального барьера, разделяющего два соседних положения равновесия; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Для воды при 273.15 K значение τ составляет $\sim 1 \times 10^{-11}$ с, $\tau_0 \sim 1 \times 10^{13}$ с [13].

Время "оседлой жизни" частицы жидкости можно рассчитать с использованием понятия внутреннего давления

$$\tau = \mu/p^{ж}_{вр}, \qquad (9)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости. Для воды при 273.15 K по формуле (9) получим $\tau \sim 10^{-12}$ с. Для ртути на линии насыщения $\tau \sim \sim 10^{-11}$ с, т.е. формула (9) позволяет вычислять τ для жидкой ртути в широком диапазоне температур.

Таким образом, на основе полученной формулы для внутреннего давления в средах на границах твердое тело–жидкость и жидкость–пар в широком диапазоне изменения температуры можно оценить значения ряда физико-химических параметров (скорость звука, энергия связи молекул,

межатомное расстояние и время "оседлой жизни" молекулы жидкости), удовлетворительно совпадающие с экспериментальными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бараненко В.И., Киров В.С., Мусиенко А.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 464.
2. *Бурштейн А.И.* // Там же. 1974. Т. 48. № 11. С. 2684.
3. *Barwater F.* // Phys. Chem. 1889. B. 28. H. 15. S. 116.
4. *Winter C.* // Ibid. 1907. B. 60. H. 5. S. 590.
5. *Walden P.* // Ibid. 1909. B. 66. H. 4. S. 385.
6. *Фишер И.З.* Современное состояние теории жидкостей. М.: Наука, 1975. С. 27.
7. *Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейдлин А.Е.* Техническая термодинамика. М.: Энергоиздат, 1983. 416 с.
8. *Вукалович М.П., Ривкин С.Л., Александров П.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.
9. *Ривкин С.Л., Александров А.А., Кремлевская Е.А.* Термодинамические производные для воды и водяного пара. М.: Энергия, 1977. 262 с.
10. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 350 с.
11. Теплофизические свойства ртути / М.П. Вукалович, А.И. Иванов, П.Р. Фокин, А.Г. Яковлев. М.: Изд-во стандартов, 1971. 312 с.
12. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975.
13. *Синюков В.В.* Вода известная и неизвестная. М.: Знание, 1987. С. 175.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1499 - 1504

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183+537.311

ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДИБЕНЗОТЕТРААЗААННУЛЕНОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ: ОПИСАНИЕ В РАМКАХ ТЕОРИИ ПЕРКОЛЯЦИИ

© 1994 г. Б. А. Снопок, Я. Д. Лампека

Академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

С использованием подходов, разработанных в рамках теории нелинейной перколяционной проводимости, объяснено наличие долговременных релаксаций тока в тонких пленках дибензотетраазааннуленов и их зависимость от величины приложенного электрического поля. Показано, что адекватной моделью таких объектов является поликристалл с системой межкристаллических барьеров, имеющих структурное (дефекты) и примесное (адсорбированный кислород) происхождение.

Одним из наименее изученных электрофизических эффектов, наблюдаемых в полупроводниковых материалах, являются аномально большие (от нескольких минут до десятков часов) долговременные релаксации (ДР) тока при приложении к полупроводниковой структуре внешнего постоянного электрического поля [1]. При этом ДР характерны для разных классов органических и неорганических материалов и не являются специфичными только для темновой проводимости, а проявляются и при исследовании фотопроводимости [2], фото-ЭДС [3] и др. Для их объяснения были предложены различные механизмы с использованием в качестве лимитирующей стадии диффузионных процессов [1], электрохимических эффектов [4], контактных явлений [5], захвата на ловушки [3], влияния области пространственного заряда [6] и т.д., позволившие описать зависимость электропроводности монокристаллических образцов от времени. В то же время, для поликристаллических структур, характеризующихся функционально более сложными ДР, причины их возникновения и механизм протекания остаются в значительной мере не выясненными.

Принципиальным при описании процессов в поликристаллическом образце является выбор модели его пространственной структуры. Очевидно, что реальное строение поликристалла, представляющего собой совокупность случайным образом ориентированных и соприкасающихся кристаллитов, содержащих большое количество дефектов структурного и примесного происхождения [2, 7], наиболее адекватно описывается моделью пространственно-неоднородного объекта с системой межкристаллических контактов, имеющих широкий разброс по характеристикам. Уменьшение концентрации носителей заряда в области контактов вследствие их захвата на уровни примесных состояний (ПС) и структурных дефектов (СД), а также процессов рекомбинации, приводит к образованию системы энергетических барьеров для движения носителей заряда в макромолекулярных масштабах и формированию в поликристалле протекательной структуры [8].

В рамках теории нелинейной перколяционной проводимости, моделирующей реальную поликристаллическую структуру сеткой нелинейных сопротивлений, высоты межкристаллических барьеров (МБ) ξ (в единицах kT) представляют собой независимо распределенные случайные величины с дисперсией разброса $D\xi \gg 1$ [9]. При приложении к такой пространственно-неоднородной структуре внешнего постоянного электрического поля величина тока будет определяться высотами ключевых барьеров (ξ_c), лежащих на уровне протекания, плотность распределения которых характеризуется функцией $f(\xi)$, а среднее расстояние между ними – величиной радиуса корреляции L бесконечного кластера (БК), ответственного за электропроводность [10].

Разность потенциалов V_i, падающая на i-м ключевом барьере, уменьшает высоту последнего в пропускном направлении и нарушает баланс между свободными и захваченными носителями заряда. Учитывая широкий разброс высот МБ, установление нового равновесного заполнения ПС и СД может характеризоваться экспоненциально большими постоянными времени релаксации тока, так как процесс достижения равновесного состояния представляет собой самосогласованную процедуру, когда изменение параметров одного барьера оказывает влияние на всю систему барьеров в целом. При этом, вследствие наличия зависящей от времени корреляции между величиной барьера и его первоначальной высотой [8], уменьшение параметра ξ приводит к изменению скорости переноса заряда с (на) уровни ПС и СД,

вызывая тем самым автозамедление процесса установления равновесия. В рамках рассматриваемой модели, по аналогии с работой [10], для полупроводника p-типа с примесными состояниями акцепторного типа можно записать следующие выражения для зависимости плотности тока J от времени t:

$$J(t) \approx J_0 \left| 1 + \frac{n(t)}{\xi_0^{1/2}} \right|^{0.88} \exp\{2\xi_0^{1/2} n(t)\}, \quad N < N^*, \text{ (1а)}$$

$$J(t) \approx J_0 |(\theta^{1/2} + n(t))^2 - \xi_0|^{0.88} \exp\{\xi_0 - \theta\}, \quad N > N^*, \text{ (1б)}$$

где $N^* = \xi_0^{1/2} - \theta^{1/2}$, ξ_0 – "дорелаксационная" высота ключевых барьеров, θ – разность между положением уровня электрохимического потенциала ζ и примесных состояний E_a на нейтральной поверхности (в единицах kT), $n(t)$ – концентрация заряженной формы ПС. При не зависящей от времени концентрации примесных состояний N, находящихся как в заряженной, так и в нейтральной форме, $n(t)$ описывается выражением

$$n(t) = N(1 - \exp(-t/\tau)), \quad (2)$$

где $\tau = \exp\{\theta\}/(\sigma C \bar{v})\}$, $\bar{v}$ – средняя тепловая скорость, σ – сечение захвата на уровни ПС и C – объемная концентрация свободных носителей заряда. Величины $n(t)$ и N нормированы на произведение CL_D (L_D – дебаевский радиус экранирования).

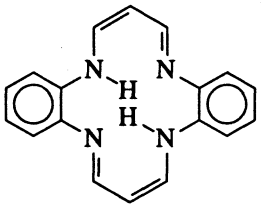
В области сильных электрических полей (когда $E > kT/ea$, где a – средний размер микрокристалла, e – заряд электрона), электропроводность барьерно-неупорядоченной системы нелинейно зависит от величины приложенного поля E и для вольт-амперной характеристики (ВАХ) справедливо выражение [10]

$$J = J_0 \exp\{\beta E^{1/2}\}, \quad \beta = \left| \frac{eca}{kT} \right|^{1/2} f(\xi_c), \quad (3)$$

где c – постоянный множитель, а J_0 – величина слабо зависящая от E.

Рассмотренный выше подход к анализу нестационарной электропроводности полупроводниковых структур был успешно применен для анализа свойств неорганических полупроводников (НП) [1], в то время как в случае органических молекулярных полупроводников (ОМП) он практически не использовался. Общие тенденции в поведении ОМП и НП, наблюдаемые на опыте, свидетельствуют о сходных причинах возникновения нестационарного поведения и позволяют предположить возможность использования для ОМП математического описания ДР, разработанного в рамках теории нелинейной перколяционной проводимости [9, 10]. При этом следует иметь в виду, что физические механизмы нестационарных процессов для органических и неорганических полупроводниковых материалов могут существенно отличаться [11].

В соответствии с этим, цель настоящей работы состояла в выяснении возможности корректного описания долговременных релаксаций тока в ОМП в рамках модели нелинейной перколяционной проводимости и выяснении причин их возникновения на примере нового органического полупроводника – дибензотетраазааннулена



(H_2TAA)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,14-Дигидродибензо[b, i][1, 4, 8, 11]тетраазациклотетрадецин (H_2TAA) получали по методике [12] и очищали трехкратной перекристаллизацией из диметилформамида (ДМФА). Пленки H_2TAA получали методом термического напыления в вакууме (~5×10^{-4} Па) на стеклянные подложки размером 12 × 18 мм с электродами в виде растра (SnO_2), находящимися при комнатной температуре. Толщина пленок составляла 100 ± 10 нм. Изготовленные таким образом структуры поверхностного типа помещали в герметичную камеру, предотвращающую попадание света и гарантирующую постоянный состав атмосферы, с подводящими линиями, обеспечивающими токи утечки не более 10^{-14} А. Измерения проводили при нормальном (~1×10^5 Па) и пониженном (~133 Па, в дальнейшем "вакуум") давлении воздуха. Напряжение на электроды подавали от стабилизированного источника питания П4105 (при этом высокопотенциальный электрод поверхностной структуры имел положительный потенциал относительно "заземленного" низкопотенциального электрода). Последовательно с образцом подключали электрометрический усилитель постоянного тока У5-9, входное сопротивление которого в режиме усиления тока в интересующем нас диапазоне измерений удовлетворяло условиям режима постоянного поля. Напряжение на выходе усилителя измеряли цифровым вольтметром и регистрировали на самопишущем компенсационном потенциометре. Измерения проводили только в направлении возрастания напряжений со временем "отдыха" между записями релаксационных кривых не менее 15 ч, чтобы исключить влияние предыстории образца. Напряженность поля в межэлектродном пространстве рассчитывали как среднегеометрическую по формуле $E = V/d$, так как различия в напряженности поля на поверхности пленки и подложки не превышали 0.001% [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены зависимости плотности тока J от времени после приложения к поверхностной структуре H_2TAA внешнего постоянного электрического поля. Наблюдаемые релаксации тока представляют собой монотонно возрастающие зависимости, отражающие увеличение проводимости образца со временем. Данный процесс наблюдается только тогда, если $E > E_{min}$, где $E_{min} \approx \approx 10^4$ В/м, и полностью обратим в вакууме вплоть до $E_{max} \approx 3.0 \times 10^6$ В/м. В то же время на воздухе при $E > 1.5 \times 10^6$ В/м наблюдается деструкция образца. Аппроксимация приведенных на рис. 1 экспериментальных зависимостей элементарными функциями различного вида ($\exp t$, $\ln t$, t^α) показала, что при малых временах ($t < t^* \approx 5$ - 100 мин, зависящего как от величины E, так и от давления воздуха) кривая ДР хорошо описывается экспоненциальной функцией $J = a\exp(bt)$, при этом изменения величин параметров a, b при различных напряженностях поля позволяют установить функциональную зависимость J от E, которая имеет вид $J \approx J_0\exp(\beta E^{1/2})$, т.е. совпадает с уравнением (3), описывающим ВАХ в рамках теории нелинейной перколяционной проводимости. При $t > t^*$ на воздухе кривую ДР не удается описать элементарными функциями, в то время как в вакууме она хорошо аппроксимируется логарифмической функцией вида $J = c\ln t + d$ и дает оценку ВАХ при $E < E_{крит}$ (где $E_{крит} \approx 5 \times \times 10^5$ В/м, см. ниже), характерную для механизма тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) – $J \approx E^{2.0 \pm 0.2}$ [11].

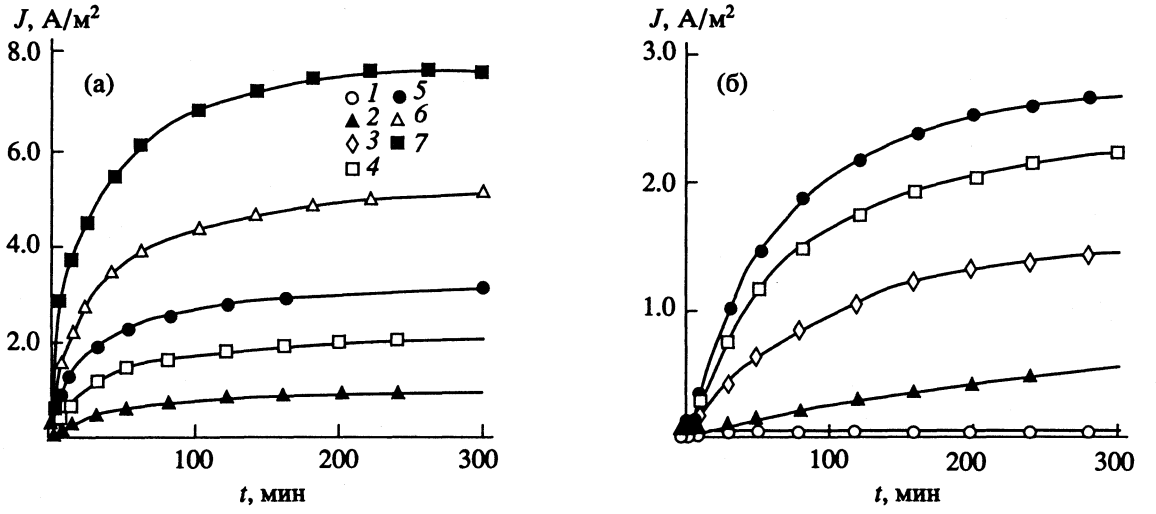


Рис. 1. Зависимости плотности тока от времени в вакууме (а) и на воздухе (б) при различных напряженностях внешнего электрического поля: *1* – 1.5, *2* – 4.5, *3* – 6.0, *4* – 7.5, *5* – 10.0, *6* – 15.0, *7* – 20.0 × 10^5 В/м.

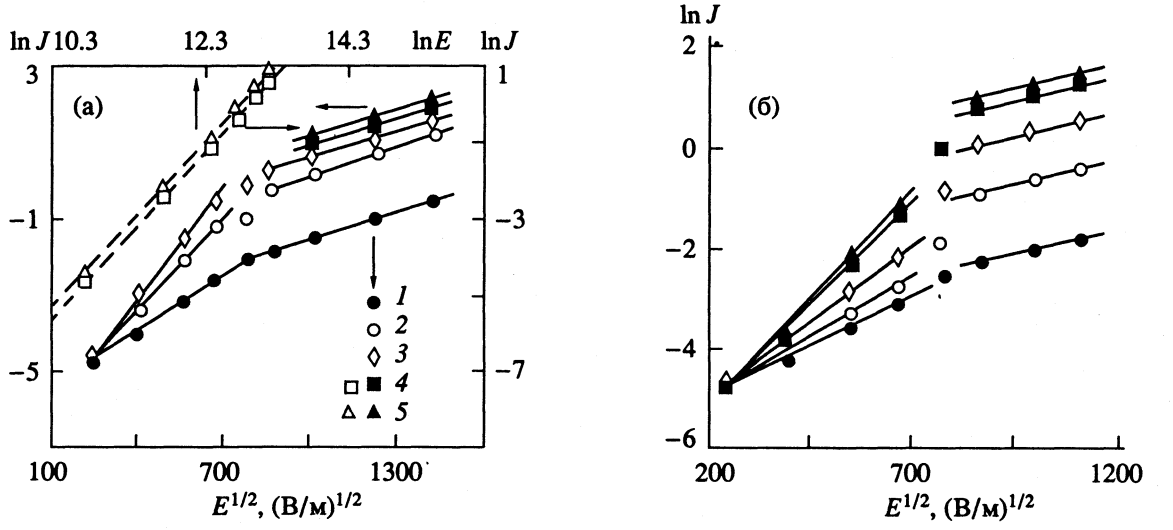


Рис. 2. ВАХ поверхностных структур $SnO_2/H_2TAA/SnO_2$ в вакууме (а) и на воздухе (б) в различные моменты времени после приложения внешнего электрического поля: *1* – 0.02 ("дорелаксационная"); *2* – 10; *3* – 30; *4* – 100; *5* – 300 мин.

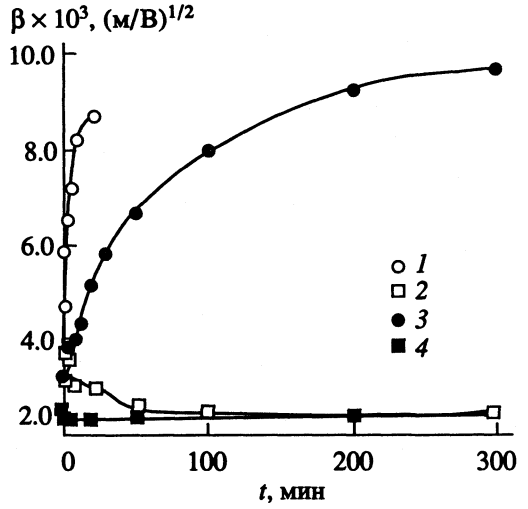


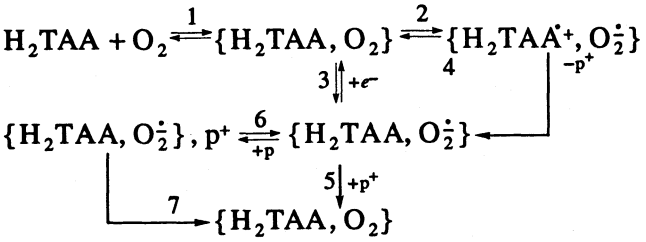
Рис. 3. Зависимости величины β от времени в вакууме ($1 - E < E_{крит}$, $2 - E > E_{крит}$) и на воздухе ($3 - E < E_{крит}$, $4 - E > E_{крит}$).

Так как наличие релаксаций тока не позволяет непосредственно измерить ВАХ в произвольный момент времени, то ВАХ строились как сечения по времени серии кривых релаксации тока при различных напряженностях поля (рис. 2). Как видно из рисунка, ВАХ хорошо описываются выражением (3) в области полей E_{min} - $E_{крит}$ и $E_{крит}$ - E_{max} (в вакууме, если $E < E_{крит}$, только при $t < t^*$), при этом тангенс угла наклона β линейного участка ВАХ в координатах $\ln J$–$E^{1/2}$ возрастает со временем, если $E < E_{крит}$, и практически не изменяется, если $E > E_{крит}$ (рис. 3). В то же время при $t > t^*$ и $E < E_{крит}$ в вакууме ВАХ хорошо линеаризуется в координатах $\ln E$–$\ln J$ с тангенсом угла наклона 2.0 ± 0.1 (рис. 2), что хорошо совпадает с величиной, полученной из функционального анализа.

Характерный для пространственно-неоднородных систем вид ВАХ, их изменения от времени и зависимость от давления воздуха, а также обратимость процесса ДР свидетельствуют о том, что релаксации тока связаны с изменением параметров межкристаллических барьеров. Учитывая, что аналогичные приведенным на рис. 1 зависимости наблюдались для пленок ОМП, приготовленных в вакууме и затем подвергнутых действию кислорода [7], и то, что органические полупроводниковые материалы практически всегда содержат в своем составе кислород [12], можно предположить, что основное влияние на процесс релаксации электропроводности таких систем оказывают примесные состояния адсорбированного кислорода.

