ISSN 0044-4537

Том 73, Номер 7

Июль 1999



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maikrssi.ru

"НАУКА"
МАИК "НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 73 № 7 1999 Июль

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова
тел. 916-20-67

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 1999 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 73, номер 7, 1999

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Верхняя граница метастабильного состояния конденсированных систем и ее учет в математических моделях физической химии
О. Ф. Шленский, Н. М. Иевлева 1143

Термодинамические характеристики протонирования эфира 1,10-диаза-18-краун-6
В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, Т. В. Балашова 1149

Фазовое равновесие и уравнение состояния тройной системы вода–*н*-гексан–*н*-пропанол
С. М. Расулов, А. Р. Расулов 1153

Термодинамические свойства растворов диэтилцинк–диэтилтеллур
А. К. Баев 1157

Аномалии при изучении переноса тепла, их связь с термической аккомодацией на границе газ–твердое тело
Н. Х. Зимина, Л. П. Смыгалина, В. В. Зимин 1163

Расчет изохорной теплоемкости на основе теории интегральных уравнений RISM
Е. В. Саблин, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов 1169

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Особенности кинетики осаждения металлов из конденсированных металлсодержащих сред при облучении ИК-лазером
Ю. В. Серянов, Л. А. Фоменко 1174

Конкурентная кинетика радикально-цепного присоединения
М. М. Силаев 1180

Рекомбинация атомов водорода на поверхности солей щелочных металлов
В. П. Гранкин, Н. Д. Толмачева, Ю. И. Тюрин 1185

Закономерности роста слоев борофосфорносиликатного стекла при химическом осаждении из газовой фазы
В. Ю. Васильев 1191

Кинетика сульфидирования мультимолекулярных слоев бегената свинца
С. М. Репинский, Л. Л. Свешникова, Ю. И. Хапов, В. Н. Кручинин, В. Г. Половинкин 1199

Кинетика разложения озона на Co–Mn–Cu-цементсодержащем катализаторе
Е. А. Махов, Г. В. Егорова, С. Н. Ткаченко, В. И. Демидюк, М. П. Попович, В. В. Лунин 1205

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Изолинии отношения числа ассоциатов к их объему на *p,T*-диаграмме воды
В. И. Лаптев 1208

Диэлектрические свойства водных растворов галогенидов аммония
А. А. Потапов, И. Ю. Пархоменко 1215

Влияние неводных растворителей на кинетику растворения магнетита в хлороводородной кислоте
А. И. Горичев, Б. Е. Зайцев, А. Д. Изотов 1220

Влияние механической обработки аспирина на кинетику его растворения в воде
В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, С. Н. Киселевич, Ю. Д. Панкратьев, В. Ф. Сысоев, О. В. Андрюшкова 1227

Трансляционная подвижность молекул воды и ионов Li^+, F^-, Al^{3+} в водных растворах LiCl, KF и $Al(NO_3)_3$
В. А. Севрюгин, А. Р. Буданов, Н. Е. Журавлева, В. М. Загайнов, С. И. Алексеева 1233

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние диполь-дипольного взаимодействия на свойства бинарных смесей нематических оснований Шиффа
В. В. Александрийский, В. В. Волков, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман 1239

Свойства и структура мономолекулярных пленок на основе N-октадецил-3,4 : 9,10-перилен-*бис*-(дикарбоксидиимида)
Г. К. Жавнерко, Т. А. Кучук, В. Е. Агабеков, М. О. Галлямов, И. В. Яминский 1244

Неэмпирическая модель простейших адсорбционных комплексов вода–цеолит: образование подвижного протона
Т. М. Домрачева, Ю. В. Новаковская, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов 1249

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Перенос энергии от хлорофилла *b* на хлорофилл *a* в адсорбционной модельной системе
Н. А. Мамлеева, Т. Н. Кропачева, А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин 1256

Статистический анализ адсорбции CO_2 и C_2H_6 на цеолите NaX
Е. А. Устинов 1262

Использование молекулярной модели Оно–Кондо для описания адсорбции паров на микропористых адсорбентах
А. М. Толмачев, Ф. Стекли, О. И. Трубников, Т. А. Кузнецова 1267

Агрегирование молекул красителя 7-аминокумарина в ленгмюровских пленках
А. С. Алексеев, Х. Лемметюйнен, А. А. Никитенко, Й. Пелтонен, В. А. Миляев 1271

Анализ процессов ионизации металлов в растворах электролитов с учетом образования поверхностных адсорбционных комплексов
М. В. Вигдорович, В. И. Вигдорович 1278

Исследование структуры полимерных слоев по их газопроницаемости
Г. А. Полоцкая, А. Е. Полоцкий 1285

Анализ механизма сорбции амфотерных металлов низкоосновным анионитом с помощью парамагнитного зонда
А. Л. Смирнов, Н. А. Голубев, Л. С. Молочников 1290

Хелатообразующие сорбенты для селективного извлечения меди из растворов
Г. К. Салдадзе, В. Б. Каргман, С. И. Ануфриева, Ю. Н. Лосев 1294

Спектроскопическое и потенциометрическое исследование адсорбции ионов на поверхности частиц серебряного гидрозоля
С. К. Донкпеган, В. В. Цветков, Н. Ю. Исаева, В. Д. Ягодовский 1298

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Плотность бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии
О. Б. Рудаков, М. И. Соколов, Л. В. Рудакова 1303

Математическое моделирование хроматографического удерживания барбитуратов в ион-парной обращенно-фазовой хроматографии
М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Н. Г. Кокиашвили, М. М. Рогава 1307

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электродиффузионный перенос в ионообменных мембранах в рамках теории обобщенной проводимости
Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина 1312

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Особенности кинетики взаимодействия сульфокатионообменника с аминокислотой
Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, В. Ф. Селеменев 1316

Электроокрашивание стекол системы $Li_2O–P_2O_5–WO_3$
А. А. Ходяков, В. В. Громов 1319

Хемосорбция кислорода на образцах Pd/MgO
Л. С. Кравчук, Н. И. Иващенко 1322

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Г.К. Моисеева, Н.А. Ватолина, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных "Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Альтернативный банк данных АСТРА. OWN"
Л. А. Резницкий 1324

ХРОНИКА

К семидесятилетию А.Я. Розовского 1326

Сдано в набор 22.01.99 г. Подписано к печати 19.04.99 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.5 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 387 экз. Зак. 2659

Отпечатано в типографии "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 73, No. 7, 1999

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Upper Metastable State Boundary in Condensed Systems and Its Description in Mathematical Models of Physical Chemistry
O. F. Shlenskii and N. M. Ievleva 1143

The Thermodynamic Characteristics of Protonation of 1,10-Diaza-18-crown-6
V. P. Vasil'ev, T. D. Orlova, and T. V. Balashova 1149

Phase Equilibrium and the Equation of State for the Water–*n*-Hexane–*n*-Propanol Ternary System
S. M. Rasulov and A. R. Rasulov 1153

The Thermodynamic Properties of Diethylzinc–Diethyltellurium Solutions
A. K. Baev 1157

Anomalies in Studies of Heat Transfer and Their Relation to Thermal Accommodation at the Gas–Solid Interface
N. Kh. Zimina, L. P. Smygalina, and V. V. Zimin 1163

Isochoric Heat Capacity Calculations Based on the Theory of RISM Integral Equations
E. V. Sablin, A. V. Klinov, and G. S. D'yakonov 1169

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Kinetic Patterns of Deposition of Metals from Condensed Metal-Containing Media under IR Laser Irradiation
Yu. V. Seryanov and L. A. Fomenko 1174

The Kinetics of Competitive Radical-Chain Addition
M. M. Silaev 1180

Recombination of Hydrogen Atoms on the Surface of Alkali Metal Salts
V. P. Grankin, N. D. Tolmacheva, and Yu. I. Tyurin 1185

Factors Governing Growth of Borophosphorosilicate Glass Layers during Chemical Vapor Deposition
V. Yu. Vasil'ev 1191

The Kinetics of Sulfiding of Lead Behenate Multimolecular Layers
S. M. Repinskii, L. L. Sveshnikova, Yu. I. Khapov, V. N. Kruchinin, and V. G. Polovinkin 1199

The Kinetics of Decomposition of Ozone on a Co–Mn–Cu Catalyst Containing Cement
E. A. Makhov, G. V. Egorova, S. N. Tkachenko, V. I. Demidyuk, M. P. Popovich, and V. V. Lunin 1205

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Lines of Equal Ratios of the Number of Associates to Their Volume in the Phase Diagram of Water
V. I. Laptev 1208

The Dielectric Properties of Aqueous Solutions of Ammonium Halides
A. A. Potapov and I. Yu. Parkhomenko 1215

The Influence of Nonaqueous Solvents on the Kinetics of Solution of Magnetite in Hydrochloric Acid
A. I. Gorichev, B. E. Zaitsev, and A. D. Izotov 1220

Influence of Mechanical Treatment of Aspirin on the Kinetics of Its Dissolution in Water
V. A. Poluboyarov, Z. A. Korotaeva, S. N. Kiselevich, Yu. D. Pankrat'ev, V. F. Sysoev, and O. V. Andryushkova 1227

Translational Mobility of Water Molecules and Li^+, F^-, and Al^{3+} Ions in Aqueous Solutions of LiCl, KF, and $Al(NO_3)_3$
V. A. Sevryugin, A. R. Budanov, N. E. Zhuravleva, V. M. Zagainov, and S. I. Alekseeva 1233

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Influence of Dipole-Dipole Interaction on the Properties of Binary Mixtures of Nematic Schiff Bases
V. V. Aleksandriiskii, V. V. Volkov, V. A. Burmistrov, and O. I. Koifman 1239

The Structure and Properties of Monomolecular Films Based on N-Octadecyl-3,4 : 9,10-perylene-*bis*-(dicarboxydiimide)
G. K. Zhavnerko, T. A. Kuchuk, V. E. Agabekov, M. O. Gallyamov, and I. V. Yaminskii 1244

An *Ab Initio* Model of Simplest Water–Zeolite Adsorption Complexes: Mobile Proton Formation
T. M. Domracheva, Yu. V. Novakovskaya, A. A. Kubasov, and N. F. Stepanov 1249

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Transfer of Energy from Chlorophyll *b* to Chlorophyll *a* in an Adsorption Model System
N. A. Mamleeva, T. N. Kropacheva, A. N. Mitrofanova, and A. N. Pryakhin 1256

A Statistical Analysis of the Adsorption of CO_2 and C_2H_6 on the NaX Zeolite
E. A. Ustinov 1262

Use of the Ono–Kondo Molecular Model for Describing the Adsorption of Vapors on Microporous Adsorbents
A. M. Tolmachev, F. Stoeckli, O. I. Trubnikov, and T. A. Kuznetsova 1267

Aggregation of the 7-Aminocoumarin Dye in Langmuir Films
A. S. Alekseev, H. Lemmetyinen, A. A. Nikitenko, J. Peltonen, and V. A. Milyaev 1271

An Analysis of Processes of Metal Ionization in Electrolyte Solutions with the Formation of Surface Adsorption Complexes
M. V. Vigdorovich and V. I. Vigdorovich 1278

A Study of the Structure of Polymer Layers Based on Their Gas Permeability
G. A. Polotskaya and A. E. Polotskii 1285

Sorption of Amphoteric Metals by a Weakly Alkaline Anionite as Studied by a Paramagnetic Probe
A. L. Smirnov, N. A. Golubev, and L. S. Molochnikov 1290

Chelating Sorbents for Selective Extraction of Copper from Solutions
G. K. Saldadze, V. B. Kargman, S. I. Anufrieva, and Yu. N. Losev 1294

A Spectroscopic and Potentiometric Study of Adsorption of Ions at the Surface of Silver Hydrosol Particles
S. K. Donkpegan, V. V. Tsvetkov, N. Yu. Isaeva, and V. D. Yagodovskii 1298

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Density of Binary Mobile Phases Used in High-Performance Liquid Chromatography
O. B. Rudakov, M. I. Sokolov, and L. V. Rudakova 1303

A Mathematical Model of Chromatographic Retention of Barbiturates in Ion-Pair Reversed-Phase Chromatography
M. D. Rukhadze, G. S. Bezarashvili, Sh. I. Sidamonidze, N. G. Kokiashvili, and M. M. Rogava 1307

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Treatment of Electrodiffusion Transfer in Ion-Exchange Membranes within the Framework of the Theory of Generalized Conductivity
N. P. Gnusin, N. P. Berezina, N. A. Kononenko, and O. A. Demina 1312

SHORT COMMUNICATION

Some Kinetic Regularities of the Interaction of a Sulfocationite with an Amino Acid
D. L. Kotova, T. A. Krysanova, and V. F. Selemenev 1316

Electrocoloring of Li_2O–P_2O_5–WO_3 Glasses
A. A. Khodyakov and V. V. Gromov 1319

Oxygen Chemisorption on Pd/MgO Samples
L. S. Kravchuk and N. I. Ivashchenko 1322

BOOK REVIEW

Temperature Dependence of the Gibbs Energy Function for Some Inorganic Substances: ASTRA OWN Alternative Databank, G.K. Moiseev, N.A. Vatolin, L.A. Marshuk, and N.I. Il'inykh
L. A. Reznitskii 1324

CHRONICLE

On the 70th Birthday of A.Ya. Rozovskii 1326

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1143–1148

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ВЕРХНЯЯ ГРАНИЦА МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ И ЕЕ УЧЕТ В МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

© 1999 г. О. Ф. Шленский, Н. М. Иевлева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 03.02.97 г.

Предложено введение корректив в расчеты давления насыщенных паров, давления диссоциации, в уравнение Аррениуса и зависимость теплоемкости от температуры конденсированных систем с учетом верхней границы их метастабильного состояния, достигаемой в результате интенсивного нагрева.

Многие математические модели в физической химии и химической термодинамике содержат монотонные, непрерывные функции зависимых переменных от температуры, которая может принимать любые значения. В то же время температурный диапазон существования конденсированных систем в отличие от газовых смесей ограничен линией спинодали, которая разделяет метастабильное и лабильное (неустойчивое) состояния. Приближение к спинодали происходит, в частности, при интенсивных тепловых и других высокоэнергетических воздействиях на конденсированные системы, что необходимо учитывать при математическом моделировании, так как за линией спинодали данная система прекращает существование в результате потери термодинамической устойчивости.