Известно, что адсорбция кислорода на ОМП (реакция 1 на схеме) обусловлена дисперсионными силами притяжения, вызванными взаимной поляризацией взаимодействующих молекул [13].

Схема



1 – адсорбция; 2 – химическое окисление; 3 – захват электрона; 4 – термализация дырки; 5, 7 – рекомбинация; 6 – захват дырки.

Поэтому центры адсорбции кислорода находятся в областях с повышенной энергией поляризации, содержащих большое количество структурных дефектов, и расположенных преимущественно в областях межкристаллических контактов. Известно также, что кислород в поликристаллических образцах ОМП содержится в основном в виде супероксид анион-радикала ($O_2^{\cdot -}$) [7]. Однако относительно невысокое значение редокс-пары $O_2/O_2^{\cdot -}$, недостаточное для химического окисления H_2TAA [14], свидетельствует о том, что реакция 2 (схема) должна быть существенно сдвинута влево. Вместе с тем, адсорбированный кислород может создавать локальные центры (глубина залегания которых в ОМП составляет порядка 0.7 - 0.9 эВ ниже уровня проводимости молекулярного полярона M_p^- [12]), способные эффективно захватывать свободные электроны в тех областях поликристалла, где имеется обедняющий изгиб уровней проводимости релаксированных носителей заряда (H_2TAA – полупроводник *p*-типа [15]) (реакция 3, схема). Такие заряженные кислородные центры могут выступать либо в качестве центров рекомбинации (реакции 5, 7), либо как кулоновские ловушки для дырок (реакция 6, схема) [16]. Таким образом, в областях межкристаллических контактов локализованы преимущественно заряженные центры кислорода ($O_2^{\cdot -}$), степень заполнения которых зависит как от положения уровня электрохимического потенциала системы ζ, так и от изгиба уровней проводимости молекулярных поляронов ξ.

Внешнее постоянное электрическое поле, как уже отмечалось выше, приводит не только к изменению первоначального распределения высот и количества критических барьеров ξ_c вследствие полевого понижения их высоты, но и вызывает дальнейшую трансформацию топологии БК со временем из-за изменения степени заполнения ПС, что проявляется в изменении функции $f(\xi)$ в зависимости от времени. Из зависимости тангенса

угла наклона ВАХ в области полей, меньших $E_{крит}$ (рис. 3), на основании (3) можно сделать вывод о том, что с ростом времени в пространственно-неоднородной системе наблюдается увеличение дисперсии высот МБ (что свидетельствует о возрастании неупорядоченной компоненты в системе барьеров), обусловленное переходом части радикалов O_2^- в нейтральную форму. В то же время при $E > E_{крит}$ наблюдается резкое уменьшение величины β (при этом она перестает зависеть от времени) (рис. 3), соответствующее, согласно [17], переходу системы в частично упорядоченное состояние. Изменения в области полей $E \approx E_{крит}$, имеющие скачкообразный характер, наблюдаются и в зависимости высоты "дорелаксационных" ключевых барьеров ξ_{c0} от величины напряженности поля E.

Учитывая, что электропроводность материала $\sigma_0 \approx J_0/E_0$ определяется высотами ключевых барьеров, для получения качественной зависимости ξ_{c0} от E можно воспользоваться соотношением $-\ln\sigma_0 \approx -\xi_{c0}$ [10] (рис. 4). Из рисунка видно, что в области $E \approx E_{крит}$ электропроводность пространственно-неоднородной структуры испытывает изменения, аналогичные по форме фазовому переходу [18], связанные, по-видимому, с тем, что при $E \approx E_{крит}$ полевое уменьшение высот межкристаллических барьеров становится достаточным для выравнивания значений E_a и ζ, вследствие чего большинство кислородных центров переходят в нейтральную форму и не оказывают существенного влияния на дисперсию разброса высот МБ. При этом, как видно из рис. 3 и 4, точки, определяющие участки аномально быстрого изменения функции $f(\xi)$, соответствуют участкам быстрого изменения σ_0, что свидетельствует о значительном изменении густоты токовых путей БК при небольшом изменении уровня протекания ξ_0.

Столь резкое изменение характеристик системы в небольшой области полей обусловлено малой величиной параметра дисперсии гауссовского распределения локальных состояний по энергии, в отличие от квазинепрерывного, широкого распределения энергетических уровней структурных дефектов. Этот же вывод подтверждают данные анализа релаксационных кривых на воздухе (рис. 1, таблица), полученные аппроксимацией экспериментальных зависимостей по формулам (1а) и (1б), причем при $E \approx E_{крит}$ происходит изменение зависимости $J(t)$ от (1а) до (1б). Согласно [10], такое изменение зависимости $J(t)$ как раз и связано с выравниванием уровня ПС с уровнем электрохимического потенциала ζ. При $E > E_{крит}$ вид ВАХ определяется в основном структурными дефектами материала, захват на которые и формирует МБ.

Необходимо также отметить, что данные, полученные из аппроксимации экспериментальных

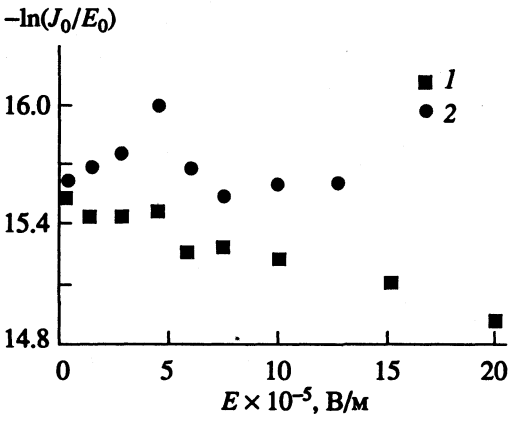


Рис. 4. Зависимость высоты ключевых барьеров ξ_{00}, полученная из соотношения $\xi_{c0} \approx -\ln(J_0/E_0)$ в "дорелаксационном" режиме, от величины внешнего постоянного электрического поля E: *1* – вакуум, *2* – воздух.

кривых по уравнениям (1а), (1б), свидетельствуют о том, что подвижность носителей заряда μ не изменяется в рассматриваемом диапазоне полей (E_{min} - $E_{крит}$). Действительно, из линейности зависимости $1/\tau$ от E (таблица), связанных соотношением $1/\tau(t) = ((\sigma C\mu)/\exp(\theta))E$ (так как $\bar{v} = \mu E$) следует, что $(\sigma C\mu)/\exp(\theta) = \text{const}$. Предполагая, что сечение захвата ПС σ и объемная концентрация носителей C не зависят от E, получаем, что подвижность носителей заряда также остается неизменной в области полей, меньших $E_{крит}$.

Попытки аппроксимировать кривые ДР в вакууме на основании соотношений (1а) и (1б) оказались безуспешными. Это связано, по-видимому, с тем, что в данном случае вследствие большего градиента концентраций адсорбированный–газообразный кислород, не выполняется условие постоянства полной концентрации примесных состояний N, заложенное при получении выражения (2). Меньшая концентрация кислородных

Параметры аппроксимации экспериментальных кривых релаксации тока поверхностной структуры $SnO_2/H_2TAA/SnO_2$ на воздухе

$E \times 10^{-5}$, В/м	$(1/\tau) \times 10^4$, c^{-1}	N	ξ_{c0}	θ
по формуле (1а)				
0.5	$<10^{-3}$	–	–	–
1.5	0.13	0.3	8.7	–
3.0	0.92	0.3	9.3	–
4.5	2.13	0.3	15.7	–
6.0	3.03	0.3	23.1	–
по формуле (1б)				
6.0	2.55	1.4	42.6	42.4
7.5	2.15	1.4	42.9	42.4
10.0	2.15	1.4	43.1	42.4
12.5	2.15	1.4	43.5	42.4

центров и большая дисперсия их высот приводит и к изменению функциональной зависимости ВАХ в вакууме при $t > t^*$, где переход к зависимости, характерной для ТОПЗ, обусловлен большей величиной падения напряжения на ключевых барьерах и приводит к выравниванию E_a и ζ и формированию объемного заряда, компенсирующего, в частности, влияние оставшихся заряженных кислородных центров. В то же время, при $t < t^*$ наблюдается соответствие с выводами теории нелинейной перколяционной проводимости относительно зависимости величины β от содержания кислорода в пленке [19]: при увеличении давления воздуха от 133 до 10^5 Па величина β° для "дорелаксационной" ВАХ уменьшается от 4.9×10^{-3} (м/В)$^{1/2}$ до 3.3×10^{-3} (м/В)$^{1/2}$. Необходимо также отметить, что при $E > E_{крит}$ величины β и на воздухе, и в вакууме совпадают (2.4×10^{-3} (м/В)$^{1/2}$) и близки к постоянной Пула–Френкеля (при $\varepsilon \approx 3.5$, $\beta_{П-Ф} \approx 1.6 \times 10^{-3}$ (м/В)$^{1/2}$ [20]), что свидетельствует об общем механизме электропроводности, связанном с влиянием структурных дефектов материала.

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование электрофизических характеристик тонких пленок дибензотетраазааннуленов в сильных электрических полях и сопоставление теоретических и экспериментальных характеристик позволили установить, что перенос заряда в поликристаллических пленках H_2ТАА непротиворечиво описывается механизмом нелинейной перколяционной проводимости. Показано, что причиной возникновения долговременных релаксаций электропроводности при приложении внешнего постоянного электрического поля является наличие в образце системы межкристаллических барьеров, имеющих широкий разброс по высоте, и примесных состояний адсорбированного кислорода. При этом механизм ДР обусловлен зависимостью от времени функции распределения высот межкристаллических барьеров $f(\xi)$ вследствие вызванного внешним полем изменения степени заполнения уровней кислородных центров, расположенных в областях межкристаллических контактов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gardner J.W.* // Sensors and Actuators. 1989. V. 18. № 3/4. P. 373.
2. *Шейнкманн М.К., Шик А.Я.* // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. № 2. С. 209.
3. *Миронов Ф.С., Новотоцкий-Власов Ю.Ф.* // Поверхность. 1985. № 8. С. 36.
4. *Мокшин В.М., Постникова О.А.* // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 10. С. 1327.
5. *Као К., Хуанг В.* Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. 352 с.
6. *Yasunaga H., Kojima K., Yonda H., Takega K.* // J. Phys. Soc. Jap. 1974. V. 27. № 4. P. 1024.
7. *Mockert H., Schmeisser D., Gopel W.* // Sensors and Actuators. 1989. V. 19. № 2. P. 159.
8. *Шкловский Б.И.* // Физика твердого тела. 1979. Т. 13. № 1. С. 93.
9. *Мешков А.М.* Перенос носителей заряда в сенсибилизированных неоднородных полупроводниках: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ГОИ, 1986. 31 с.
10. *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях: М.: Наука, 1991. 327 с.
11. *Поуп М., Свенберг Ч.* Электронные процессы в органических кристаллах: Пер. с англ. Т. 1. М.: Мир, 1985. 544 с.
12. *Hiller H., Dimroth P., Pfitzner H.* // Liebigs. Ann. Chem. 1968. V. 717. P. 137.
13. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 344 с.
14. *Kadish K.M., Schaeper D., Bottomley L.A. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. № 3. P. 469.
15. *Lampeka Ya.D., Snopok B.A.* // Proc. XVII Internat. Symp. on Macrocyclic Chemistry. Provo, 1992. P. P89.
16. *Гайлис А.К.* Исследование фотогенерации и переноса заряда в тонких пленках низкоомных органических полупроводников: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Рига: ФЭИ АН ЛатвССР, 1973. 26 с.
17. *Чистяков В.В., Сухарев В.Я., Мясников И.А.* // Физика твердого тела. 1987. Т. 29. № 8. С. 2305.
18. *Гусев А.И., Рempель А.А.* Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. С. 308.
19. *Сухарев В.Я., Чистяков В.В.* // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 1. С. 264.
20. *Видави Ю.А., Садраддинов С.А., Зейналлы А.Х.* // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. № 5. С. 303.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1505 - 1508

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.23:537.226.5

СВОЙСТВА ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

© 1994 г. Г. К. Жавнерко, Т. А. Кучук, В. Е. Агабеков

Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 22.10.93 г.

Исследованы моно- и мультимолекулярные ленгмюровские пленки на основе 3-морфолино-6-(4-октадецилфенил)фталевого ангидрида (I) в матрицах стеариновой кислоты (СК) и 5-[(4-стеариламинофенил)малонил]бензол-1,3-дикарбоновой кислоты. Показано, что на кварцевых гидрофильных подложках из смесей I с СК формируются анизотропные пленки Z-типа. Установлена наиболее вероятная ориентация молекул I в пленках.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) X- и Z-типа, в слоях которых отсутствует центр инверсии, могут служить в качестве нелинейнооптических материалов, слоев оптических устройств, резистивных материалов в процессах микролитографии и т.д. [1 - 3]. В процессе формирования таких анизотропных структур методом ЛБ возможен эпитаксиальный рост пленки, который зависит от состава субфазы, свойств монослоя, природы и геометрии подложки, скорости переноса монослоя на подложку [4]. Такой механизм роста пленки осложняется явлением "опрокидывания" молекул в момент их выделения [5, 6], когда вместо формирования мультиструктур X- или Z-типа получается центросимметричная структура Y-типа (или наоборот).

Цель работы состояла в исследовании условий формирования методом ЛБ и свойств тонкопленочных структур из 3-морфолино-6-(4-октадецилфенил)фталевого ангидрида (I) со стеариновой кислотой (СК) или 5-[4-стеариламинофенил)малонил]бензол-1,3-дикарбоновой кислотой (ДК).

Формирование мономолекулярных пленок исследованных соединений проводили в установке, состоящей из двух ванн с общей площадью 400 $см^2$, с автоматическим контролем поверхностного натяжения и площади водной поверхности. Выделение пленок осуществляли методами Ленгмюра–Блоджетт – вертикальный метод (ВМ) [1] и Ленгмюра–Шеффера – метод "горизонтального лифта" (ГЛ) [7] при значении поверхностного давления $\pi = 25$ мН/м. Снятие изотерм "поверхностное давление–площадь" (π–s) и выделение монослоев контролировали с помощью ПЭВМ "Искра-1030".

Смеси I–СК различного полярного соотношения растворяли в хлороформе, а I–ДК – в смеси растворителей (в соотношении 1 : 1) ацетон–хлороформ. Пленки выделяли на гидрофильные подложки (плавленный кварц марки "КУ"). Подложки активировали кипячением в толуоле и подвергали гидрофилизации путем обработки в смеси $H_2SO_4 : HNO_3 = 1 : 1$ (340 - 345 K) в течение 30 мин с последующей нейтрализацией 2.5×10^{-4} М раствором NaOH, тщательной промывкой бидистиллированной водой и сушкой в эксикаторе [8].

По результатам измерений краевых углов смачивания ленгмюровских пленок водой и метилениодидом оценивали, согласно [9], свободную поверхностную энергию пленки, ее полярную и дисперсионную составляющие. Предварительно было установлено, что метилениодид не растворяет пленки смесей I с "матричными" соединениями. Краевой угол смачивания пленки оценивали методом фотографирования проекции капли объемом не менее 20 мкл и рассчитывали по известным формулам [10].

Толщины формируемых пленок определяли методом отражательной эллипсометрии [11] с использованием стандартного эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda_{пад} = 6328$ Å). В расчетах комплексного показателя преломления и толщины пленки методами Монте-Карло на многомерных сетках и Ньютона–Рафсона (IBM PC-AT) использовали модель идеальной оптической многослойной системы (число слоев $n < 10$) "среда–пленка n слоев–подложка".

Спектры поглощения пленок исследованных соединений записывали на однолучевом спектрометре "КСВУ-23". Анизотропию поглощения света молекулами I оценивали по измерению дихроизма ($D_\alpha = (A_\parallel - A_\perp)/(A_\parallel + A_\perp)$) в пленке при нормальном падении луча света по отношению к подложке (D_N) и под углом 30° к ней (D_{30}). Поглощение пленки измеряли в свете, плоскополяризованном (призма Глана–Фуко) параллельно ($A_\parallel$) и перпендикулярно ($A_\perp$) направлению выделения

Параметры анизотропных ленгмюровских пленок

Состав	Метод	n	D_N	D_{30}	β	$d_р$	$d_э$
1 : 2.2	ВМ	10	0.214	0.117	56	18.9	19.0
1 : 2.0	ГЛ	18	0.004	0.015	53	20.3	20.7

Примечание. Приведен состав пленок I–СК (молярное соотношение). Методы выделения: ВМ – вертикальный и ГЛ – горизонтального лифта. Среднестатистическая ошибка в определении угла наклона β не превышала ±4%; n – число слоев; $d_э$ и $d_р$ – толщина монослоя, экспериментальная и рассчитанная из длины молекулы I (33.8 Å) и соответствующего угла наклона.

образца. Ориентацию поглощающих диполей молекул I рассчитывали из данных по изменению дихроизма в пленке при отклонении плоскости подложки от вертикали [12].

Стабильные монослои характерного фазового состояния "твердая пленка" на водной поверхности и на субфазе $CdCl_2$ (5×10^{-4} М) получали из смесей I с СК или ДК (рис. 1). Как показано ранее [13], в смесях I с матричными соединениями отсутствуют специфические взаимодействия между молекулами, что позволяет формировать гомогенные пленки ЛБ в широком диапазоне их молярных соотношений. Ход изотерм практически неизменен при варьировании скорости сжатия монослоя в 20 раз (рис. 1). Следовательно, существует возможность формирования мультиструктур при высоких скоростях перемещения подложки вертикальным методом и реализации механизма эпитаксиального роста пленки.

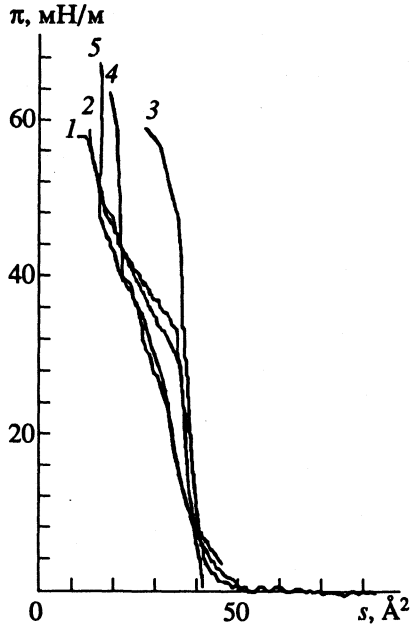


Рис. 1. Изотермы смесей молекул I с СК (*1* - *3*) и ДК (*4*, *5*), молярные соотношения компонентов 3.6 : 1 и 1.7 : 1 соответственно. Скорости поджатия монослоя 0.055 (*1*, *2*, *4*, *5*) и 0.11 мм/с (*3*) на водной поверхности (*2* - *4*) и на субфазе 5×10^{-4} М $CdCl_2$ (*1*, *5*).

Действительно, установлено, что сформированная путем многократного пропускания вертикальным методом (Z-тип выделения) гидрофильной подложки через монослой смеси I с СК мультиструктура обладает анизотропией поглощения возбуждающего излучения (таблица). Аналогичная пленка X-типа ВМ не формируется, в то же время происходит образование пленки ЛБ методом ГЛ.

При получении мультимолекулярной пленки методом ГЛ путем касания подложкой углеводородных хвостов сформированного монослоя следовало ожидать образования структуры X-типа и, как следствие, формирования достаточно гидрофильной пленки. Однако с ростом числа слоев наблюдается падение до нуля полярной составляющей свободной поверхностной энергии (рис. 2). Полная поверхностная энергия пленки стремится к дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии (рис. 2). Резко растущий краевой угол смачивания пленки водой (рис. 2) свидетельствует о том, что поверхность пленки состоит из ориентированных наружу гидрофобных углеводородных хвостов амфифильных молекул.

Таким образом, при выделении мультимолекулярной пленки смеси I–СК методом ГЛ на гидрофильных подложках формируется, по-видимому, структура Z (или Y)-типа в результате "опрокидывания" составляющих монослой молекул.

Оценка максимальных линейных размеров молекул I, ДК и СК из длин соответствующих связей с учетом валентных углов и ван-дер-ваальсовских радиусов дает соответственно 33.8, 34.7 и 24.2 Å. Таким образом, наблюдаемое явление "опрокидывания" молекул в процессе переноса монослоя смеси молекул I и СК связано, по-видимому, с наличием достаточного числа степеней свободы в пленке вследствие различных геометрических размеров составляющих монослой молекул и обусловлено стремлением пленки к минимизации поверхностной энергии.

Из сопоставления толщин пленок смесей I с ДК и СК (рис. 3), выделенных методом ГЛ, следует, что ориентация молекул I в матрице ДК более вертикальна, чем в случае матрицы СК (определенные методом эллипсометрии толщины монослоев составляют 28 и 21 Å соответственно). Это связано, вероятно, с более жесткой фиксацией молекул I в матрице ДК вследствие близости геометрических размеров молекул (рис. 4). Поверхность мультимолекулярной пленки смеси молекул I с ДК в процессе формирования остается

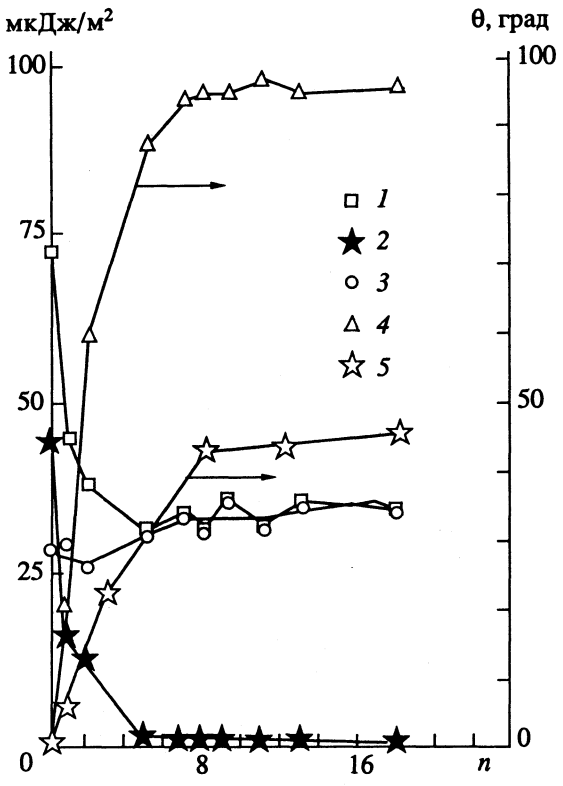


Рис. 2. Изменение свободной поверхностной энергии пленки (*1*) смеси I–СК (1 : 1), ее полярной (*2*) и дисперсионной (*3*) составляющих, а также соответствующие изменения краевого угла смачивания водой пленки смесей (1 : 1) I–СК (*4*) и I–ДК (*5*), выделенных по методу ГЛ; *n* – число слоев.

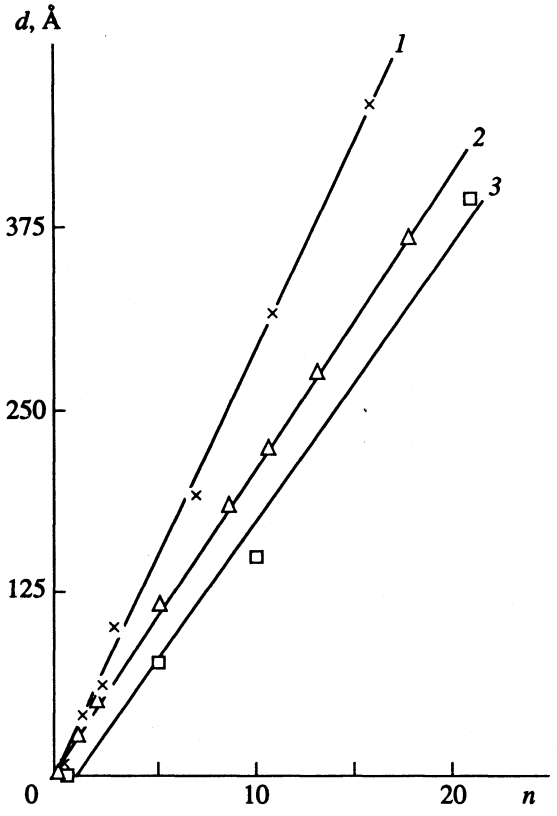


Рис. 3. Зависимости толщины пленки (*d*) от числа слоев (*n*) смесей (1 : 1) I–ДК (*1*) и I–СК (*2*, *3*), выделенных способом ГЛ (*1*, *3*) и по Z-типу выделения вертикальным способом (*2*).

достаточно гидрофильной (рис. 2). Следовательно, можно предположить, что в этом случае образуется мультиструктура X-типа.

Толщина пленки при фиксированном числе циклов выделения и соответствующая величина, приходящаяся на монослой, практически одинакова (рис. 3) при формировании мультиструктуры смеси молекул I и СК как вертикальным методом, так и методом ГЛ. Следовательно, наклон молекул I в матрице СК, по-видимому, одинаков и в случае выделения пленки методом ГЛ, и в случае формирования ВМ мультиструктуры по Z-типу. Этот вывод подтверждают и оценочные значения углов наклона (угол β, рис. 4) поглощающих на 440 нм диполей молекул I, определенные из экспериментов по измерению дихроизма поглощения при наклоне пластинки с пленкой на угол α = 30° (таблица).

Следует отметить факт некоторой анизотропии мультимолекулярной пленки смеси молекул I и СК, выделенной методом ГЛ (таблица). Учитывая вероятный процесс "опрокидывания" молекул при выделении пленки, можно представить механизм формирования, когда структура внешнего слоя предопределяет ориентацию молекул выделяемого слоя.

Наиболее вероятной представляется ориентация фталимидной группировки молекул I в монослое, изображенная на рис. 4 (слева), когда молекула фиксируется на подложке в двух точках – за счет карбонильного кислорода лактонного фрагмента и кислородного атома морфолинового фрагмента. Такая фиксация молекул однозначно предопределяет относительно подложки угол наклона (β) поглощающего электрического диполя молекулы I (таблица). Этот диполь, во-видимому, представляет собой системы *p*-сопряжения молекулы, связывающую иминный азот морфолинового кольца и карбонильную группу лактонного фрагмента (рис. 4). Вероятно, ориентация диполя в целом совпадает с длинной осью амфифильной молекулы, поскольку рассчитанная толщина монослоя с учетом максимальной длины молекулы и ее угла наклона хорошо коррелирует с определенной методом эллипсометрии экспериментальной величиной (таблица).

Таким образом, анизотропия свойств мультимолекулярных структур на основе 3-морфолино-6-(4-октадецилфенил)фталевого ангидрида свидетельствует о реализации механизма эпитаксиального роста в процессе выделения пленки. Строение исследованного амфифильного

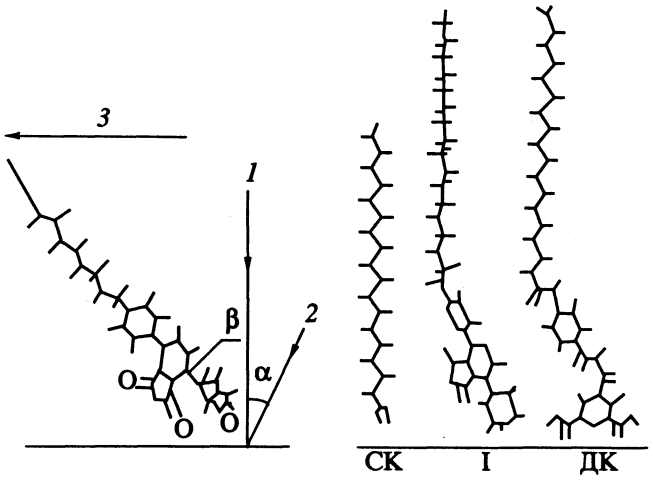


Рис. 4. Вероятная ориентация фталимидной головки молекулы I при падении возбуждающего излучения перпендикулярно к подложке (*1*) и под углом α = 30° относительно нормали к плоскости подложки (*2*) (стрелка *3* показывает направление выделения); справа приведены структуры молекул I, СК и ДК.

красителя способствует формированию полярных пленок. Использование в качестве "матрицы" 5-[(4-стеариламинофенил)малонил]бензол-1,3-дикарбоновой кислоты можно считать весьма перспективным при формировании ленгмюровских пленок соединений различных классов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biddle M.B., Rickert S.E.* // Ferroelectrics. 1987. V. 76. № 1/2. P. 133.
2. *Roberts G.G.* // Contemp. Phys. 1984. V. 24. № 2. P. 109.
3. *Блинов Л.М., Давыдова Н.Н., Лазарев В.В., Юдин С.Г.* // Физика твердого тела. 1982. V. 24. № 9. С. 2686.
4. *Minori N., Ikegami K., Kuroda S. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1989. V. 58. № 1. P. 222.
5. *Kato T.* // Chem. Lett. 1988. № 12. P. 1993.
6. *Honig E.P.* // Langmuir. 1989. V. 5. № 3. P. 882.
7. *Fukuda K., Nakahara H., Kato T.* // J. Colloid Interf. Sci. 1976. V. 54. № 3. P. 430.
8. *Gaines G.L.* // Ibid. 1977. V. 59. № 3. P. 438.
9. *Janczuk B., Bialopiotrowicz T.* // Ibid. 1989. V. 127. № 1. P. 189.
10. *Зимон А.Д.* // Адгезия жидкостей и смачивание. М.: Химия, 1974. С. 54.
11. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* // Ellipsometry and Polarized Light. Amsterdam: North Holland, 1977.
12. *N'soukpoe-Kossi C.N., Sielewiesiuk J., Leblane R.M. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 1988. V. 940. P. 255.
13. *Жавнерко Г.К., Кучук Т.А., Агабеков В.Е.* // Изв. АН РБ. Сер. хим. наук. 1993. № 2. С. 42.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1509 - 1511

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.343.32+539.196.3

ГИДРАТАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФТОРАЦЕТОФЕНОНА ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

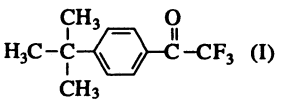
© 1994 г. Т. Я. Барт, А. С. Денисова, В. С. Караван

Научно-исследовательский институт химии при Санкт-Петербургском государственном университете

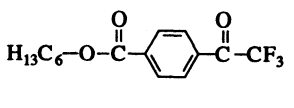
Поступила в редакцию 26.11.92 г.

На основании данных ИК-спектроскопии получены характеристики гидратации четырех производных трифторацетофенона (L). Обнаружена линейная зависимость положения максимума полосы О–Н гидратированной формы L от величины константы Гаммета заместителей в бензольном кольце.

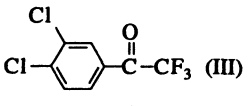
Трифторацетофеноны (L), являясь жесткими льюисовыми кислотами с электрофильным реакционным центром на карбонильном атоме углерода при CF_3-группе, способны образовывать комплексы с анионами, что служит основанием для модификации подобными соединениями мембран анион-селективных электродов [1]. Действительно, наличие в органической фазе L облегчает экстракцию из водного раствора анионов с высокой основностью. Установлено, что константа обмена между анионами Cl^- и ацетат-анионами возрастает пропорционально значению константы Гаммета ($\Sigma\sigma^+$) для этого класса соединений [2]. Однако оптимальным лигандом для модификации пленочных электродных мембран является гексиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты (II) со "средней" величиной константы Гаммета $\Sigma\sigma^+ = 0.45$ [1, 3]. Применение лигандов-комплексообразователей L с более высокими значениями констант Гаммета в мембранах анион-селективных электродов не привело к увеличению селективности к высокоосновным анионам по сравнению с мембранами, содержащими II, оно даже уменьшило время жизни электродов. К аналогичным выводам пришли авторы [4], варьировавшие электрофильность лигандов в мембранах карбонат-селективных электродов. Одной из причин такого результата может быть взаимодействие лиганда с водой, конкурирующее с процессом образования комплекса с анионом. В связи с этим цель данной работы – изучение методом ИК-спектроскопии процесса гидратации L с различными заместителями в бензольном кольце.



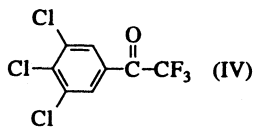
(I)



(II)



(III)



(IV)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе трифторацетофены описаны ранее [1]. В качестве растворителя использовали ацетонитрил, хорошо растворяющий лиганды и смешивающийся с водой в любых соотношениях, а также не поглощающий в областях анализируемых полос. Растворитель, очищенный по стандартной методике [5], выдерживали над цеолитами типа CaA с диаметром пор 3 - 4 Å в течение 2 сут. При 25°C используемый в работе ацетонитрил имел плотность 0.77675 г/см^3 и показатель преломления $n_d^{25} = 1.34164$. Контроль за содержанием воды в реактивах и растворах (не более 10^{-3} моль/л) осуществляли путем измерения

Таблица 1. Характеристики использованных в работе трифторацетофенонов

L	$\Sigma\sigma^+$	ν_{max}(C=O), см$^{-1}$	ε(C=O) × 10^{-3}, М$^{-1}$ см$^{-1}$	ν_{max}(O–H), см$^{-1}$
I	−0.20	1716	1.5	3415
II	+0.45	1720	1.2	3385
III	+0.60	1726	1.0	3370
IV	+0.98	1737	0.6	3350

Примечание. Значение ν_{max}(O–H) относится к гидратированным формам L. Приведенные значения ν_{max}(C=O) и ε(C=O) для молекул II относятся к контуру, образованному наложением полос двух групп C=O.

Таблица 2

L	c_L, моль/л	c_{H_2O}, моль/л	K_c, л/моль	*h*, %
I	0.16	0.47	0.5	20
II	–	0.43	–	–
III	0.07	0.36	5	65
IV	(0.03)	0.24	(>20)	–

Обозначения: *h* – степень гидратации молекул L, $K_c = (c_L^0 - c_L)/c_L c_{H_2O}$.

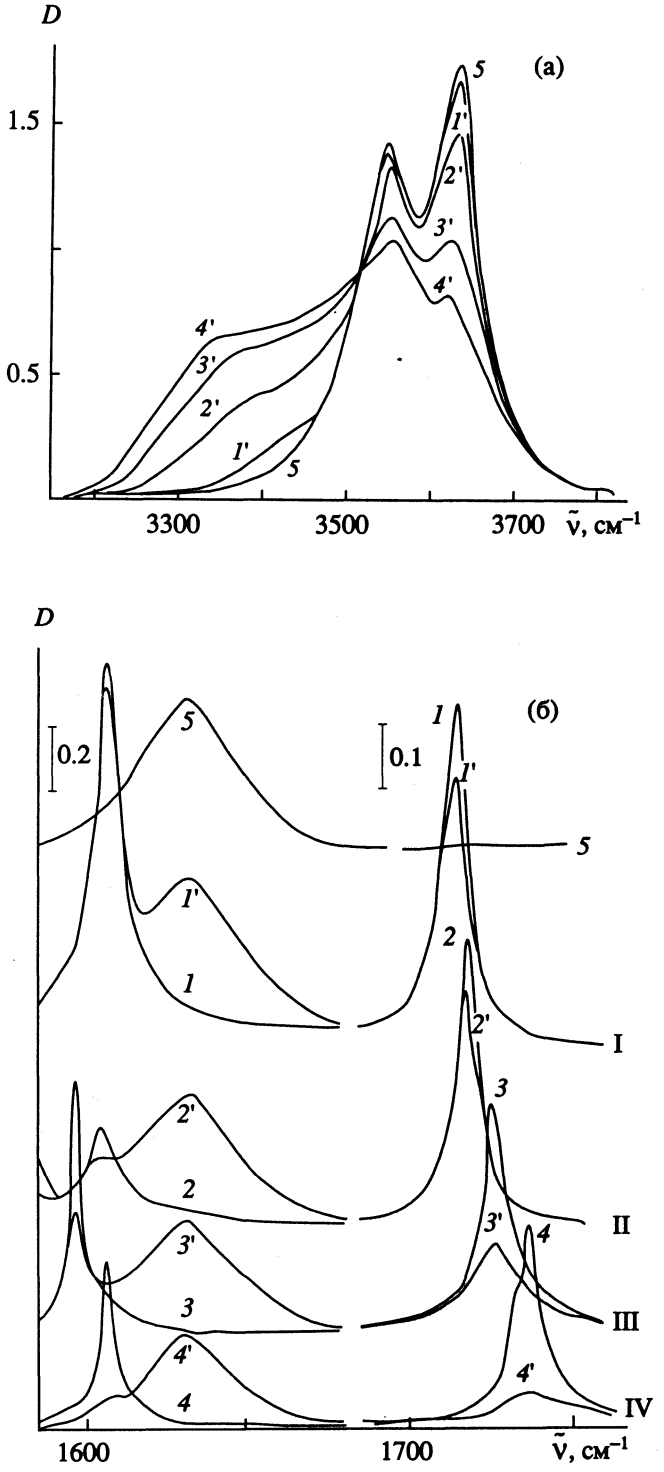


Рис. 1. Дифференциальные (относительно ацетонитрила) ИК-спектры растворов в CH_3CN, содержащих 0.2 моль/л лиганда (*1* - *4*), 0.5 моль/л воды (*5*), 0.2 моль/л лиганда и 0.5 моль/л воды (*1'* - *4'*); *1* - *4* соответствуют номеру соединения в табл. 1; а – область валентных колебаний связи O–H молекул воды и гидратированной формы лиганда; б – область валентного колебания C=O молекул лиганда (1710 - 1740 $см^{-1}$), колебаний бензольного кольца молекулы L (~1600 $см^{-1}$) и деформационного колебания молекул воды (1635 $см^{-1}$).

ИК-спектров в области полос валентных колебаний молекул воды. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M80". Спектральная ширина щели составляла 1.5 $см^{-1}$ в области 1500 - 1800 $см^{-1}$ и 2.5 $см^{-1}$ в области 3100 - 3800 $см^{-1}$. Использовали кюветы из NaCl толщиной 15, 40 и 150 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменения в ИК-спектрах растворов в CH_3CN, содержащих одновременно лиганд-комплексообразователь и воду (рис. 1, кривые *1'* - *4'*) по сравнению со спектрами растворов L (кривые *1* - *4*) и воды (кривая *5*) связаны с гидратацией L:

$$\underset{\text{(A)}}{R{-}C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CF_3} + H_2O \underset{K_d}{\overset{K_c}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(B)}}{R{-}C_6H_5{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}CF_3}$$

Для участвующих в этом процессе молекул I - IV характерно уменьшение оптической плотности в области валентного колебания двойной связи C=O (1700 - 1750 $см^{-1}$) и появление новых полос, отвечающих колебаниям одинарной связи C–O в области 1100 - 1200 $см^{-1}$.

При гидратации лигандов I - IV уменьшается содержание молекул воды в системе, чему соответствует понижение оптической плотности в областях полос валентных (рис. 1а) и деформационного (рис. 1б) колебаний молекул H_2O.

Приведенные на рис. 1 спектры систем, содержащих воду ($c^0_{H_2O}$ = 0.5 моль/л) и четыре различных лиганда (c^0_L = 0.2 моль/л), иллюстрируют различия в способности их к гидратации в зависимости от величины константы Гаммета. Очевидно, что реакция гидратации наиболее полно протекает в системе, содержащей IV ($\Sigma\sigma^+ = +0.98$), в наименьшей степени – для системы с I ($\Sigma\sigma^+ = -0.2$). Концентрация негидратированных молекул лиганда (табл. 2) определялась по интенсивности полосы ν(C=O) с использованием коэффициента экстинкции, найденного для безводного ацетонитрильного раствора соответствующего трифторацетофенона (табл. 1). Концентрация молекул воды, не участвующих в гидратации лиганда, найдена по интенсивности полосы деформационного колебания δ(HOH) с использованием коэффициента экстинкции полосы ν_2 молекул H_2O (ε = 110 M^{-1} $см^{-1}$), найденного для системы CH_3CN–H_2O (рис. 1б, кривая *5*). Из приведенных в табл. 2 для лигандов I и III данных следует, что они взаимодействуют с молекулами воды в соотношении 1 : 1. Оценка концентрационной константы гидратации K_c для соединения II затруднена перекрыванием полос поглощения в области колебаний двойных связей C=O, а в случае с IV

сложность заключалась в том, что в области колебаний ν(C=O) помимо основной полосы наблюдается низкочастотное плечо (рис. 1б, кривая *4*).