Положение спинодали определяется равенством нулю второй вариации одного из термодинамических потенциалов, например, $\delta^2 G = 0$, где G – свободная энергия Гиббса [1]. Поскольку

$$\delta^2 G = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} dT^2 + 2\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} dT dp + \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} dp^2,$$

на границе устойчивости $T/C_p = 0$ и $\partial p/\partial V = 0$ или $C_p \longrightarrow \infty$ и $\beta \longrightarrow \infty$, где β – изотермический коэффициент сжимаемости, $\beta = -(\partial V/V\partial p)_T$.

Положение линии спинодали нетрудно определить, зная уравнение состояния данного вещества путем вычисления производных $\partial p/\partial V$ или $\partial T/\partial V$ и приравнивая их нулю. Однако отсутствие надежных, адекватных термодинамическим свойствам многих веществ уравнений состояний долго служило препятствием определения параметров спинодали. Предложенное недавно в [2, 3] широкодиапазонное уравнение состояния позволяет вычислить положение спинодали с высокой точностью. Вполне реальным является экспериментальное определение кинетических аналогов параметров спинодали, в частности, температур достижимых перегревов T_1, которые мало отличаются от температур на линии спинодали. Высокую точность имеют методы "теплового зонда" [4–6], методы контактного термического анализа [7, 8]. Таким образом, возможность теоретического и экспериментального определения параметров спинодали делает практически реальным внесение корректив в математические модели химической физики на спинодаль. Ранее структура указанных поправок была определена чисто эмпирически [7, 8]. Рассмотрим далее их теоретическое обоснование.

Расчеты давления насыщенных паров летучих жидкостей основаны на описании условий равновесия двух фаз – жидкой [1] и газовой [2]. Его записывают в виде равенства химических потенциалов, которые для однокомпонентной системы совпадают с удельными изобарно-изотермическими потенциалами: $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$. Если изменить давление и температуру на бесконечно малые величины dp и dT, но сохранить условие равновесия, то при новых параметрах $p + dp$ и $T + dT$ будет соблюдаться равенство

$$\mu_1 + d\mu_1 = \mu_2 + d\mu_2.$$

Поскольку $d\mu = Vdp - SdT$, отсюда следует, что $V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$. Тогда

$$dp/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1). \qquad (1)$$

Последнее уравнение известно под названием уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Оно устанавливает связь между производной dp/dT и удельными свойствами двух фаз (объемом V и энтропией S) на линии равновесия – бинодали (см. рис. 1).

Следуя поставленной задаче, рассмотрим далее случай перегрева жидкости свыше температуры равновесного фазового превращения T_∞. В этом случае при измененных параметрах $p + dp$ и $T + dT$ химический потенциал системы уменьшится на величину $d\mu$ по сравнению с равновесным значением. На рис. 1 такое изменение показа-

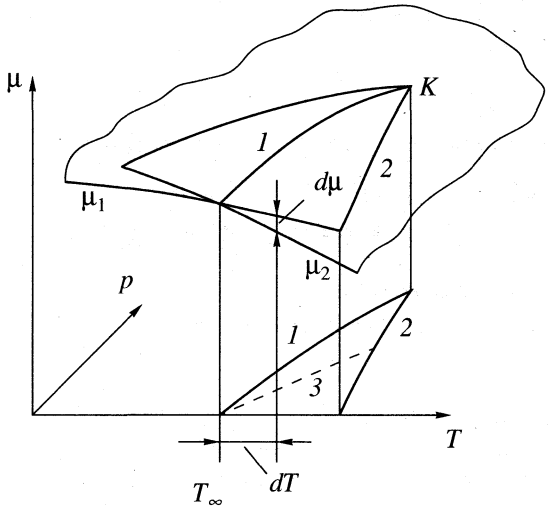


Рис. 1. Потенциальная диаграмма и ее проекция на плоскость p, T. Обозначения: *1*, *2* – линии бинодали и спинодали на потенциальной диаграмме и ее проекции на плоскость p, T; *3* – рост давления и температуры при нагреве системы, находящейся в метастабильном состоянии.

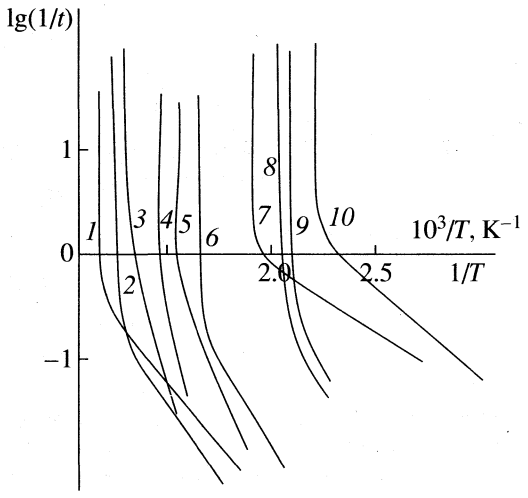


Рис. 2. Влияние температуры на время пребывания тонкой пленки исследуемого вещества на поверхности металлической подложки при протекании процессов испарения и терморазложения. Обозначения: *1* – девятиводный нитрат алюминия, *2* – полистирол ударопрочный, *3* – полиэтилен низкой плотности, *4* – минерал колеманит, *5* – перманганат калия, *6* – пятиводный сульфат меди, *7* – толуол (испарение), *8* – $KHCO_3$, *9* – $NaHCO_3$, *10* – хлороформ (испарение).

но для условия p = const. Тогда вместо указанного выше условия равновесия следует записать, что

$$V_1dp - S_1dT = V_2dp - S_2dT - d\mu.$$

Производную $d\mu/dT$, которую обозначим через D, можно вычислить, если знать вид функций $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$. Тогда вместо уравнения (1) получим

$$dp/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1) + D/(V_2 - V_1). \quad (2)$$

Уравнение (2) характеризует изменение давления с ростом температуры в системе, находящейся в метастабильном состоянии в результате перегрева свыше температуры T_∞ равновесного превращения. На рис. 1 такое изменение показано штриховой линией. Рассмотрим далее интегральные формы записи уравнений (1) и (2).

Для выполнения операции интегрирования мольный объем V_2 газовой фазы связывают с температурой с помощью уравнения состояния идеального газа: $V_2 = RT/p$. На удалении от спинодали объемом жидкости V_1 или твердого тела можно пренебречь по сравнению с объемом V_2 газа. Тогда для изобарно-изотермического режима можно записать

$$d\ln p/dT = \Delta H/RT^2 \quad (3)$$

для равновесных состояний и

$$d\ln p/dT = \Delta H/RT^2 + D/RT \quad (4)$$

соответственно для метастабильных состояний, где $\Delta H = T(S_2 - S_1)$ – теплота превращения.

В первом приближении, полагая ΔH = const и D = const, в результате интегрирования уравнений (3) и (4) получаем соответственно:

$$p = B\exp(-\Delta H/RT), \quad (5)$$

$$p = B(T/T_\infty)^{D/R}\exp(-\Delta H/RT), \quad (6)$$

где B – постоянная интегрирования.