Полученные результаты согласуются с данными работы [4] по измерению УФ-поглощения лиганда ($\lambda = 270$ нм) в мембране, обдуваемой попеременно сухим азотом и азотом, насыщенным парами воды. Было показано, что концентрация гидратированной формы L зависит главным образом от типа заместителя в *пара*-положении бензольного кольца. Так, L с R = $C_{12}H_{25}$ ($\Sigma\sigma^+ = -0.16$) гидратирован на 10%, тогда как с R = $COOC_7H_{15}$ ($\Sigma\sigma^+ = 0.52$) – на ~60%. Стьюардом с сотр. [6] методами ЯМР и УФ-спектроскопии также подтверждено, что с увеличением акцепторной способности заместителя в бензольном кольце L гидратированная форма (B) менее склонна к диссоциации на форму (A) и молекулу H_2O: $pK_d = 1.46$ для R = *n*-CH_3 ($\Sigma\sigma^+ = -0.3$) и $pK_d = 3.15$ для R = *м*-NO_2 ($\Sigma\sigma^+ = 0.7$).

При растворении L (0.2 моль/л) в водно-ацетонитрильной смеси ($c^0_{H_2O}$ = 0.5 моль/л) в области полос валентных колебаний молекул воды (рис. 1а) помимо полос симметричного (ν_s(O–H) = 3550 $см^{-1}$ и антисимметричного (ν_{as}(O–H) = 3640 $см^{-1}$) колебаний молекул H_2O появляются новые полосы, смещенные в низкочастотную область. Они отвечают колебаниям спиртовых групп O–H в молекуле гидратированного лиганда. Положения их максимумов (табл. 1) коррелирует со значением константы Гаммета для соответствующей молекулы L (рис. 2). Действительно, чем выше электрофильность карбонильного атома углерода при CF_3-группе, тем слабее связь O–H в гидратированной форме L и подвижнее ("кислее") атом водорода.

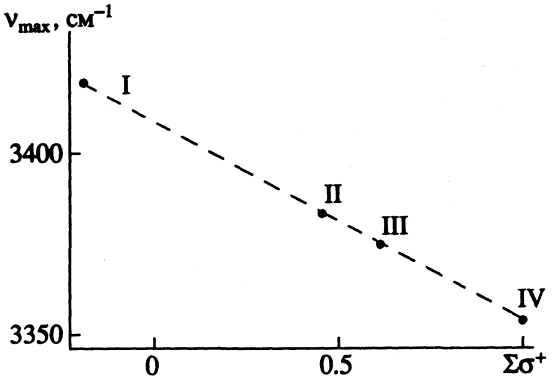


Рис. 2. Зависимость положения максимума полосы колебаний O–H гидратированной формы L от величины суммарной константы Гаммета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барт Т.Я., Караван В.С., Грекович А.Л. и др.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 7. С. 1364.
2. *Караван В.С., Никифоров В.А., Ампилогова Н.А.* // Там же. 1989. Т. 44. № 5. С. 944.
3. *Матерова Е.А., Барт Т.Я., Караван В.С., Андреев В.Ю.* // Ионный обмен и ионометрия / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Наука, 1984. Вып. 4. С. 120 - 128.
4. *Behringer C., Lehmann B., Haug J.-P. et al.* // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 233. № 1. P. 41.
5. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 510 с.
6. *Steward R., Van Dyke J.D.* // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 24. P. 3961.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1512 - 1514

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.12+539.143.43

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ СУЛЬФОКАТИОНИТА КУ-2 ПРИ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ

© 1994 г. В. Ф. Селеменев, Д. Л. Котова, Л. Б. Антаканова, В. Ю. Хохлов, И. В. Никифорук

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 12.08.93 г.

Изучены спектры протонного магнитного резонанса водных суспензий сульфокатионитов гелевой (КУ-2-8) и макропористой (КУ-23) структур при сорбции катионов лизина и гистидина. Показано влияние катионов аминокислоты на изменение структурных и энергетических характеристик воды в фазе катионитов различной структуры.

В работах [1 - 3] показана возможность исследования методом протонного магнитного резонанса (ПМР) механизма межмолекулярных взаимодействий в ионообменниках. Авторами отмечено, что изменение структуры ионообменника, как и замена вида противоиона, сказывается на химическом сдвиге протонов воды. Изучение состояния воды в ионообменниках, содержащих аминокислоты, имеет свою специфику, так как наличие дополнительных гидрофобных участков, полярных и ионных групп вызывает изменение сорбционной способности и отражается на структурных и энергетических свойствах воды в ионообменнике. Цель данной работы – изучение спектров протонного магнитного резонанса водных суспензий катионитов гелевой (КУ-2-8) и макропористой (КУ-23) структур при сорбции катионов лизина (Лиз) и гистидина (Гис).

Измерения проводили на спектрофотометре ЯМР "Tesla" с рабочей частотой 60 и 100 МГц, работающем в режиме внутренней протонной стабилизации со стабильностью условий резонанса 0.2 Гц/ч. Разрешающая способность спектрометра 0.2 Гц. Дисперсия сигнала для внешней воды 2.7×10^{-2}, а в фазе ионообменника 2.3×10^{-2} при температурах от 293 до 363 K. В качестве внешнего эталона применяли гексаметилдисилоксан в капилляре, установленном по центру ампулы. Исходные катионообменники в Н-форме насыщали в стационарных условиях по стандартной методике [4] катионами лизина и гистидина соответственно и сопоставляли спектры ПМР катионообменников соответствующих форм аминокислоты.

Как следует из рис. 1, спектр водной суспензии Н-сульфокатионита КУ-2-8 представляет собой дублет, состоящий из высокопольного сигнала протонов молекул воды межгранульного пространства (внешней) с химическим сдвигом δ_I = = 5.16 м. д. и низкопольного сигнала протонов молекул воды в фазе ионита (внутренней) с химическим сдвигом δ_{II} = 6.53 м. д. Эти результаты хорошо согласуются с данными авторов работы [1].

Спектр ПМР водной суспензии катионита КУ-2-8, содержащего катионы $Лиз^{2+}$, имеет вид хорошо разрешенного дублета с δ_I = 5.18 м. д. у протонов молекул воды межгранульного пространства и δ_{II} = 5.53 м. д. у протонов воды в фазе ионита (рис. 1). Смещение сигнала протонов молекул внутренней воды (по сравнению с Н-формой) в сильное поле на величину 1.00 м. д. указывает на изменение структурной сетки водородных связей под влиянием катионов лизина. Сорбция аминокислоты сопровождается перестройкой

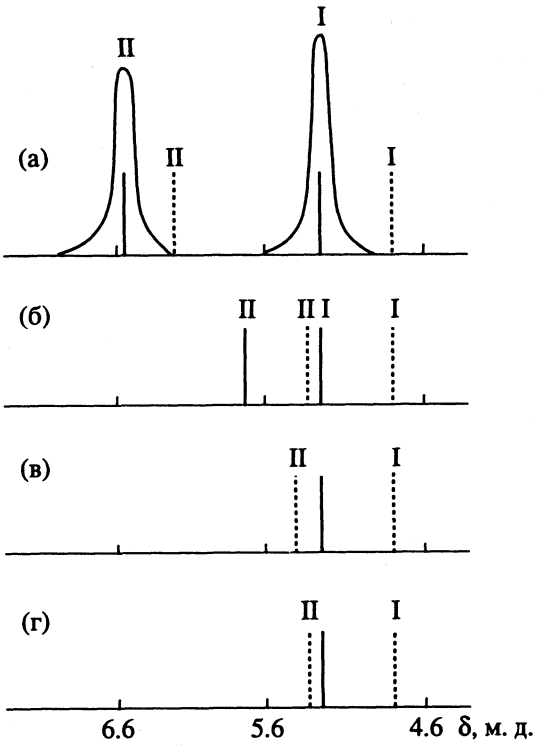
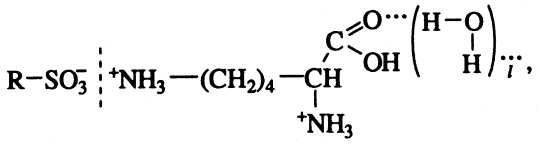


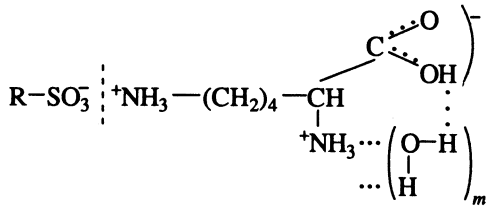
Рис. 1. Схематические спектры ПМР катионита КУ-2-8 в H^+- (а), $Лиз^{2+}$- (б), $Гис^{2+}$- (в), $Лиз^+$-формах (г) при 293 K (сплошные линии) и при 353 K (пунктирные линии).

гидратных структур, которая заключается как в изменении структуры воды вокруг аминокислоты, так и в замене части Н-связей "вода–вода" на связи "вода–аминокислота". Присутствие катионов Лиз$^{2+}$ не влияет на температурную зависимость сигнала протонов молекул воды в межгранульном пространстве, но понижает величину смещения сигнала протонов молекул внутренней воды от 5.0×10^{-3} до 4.5×10^{-3} м. д./К (рис. 2), что предполагает образование более прочных гидроксоассоциатов с группой СООН по сравнению с сульфогруппой в Н-катионите:



R – полимерная матрица.

Для катионообменника, содержащего катионы Лиз$^{+}$ и Гис$^{2+}$, спектр при 293 К представлен в виде несимметричного одиночного сигнала (δ = = 5.17 м. д. для Лиз$^{+}$ и δ = 5.18 м. д. для Гис$^{2+}$) с уширенным слабопольным крылом, что указывает на наложение резонансных сигналов протонов молекул воды в фазе ионообменника и вне ее. Вследствие разной скорости смещения химических сдвигов сигналов протонов молекул внешней и внутренней воды спектр при температуре 323 К приобретает вид дублета с δ_I = 4.91 м. д.; δ_{II} = 5.50 м. д. и δ_I = 4.92 м. д.; δ_{II} = 5.46 м. д. сответственно для катионитов, содержащих катионы Гис$^{2+}$ и Лиз$^{+}$. Разное состояние молекул воды в фазе катионита и вне ее определяет понижение скорости смещения внутренней воды в интервале температур 323 - 353 К. Наименьшая скорость смещения характерна для ионита КУ-2-8, содержащего катионы Лиз$^{+}$ (рис. 2). Вероятно, это обусловлено наличием карбоксилатной группы СОО$^{-}$ в однозарядном катионе лизина, способной к более сильным взаимодействиям с молекулами воды [5, 6]:



Некоторое усиление зависимости смещения химического сдвига от температуры для внутренней воды в катионите, содержащем Гис$^{2+}$ (по сравнению с Лиз$^{2+}$), объясняется присутствием групп NH имидазольного цикла, которые перераспределяют Н-связи между молекулами растворителя.

Спектр водной суспензии макропористого Н-сульфокатионита КУ-23 представляет собой дублет с δ_I = 5.08 м. д. и δ_{II} = 5.60 м. д. (рис. 3). Сопоставление спектров ПМР катионитов гелевой и макропористой структур указывает на то, что

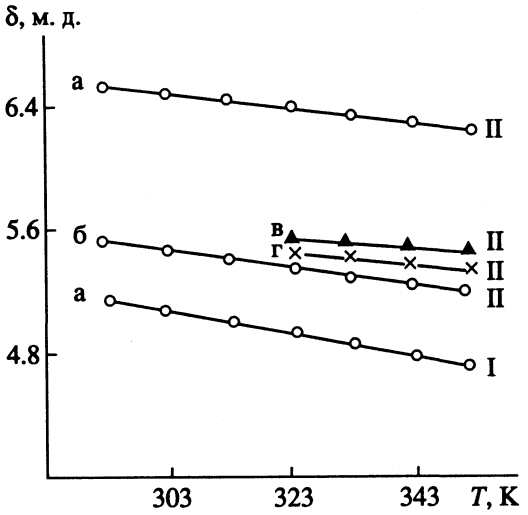


Рис. 2. Температурная зависимость химического сдвига (δ) сигналов протонов воды для катионита КУ-2-8. Обозначения соответствуют рис. 1.

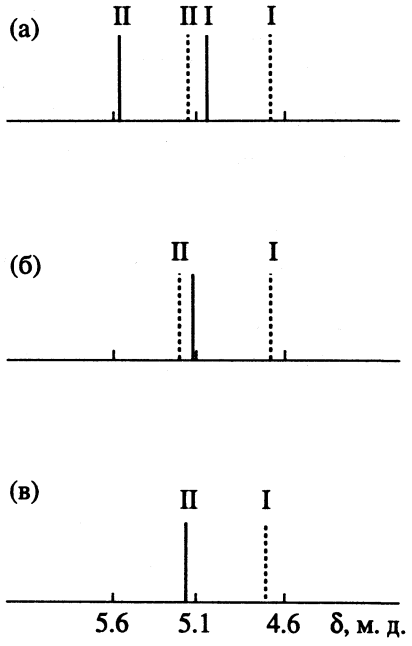


Рис. 3. Схематические спектры ПМР катионита КУ-23 (30/100) в Н$^{+}$- (а), Лиз$^{2+}$- (б), Лиз$^{+}$-формах (в) при 293 К (сплошные линии) и при 353 К (пунктирные линии).

при воздействии температуры сигнал протонов воды межгранульного пространства и в фазе ионообменника смещается для КУ-23 в сторону сильного поля на 0.42 и 0.53 м. д. соответственно. Вероятно, это вызвано более выгодным расположением (в структурном отношении) молекул растворителя в порах по сравнению с гелевым каркасом катионита КУ-2-8. Увеличение разности сигналов для внутриионитной и внешней воды макропористого сорбента на величину 0.11 м. д.

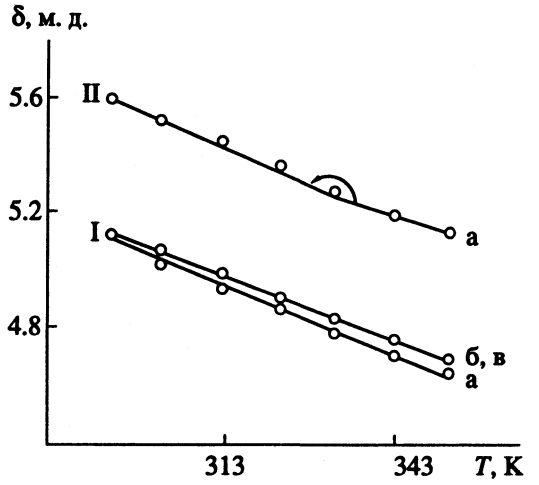


Рис. 4. Температурные зависимости химического сдвига сигналов протонов воды (δ) для катионита КУ-23 (30/100). Обозначения соответствуют рис. 3.

свидетельствует о достаточно сильном отличии структуры растворителя фазы Н-катионита от воды обычного строения. С увеличением температуры наблюдается изменение скорости смещения сигнала протонов молекул воды в фазе ионита КУ-23 (30/100) от 7.70×10^{-3} (293 - 333 K) до 4.06×10^{-3} м. д./K (333 - 353 K).

Спектр ПМР водной суспензии ионита КУ-23, содержащего катионы $Лиз^{2+}$ и $Лиз^{+}$, имеет вид одиночного сигнала в интервале температур 293 - 333 K ($\delta = 5.15$ м. д.) с некоторым уширением слабопольного крыла. Можно полагать, что это обусловлено наложением сигналов протонов молекул внутренней и внешней воды. При увеличении температуры выше 333 K начинает проявляться второй сигнал в виде четко выраженного порога (рис. 4) в слабом поле. Температурная зависимость химического сдвига протонов воды макропористого катионита, содержащего катионы лизина, и протонов внешней воды для КУ-23 в Н-форме отличаются. В присутствии катионов лизина скорость смещения сигнала равна $d\delta/dT = 7.5 \times 10^{-3}$ м. д./K, для Н-формы $d\delta/dT = 8.0 \times 10^{-3}$ м. д./K.

Приведенные результаты исследования показывают влияние строения R-радикала аминокислоты и дополнительных протонодонорных групп на энергетические и структурные характеристики воды в фазе ионообменников гелевой и макропористой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Манк В.В., Куриленко О.Д.* Исследование межмолекулярных взаимодействий в ионообменных смолах методом ЯМР. Киев, 1976. 78 с.
2. *Быстров Г.С., Григорьева Г.А., Николаев Н.И.* // Успехи химии. 1976. Т. 15. № 9. С. 1621.
3. *Николаев Б.Н., Пасечник В.А.* // Состояние воды в различных физико-химических условиях. Л., 1986. № 16. С. 52 - 54.
4. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М., 1976. С. 16 - 18.
5. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. С. 114 - 115.
6. *Либинсон Г.С.* Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. С. 21 - 23.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1515 - 1517

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123

СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ И ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ–БРАУНА

© 1994 г. А. М. Тойкка

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 23.08.93 г.

Дан вывод неравенств принципа Ле Шателье–Брауна, позволяющих сравнивать термодинамические параметры в процессах смещения при различных условиях. В частности, рассмотрены случаи изменения состояния при сохранении фазового равновесия и отсутствии равновесия между частями системы.

В данной работе рассматривается ряд вопросов теории устойчивости фазового равновесия и связанные с ними закономерности смещения равновесия в гетерогенной системе. Эти закономерности могут быть интерпретированы как правила принципа Ле Шателье–Брауна для некоторых процессов.

Будем исходить из условий устойчивости фазового равновесия в изолированной r-фазной n-компонентной системе в форме, предложенной в работе [1]

$$\sum_i d\xi_i(a_i^{(1)}\,dX_i^{(1)} + a_i^{(2)}\,dX_i^{(2)} + \ldots a_i^{(r)}\,dX_i^{(r)}) > 0, \quad (1)$$

где X_i – интенсивные термодинамические параметры (например, T – температура, $(-p)$ – давление, $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ – химические потенциалы компонентов), ξ_i – внутренний параметр, характеризующий возмущение фазового равновесия относительно экстенсивного термодинамического параметра Y_i (например, S – энтропия, V – объем, $m_1, m_2, \ldots, m_n$ – числа молей компонентов), сопряженного с параметром X_i; в верхнем индексе (k) указан номер фазы. Величины $a_i^{(k)}$ определяются следующим соотношением:

$$dY_i^{(k)} = a_i^{(k)}\,d\xi_i.$$

Параметры Y_i выбраны таким образом, что изменения каждого из них не зависят от других параметров Y_i ($i = 1, 2, \ldots$).

В неизолированной системе изменение экстенсивного параметра Y_i фазы (k) разбивается на внутреннее и внешнее

$$dY_i^{(k)} = dY_{i,\,\mathrm{int}}^{(k)} + dY_{i,\,\mathrm{ext}}^{(k)}.$$

Внешнее изменение $Y_{i,\,\mathrm{ext}}^{(k)}$, обусловленное взаимодействием системы со средой, можно считать квазистатическим, т.е. не нарушающим равновесие между фазами, но приводящим к его равновесному смещению. Интенсивные параметры при этом меняют свои значения, но, в силу условий равновесия, соблюдается равенство параметров в сосуществующих фазах. Внутреннее изменение $Y_{i,\,\mathrm{int}}^{(k)}$ обусловлено тепло- и массопередачей между фазами, а также работой, совершаемой той или иной фазой над другими фазами.

Таким образом, вторая вариация внутренней энергии и условие устойчивости разбиваются на два слагаемых

$$\delta^2 U = (\delta^2 U)_{\mathrm{ext}} + (\delta^2 U)_{\mathrm{int}} > 0$$

и с учетом (1) принимают следующий вид для гетерогенной системы:

$$\sum_i (dY_i\,dX_i)_{\mathrm{ext}} + \sum_i [d\xi_i\,(a_i^{(1)}\,dX_i^{(1)} + \ldots + a_i^{(r)}\,dX_i^{(r)}]_{\mathrm{int}} > 0 \quad (2)$$

(Y_i без верхнего индекса относится к гетерогенной системе в целом).