В частном случае на линии фазового равновесия $T(p) = T_\infty(p)$ и соотношение (5) переходит в равенство (6). Рассмотрим далее соответствие найденных решений экспериментальным данным, полученным для перегретых летучих жидкостей [5–10]. На рис. 2 приведены некоторые из них, относящиеся к измерениям скоростей испарения тонких слоев жидкостей, нанесенных на предварительно нагретую до постоянной температуры металлическую подложку [7–10].

Для описания температурной зависимости скоростей испарения и сублимации широко используют уравнение (5) в сочетании с уравнением Кнудсена–Ленгмюра [10]:

$$q = a(p - p_c)/(2\pi RT/M)^{1/2}, \quad (7)$$

где a – коэффициент аккомодации, M – молекулярная масса, p_c – парциальное давление компонента в среде.

В области высоких перегревов равновесное давление фазового перехода значительно превышает давление p_c и поэтому последним можно

случаях не имеет решающего значения. Для описания экспериментальных данных и в практических расчетах можно ограничиться указанными выше сингулярными аппроксимирующими функциями $F(T, p)$.

Для конденсированных систем, в которых протекают химические реакции, аналогом уравнения Клапейрона–Клаузиуса является уравнение Вант-Гоффа. В основу вывода уравнения Вант-Гоффа и его последующего интегрирования положено уравнение состояния идеального газа, которое не содержит информации о спинодали. Повторяя выкладки уравнения Вант-Гоффа без допущения об идеальности системы, можно получить его обобщение, учитывающее наличие спинодали, для конденсированных систем, подвергаемых интенсивному нагреву. Для этого используем, как и выше, некоторую аппроксимирующую функцию, имеющую особенность при $T = T_s$. Из термодинамического соотношения $(\partial G/\partial p)_T = 0$ для мольного химического потенциала получим следующее равенство:

$$\mu = \mu^* + \int V dp,$$

где μ^* – постоянная интегрирования.

Для газовых систем интеграл $\int V dp$ вычисляют, традиционно привлекая зависимость $V(p)$ из уравнения состояния идеального газа. Для конденсированных систем, имеющих спинодаль, зависимость $V(p)$ представим в виде аппроксимирующей функции $V = (bRT/p)/(1 - F(T, p))^{-1}$, содержащей в качестве параметра T_s. Тогда в результате интегрирования получим

$$\mu = \mu^* + bRT/(1 - F(T, p))\ln p.$$

Далее, используя уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G/\partial T)_p,$$

после преобразований получаем модификацию уравнений Вант-Гоффа, учитывающую функцию $F(T, p)$. Для реакции терморазложения конденсированного вещества, в ходе которой выделяется один моль газообразного продукта, в результате преобразований получаем следующее значение давления диссоциации:

$$p = A\exp[-(\Delta H_x/RT)(1 - \Delta)],$$

где ΔH_x – тепловой эффект реакции, Δ – поправка на спинодаль, аналогичная приведенным выше для фазовых переходов, содержащая функцию $F(T, p)$. При $T = T_s$ давление диссоциации неограниченно возрастает, поэтому физический смысл имеет подстановка значения достижимого перегрева T_l. Для процессов терморазложения величина T_l может быть определена методами теплового зонда [5, 6] и контактного термического анализа [7].

Рассмотрим далее, как учесть в расчетах условие на границе термодинамической устойчивости, выражаемое равенством $T/C_p = 0$ (так называемое условие потери термической устойчивости). Для этого следует отказаться от допущения о $\Delta H = \text{const}$ и учесть изменение теплоемкости $C(T)$ веществ в соответствии с уравнением Кирхгофа

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p(T) dT,$$

где $\Delta C_p = \Sigma \nu_j C_{pj}(T) - \Sigma \nu_i C_{pi}(T)$; ν_i, ν_j – числа молей исходных и конечных продуктов.

Зависимость теплоемкости от температуры $C_p(T)$ обычно выражают интерполяционными уравнениями [11], не содержащими ограничений температуры

$$C_p(T) = a + bT + c'/T^2 -$$

для неорганических веществ,

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 -$$

для органических веществ,

где a, b, c, d – постоянные коэффициенты.

Для того, чтобы учесть особенность функции $C_p(T)$ вблизи спинодали, введем дополнительные слагаемые, содержащие функцию $F(T, p)$:

$$C_p(T) = a + bT + c'/T^2 + g/F(T, p) -$$

для неорганических веществ,

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + g/F(T, p) -$$

для органических веществ.

Числовое значение коэффициента g выбрано таким образом, что вдали от спинодали слагаемое $g/F(T, p)$ пренебрежимо мало по сравнению с другими членами ряда, но вблизи T_s справедливо $C_p \approx g/F(T, p)$ и $T/C_p \longrightarrow 0$.

Рассмотрим терморазложение конденсированного нелетучего вещества ($i = 1$) с тепловым эффектом реакции ΔH_x. В качестве начальной температуры T_0 в интересующей нас окрестности спинодали примем такое ее значение, при котором последнее слагаемое ряда $C_p(T)$ исходного вещества i становится больше каждого из остальных в окрестности T_s. Тогда $\Delta C_p(T) \approx C_p(T) - g/F(T, p)$ и после подстановки в уравнение Кирхгофа получаем

$$\Delta H_x(T) = \Delta H_x(T_0) - \int_{T_0}^{T} \frac{g dT}{F(T, p)}.$$

Для линейной функции $F(T, p) = 1 - T/T_s$ имеем после интегрирования

$$\Delta H_x(T) = \Delta H_x(T_0) + gT_s \ln \frac{1 - T/T_s}{1 - T_0/T_s}. \qquad (12)$$

Если температурная зависимость константы равновесия $K_p(T)$ выражена уравнением изобары Вант-Гоффа $d\ln K_p/dT = \Delta H_x/RT^2$, то подставляя в

пренебречь. Подставляя значение p из уравнения (5) в уравнение (7), получим

$$q = (C/T^{1/2})\exp(-\Delta H/RT), \qquad (8)$$

где

$$C = aB/(2\pi/M)^{1/2}.$$

В логарифмической системе координат, использованной на рис. 2, последнее соотношение примет следующий вид:

$$\ln q = \ln C + \ln\left(\frac{1}{T^{1/2}}\right) - (\Delta H/R)(1/T). \qquad (9)$$

Очевидно, что уравнение (9) близко соответствует только прямолинейному участку функции $\ln q(1/T)$ графиков рис. 2 для летучих жидкостей. Функция (9) не описывает участка графика с положительной кривизной и тем более ее левой восходящей ветви с асимптотой при температуре T_l. Аналогичным образом введение поправки вида $(T/T_\infty)^{D/R}$ в уравнение (9) оказывается недостаточным для учета спинодали.

Покажем, что снятие традиционно вводимых допущений о том, что $V_2 - V_1 = V_2$ и $\Delta H = \text{const}$ при интегрировании уравнения Клапейрона–Клаузиуса позволяет описать характерную форму графиков зависимости $\ln q(1/T)$.

Учтем, что при повышенных давлениях и температурах на больших удалениях от бинодали объем V_1 становится сопоставимым с объемом V_2, а в критической точке K справедливо $V_1 = V_2$. В этом случае допущение $V_1 = 0$ неприемлемо и требуется учесть зависимость $V_1(T, p)$. К сожалению, ни одно используемое на практике уравнение состояния ввиду его сложности не позволяет выразить в явном виде эту зависимость и провести интегрирование в общем виде уравнения (1), и тем более уравнения (2).