Неравенство (1) имеет ту же форму, что и условие устойчивости химического равновесия в случае нескольких реакций [2, 3]

$$\sum_\rho \sum_{\rho'} \frac{\partial A_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} d\xi_\rho\,d\xi_{\rho'} = \sum_\rho dA_\rho\,d\xi_\rho = \sum_\rho d\xi_\rho(\nu_{1\rho}\,d\mu_{1\rho} + \nu_{2\rho}\,d\mu_{2\rho} + \ldots) < 0, \quad (3)$$

где ρ и ρ' – номер реакции, A_ρ, ξ_ρ (или $\xi_{\rho'}$) – сродство и химическая переменная реакции, $\nu_{i\rho}$ – стехиометрический коэффициент вещества i в реакции ρ, $d\mu_{i\rho}$ – изменение μ_i при смещении равновесия реакции ρ. В неравенстве (1) учитываются не только фазовые реакции перехода веществ, но и изменения других экстенсивных параметров (энтропии, объема) при фазовых превращениях. Как указывалось в [1], величины $a_i^{(k)}$, аналогичные по смыслу параметрам $\nu_{i\rho}$, постоянны только для небольших смещений. При $T, p = \mathrm{const}$ и сохранении

термического и механического равновесия между фазами неравенство (1) может быть записано в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^{n} d\xi_i (a_i^{(1)} d\mu_i^{(1)} + a_i^{(2)} d\mu_i^{(2)} + \ldots a_i^{(r)} d\mu_i^{(r)}) = \\ = -\sum_{i=1}^{n} d\xi_i dA_i = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} d\xi_j d\xi_i > 0, \quad (4)$$

где $A_i = -\sum_{k=1}^{r} a_i^{(k)} \mu_i^{(k)}$ – сродство фазового процесса для вещества i. Для двухфазной n-компонентной закрытой системы и при сохранении термического и механического равновесия между фазами из неравенств (1) или (4) получим

$$\sum_{i=1}^{n} d\xi_i (a_i^{(1)} d\mu_i^{(1)} + a_i^{(2)} d\mu_i^{(2)}) = \\ = \sum_{i=1}^{n} d\xi_i (a_i^{(1)} d\mu_i^{(1)} - a_i^{(1)} d\mu_i^{(2)}) = \\ = \sum_{i=1}^{n} dm_i^{(1)} d(\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) > 0. \quad (5)$$

На основе приведенных выше неравенств рассмотрим некоторые закономерности смещения равновесия в двухфазных системах с позиций принципа Ле Шателье–Брауна. Общее соотношение, выражающее принцип для двухфазных многокомпонентных систем, установлено в работе [1] как следствие неравенства (1). Запишем его для процессов, изменяющих состояние фаз, в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{X_2^{(1)}-X_2^{(2)}, \ldots, X_{n+2}^{(1)}-X_{n+2}^{(2)}} > \\ > \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{X_2^{(1)}-X_2^{(2)}, \ldots, X_{n+1}^{(1)}-X_{n+1}^{(2)}, Y_{n+2}^{(1)}} > \ldots \quad (6) \\ > \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{X_2^{(1)}-X_2^{(2)}, Y_3^{(1)}, \ldots, Y_{n+2}^{(1)}} > \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{Y_2^{(1)}, \ldots, Y_{n+2}^{(1)}} > 0,$$

$$(Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2} = \text{const}).$$

Доказательство неравенств (6) сводится к анализу знака второго слагаемого правой части соотношения ($i \neq 1$, $Y_i = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{X_i^{(1)}-X_i^{(2)}} = \\ = \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_i^{(1)}} + \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_i^{(1)}}\right)_{Y_1} \left(\frac{\partial Y_i^{(1)}}{\partial Y_1}\right)_{X_i^{(1)}-X_i^{(2)}}. \quad (7)$$

Из условий устойчивости – следствий (2)

$$\left[\frac{\partial (X_i^{(1)} - X_i^{(2)})}{\partial Y_i^{(1)}}\right]_{Y_1} > 0$$

и соотношений взаимности

$$\left(\frac{\partial Y_i^{(1)}}{\partial Y_1}\right)_{X_i^{(1)}-X_i^{(2)}} = -\left[\frac{\partial X_1}{\partial (X_i^{(1)} - X_i^{(2)})}\right]_{Y_1}$$

следует

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_i^{(1)}}\right)_{Y_1} \left(\frac{\partial Y_i^{(1)}}{\partial Y_1}\right)_{X_i^{(1)}-X_i^{(2)}} = \left[\frac{\partial X_1}{\partial (X_i^{(1)} - X_i^{(2)})}\right]_{Y_1} \times \\ \times \left[\frac{\partial (X_i^{(1)} - X_i^{(2)})}{\partial Y_i^{(1)}}\right]_{Y_1} \left[-\frac{\partial X_1}{\partial (X_i^{(1)} - X_i^{(2)})}\right]_{Y_1} < 0, \quad (8)$$

т.е. второе слагаемое (7) – отрицательно; это непосредственно приводит к неравенствам (6).

Закрепление величины $Y_i^{(1)}$ (при Y_i = const) указывает на отсутствие фазового перехода для параметра i: энтропии фаз (или объемы фаз, или количество данного вещества в фазах) постоянны. Условие $X_i^{(1)} - X_i^{(2)}$ = const предполагает соответствующий фазовый переход и, в частности, при $X_i^{(1)} - X_i^{(2)} = 0$ – равновесие фаз относительно параметра i (частичное равновесие).

Из цепочки неравенств (6) следует, что изменение обобщенной координаты (экстенсивного параметра Y_1) при действии сопряженной обобщенной силы (интенсивного параметра X_1) становится менее интенсивным при замене условий $X_i^{(1)} - X_i^{(2)}$ = const на условие $Y_i^{(1)}$ = const. Таким образом, при отсутствии ограничений на вторичные обобщенные силы $X_i^{(1)} - X_i^{(2)} \neq$ const последние ослабляют результат воздействия первичной силы X_1 на координату Y_1. Это заключение согласуется с формулировками принципа Ле Шателье–Брауна для процессов, происходящих с участием вторичных сил [4 - 6].

Рассмотрим смещение в n-компонентной закрытой системе при изменении температуры, т.е. производную $\partial S/\partial T$ или $T(\partial S/\partial T)$ (теплоемкость) при различных способах закрепления параметров.

При V, m_i = const имеет место следующая цепочка неравенств (6):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T^{(1)}=T^{(2)},\,p^{(1)}=p^{(2)},\,\mu_i^{(1)}=\mu_i^{(2)}} > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T^{(1)}=T^{(2)},\,p^{(1)}=p^{(2)},\,m_i^{(1)}} > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T^{(1)}=T^{(2)},\,V^{(1)},\,m_i^{(1)}} > 0, \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{9}$$

Первая из производных (9) характеризует смещение при массообмене всеми веществами между фазами, а также термическом и механическом равновесии. При условии $T^{(1)} = T^{(2)}$, $p^{(1)} = p^{(2)}$, $m_i^{(1)}$ = = const массообмена между частями системы нет: существует частичное (механическое) равновесие. При условии $T^{(1)} = T^{(2)}$, $V^{(1)}$ = const, $m_i^{(1)}$ = const части системы разделены жесткой перегородкой и не могут совершать друг над другом механическую работу. Условие $T^{(1)} = T^{(2)}$ выполняется и при отсутствии непосредственного теплового контакта между частями системы – обе части по условиям процесса находятся в контакте с одним термостатом и, следовательно, имеют одинаковые температуры. Условие закрепления параметров у первой из производных (9) отвечает равновесию между фазами, в остальных случаях существует только частичное равновесие между частями системы.

Таким образом, при постоянстве общего объема и масс компонентов двухфазной системы справедливо

$$C_{p^{(1)}=p^{(2)},\,\mu_i^{(1)}=\mu_i^{(2)}} > C_{p^{(1)}=p^{(2)},\,m_i^{(1)}} > C_{V^{(1)},\,m^{(1)}} > 0,$$

где C – теплоемкость; в нижнем индексе указаны дополнительные условия постоянства параметров.

Постоянство масс некоторых веществ (l) в фазах ($m_1^{(r)}, m_2^{(r)}, \ldots, m_l^{(r)}$ = const) означает, что части системы разделены перегородкой, непроницаемой для указанных l веществ. При этом может быть достигнуто осмотическое равновесие – соответствующие производные не рассматриваются в настоящем сообщении.

Результаты, аналогичные приведенным для теплоемкости, могут быть приведены для других параметров. Например, для изоэнтропийной сжимаемости закрытой двухфазной многокомпонентной системы κ:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right); \quad \kappa_{T^{(1)}=T^{(2)},\,\mu_i^{(1)}=\mu_i^{(2)}} > \kappa_{T^{(1)}=T^{(2)},\,m_i^{(1)}} > \kappa_{S^{(1)},\,m^{(1)}} > 0.$$

Таким образом, сжимаемость при равновесии между фазами ($T^{(1)} = T^{(2)}$, $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$) имеет наибольшее значение. Условия $T^{(1)} = T^{(2)}$, $m_i^{(1)}$ = const и $S^{(1)}$, $m^{(1)}$ = const означают, что части системы разделены диатермической и адиабатической перегородкой соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тойкка А.М.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 7. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. С. 31 - 53.
2. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
3. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
4. *Русанов А.И., Шульц М.М.* // Вестн. ЛГУ. 1960. № 4. С. 60.
5. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967.
6. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1518 - 1519

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.712.735.759:54.03

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА И ИХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ

© 1994 г. О. Б. Томилин, К. Н. Нищев, А. М. Зюзин, А. В. Явкина, Э. П. Санаева

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск

Поступила в редакцию 30.09.93 г.

Методами Фарадея и ЭПР при комнатной температуре изучены магнитные свойства ряда производных фенотиазина и их катион-радикалов. Отмечена нелинейная зависимость магнитной восприимчивости N-пропаргилфенотиазина и его катион-радикала от напряженности магнитного поля.

В работе [1] показана теоретическая возможность эффектов магнитного упорядочения в органических молекулах, содержащих систему сопряженных связей, взаимодействующую с неспаренными электронами, которые локализованы на тех или иных фрагментах молекулы. В известном смысле соединениями, моделирующими указанные в [1] условия, являются производные ацетилена, содержащие в качестве заместителей свободные радикалы.

В данной работе приводятся результаты исследования магнитных свойств ряда производных фенотиазина: N-метил-, N-метил-2-хлор-, N-пропаргил-, N-пропаргил-2-хлорфенотиазина и их катион-радикалов. Во всех катион-радикалах противоионом является анион ClO_4.

Удельная магнитная восприимчивость χ исследуемых соединений измерялась методами Фарадея и Торпа–Сентфла на установке с чувствительностью 10^{-9} см^3/г. Измерения χ для N-метил- и N-метил-2-хлорфенотиазина в интервале напряженности магнитного поля $100 \le H \le 10000$ Э при комнатной температуре показали, что данные соединения являются диамагнитными с магнитной восприимчивостью $\chi = -(4.0 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ см^3/г, которая в пределах чувствительности метода не зависела от напряженности магнитного поля. Катион-радикалы этих соединений оказались парамагнитными с $\chi_1 = +(6.0 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ см^3/г и $\chi_2 = +(0.6 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ см^3/г сответственно. При этом, как и для исходных соединений, в исследованных катион-радикалах не было отмечено зависимости магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля (рис. 1).

Существенно иные результаты были получены при исследовании статических магнитных свойств соединений, содержащих пропаргильную группу. На рис. 2 предстaвлены полевые зависимости магнитной восприимчивости N-пропаргилфенотиазина и его катион-радикала. Явная зависимость магнитной восприимчивости этих соединений от напряженности магнитного поля может свидетельствовать о наличии магнитно-упорядоченных включений в образцах. Аналогичные полевые зависимости магнитной восприимчивости наблюдались и при исследовании магнитных

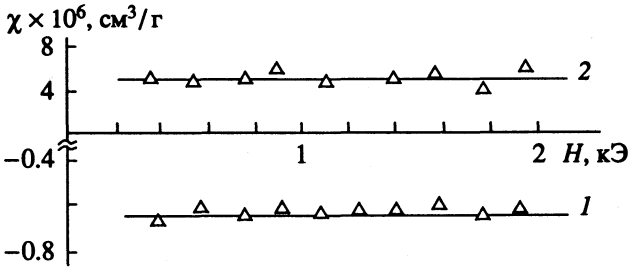


Рис. 1. Полевые зависимости магнитной восприимчивости N-метилфенотиазина (*1*) и его катион-радикала (2).

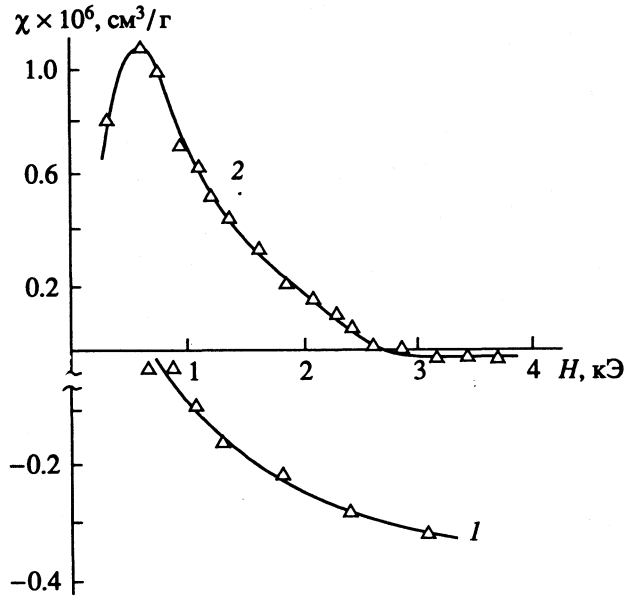


Рис. 2. Полевые зависимости магнитной восприимчивости N-пропаргилфенотиазина (*1*) и его катион-радикала (2).

свойств N-пропаргил-2-хлорфенотиазина и его катион-радикала. Введение хлора в качестве заместителя в катион-радикалы фенотиазина приводит к уменьшению парамагнитной восприимчивости соединения, что можно объяснить уменьшением за счет введения хлора концентрации неспаренных электронов в единице объема.

Методом ЭПР при комнатной температуре были определены концентрации парамагнитных центров в исследуемых образцах. Оказалось, что катион-радикалам с большей статической магнитной восприимчивостью соответствует меньшая концентрация парамагнитных центров, определенная по площади под кривой резонансного поглощения энергии. Это может быть объяснено наличием парамагнитных центров с малым временем спин-решеточной релаксации, вносящих вклад в статическую магнитную восприимчивость и определяющих широкую нерегистрируемую линию ЭПР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Овчинников А.А.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 928.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1520 - 1522

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.717.5

ИНИЦИИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ 3-ТРИФТОРМЕТИЛНИТРОБЕНЗОЛА

© 1994 г. В. И. Манов-Ювенский

Научно-исследовательский институт химических средств защиты растений, Москва

Поступила в редакцию 07.10.93 г.

Установлено, что процесс каталитического карбонилирования циклогексиламина при восстановлении 3-трифторметилнитробензола протекает квазистационарно: с малой скоростью в присутствии N-циклогексилмоноселенолкарбамата и с большой скоростью в присутствии N-циклогексилполиселенолкарбаматов. Показано, что смена квазистационарных процессов осуществляется в ходе каталитической реакции самопроизвольно или после инициирования кратковременными внешними воздействиями на реакционную массу.

Каталитические процессы получения изоцианатов, карбаматов и мочевин карбонилированием азотсодержащих соединений включают окислительное карбонилирование с участием соединений переходных металлов, серы, селена [1 - 3]. В присутствии нитросоединений селеновые катализаторы осуществляют карбонилирование аминов весьма необычно: скорость реакции резко меняется от слабых внешних воздействий [2 - 5].

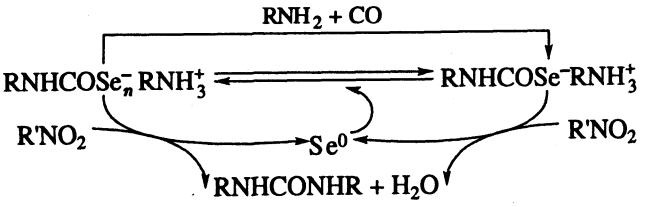
В настоящей работе показано, что в основе этого явления лежат два свойства катализаторов, ранее изученных по отдельности на других объектах [6 - 8]: двойственная активность катализатора и его податливость – способность самопроизвольно изменяться в ходе катализируемой реакции под действием реакционной массы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитический процесс проводили при 80°C в термостатируемом реакторе с равномерным во времени перемешиванием. Исходный раствор содержал 2.7 моль/л циклогексиламина и 0.05 - 0.5 моль/л 3-трифторметилнитробензола в хлорбензоле, а также N-циклогексилселенолкарбаматы, которые получали при 7 - 9°C по стехиометрическим реакциям из CO, циклогексиламина и (0.02 моль/л) селена [9] в реакторе до загрузки реагентов. За ходом реакции карбонилирования следили по поглощению CO волюмометрически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каталитический процесс синтеза N,N'-дициклогексилмочевины окислительным карбонилированием циклогексиламина при восстановлении 3-трифторметилнитробензола протекает квазистационарно с малой скоростью (до 0.2 моль/(л ч)) в присутствии N-циклогексилмоноселенолкарбамата и с большой скоростью (2.3 - 2.5 (моль/(л ч)) в присутствии N-циклогексилполиселенолкарбаматов (n = 2, 3, 4) (рис. 1). Каталитический процесс основан на одновременном протекании двух реакций: 1) образования из амина, CO и селена N-алкилселенолкарбаматов, 2) окисления их до селена и N,N'-диалкилмочевины [3 - 5]:



Зависимости скоростей образования (W_1) и окисления (W_2) селенолкарбаматов от конверсии селена при избытке реагентов проходят через максимумы (рис. 2) [3, 10].

Кривые *1* и *2'* пересекаются в точках *3'*, *4*, *5'*, разделяющих на зоны *A*, *B*, *C*, *D* весь интервал податливости каталитической системы (интервал, в котором система способна самопроизвольно изменяться в ходе катализируемой реакции). В этих зонах скорость одной из реакций (1) или (2) преобладает над другой. Каталитическая система в ходе катализируемой реакции самопроизвольно переходит в точки *3'* (из зон *A*, *B*) и *5'* (из зон *C*, *D*), где она квазистационарна (равны скорости образования и расходования селенолкарбаматов) и устойчива (в прилегающих к этим точкам зонах преобладают процессы, которые уменьшают отклонение системы от точек *3'* и *5'*). Изменение состава реакционной массы сопровождается смещением кривых *1* и *2'*, а также квазистационарных составов, соответствующих точкам *3'* и *5'*. Например, при избытке амина и $W_2 \sim c$ (c – концен-

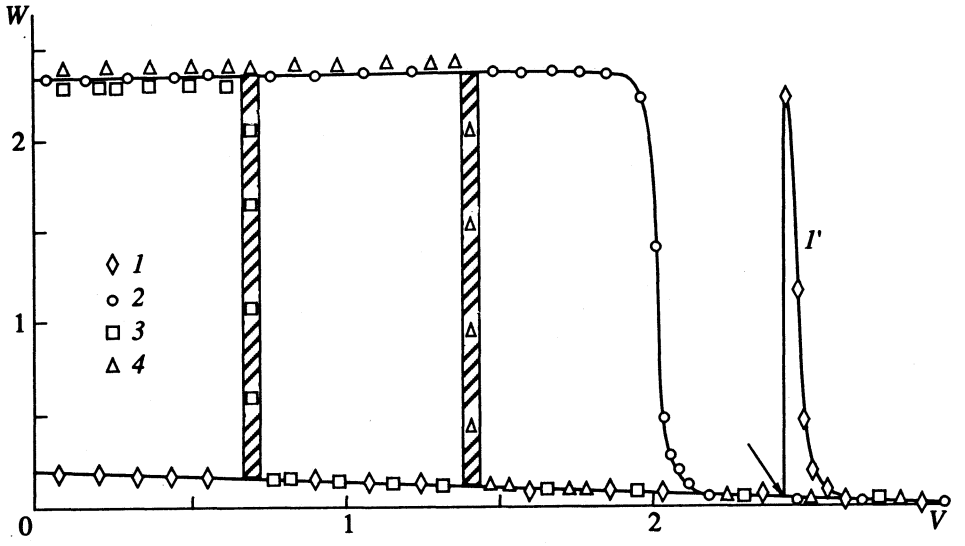


Рис. 1. Влияние конверсии CO (*V*, моль/моль нитросоединения) на скорость реакции (*W* моль/(л ч)) в присутствии моно- (*1*, *1'*), ди- (*2*), три- (*3*) и тетраселенолкарбаматов (*4*). Интервалы кратковременного (3 - 5 мин) охлаждения реакционной массы до 10°C заштрихованы. Прекращение перемешивания на 6 мин отмечено стрелкой.