Для решения поставленной частной задачи используем следующий прием. Представим зависимость разности $V_2 - V_1$ от температуры и давления с помощью некоторой аппроксимирующей функции $F(T, p)$, позволяющей провести интегрирование, и учесть достижимый перегрев. Принимая во внимание, что при температурах $T < T_l$ вид зависимости $V_1(T)$ не имеет существенного значения, поскольку $V_1 < V_2$, представим разность объемов в следующем виде: $V_2 - V_1 = (RT/p)F(T, p)$. После подстановки этого выражения в уравнение (2) получим

$$d\ln p/dT = \Delta H/RT^2 F(T, p) + D/RTF(T, p). \qquad (10)$$

Функция $F(T, p)$ должна удовлетворять условиям на границах температурного интервала существования метастабильного состояния от T_∞ до температуры спинодали T_s: $T_\infty < T < T_s$. На удалении от спинодали функция $F(T, p) = 1$, при $T = T_s$ функция $F(T, p) = 0$. Таким условиям удовлетворяет, например, степенная функция $F(T, p) = (1 - T/T_s)^m$, где температура T_s, в свою очередь, зависит от давления: $T_s(p)$, а $m \le 0$, функция в виде бинома $F(T, p) = 1 - (T/T_s)^n$, где $n \ge 1$, а также тригонометрическая функция вида $F(T, p) = \cos[(\pi/2)(T/T_s)]$ и др. Например, для линейной функции вида $F(T, p) = 1 - T/T_s$ имеем в результате интегрирования (10) и последующих преобразований

$$p = \left(\frac{T/T_s}{1 - T/T_s}\right)^{D/R} B\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}(1 - \Delta)\right), \qquad (11)$$

где Δ – поправка, учитывающая потерю устойчивости при $\partial p/\partial V = 0$ на линии спинодали,

$$\Delta = \frac{T}{T_s}\ln\frac{T/T_s}{1 - T/T_s}.$$

Для квадратичной формы функции $F(T, p)$ вида $F(T, p) = 1 - (T/T_s)^2$ после операции интегрирования получаем результат в форме уравнения (11), но с другим значением поправки Δ, а именно

$$\Delta = \frac{T}{2T_s}\ln\frac{1 + T/T_s}{1 - T_0/T_s}.$$

Для вида функции $F(T, p) = \cos[(\pi/2)(T/T_s)]$ в результате интегрирования получим

$$\Delta = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{|E_{2k}|(T/T_s)^{2k-1}}{(2k-1)(2k!)},$$

где E_{2k} – числа Эйлера.

Можно показать, что для других видов функции $F(T, p)$, содержащих параметр T_s и имеющих особенность при значении $T = T_s$, результат интегрирования также имеет вид уравнения (11), но с другими значениями Δ.

Как следует формально из полученных решений, при $T = T_s$ давление в системе должно неограниченно возрастать. Поскольку в реальных жидкостях и твердых телах давление не может превышать некоторого конечного значения, ограниченного механической прочностью вещества при растяжении, рост температуры ограничен. Другим ограничением роста температуры с приближением к спинодали является резкое (на несколько порядков величины) возрастание частоты гомогенного зародышеобразования [5, 6]. Указанные факторы объясняют причины, по которым определяемое в экспериментах значение максимальной температуры достижимого перегрева T_l всегда оказывается несколько ниже температуры спинодали T_s [3–7]. Например, для воды рассчитанное по международному уравнению состояния значение $T_s = 312$°C, а величина T_l составляет от 303 до 310°C [5]. Учитывая небольшую разницу значений T_l и T_s, отмеченную выше, можно считать $T_l \approx T_s$ и в значения поправок Δ вводить величину T_l, определяемую из экспериментов.

Поэтому, учитывая, что предспинодальный эффект проявляется в узкой температурной области вблизи T_s, выбор функции $F(T, p)$ во многих

правую часть этого уравнения значение ΔH_x из уравнения (12), получим

$$RT^2\frac{d\ln K_p}{dT} = \Delta H_x(T_0) + gT_s\ln\frac{1-T/T_s}{1-T_0/T_s}. \quad (13)$$

После разделения переменных в (13) и интегрирования получаем

$$K_p = A\exp[-(\Delta H_x(T_0)/RT)(1+\Delta)], \quad (14)$$

где A – постоянная интегрирования. Поправка на спинодаль равна

$$\Delta = \frac{gT}{\Delta H_x T_0}\int\frac{\ln(1-T/T_s)}{T^2}dT.$$

Значение интеграла может быть найдено путем разложения подынтегрального выражения в степенной ряд. Расчет показывает, что при невысоких температурах ($T < T_s$) поправка пренебрежимо мала. При $T \longrightarrow T_s$ константа K_p стремится к большому, но конечному значению, что не свидетельствует о потере термодинамической устойчивости. Однако в связи с этим следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Как вытекает из уравнения (12), при некотором значении температуры $\tilde{T}$ тепловой эффект перехода может быть равным нулю, а при $T > T_s$ величина $\Delta H < 0$. Определим значение $\tilde{T}$, приравняв ΔH нулю. Тогда получим, что

$$\Delta H(T_0) = gT_s\ln\frac{1-T/T_s}{1-T_0/T_s}.$$

Отсюда найдем, что

$$\tilde{T} = T_s(1+(T_0/T_s-1))\exp(\Delta H/gT_s). \quad (15)$$

Выше температуры $\tilde{T}$ система становится термически неустойчивой вследствие выделения тепла и саморазогрева. Как видно из уравнения (15), температура $\tilde{T}$ мало отличается от T_s. Отметим, что при образовании большого количества газообразных продуктов в окрестности спинодали резко повышается давление в микропорах, возникают механические напряжения, которые также способствуют ускорению процесса термолиза за счет механодеструкции [7]. Взрывные эффекты вблизи спинодали наблюдаемы у полимерных систем [3, 7], кристаллогидратов [6, 12] и других веществ [13, 14]. Как показали исследования с привлечением методов ЯМР, ТГА, ИКГ и др., при достижении температуры T_s реакция термолиза протекает до конца с полным разложением исходного вещества [12].

Экспериментальные исследования кинетики терморазложения многих органических и неорганических соединений в конденсированном состоянии показали, что при умеренных температурах на удалении от T_s выполняется уравнение Аррениуса [3, 7, 12, 15, 16]

$$k = k_0\exp(-E/RT), \quad (16)$$

где k_0, E – частотный множитель и энергия активации.

Исследования кинетики термолиза конденсированных систем в широком диапазоне температур показали [7, 8], см. рис. 2, что у многих из них при высоких температурах нет линейной зависимости $\ln k(1/T)$, т.е. уравнение (16) не выполняется. Возникает вопрос, как описать асимптотический подъем левой ветви приведенных графиков и нельзя ли это сделать по аналогии с приведенными выше соотношениями.