трация нитросоединения) уменьшение *c* приводит к смещению кривой *2* в направлении *2'* → *2"* и монотонному изменению составов *3* и *5* в направлении *3* → *3'* → *3"* и *5* → *5'* → *5"* (рис. 2). При этом должна монотонно снижаться скорость медленного квазистационарного процесса, протекающего в присутствии каталитической системы, обогащенной N-циклогексилмоноселенолкарбаматом, что соответствует экспериментальным данным (рис. 1, 3).

Кроме того, скорость быстрого квазистационарного процесса, протекающего в присутствии N-циклогексилполиселенолкарбаматов, должна оставаться постоянной (что также соответствует экспериментальным данным (рис. 1, 3)), пока концентрация нитросоединения не опустится ниже величины $c_к$ (рис. 2, кривая *2"*). После этого система утратит квазистационарность и самопроизвольно обретет новый квазистационарный состав (*5"*). Для податливой каталитической системы самопроизвольная смена квазистационарных режимов может протекать быстро в узком интервале конверсий реагентов. В изучаемой реакции смена квазистационарных режимов протекает за 2 - 3 мин в интервале конверсии CO, соизмеримой с количеством катализатора (рис. 1, 3). Из изложенного следует, что конверсия CO($V_к$), при которой происходит самопроизвольная смена режимов, связана с величиной начальной концентрации нитросоединения уравнением

$$V_к/x = 1 - c_к/c_0.$$

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные (r = 0.994) при $c_к$ = 0.042 моль/л, x = 2.4, причем у каталитического процесса с начальной концентрацией 3-трифторметилнитробензола 0.03 и 0.04 моль/л отсутствует быстрый квазистационарный режим.

При нарушении квазистационарности податливость каталитической системы, очевидно, увеличивается, что позволяет инициировать смену квазистационарных режимов кратковременными внешними воздействиями на реакционную массу,

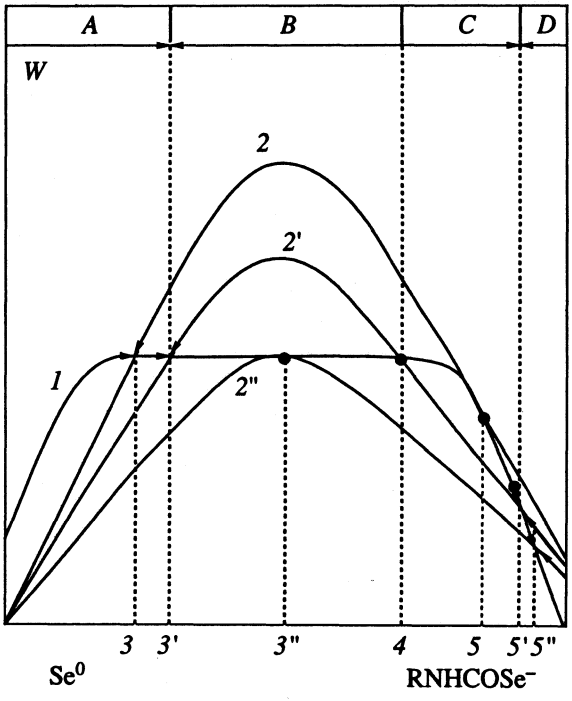


Рис. 2. Диаграмма зависимости скоростей *W* образования (*1*) и окисления (*2*, *2'*, *2"*) селенолкарбаматов от конверсии селена.

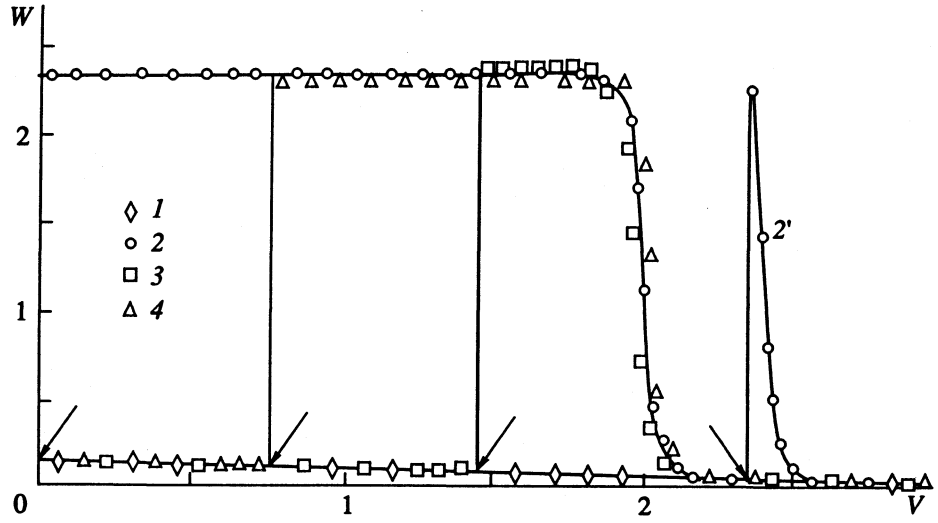


Рис. 3. Влияние конверсии CO (*V*, моль/моль нитросоединения) на скорость реакции (*W*, моль/(л ч)) в присутствии N-циклогексилмоноселенолкарбамата до (*1*) и после (*2 - 4*, *2'*) инициирования медленного процесса прекращением перемешивания на 3 - 5 мин. Места инициирования отмечены стрелками.

достаточными для нарушения квазистационарности. Поскольку смена режимов осуществляется самопроизвольно, то внешние воздействия могут не вносить дополнительной энергии, как, например, кратковременное прекращение перемешивания (для торможения транспортировки CO в раствор и накопления полиселенолкарбаматов) или кратковременное охлаждение реакционной массы (для замедления расходования селенолкарбаматов и накопления моноселенолкарбаматов) [2 - 4]. Если после инициирования каталитическая система окажется в зоне, прилегающей к другому квазистационарному составу, то она самопроизвольно приобретет новый состав. Это проявляется в смене квазистационарных режимов при $V < V_к$ (рис. 1, 3). Если после инициирования система окажется в зоне, прилегающей к исходному квазистационарному составу, например при $V > V_к$, когда других квазистационарных составов нет, тогда она самопроизвольно вернется к исходному состоянию. При этом скорость в узком интервале времени и конверсии реагентов возвращается к первоначальной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Манов-Ювенский В.И., Нефедов Б.К.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 889.
2. *Манов-Ювенский В.И., Кузнецов С.Л.* Инициированный катализ при окислительном карбонилировании аминов. Черкассы, 1987. 16 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ. 14.07.87. № 958-хп87.
3. *Манов-Ювенский В.И., Кузнецов С.Л.* // Химия и применение пестицидов: Сб. науч. тр. ВНИИХСЗР. М.: НИИТЭХИМ, 1990. С. 20 - 28.
4. *Манов-Ювенский В.И.* // Тез. докл. V Московск. конф. по органической химии и технологии. М.: ВХО им. Д.И. Менделеева, 1989. С. 10.
5. *Манов-Ювенский В.И., Кузнецов С.Л.* // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 12. С. 2480.
6. *Слинько М.Г., Слинько М.М.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 4. С. 561.
7. *Розовский А.Я.* Катализатор и реакционная среда. М.: Наука, 1988. С. 64 - 200.
8. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. 263 с.
9. *Манов-Ювенский В.И., Кузнецов С.Л.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 1. С. 159.
10. *Манов-Ювенский В.И., Кузнецов С.Л.* Исследование реакции селена с окисью углерода и аминами. Черкассы, 1987. 20 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ. 14.07.87. № 959-хп87.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1523 - 1524

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127.4:547

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕЖДУ АНИЛИНОМ И КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ГЕКСАНЕ

© 1994 г. А. Ю. Уткин, А. Л. Чимишкян, И. Г. Дмитриева

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

Поступила в редакцию 20.12.93 г.

Изучено влияние концентрационного фактора на равновесие при комплексообразовании анилина с карбоновыми кислотами в гексане методом УФ-спектроскопии. Показано существование трех концентрационных диапазонов: при малых концентрациях кислоты комплексообразование не наблюдается, с увеличением концентрации кислоты значение K_p становится больше нуля, однако является величиной переменной, наконец, в третьей области значение константы равновесия достигает постоянных величин. Этот эффект объяснен влиянием среды на равновесие мономер–димер кислоты. Показана возможность выбора условий проведения кинетических исследований, при которых процессом комплексообразования можно пренебрегать.

При ацилировании аминов ангидридами карбоновых кислот выделяющаяся в ходе реакции кислота склонна к образованию комплексов с исходным амином. Математический аппарат для общего случая описания кинетики подобных реакций разработан достаточно хорошо [1]. Однако способность кислоты образовывать комплексы различного состава [2], а также влияние на данный процесс таких факторов, как температура, растворитель, соотношение исходных компонентов, их концентрации в растворе и т.д., существенно затрудняют определение вклада комплексообразования в общую скорость ацилирования.

В большом количестве работ, посвященных изучению кинетики ацилирования анилинов ангидридами карбоновых кислот, взаимодействию кислоты с амином практически не уделяется внимания. Приводимые данные по комплексообразованию, как правило, косвенные, а в ряде исследований этот процесс не учитывается вовсе [3].

Систематическое изучение данной реакции комплексообразования необходимо не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Разработанная в последнее время математическая модель реакции переацилирования открывает новые возможности для получения ацилированных ароматических аминов при помощи ангидридов [4]. Поскольку реакция комплексообразования протекает почти мгновенно, то представлялось целесообразным рассматривать систему кислота–амин в состоянии равновесия:

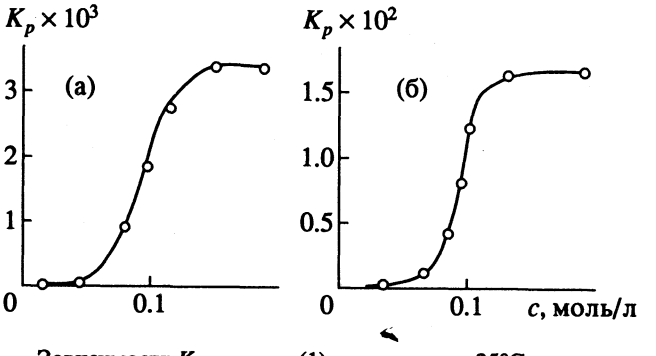
$$PhNHR + R'COOH \overset{K_p}{\rightleftharpoons} PhN^+H_2R \cdot R'COO^- \quad (1)$$

(в данной работе R = CH_3, CH_3CH_2, CH_3OCH_2 и $ClCH_2$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс взаимодействия анилина с карбоновыми кислотами изучали в среде гексана при 25°C. Концентрация анилина была постоянной и равной 7×10^{-3} моль/л. Анилин и карбоновые кислоты очищали по известным методикам [5]. Исследование осуществляли методом УФ-спектроскопии с использованием прибора "Specord M-40". Реакцию проводили в кювете спектрофометра толщиной 1 мм. Температуру поддерживали при помощи термостата с точностью ±0.1 K.

В кювету сравнения помещали гексан, а в рабочую кювету – 0.3 мл раствора анилина в гексане. Регистрировали оптическую плотность раствора на длине волны 287.4 нм, после чего в основную кювету добавляли 0.02 мл раствора кислоты в гексане, тщательно перемешивали и определяли оптическую плотность раствора, величину которой (неизменную во времени) использовали при расчетах. Расчет констант равновесия проводили по результатам семи независимых измерений при варьировании концентрации кислоты и времени



Зависимости K_p реакции (1) в гексане при 25°C от концентрации пропионовой (а) и метоксиуксусной (б) кислот; концентрация анилина $c_a^0 = 7 \times 10^{-3}$ моль/л.

Значения K_p реакции (1) и pK_a [6] для ряда карбоновых кислот

Кислота	pK_a	$(K_p \pm \Delta K_p) \times 10^3$
Пропионовая	4.87	3.35 ± 0.12
Уксусная	4.75	4.22 ± 0.19
Метоксиуксусная	3.57	16.79 ± 0.10
Хлоруксусная	2.87	42.09 ± 0.13

Примечание. Константы K_p рассчитывались с учетом среднеквадратичного отклонения при надежности 0.95.

фиксации неизменной оптической плотности (от 15 до 30 мин).

Начальную и текущую концентрации анилина находили по калибровочному графику с учетом разбавления. Константу равновесия реакции определяли по формуле

$$K_p = (c_a^0 - c_a)/(c_к - c_a^0 + c_a)c_a, \qquad (2)$$

где c_a^0 – начальная общая концентрация анилина; c_a – концентрация анилина в свободной форме; $c_к$ – общая концентрация карбоновой кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость K_p от концентрации пропионовой и метоксиуксусной кислот представлена на рисунке.

Видно, что наблюдаемые константы равновесия растут с увеличением концентрации кислоты и выше определенных значений концентраций выходят на плато, асимптотически приближаясь к предельным величинам. Их значения приведены в таблице. Так как K_p (таблица) увеличивается с ростом силы кислоты, то можно предположить, что эта зависимость будет линейна в координатах $\lg K_p$–pK_a. Действительно, зависимость логарифма константы равновесия от pK_a кислоты описывается уравнением

$$\lg K_p = (0.16 \pm 0.05) - (0.54 \pm 0.01)pK_a,$$

$$n = 4, \quad R = 0.99, \quad s = 4 \times 10^{-4}.$$

Таким образом, существуют три концентрационных диапазона взаимодействия карбоновых кислот с анилином. При малых концентрациях кислоты константа равновесия практически равна нулю. С увеличением концентрации K_p становится больше нуля, однако является величиной переменной. Наконец, в третьей области концентраций значение константы равновесия постоянно.

Как нам удалось выяснить, нигде в литературе подобный факт переменного равновесия не описан. Поскольку концентрация анилина сохраняется постоянной, то можно предположить, что указанный эффект обусловлен особенностями карбоновой кислоты при разбавлении в апротонном неполярном растворителе. Известно, что в таких условиях кислота находится в равновесии димер–мономер [7, 8]. Если предположить, что в комплексообразовании может принимать участие только мономерная форма кислоты, то это означает, что при достаточно низких концентрациях в гексане кислота находится только в виде димера, как и в газовой фазе. По-видимому, в данном случае мы сталкиваемся с существенным влиянием среды на равновесие мономер–димер кислоты, причем не исключается возможность стабилизации мономерной формы с ростом концентрации кислоты за счет образования новых водородных связей. Поскольку изменение свойств среды происходит постепенно, то и отношение двух форм кислоты не будет характеризоваться постоянной величиной, пока между ними не установится равновесие, не зависящее от концентрационного фактора.

Данная информация в дальнейшем будет расширена на примерах комплексообразования замещенных анилинов с различными карбоновыми кислотами.

Таким образом, при выборе условий для проведения кинетических измерений реакции ацилирования анилинов ангидридами карбоновых кислот имеет смысл либо полностью пренебрегать процессом комплексообразования, либо учитывать его как величину постоянную, что соответствует первому и третьему концентрационным диапазонам. Попадание в среднюю область концентраций может приводить к получению неверных результатов, в особенности, если константы каталитической и некаталитической реакций определяются из одной кинетической кривой [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф.* Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1975. С. 478.
2. *Богачев Ю.С., Шапитько Н.Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2617.
3. *Литвиненко Л.М., Олейник Н.М.* // Укр. хим. журн. 1966. Т. 32. № 2. С. 174.
4. *Уткин А.Ю., Чимишкян А.Л.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2800.
5. *Вайсбергер А.А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 518.
6. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. С. 180.
7. *Литвиненко Л.М., Александрова Д.М., Жилинская А.А.* // Укр. хим. журн. 1960. Т. 26. № 4. С. 476.
8. *Олейник Н.М., Сорокин М.Н., Литвиненко Л.М.* // Там же. 1972. Т. 38. № 4. С. 343.
9. *Калиньш К.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 9. С. 1978.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1525 - 1527

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.15

ДИФФУЗИЯ ИЗ ИСТОЧНИКА С ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ДИФФУЗАНТА

© 1994 г. В. В. Громов*, Е. П. Набережнева**, В. Д. Акиньшин***

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

**Екатеринбургский инженерно-педагогический институт

***Черкасский инженерно-технологический институт

Поступила в редакцию 23.12.93 г.

Проанализирован процесс вертикальной диффузии радионуклидов в почвах (для пойм рек) с учетом периодического увеличения их концентрации в поверхностном слое при весенних разливах рек.

Миграция радионуклидов искусственного происхождения, выпавших в результате различных аварийных ситуаций на земную поверхность, играет важную роль в формировании "дозовых нагрузок" на живые организмы. Данный процесс зависит от многих факторов: начальных физико-химических форм радионуклидов, попавших на поверхность почвенного слоя; последующих процессов (биологических, биохимических, физико-химических) их трансформации в почвах; состава почвенного слоя, его влажности, климатических условий в конкретном регионе; технической деятельности человека; вида растительности и ее распространения; водного режима в данном регионе и т.д.

Перечисленные факторы не равнозначны, так как их интенсивность и продолжительность действия различны. Поэтому точное математическое моделирование миграции радионуклидов в глубь почвенного слоя с учетом всех факторов, которые иногда оценить количественно невозможно, – практически бесперспективная задача. Обычно предпочтение отдается учету передвижения радионуклидов с почвенной влагой и диффузии, так как эти процессы поддаются достаточно точному математическому описанию и позволяют учесть такие основные факторы, как структура почв и их адсорбционные свойства [1]. При таком подходе миграция радионуклидов в почвах и грунтах рассматривается как ступенчатый процесс последовательного перехода ионов в адсорбированное состояние, медленная диффузия в твердой фазе, выход в жидкую фазу (почвенный раствор) и быстрая диффузия в растворе, вновь адсорбция и т.д. Сам процесс диффузии в данной ситуации определяется как совокупность его элементарных составляющих, и единственной причиной передвижения вещества является градиент концентрации вещества в почвенном слое.

Движения катионов и анионов с почвенным раствором обычно существенно различны. Почвы, грунты, как правило, не обладают сколько-нибудь существенной способностью адсорбировать анионы (за исключением фосфат-ионов). Поэтому анионы довольно легко перемещаются с почвенной влагой, а присутствие твердой фазы в основном сводится к образованию геометрических препятствий при диффузии анионов. В то же время катионы жидкой фазы в процессе диффузии непрерывно обмениваются с адсорбированными, что ведет к существенному изменению "катионного состава" диффундирующего вещества. Этот процесс идет эффективнее с увеличением обменной емкости системы. Если катионная емкость обмена настолько мала, что ионообменную адсорбцию катионов можно не учитывать, диффузия катионов будет практически не отличаться от диффузии анионов.

В основе описания миграции радионуклидов в грунтах и почвах с использованием уравнений диффузии лежат два основных допущения: 1) решения уравнений диффузий, относящихся к однородной среде, распространяются на сугубо неоднородную систему (почва, грунт); 2) миграция радионуклидов независимо от ее конкретного механизма рассматривается как диффузионный процесс. Следовательно, коэффициент диффузии характеризует возможный набор факторов, определяющих перемещение радионуклида в анализируемой системе (в этом смысле коэффициент диффузии является кажущейся величиной, $D_к$). Соответствие $D_к$ истинному коэффициенту диффузии зависит от того, насколько принятые допущения отвечают реальному механизму миграции радионуклидов.

Рассматривается несколько общих случаев вертикальной миграции радионуклидов (в основном стронция-90 и цезия-137) в почвах для различных начальных условий, когда до начала диффузии почва не содержит радионуклидов. Предполагается, что они поступают через поверхность, и их концентрация на поверхности может либо оставаться постоянной, либо уменьшаться, либо даже линейно возрастать со временем [1].