Обоснование уравнения Аррениуса дается в теории абсолютных скоростей реакций. В основу этой теории в качестве одного из основных постулатов положено условие равновесия исходных веществ с активированным комплексом, что дает возможность в термодинамическом аспекте теории использовать уравнение Вант-Гоффа и позволяет связать константу скорости реакции k с константой равновесия K_p. Комплексы, соответствующие обратному процессу, т.е. превращению в исходные вещества не принимаются во внимание. Такая связь дает основание учесть температурные ограничения в уравнении (16) по аналогии с уравнением (14)

$$k = k_0\exp[-(E/RT)(1-\Delta)], \quad (17)$$

где Δ – поправка на спинодаль. Например, $\Delta = C/(1-(T/T_s)^n)$, C, n – параметры. При $T < T_s$ величина $\Delta = 0$ и уравнение (17) переходит в уравнение (16).

Как показывают расчеты [7], введение поправок на температурные ограничения оказывает существенное влияние на результаты математического моделирования процессов химического реагирования в конденсированных системах, если условия протекания процессов далеки от равновесных, для которых получены многие соотношения физической химии и термохимии. В качестве примера можно привести расчеты плазмохимических реакторов для переработки нефелинового сырья [16]. Одним из важных габаритных параметров таких реакторов является длина тракта движения охлажденной плазмы, в которую вводится исходное сырье (в основном нитраты алюминия), подвергаемое высокотемпературному нагреву и терморазложению до конечных полезных продуктов (оксидов алюминия). Для выявления влияния поправок на спинодаль (экспериментальные данные по температурной зависимости скорости термолиза девятиводного нитрата алюминия приведены на рис. 2) были проведены два варианта расчета: первый – без учета поправки с использованием уравнения Аррениуса в традиционной форме (16), второй – с учетом поправки с использованием модифицированного уравнения Аррениуса (17). Расчеты показали, что длину охлаждаемого корпуса реактора, где движется поток ох-

лажденной плазмы, можно уменьшить с 1.2 м (расчет в первом варианте) до 0.7 м (расчет с учетом поправки на достижимый перегрев), что приводит к экономии энергии и материалов на изготовление реактора. Такое различие объясняется тем обстоятельством, что в действительности процесс термолиза заканчивается при меньшей температуре, чем это следует из уравнения (16). Заборы проб по длине лабораторного реактора полностью подтвердили результаты расчета по уравнению (17). Аналогичные расчеты для других исходных продуктов с учетом достижимых перегревов показали, что они адекватным образом моделируют показатели процесса термообработки сложных нитратных систем, получающихся при обработке азотной кислотой минерального сырья и промышленных отходов нефеленового концентрата и нефелинсодержащих "хвостов" апатитовой флотации [16].

Другим примером использования корректировочных поправок на спинодаль и достижимые перегревы являются расчеты фронтовых и других процессов в физике горения и взрыва [13, 17], в которых скорости нагрева вещества велики и температура достигает границы метастабильного состояния, при приближении к которой наблюдается ускорение процесса терморазложения в результате потери термодинамической устойчивости. Расчетные соотношения получены для адиабатического периода индукции воспламенения конденсированных систем [13], которые показали, что учет поправок на достижимый перегрев высокочувствительных взрывчатых веществ, например, азида свинца, приводит к изменению расчетного значения задержки вспышки более, чем на 1–2 порядка величины (в зависимости от температуры). А именно, вблизи температуры T_1 процессы термолиза протекают существенно быстрее, чем это следует из уравнения (16), и время задержки вспышки сокращается.

Учет поправки на достижимый перегрев позволил объяснить высокие скорости движения фронта разложения энергоемких соединений при ударно-волновом нагружении [7, 17] в рамках тепловой теории взрыва, значения которых совпали с измерениями скорости фронта низкоскоростной детонации (1.2 км/с) в бихромате аммония. Без учета величины T_1 расчеты этой скорости дают значения на четыре порядка меньше, чем в опытах (~1 м/с).

Учет достижимых перегревов сетчатых полимеров позволил дать объяснение и построить математическую модель для давно известного эффекта увеличения степени газификации природных углей и коксующихся синтетических полимеров при увеличении интенсивности нагрева [7]. Практическое использование определения достижимого перегрева высокомолекулярных соединений для оценки времени процесса отверждения мономеров при полимеризации дано в [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные модифицированные уравнения позволяют описать связь локальных параметров p, V, T, k, K_p, C_p в малых объемах нагреваемых сред. Для описания процессов реагирования в объеме к ним следует добавить уравнения тепло- и массообмена, а полученную систему уравнений решать совместно, учитывая наличие градиентов концентраций реагентов и температур, неизбежно возникающих при интенсивном нагреве. Эти вопросы выходят за рамки данной статьи, они отчасти рассмотрены в [7, 15]. Изложенный подход не исключает получение в дальнейшем более точных соотношений, описывающих предспинодальные эффекты [14], но он показывает принципиальную необходимость их учета в инженерных и технологических расчетах процессов при интенсивном нагреве реагирующих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.
2. *Ломоносов И.В., Фортов В.Е., Хищенко К.В.* // Химическая физика. 1995. Т. 14. № 1. С. 47.
3. *Ломоносов И.В., Хищенко К.В., Фортов Е.В., Шленский О.Ф.* // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 3. С. 322.
4. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
5. *Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В.* Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Энергоатомиздат, 1980. 380 с.
6. *Павлов П.А.* Динамика вскипающих жидкостей. Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1962. 245 с.
7. *Шленский О.Ф., Афанасьев Н.В., Шашков А.Г.* Терморазрушение материалов. М.: Энергоатомиздат, 1996. 288 с.
8. *Шленский О.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 39.
9. *Шленский О.Ф., Зыричев Н.А.* // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 280.
10. *Шленский О.Ф.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2259.
11. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя. М.: Химия, 1985. 120 с.
12. *Бондарь А.М.* // Изв. АН ЛатвССР. 1981. № 5. С. 580.
13. *Шленский О.Ф.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 6. С. 54.
14. *Шленский О.Ф.* // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31. № 2. С. 59.
15. *Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б.* Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 388 с.
16. *Зыричев Н.А., Шленский М.О., Глауберман А.Г.* // Хим. пром-сть. 1993. № 11. С. 50.
17. *Шленский О.Ф.* // Хим. физика. 1998. Т. 177 № 4. С. 116.
18. *Скрипов П.В., Бегишев В.Н., Пучинскас С.Э., Болгов С.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 34А. № 1. С. 140.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1149–1152

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.66:678.746.84

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОНИРОВАНИЯ ЭФИРА 1,10-ДИАЗА-18-КРАУН-6

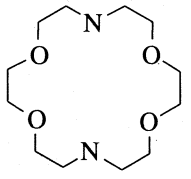
© 1999 г. В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, Т. В. Балашова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 15.05.98 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами определены константы и теплоты протонирования эфира 1,10-диаза-18-краун-6 при 298.15, 308.15 и 318.15 K. Рассчитаны и обсуждены термодинамические характеристики процессов протонирования.

Диаза-краун-эфиры являются перспективными лигандами со смешанными донорными атомами O и N. Наличие разного типа донорных атомов обусловило многообразие их применения в различных областях науки и техники [1]. Широкое применение находит, в частности, эфир 1,10-диаза-18-краун-6 (R):



Однако термодинамические характеристики процессов его протонирования и комплексообразования исследованы недостаточно (табл. 1). Из табл. 1 видно, что значения констант протонирования, полученные разными авторами, существенно различаются между собой. Данные по теплотам протонирования приведены в одной работе и только при одной температуре [2].

Цель настоящей работы состоит в прямом определении констант и тепловых эффектов протонирования 1,10-диаза-18-краун-6 и исследовании влияния температуры на термодинамические характеристики процессов протонирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы протонирования 1,10-диаза-18-краун-6 определяли методом потенциометрического титрования при 298.15 K. Измерение ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребря-

Таблица 1. Литературные данные по термодинамическим характеристикам процесса протонирования 1,10-диаза-18-краун-6 при 298.15 K

Раствор	$\lg K$	$\lg K^\circ$	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль K)	Ссылка
		$R + H^+ = RH^+$			
0.1 M Me_4NClO_4	9.08	9.08	36.0	53.1	[2]
0.1 M Et_4NClO_4	9.20	9.20			[3]
0.1 M Et_4NClO_4	9.30	9.30			[4]
0.5 M $LiClO_4$	9.245	9.245			[5]
		$RH^+ + H^+ = RH_2^{2+}$			
0.1 M Me_4NClO_4	7.94	7.71	39.7	18.4	[2]
0.1 M Et_4NClO_4	8.02	7.79			[3]
0.1 M Et_4NClO_4	8.15	7.92			[4]
0.5 M $LiClO_4$	8.23	7.91			[5]

Примечание. Значения $\lg K^\circ$ были получены пересчетом литературных данных по уравнению Дэвис [6].

Таблица 2. Логарифмы констант протонирования (процессы (3), (4)) 1,10-диаза-18-краун-6 при 298.15 K ($c_к$ – концентрация краун-эфира)

$c_к$, моль/л	$\lg K_1^\circ$ (3)	$\lg K_2^\circ$ (4)
0.0103	8.95	7.87
0.01918	8.97	7.83
Среднее	8.96 ± 0.01	7.85 ± 0.02

ного электродов, проводили в термостатированной ячейке. В ячейку помещали точный объем (41.27 мл) водного раствора полиэфира с начальной концентрацией от 0.01 до 0.03 моль/л. Титрование проводили раствором HCl (c_{HCl} = 0.5916 моль/кг р-ра). Количество добавленного титранта определяли гравиметрическим методом. Равновесие системы считали установившимся, если значение ЭДС не изменялось в пределах ±0.0001 В в течение 5 мин. Величина pH в процессе титрования изменялась от 10.5 до 2.5. Перед снятием каждой кривой титрования проводили калибровку стеклянного электрода с помощью титрованных растворов HCl и KOH. Полученные при обработке данных по методу наименьших квадратов значения $E^\circ_{каж}$ (0.3749 В) и tgα (0.05922) использовали для расчета величин pH_c по уравнению

$$pH_c = (E^\circ - E)/\mathrm{tg}\alpha. \qquad (1)$$

В работе использовали препарат 1,10-диаза-18-краун-6 квалификации "х. ч.". Чистота полиэфира по данным потенциометрического титрования составляла 97%. Концентрации растворов, используемых в работе, определяли обычным аналитическим методом. Все растворы готовили на бидистилляте.

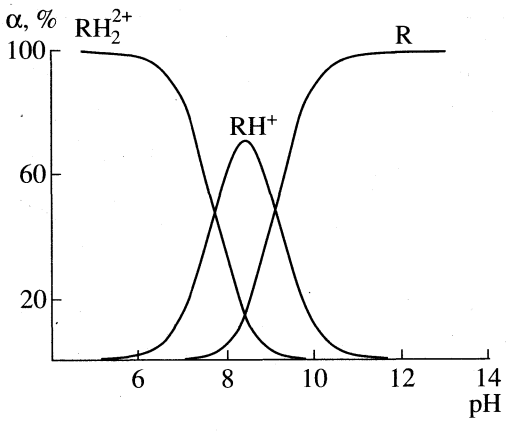


Диаграмма равновесий 1,10-диаза-18-краун-6 в водном растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработку потенциометрических данных проводили по программе "РН-МЕТР" [7]. Метод основан на минимизации функции

$$F(\lg K_1, \lg K_2) = \sum_{i=1}^{N} (pH_{эксп} - pH_{расч})_i^2 w_i, \qquad (2)$$

где $pH_{эксп}$ и $pH_{расч}$ – отрицательные логарифмы измеренных и рассчитанных значений равновесных концентраций ионов H^+; N – число экспериментальных точек (для каждой кривой титрования проводилось 60–80 измерений); w_i – весовые множители.

При расчете констант протонирования учитывали следующие процессы:

$$R + H^+ = RH^+, \qquad (3)$$

$$RH^+ + H^+ = RH_2^{2+}, \qquad (4)$$

$$OH^- + H^+ = H_2O. \qquad (5)$$

Полученные значения констант протонирования приведены в табл. 2. Результаты потенциометрических титрований при разных концентрациях краун-эфира удовлетворительно согласуются между собой. В качестве наиболее вероятных взяли средние арифметические значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$ (табл. 2). Эти величины определены при малых значениях ионной силы раствора (не более 0.015) и хорошо согласуются с литературными данными, пересчитанными на нулевую ионную силу (табл. 1).

Условия проведения калориметрических опытов выбирали в соответствии с диаграммой равновесий полиэфира в водном растворе (рисунок). При pH от 8.5 до 10.0 основной вклад в экспериментально измеренный тепловой эффект вносит процесс присоединения протона к частице R, а в интервале pH от 7.5 до 6.0 – тепловой эффект процесса (4).

Для определения тепловых эффектов протонирования измеряли теплоты смешения раствора 1,10-диаза-18-краун-6, имеющего pH 10.0 или pH 8.0, с раствором HCl (0.4822 моль/кг р-ра) при 298.15, 308.15 и 318.15 K. При тех же температурах были определены теплоты разведения HCl в воде.

Измерение тепловых эффектов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [8]. Для проведения калориметрического опыта в реакционный сосуд загружали 40.06 мл раствора краун-эфира, нейтрализованного до заданного значения pH, а точные навески раствора HCl помещали в ампулы. Экспериментальные данные приведены в табл. 3. Определенные нами теплоты разведения HCl в воде при 298.15 K (–1.27 кДж/моль) не

Таблица 3. Тепловые эффекты взаимодействия раствора HCl (концентрации 0.4822 моль/кг р-ра) с 0.01 М раствором 1,10-диаза-18-краун-6

T, K	$c^\circ_{H^+} \times 10^3$, моль/л	$-\Delta_{mix}H$, кДж/моль	$-(\Delta_{mix}H-\Delta_{dil}H)$, кДж/моль
$R + H^+ = RH^+$ ($pH_{исх} = 10.0$, $pH_{кон} = 9.1$)			
298.15	3.76	38.02	36.75
	2.93	39.06	37.79
308.15	2.86	38.53	36.73
	2.66	38.71	36.91
	2.90	39.13	37.33
	2.81	39.09	37.29
318.15	3.09	39.94	38.14
	2.85	39.64	37.84
	3.20	39.37	37.57
	3.04	39.30	37.50
$RH^+ + H^+ = RH_2^{2+}$ ($pH_{исх} = 8.0$, $pH_{кон} = 6.7$)			
298.15	17.67	38.96	37.69
	17.79	39.60	38.33
	17.75	39.94	38.67
308.15	17.43	39.99	38.29
	17.40	40.57	38.87
	17.46	40.34	38.64
	17.56	40.09	38.39
318.15	17.65	40.56	38.76
	17.70	40.06	38.26
	17.57	40.84	39.04
	17.71	41.10	39.30
	18.54	40.16	38.36
	18.53	39.91	38.11
	18.50	39.82	38.02
	17.47	40.72	38.92

отличались от величин $\Delta H_{разв}$, рассчитанных по справочным данным (–1.26 кДж/моль) [9].