Распределение стронция-90 по глубине почвы в случае периодических разливов реки

x, см	t, мес.				
	0	3	6	9	12
	Первый период				
0	0.100	0.678	0.152	0.070	0.035
5	0.030	0.029	0.340	0.450	0.652
10	0.002	0.005	0.115	0.216	0.370
15	0.000	0.001	0.011	0.050	0.102
20	0.000	0.000	0.009	0.017	0.082
25	0.000	0.000	0.001	0.010	0.017
30	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Второй период				
0	0.035	0.525	0.144	0.095	0.081
5	0.562	0.492	0.356	0.261	0.281
10	0.370	0.410	0.528	0.675	0.780
15	0.102	0.210	0.300	0.330	0.552
20	0.082	0.103	0.120	0.132	0.130
25	0.017	0.020	0.061	0.081	0.090
30	0.000	0.000	0.005	0.006	0.007
	Третий период				
0	0.081	0.300	0.162	0.100	0.050
5	0.281	0.276	0.300	0.331	0.156
10	0.780	0.791	0.656	0.503	0.507
15	0.552	0.563	0.705	0.805	0.925
20	0.130	0.132	0.213	0.306	0.536
25	0.090	0.092	0.160	0.202	0.204
30	0.007	0.008	0.008	0.008	0.009

Примечание. Коэффициент диффузии 7.5×10 см^2/с, три периода, период 12 мес, x – глубина, функция $f(t)$ – псевдоэкспонента, почва алювиальная, слабо гелевая, $k = 0.312$, $\alpha = 1.439$ с$^{-1}$.

Несколько иная ситуация реализуется в поймах рек, поскольку концентрация радионуклидов на поверхности должна изменяться периодически за счет регулярно повторяющихся весенних разливов. С учетом всех упомянутых допущений будем рассматривать диффузионное распространение радионуклидов в глубину почвенного слоя с поверхности. Концентрация радионуклидов $f(x, t)$ на поверхности является периодической функцией времени t, т.е. $f(0, t) = f(t)$ при $x = 0$. Координата $x = 0$ (начало координат) соответствует положению поверхности. В глубине почвенного слоя при $t = 0$ радионуклиды отсутствуют.

Диффузию радионуклидов в данном случае можно описать, решая нестационарное уравнение диффузии

$$\frac{\partial U(x, t)}{\partial T} = D_к \left[\frac{\partial^2 U(x, t)}{\partial x^2} \right] - \lambda U, \qquad (1)$$

где $U(x, t)$ – концентрация радионуклидов в почве, $D_к$ – кажущийся коэффициент диффузии, λ – постоянная распада. Слагаемое λU учитывает убыль концентрации радионуклидов за счет их радиоактивного распада, для долгоживущих радионуклидов этим слагаемым можно пренебречь.

Граничные условия для функции $U(x, t)$, задающей изменение концентрации радионуклидов в почве, следующие:

$$U(0, t) = U_0(t) \text{ при } x = 0,$$

$$U(\infty, t) = U(t) = 0 \text{ при } x = \infty.$$

Для нахождения вида периодической зависимости изменения концентрации радионуклидов со временем разложим функцию $f(t)$ в ряд Фурье:

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} C_n \exp(2\pi i n t/T), \qquad (2)$$

где C_n – коэффициенты разложения Фурье, T – период функции $f(t)$ (в реальных условиях $T = 12$ мес). Тогда концентрацию радионуклидов внутри почвенного слоя на глубине x можно представить в форме ряда

$$U(x, t) = \sum_n C_n U_n(x) \exp(2\pi i n t/T). \qquad (3)$$

Сравнивая (2) и (3), можно убедиться, что при $U_n(0) = 1$ оба выражения тождественны. Каждый член ряда (3) должен удовлетворять уравнению диффузии (1), т.е. после подстановки (3) в (1) получаем

$$\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} C_n U_n(x) 2\pi i n \frac{1}{T} \exp(2\pi i n t/T) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} D_к C_n \exp(2\pi i n t/T) \frac{d^2 U_n(x)}{dx^2}. \qquad (4)$$

Из (4) следует, что

$$U_n(x) \frac{2\pi i n}{T} = D_к \frac{d^2 U_n(x)}{dx^2}. \qquad (5)$$

Поскольку n принимает положительные и отрицательные значения, вводим обозначение

$$2ni = (1 \pm i)^2 |n|,$$

тогда

$$\frac{2\pi i n}{D_к T} = (1 \pm i)^2 |n| \frac{\pi}{D_к T} = (1 \pm i)^2 q_n^2,$$

и получаем $q = (|n|\pi/D_к T)^{1/2}$. С учетом этого решение обыкновенного дифференциального уравнения (5) имеет вид

$$U_n(x) = A_n \exp[(1 \pm i) q_n x] + B_n \exp[-(1 \pm i) q_n x]. \quad (6)$$

Учитывая граничные условия для $U(x, t)$ и то, что при $x = 0$ значение $U_n(0) = 1$, определяем значения $A_n = 0$ и $B_n = 1$. Окончательно для функции $U(x, t)$ с учетом (3) и (6) получаем

$$U(x, t) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} |C_n| \exp[-(1 \pm i) q_n x] \exp(2\pi i n t/T). \quad (7)$$

Переходя к тригонометрической записи ряда (7), имеем

$$U(x, t) = C_0 + 2\sum_{n=1}^{\infty} |C_n| \exp(-q_n x) \cos\left(\frac{2\pi i n t}{T} - q_n x\right), \quad (8)$$

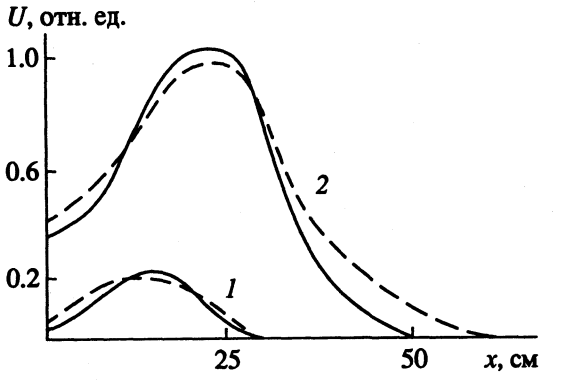
где $C_0 = \frac{1}{2\pi}\int_0^T f(t)dt$, а $C_n = \frac{1}{2\pi}\int_0^T f(t)\exp(-2\pi i n t/T)dt$.

Для получения коэффициентов Фурье в (8) и расчетов реального распределения радионуклидов по глубине почвы в пойме рек необходимо задать вид функции $f(t)$. Как показывает опыт, наилучшие результаты получаются, если $f(t)$ имеет вид псевдоэкспоненциальной функции, т.е.

$$f(t) = kt \text{ при } t \le t_1,$$

$$f(t) = \exp(-\alpha t) \text{ при } t \ge t_1,$$

где t_1 – время начала спада воды при паводке; k – коэффициент пропорциональности; α – постоянная, определяемая скоростью спада воды (k и α определяются экспериментально). На рисунке представлены результаты расчетов и экспериментальные данные для реки Теча Челябинской области [2]. Как видно из рисунка, расчеты и экспериментальные определения удовлетворительно совпадают.



Изменение относительной концентрации β-излучающих радионуклидов с глубиной в пойме (*1*) и на дамбе (*2*) р. Теча; сплошные линии – расчет для стронция-90 при $k = 0.312$ и $\alpha = 1.439$ $с^{-1}$, пунктир – экспериментальные данные.

В таблице представлены результаты аналогичных модельных расчетов для алювиальной почвы.

Как следует из полученных результатов, для процесса миграции радионуклидов в пойме рек характерны следующие особенности: 1) глубина проникновения радионуклидов в почву зависит от периода колебаний функции радионуклидов $f(t)$ на поверхности, 2) амплитуда колебаний концентрации экспоненциально убывает с глубиной. Можно предполагать, что эти особенности сохранятся, если учитывать и процессы сорбции радионуклидов почвами.

Составлена программа расчетов на языке Турбопаскаль для IBM-PC.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-12095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Прохоров В.М.* Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. М.: Энергоиздат, 1981. 99 с.
2. *Литовский В.В.* Урал. Радиационные катастрофы, р. Теча. Уральский институт типового проектирования. Екатеринбург, 1992. С. 65 - 69.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1528 - 1529

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ КАНАЛЕ

© 1994 г. В. В. Левданский

Академия наук Беларуси,
Академический научный комплекс "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова", Минск

Поступила в редакцию 06.12.93 г.

На основании молекулярно-кинетического подхода исследована возможность управления протеканием гетерогенной реакции на внутренней поверхности цилиндрического канала при свободно-молекулярном режиме течения газа.

Для ряда технологических процессов встает вопрос о возможности управления протеканием физико-химических превращений частиц газа на внутренней поверхности канала (покрытие стенок канала равномерным слоем вещества при физическом или химическом его осаждении из газовой фазы, равномерная абсорбция частиц стенками канала и т.д.).

В данной работе на основании молекулярно-кинетического подхода рассматривается возможность управления протеканием гетерогенной реакции на внутренней поверхности цилиндрического канала длиной L и радиусом R при свободно-молекулярном режиме течения газа в нем. Далее, аналогично [1], будем рассматривать случай гетерогенной реакции первого порядка, понимая под ней любой процесс с участием стенки, приводящий к изменению существенных свойств частицы газа с вероятностью, не зависящей от падающего потока (например, поглощение частицы стенкой, изменение химического состояния частицы и т.д.). Рассеяние частиц стенкой канала считаем диффузным.

Вводя, аналогично [1, 2], коэффициент пропадания частицы как таковой при ее столкновении со стенкой канала α, для плотности потока частиц J, прореагировавших в окрестности точки X внутренней поверхности канала, можно записать выражение

$$J = \alpha\left[\int_0^1 IK_1(|x-x'|)dx' + N_0K(x) + N_1K(1-x)\right], \quad (1)$$

где

$$I = (1-\alpha)\times \left[\int_0^1 IK_1(|x-x'|)dx' + N_0K(x) + N_1K(1-x)\right]. \quad (2)$$

Здесь x – безразмерная координата, направленная вдоль оси канала ($x = X/L$); I – плотность непрореагировавших (исходных) частиц, вылетающих с боковой поверхности канала; N_0, N_1 – плотности потоков частиц, входящих в канал при $x = 0$ и $x = 1$; K_1, K – функции, характеризующие вероятности попадания частиц с одного элемента поверхности на другой [3].

По аналогии с (2) можно записать уравнение для плотности потока исходных частиц, падающих на стенку цилиндрического канала. Такое уравнение при условии α = const исследовалось в [1, 2]. Ниже рассматривается задача о нахождении условия, необходимого для реализации заданного вида функции $J(x)$.

Для реакции первого порядка величина α пропорциональна константе скорости реакции [3]. Далее полагаем зависимость α от температуры в виде

$$\alpha = \alpha_0\exp\{-Q/kT\}, \quad (3)$$

где Q – энергия активации рассматриваемой гетерогенной реакции; предэкспоненциальный множитель α_0 вследствие слабой зависимости от температуры далее для простоты считаем величиной постоянной.

Задача нахождения требуемого распределения температуры вдоль стенки канала для определенного вида функции $J(x)$ может быть решена аналогично случаю физического осаждения (конденсации) вещества на внутренней поверхности цилиндрического канала [4].

Складывая (1), (2), получаем

$$I + J = \int_0^1 IK_1(|x-x'|)dx' + N_0K(x) + N_1K(1-x). \quad (4)$$

Аппроксимируя функции K_1, K экспоненциальными выражениями [3], дважды дифференцируя (4) и комбинируя полученное выражение с исходным уравнением, для I находим

$$\frac{d^2I}{dx^2} = l^2J - \frac{d^2J}{dx^2},$$

где $l = L/R$. Решение данного уравнения в общем случае имеет вид

$$I = l^2 \int (\int J(x)dx)\, dx - J + ax + b. \qquad (5)$$

Постоянные a, b определяются при подстановке (5) в (4). С учетом (1) - (3) находим зависимость $T(x)$, приводящую к реализации заданного распределения $J(x)$. Так, например, при $J(x) = \text{const} = c$ (равномерное протекание гетерогенной реакции по длине канала) для $I(x)$ получаем

$$I = cl^2x^2/2 + ax + b, \qquad (6)$$

где

$$a = \frac{l(N_1 - N_0)}{2 + l} - \frac{cl^2}{2}, \quad b = \frac{a}{l} + N_0 - c.$$

Из (3), (6) для $T(x)$ в симметричном случае ($N_0 = N_1 = N$) имеем

$$T = Q(k\ln\{\alpha_0[N/c - l/2 - l^2x(1-x)/2]\})^{-1}. \qquad (7)$$

Как следует из (7), для постоянства величины J в рассматриваемом случае температура должна увеличиваться от концов к центру канала (в отличие от случая физического осаждения, когда температура должна повышаться к концам канала [4]). Из (7) следует также ограничение на соотношение между возможными значениями величин N_0, J, l.

В заключение заметим, что с учетом работы [5] результаты для единичного канала могут быть обобщены на случай пористого тела, моделируемого совокупностью хаотически расположенных сфер одинакового радиуса (модель запыленного газа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лившиц А.И., Меттер И.М., Рикенглаз Л.Э.* // Журн. техн. физики. 1971. Т. 41. № 2. С. 368.
2. *Verhoff F.H., Strieder W.* // Chemical Engineering Science. 1971. V. 20. № 2. P. 245.
3. *Любитов Ю.Н.* Расчет взаимодействия молекулярных потоков с окружающими их сосудами. М.: Наука, 1964. 148 с.
4. *Левданский В.В.* // Вопросы теории процессов переноса. Минск: ИТМО АН БССР, 1977. С. 84.
5. *Левданский В.В., Хоанг Ван Вьет* // Материалы II Минского Международного форума по тепло- и массообмену "Тепломассообмен-ММФ-92". Минск, 1992. Т. 7. С. 82.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1530 - 1532

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК :535.343.32+539.396.3

СОСТОЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $CH_3CN–H_2O$ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1994 г. А. С. Денисова

Научно-исследовательский институт химии при Санкт-Петербургском государственном университете

Поступила в редакцию 26.11.92 г.

В результате анализа ИК-спектров в области полос поглощения валентных колебаний молекул воды и колебания связи C≡N ацетонитрила во всем исследованном диапазоне составов бинарной смеси $CH_3CN–H_2O$ установлено, что при концентрациях воды, меньших 1 моль/л, молекулы H_2O существуют преимущественно в виде мономеров, образуя сольваты с молекулами ацетонитрила по составу близкие к 1 : 2.

При выполнении спектроскопических исследований реальных образцов, содержащих воду, желательно иметь наиболее полную информацию о тех структурных состояниях компонентов, которым отвечают вполне определенные спектральные проявления. В частности, полезно знать, в каком состоянии существуют молекулы воды: в виде ассоциатов или как изолированные молекулы [1 - 3]. Удобной моделью для изучения процессов ассоциации молекул воды являются диполярные апротонные растворители. Они смешиваются с водой в любых соотношениях в отличие от неполярных растворителей и в то же время между их молекулами нет специфических взаимодействий.

В данной работе проведен анализ ИК-спектров в области полос поглощения молекул воды и ацетонитрила в широком диапазоне составов бинарной смеси $CH_3CN–H_2O$ с целью изучения процессов ассоциации воды и определения концентрационного интервала, в котором молекулы воды преимущественно существуют в изолированном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометрах "Specord-IR75" и "Specord M80". Использовали кюветы из NaCl и KRS-5 с толщиной слоя 20 - 250 мкм. Спектральная ширина щели при измерениях в области 3000 - 3800 $см^{-1}$ составляла 2.5 $см^{-1}$, в области 1200 - 1800 $см^{-1}$ – 1.5 $см^{-1}$. Контроль за содержанием воды в ацетонитриле (при концентрациях не более 10^{-3} моль/л) осуществляли путем измерения ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний молекул H_2O.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены ИК-спектры растворов воды в ацетонитриле в области полос валентных ν_1, ν_3 (а) и деформационного ν_2 (б) колебаний молекул воды при температуре +35°C. При небольшой концентрации воды (0.1 - 1.0 моль/л) в области валентных колебаний наблюдаются полосы симметричного (ν_1 = 3550 $см^{-1}$) и антисимметричного (ν_3 = 3640 $см^{-1}$) колебаний, каких-либо изменений контуров полос ν_1, ν_2 и ν_3 при этих условиях не замечено (рис. 1, кривые *1*). Кроме того, указанному концентрационному диапазону отвечает линейный участок зависимостей приведенных оптических плотностей максимумов полос ν_1, ν_2 и ν_3 (D/l, где l – толщина слоя, рис. 2) и интегральных коэффициентов поглощения ($D_\infty^{(\nu_1+\nu_3)}/l$, рис. 3) от концентрации воды c_{H_2O}. По мере увеличения содержания воды в растворе (рис. 1а, кривые *2*, *3*) полосы ν_1 и ν_3 смещаются в низкочастотную область и все более перекрываются. Полоса деформационного колебания δ(HOH) (рис. 1б, кривые *2*, *3*) при увеличении концентрации воды в ацетонитриле смещается в высокочастотную область и уширяется.

Наблюдаемые изменения контуров полос с возрастанием концентрации воды в системе отражают изменения состояния молекул H_2O, очевидно, соответствующие процессу самоассоциации. Переход к нелинейной зависимости интегрального коэффициента поглощения при $c_{H_2O} > 1$ моль/л (рис. 3) также свидетельствует об изменении состояния поглощающих частиц в исследуемой системе.

Анализ концентрационных зависимостей контуров (рис. 1) и интенсивностей (рис. 2, 3) полос молекул воды в системе $CH_3CN–H_2O$ дает основания полагать, что при небольших (до 1 моль/л) добавках воды в растворе преобладают неассоциированные молекулы H_2O, сольватированные молекулами ацетонитрила.

Для определения состава сольватов молекул воды с CH_3CN были зарегистрированы ИК-спектры системы $CH_3CN–H_2O$ в области полосы

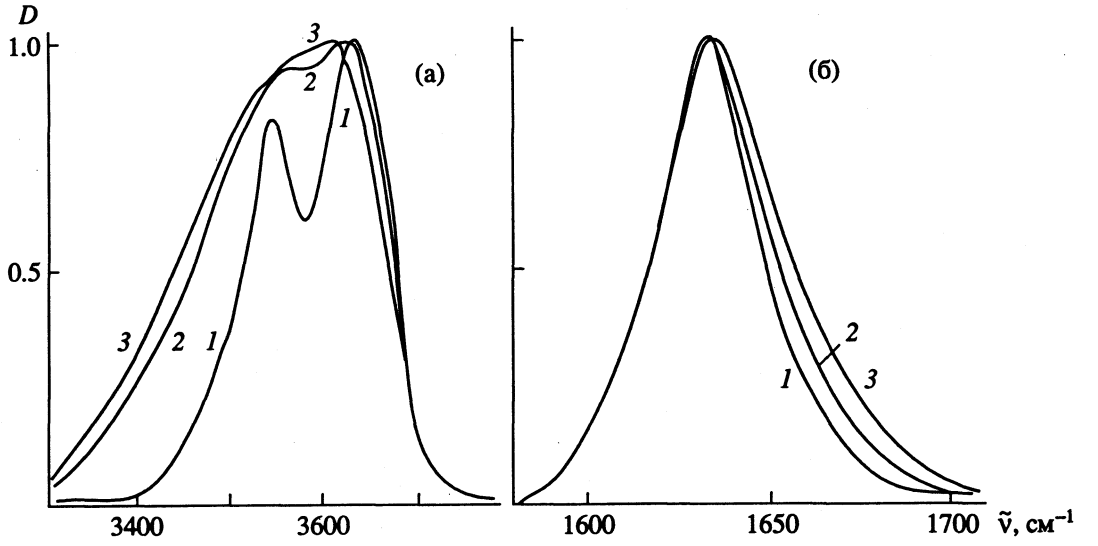


Рис. 1. Нормированные спектры системы CH_3CN–H_2O в области полос валентных (а) и деформационного (б) колебаний молекул воды при +35°С и различных концентрациях воды: *1* – 0.2, *2* – 2.5, *3* – 4.0 моль/л.

валентного колебания связи C≡N молекул ацетонитрила (рис. 4). Как видно из рис. 4, при увеличении концентрации воды происходит уширение высокочастотного крыла контура полосы (рис. 4а). На спектрах, полученных с компенсацией поглощения ν_2(C≡N) слоем сухого ацетонитрила (рис. 4а) выделяется полоса с максимумом 2256 $см^{-1}$. Оптическая плотность в области 2256 $см^{-1}$ линейно возрастает с увеличением концентрации воды в растворе, угловой коэффициент зависимости D_{2256}/l от c_{H_2O} около 200 $см^{-1}$ л/моль.

Эту полосу можно приписать колебаниям молекул ацетонитрила, образующих водородные связи с изолированными молекулами воды, поскольку вероятность самоассоциации молекул H_2O при небольших концентрациях, как следует из приведенных выше данных, невелика.

Образование водородной связи между молекулой CH_3CN и молекулами H_2O проявляется как высокочастотное смещение полосы ν_2(C≡N) (с 2252 $см^{-1}$ для сухого ацетонитрила). Высокочастотное смещение ν_2 молекул ацетонитрила характерно для донорно-акцепторного взаимодействия между нитрильной группой и катионами металлов [4].

При растворении небольших количеств ацетонитрила в жидкой воде молекула CH_3CN испытывает более сильное воздействие симметричного поля структурированной воды, при этом частота рассматриваемого колебания возрастает до 2258.5 $см^{-1}$ (рис. 4). Аналогичный эффект повышения частоты полосы ν_2(C≡N) наблюдался при возникновении более упорядоченных структур авторами [5]. При понижении температуры системы CH_3CN–H_2O от +80 до 0°С авторы наблюдали высокочастотное смещение максимума указанной полосы на 4 $см^{-1}$.

Для оценки составов сольватов изолированных молекул воды в ацетонитриле были использованы данные по молекулярным коэффициентам экстинкции и положениям полос молекул ацетонитрила. Хорошо известно, что существует корреляция между величиной смещения и интенсивностью смещенной полосы C≡N молекул ацетонитрила в сольватных оболочках катионов металлов при воздействии электростатического поля [6]. Можно предположить подобную корреляцию и при образовании водородных связей между молекулами CH_3CN и H_2O.

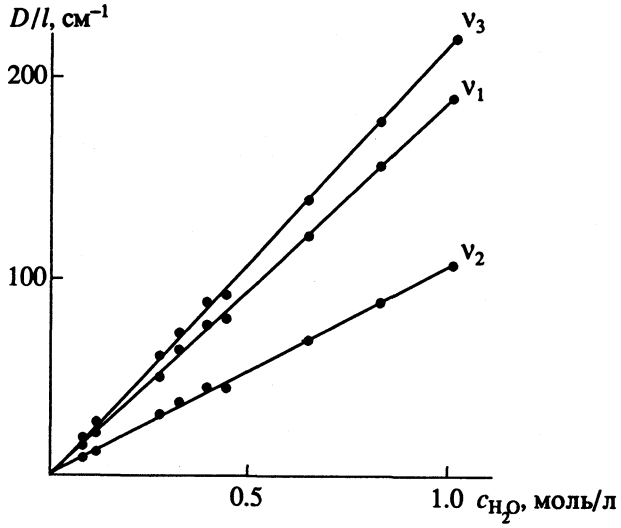


Рис. 2. Зависимости приведенных оптических плотностей в максимумах полос ν_1, ν_2 и ν_3 молекул H_2O от концентрации воды в системе CH_3CN–H_2O.

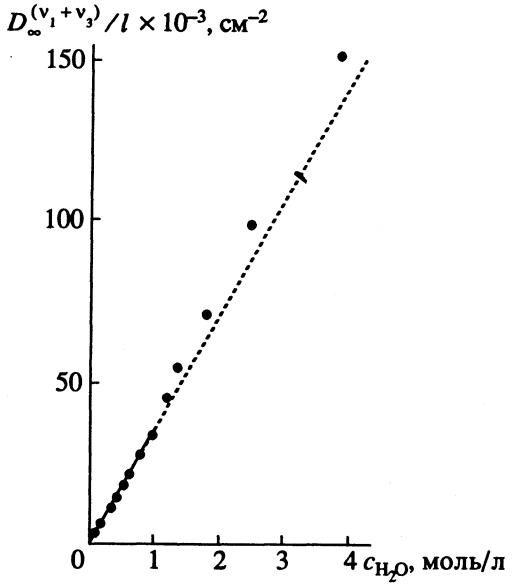


Рис. 3. Зависимости интегральных коэффициентов поглощения в области 3000 - 3800 см$^{-1}$ от концентрации воды в системе CH_3CN–H_2O.

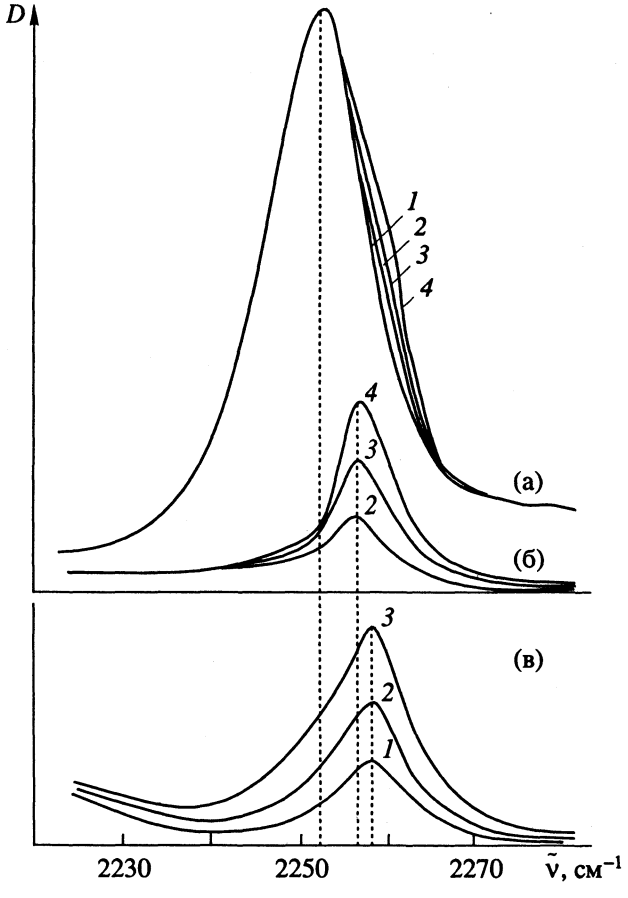


Рис. 4. Область полосы ν_2(C≡N) молекул ацетонитрила: а – ИК-спектры системы CH_3CN–H_2O, б – дифференциальные спектры системы CH_3CN–H_2O при концентрации воды 0 (*1*), 0.2 (*2*), 0.4 (*3*), 0.7 моль/л (*4*); в – ИК-спектры системы H_2O–CH_3CN (в KRS-5) при концентрации ацетонитрила 0.5 (*1*), 0.8 (*2*), 1.5 моль/л (*3*).

В работе определены молекулярные коэффициенты экстинкции ($\varepsilon = D/lc_{CH_3CN}$) полосы C≡N для молекул ацетонитрила в сухом CH_3CN (ν_{max} = = 2252 см$^{-1}$, при t = +35°C, c_{CH_3CN} = 18.63 моль/л, рис. 4а, кривая *1*) и для растворов небольших количеств CH_3CN в воде (ν_{max} = 2258.5 см$^{-1}$, рис. 4в): $\varepsilon_{2252} = 74 \pm 2$ см$^{-1}$ л/моль, $\varepsilon_{2258.5} = 130 \pm 5$ см$^{-1}$ л/моль. Предполагая линейность между величиной смещения полосы ν_2(C≡N) и ее коэффициентом экстинкции, можно оценить значение ε_{2256} для систем с небольшими добавками воды как 100 - 110 см$^{-1}$ л/моль. Тогда концентрация молекул ацетонитрила, связанных водородной связью с молекулами воды $c^{H}_{CH_3CN} = D_{2256}/l\varepsilon_{2256}$, оказывается близка к удвоенной концентрации воды в системе. Этот результат не противоречит представлениям о том, что в органических растворителях, которым не присущи специфические межмолекулярные взаимодействия, молекулы воды существуют преимущественно в виде "симметрично нагруженных" молекулярных образований состава 1 : 2 ($CH_3CN\cdots HOH\cdots NCCH_3$) [1].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют в пользу того, что в концентрационном интервале до 1 моль/л молекулы воды в ацетонитриле существуют преимущественно в неассоциированном состоянии и сольватированы двумя молекулами CN_3CN. При дальнейшем увеличении содержания воды в системе доля ассоциированных молекул воды возрастает, что находит отражение в изменении спектроскопических характеристик исследованной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
2. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменов В.Ф., Завьялова Г.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
3. *Luck W.A.P.* // Pure & Appl. Chem. 1987. V. 59. № 9. P. 2181.
4. *Перелыгин И.С.* Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 13. № 3. С. 360.
5. *Eaton G., Pena-Nuses A.S., Symons M.C.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988. Pt. 1. V. 88. № 6. P. 2181.
6. *Гаджиев А.З.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 18. № 3. С. 437.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1994, том 68, № 8, с. 1533 - 1535

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НОНОКСИДА ТЕТРАФОСФОРА

© 1994 г. А. А. Маврин, М. В. Коробов, Т. Э. Андреева, Л. Н. Сидоров

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

Поступила в редакцию 10.11.93 г.

Определена энтальпия образования газообразного нонооксида тетрафосфора ($\Delta_f H_0^\circ(P_4O_9, г) = -2586 \pm$ $\pm$ 15 кДж/моль) методом исследования ион-молекулярных равновесий.

Энтальпия образования нонооксида тетрафосфора ранее определялась в работах [1] и [2], однако полученные значения существенно различаются. Результаты были получены одним и тем же методом – высокотемпературной масс-спектрометрией. Представлялось интересным уточнить эти значения, используя несколько иную экспериментальную методику – исследование ион-молекулярных равновесий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на масс-спектрометре МИ-1201 "Юпитер", оснащенном комбинированным источником ионов. Этот источник позволяет не только измерять парциальные давления нейтральных компонентов насыщенного пара в эффузионной камере, но и определять в ней отношения парциальных давлений термических отрицательных ионов. Подробное описание этой установки можно найти в [3].

Парциальное давление p какого-либо нейтрального компонента пара находится по формуле

$$p = \frac{k}{\sigma} T \sum_{i=1}^{n} I_i. \qquad (1)$$

Здесь σ – сечение ионизации нейтрального компонента, k – константа чувствительности прибора, T – температура эффузионной камеры, $\sum_{i=1}^{n} I_i$ – сумма интенсивностей сигналов всех ионов, образующихся при ионизации молекулы компонента пара (полный ионный ток). Отношение парциальных давлений отрицательных ионов i и j задается формулой

$$p_i/p_j = \frac{I_i M_i^{1/2} \gamma_j}{I_j M_j^{1/2} \gamma_i}, \qquad (2)$$

где p_i и p_j – парциальные давления ионов i и j; I_i, I_j – интенсивности их ионных токов; M_i, M_j – массы ионов; γ_i, γ_j – коэффициенты вторичной электронной эмиссии умножителя (если он используется для регистрации). Для умножителя ВЭУ-2У, применявшегося при измерении токов отрицательных ионов, экспериментально установлено, что эта величина пропорциональна $1/M^{1/2}$, где M – масса регистрируемого иона.

При измерении давления нейтральных компонентов пара использовали ионизацию электронным ударом. Энергия электронов составляла 70 - 80 эВ. Для генерации в паре нужных молекул и ионов применяли β-метафосфат кальция. Ионная составляющая пара над ним была исследована ранее [4]. Материалом эффузионной камеры служила платина, температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой.

При повышении температуры свыше 1000 K в масс-спектре нейтральных молекул были зарегистрированы ионы со значениями m/e, равными 63, 205 и 284, интерпретированные как PO_2^+, $P_3O_7^+$ и $P_4O_{10}^+$. Их относительные интенсивности (T = = 1160 K, $U_{ион}$ = 70 эВ) приведены ниже:

Ион	PO_2^+	$P_3O_7^+$	$P_4O_{10}^+$
I, отн. ед.	10	70	100

Этот масс-спектр близок к спектрам декаоксида тетрафосфора над метафосфатом магния, полученным в работе [5], из чего был сделан вывод о наличии в паре молекулы P_4O_{10}. При дальнейшем повышении температуры в масс-спектре появились ионы $P_4O_8^+$ и $P_4O_9^+$. Считая, что эти ионы произошли из молекулы P_4O_9, и измерив отношение интенсивностей отрицательных ионов PO_2^- и PO_3^-, можно определить константу равновесия реакции

$$PO_2^- + P_4O_{10} = PO_3^- + P_4O_9 \qquad (3)$$

по формуле

$$K_p = \frac{\sigma_{P_4O_{10}} I_{P_4O_9} I_{PO_3^-} M_{PO_3^-}}{\sigma_{P_4O_9} I_{P_4O_{10}} I_{PO_2^-} M_{PO_2^-}}, \qquad (4)$$

Интенсивности ионных токов, константы равновесия и энтальпии (кДж/моль) реакции (3)

T, K	$I_{PO_3^-}/I_{PO_2^-}$	$I_{P_4O_{10}^+}$	$I_{P_4O_9^+}$	$I_{P_4O_8^+}$	$\ln K_p$ (3)	$-\Delta_r H_0^\circ$ (3)
1225	65.0	100	21.8	9.0	2.68	14.9
1226	52.5	100	14.2	2.1	1.83	6.2
1274	96.6	100	16.4	6.7	2.78	16.5
1293	33.2	100	16.5	–	1.38	1.7
1308	88.7	100	15.7	7.7	2.71	16.2
1323	27.0	100	35.8	20.8	2.41	13.0

полученной комбинацией выражений (1) и (2). Сечения ионизации находили по аддитивной схеме. В качестве полного ионного тока из молекулы P_4O_{10} использовалась интенсивность иона $P_4O_{10}^+$, умноженная на коэффициент масс-спектра. Полный ионный ток из молекулы P_4O_9 рассчитывался как сумма интенсивностей ионов $P_4O_8^+$ и $P_4O_9^+$. Относительные интенсивности ионов, константы равновесия реакции (3) и энтальпии этой реакции при различных температурах приведены в таблице ($\Delta_r H_0^\circ$ (3) = −11.4 ± 6.4 кДж/моль). Расчет энтальпии реакции (3) проводился по III закону термодинамики. Необходимые для этого термодинамические функции брались из работ [6, 7]. Средняя энтальпия реакции при 0 K рассчитывалась по формулам, рекомендованным в [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нетрудно заметить, что энтальпия реакции (3) является разностью энтальпий двух реакций

$$P_4O_{10} = P_4O_9 + \frac{1}{2}O_2, \quad (5)$$

$$PO_3^- = PO_2^- + \frac{1}{2}O_2. \quad (6)$$

По имеющимся литературным данным не представляет труда рассчитать энтальпию реакции (6) [7]. Однако в случае использования рекомендованных в литературе погрешностей энтальпий образования ионов PO_2^- и PO_3^- погрешность энтальпии реакции (6) получится завышенной. Это связано с тем, что энтальпии образования ионов PO_2^- и PO_3^- – зависимые величины и, следовательно, использование закона распространения ошибок неправомерно. Кажется разумным принять для этой реакции в качестве величины погрешности максимальное значение погрешности энтальпий реакций отрыва кислорода от отрицательных ионов; в [7] таким образом вычислялась константа равновесия реакции (6). Тогда получаем $\Delta_r H_0^\circ$ (6) = 298 ± 9 кДж/моль. Исходя из значения $\Delta_r H_0^\circ$ (3) = −11.4 ± 6.4 кДж/моль, имеем $\Delta_r H_0^\circ$ (5) = 287 ± 11 кДж/моль, что приводит к величине энтальпии образования молекулы P_4O_9, равной −2586 ± 15 кДж/моль с учетом возможной погрешности термодинамических функций. Эта величина хорошо согласуется с данными справочника [6].

Потенциальным источником ошибок может быть неправильная расшифровка масс-спектра нейтральных молекул. К сожалению, наша аппаратура не позволяет определить потенциалы появления и тем самым однозначно решить, какие именно оксиды фосфора присутствуют в паре. Тем не менее наличие в паре молекулы P_4O_9 не вызывает сомнений, так как во всех масс-спектрах чистого оксида P_4O_{10} ион $P_4O_9^+$ полностью отсутствует. Масс-спектрами чистого соединения P_4O_{10} мы считали спектры пара, полученные над метафосфатом магния [5], а не над твердым P_4O_{10} [1], который обычно содержит большое количество примесей. Индивидуальный масс-спектр P_4O_9 неизвестен, поэтому трудно решить, имеет ион $P_4O_8^+$ молекулярную или осколочную природу. Если в расчетах энтальпии образования P_4O_9 пренебречь интенсивностью иона $P_4O_8^+$, то конечная величина изменится примерно на 3 кДж/моль, что несущественно в пределах погрешности. Если предположить, что ион $P_4O_8^+$ молекулярный и в паре присутствует молекула октаоксида тетрафосфора, а затем рассчитать энтальпию образования P_4O_8 аналогично P_4O_9, то полученная величина энтальпии будет значительно отличаться от рекомендованной в справочнике [6]. По-видимому, вполне реально предположить, что ионы $P_4O_8^+$ и $P_4O_9^+$ происходят из молекулы ноноксида тетрафосфора.

В заключение отметим еще один аспект. В литературе имеются разногласия относительно термодинамических характеристик отрицательных

ионов PO_2^- и PO_3^-. Полученные нами данные позволяют сделать однозначный выбор в пользу рекомендованных в работе [7] величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muenow P.W., Uy O.M., Margrave J.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 3459.
2. *Smoes S., Drowart J.* // Faraday Symp. Chem. Soc. 1973. № 8. P. 139. Discuss. P. 165.
3. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
4. *Маврин А.А., Коробов М.В., Андреева Т.Э., Сидоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1711.
5. *Лапатин С.И., Семенов Г.А., Кутузов Ю.Л.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 9. С. 1506.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978 - 1982.
7. *Рудный Е.Б., Вовк О.М., Сидоров Л.Н. и др.* // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 1. С. 62.
8. *Рудный Е.Б.* Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Тез. докл. V Всесоюз. школы. Новосибирск, 1985. Ч. 1. С. 105.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

В "Журнале физической химии" с 1993 г. организована выплата авторского вознаграждения. Выплата составляет в среднем 10 долларов США за журнальную страницу и производится через 6 месяцев после опубликования статьи. **Коллективу авторов желательно выделить одного из них** (с указанием его паспортных данных) для начисления на его имя всего гонорара, так как банк не открывает счет на небольшие суммы (заявление об этом должно быть подписано всеми авторами). При возвращении в редакцию корректуры статьи необходимо представить следующую декларацию.

ДЕКЛАРАЦИЯ

Дата .....

Мы .....

являемся авторами статьи .....

.....

..... *и, обладая всеми авторскими правами на эту статью, передаем ее для опубликования в "Журнал физической химии".*

Мы предоставляем учредителю и редколлегии "Журнала физической химии" исключительные права на издание и перевод на английский язык нашей статьи, всех содержащихся в ней материалов, названия, а также товарных знаков с целью выпуска в свет, реализации и распространения во всем мире как в форме печатной продукции, так и в электронной форме.

Мы согласны со следующими условиями выплаты авторского вознаграждения. В Краснопресненском отделении Сбербанка города Москвы № 1569/01548 (ул. Станиславского, 14) на каждого автора открывается валютный счет. На этот счет будет перечислено авторское вознаграждение в долларах США, получить которое можно наличными, имея на руках паспорт.

Фамилия, имя, отчество	Счет в ОСБ № 1569/01548 (если имеется)	Паспорт: серия, номер, кем, когда выдан	Домашний адрес с почтовым индексом	Подпись автора

Сдано в набор 28.02.94 г. Подписано к печати 26.05.94 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 189 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 776 экз. Зак. 1467

Отпечатано в Московской типографии № 2 РАН, 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6