Обработку калориметрических данных проводили по программе "RRSU" с учетом процессов (3)–(5). Для расчета равновесного состава в растворе краун-эфира использовали полученные константы протонирования (табл. 2). Изменение энтальпии в процессе (4) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_r H_4 = (\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)/a_4, \quad (6)$$

где $\Delta_r H_4$ – изменение энтальпии в процессе (4); $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия HCl с раствором 1,10-диаза-18-краун-6, имеющего pH 10.0; $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения HCl в воде; a_4 – полнота протекания процесса (4).

Изменение энтальпии в процессе (3) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_r H_3 = [(\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H) - a_4\Delta_r H_4 - a_W\Delta_r H_W]/a_3, \quad (7)$$

где $\Delta_r H_3$ – изменение энтальпии в процессе (3); $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия HCl с раствором диаза-18-краун-6, имеющего pH 8.0; $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения HCl в воде; a_3 – полнота протекания реакции (3); $a_4\Delta_r H_4$ и $a_w\Delta_r H_w$ – поправки на тепловые эффекты процессов (4) и (5).

Значения $\Delta_r H_4$ рассчитывали по уравнению (6), значения $\Delta_r H_W$ взяты из работ [10, 11]. Значения $\Delta_r H_3$ и $\Delta_r H_4$ приведены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что тепловые эффекты слабо зависят от температуры. Величина ΔC_p, рассчитанная по методу наименьших квадратов, невелика и имеет отрицательное значение. Интересно отметить, что отрицательное изменение величин ΔC°_p наблюдалось и в процессе протонирования этилендиамина.

С ростом заряда иона усиливается гидратация, что приводит к уменьшению положительного значения ΔS в процессе (4) по сравнению с изменением энтропии в процессе (3).

Сравнение термодинамических данных процессов протонирования 1,10-диаза-18-краун-6 (табл. 4) с аналогичными данными для 1,7-диаза-18-краун-6 (табл. 5) [8] показало, что положение

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процесса протонирования 1,10-диаза-18-краун-6

T, K	$\lg K^\circ$	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль K)	$-C_p$, Дж/(моль K)
$R + H^+ = RH^+$					
298	8.96 ± 0.01	51.15 ± 0.06	36.71 ± 0.40	48.45 ± 1.3	7 ± 20
308	8.76 ± 0.01	51.62 ± 0.06	36.51 ± 0.30	49.00 ± 1.0	
318	8.56 ± 0.01	52.08 ± 0.06	36.85 ± 0.30	47.10 ± 1.0	
$RH^+ + H^+ = RH_2^{2+}$					
298	7.85 ± 0.02	44.81 ± 0.12	39.97 ± 0.30	16.20 ± 1.1	80 ± 20
308	7.64 ± 0.02	45.00 ± 0.12	40.96 ± 0.40	13.20 ± 1.3	
318	7.43 ± 0.02	45.20 ± 0.12	41.57 ± 0.30	11.40 ± 1.0	

Таблица 5. Стандартные термодинамические характеристики процессов протонирования 1,7-диаза-18-краун-6 [8]

T, K	$\lg K°$	$-\Delta H°$, кДж/моль	$-\Delta G°$, кДж/моль	$\Delta S°$, Дж/(моль K)	$-\Delta C_p^\circ$, Дж/(моль K)
			$R + H^+ = RH^+$		
298	8.88 ± 0.03	36.48 ± 0.40	50.69 ± 0.17	47.7 ± 1.5	4 ± 20
308	8.67 ± 0.03	36.94 ± 0.40	51.19 ± 0.18	46.2 ± 1.4	
318	8.48 ± 0.03	36.56 ± 0.40	51.65 ± 0.18	47.4 ± 1.4	
			$RH^+ + H^+ = RH_2^{2+}$		
298	7.67 ± 0.06	39.67 ± 0.45	43.78 ± 0.34	13.8 ± 1.9	23 ± 20
308	7.44 ± 0.06	39.32 ± 0.45	43.92 ± 0.35	14.9 ± 1.9	
318	7.23 ± 0.06	40.13 ± 0.45	44.04 ± 0.37	12.3 ± 1.8	

атома азота в полиэфире практически не влияет на термодинамические характеристики протонирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хираока М.* Краун-соединения. М.: Мир, 1986. С. 204–271.
2. *Christensen J.J., Eatough D.J., Izatt R.M.* // Chem. Rev. 1974. V. 74. P. 351.
3. *Frensdorff H.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 100.
4. *Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J.* // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. P. 2633.
5. *Luboch E., Cygan A., Biernat J.F.* // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 20. P. 987.
6. *Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2098.
7. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
8. *Васильев В.П., Орлова Т.Д., Гончарова Н.Ю.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 12.
9. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1981.
10. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 41. № 4. С. 838.
11. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. С. 2669.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1153–1156

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.71:541.12

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–*н*-ГЕКСАН–*н*-ПРОПАНОЛ

© 1999 г. С. М. Расулов, А. Р. Расулов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

Поступила в редакцию 25.05.98 г.

Приведены результаты экспериментального исследования фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–газ трехкомпонентной системы 0.3265 воды +0.4778 *н*-гексана +0.1957 *н*-пропанола (мол. доли). Исследование фазовых равновесий проведено на основе измеренных (методом пьезометра постоянного объема) *pVT*-данных. Для описания термодинамических свойств трехкомпонентной системы использованы уравнение Редлиха–Квонга и уравнения скейлинга.

Знание фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–газ многокомпонентных систем необходимо для изучения и понимания экстракционных и сепарационных процессов. Тройные системы (проявляющие основные свойства многокомпонентных систем), в состав которых входят вода, углеводороды и спирты, имеют большое значение в топливной промышленности.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–газ и анализа полученных данных трехкомпонентной системы 0.3265 H_2O + 0.4778 *н*-C_6H_{14} + 0.1957 *н*-C_3H_8O (мол. доли). Имеющиеся в литературе данные по фазовому равновесию в системе вода–гексан–пропиловый спирт относятся, в основном, к температурам, близким к комнатным [1–4]. В наиболее широкой области параметров состояния исследованы C_V–*p*–*V*–*T*-свойства смеси 0.3950 H_2O + + 0.2789 *н*-C_6H_{14} + 0.3261 *н*-C_3H_8O в работе [5].

Изучение фазового равновесия проведено на основе исследования *pVT*-данных. Измерения осуществляли методом пьезометра постоянного объема. Температуру поддерживали автоматически с помощью регуляторов температуры ВРТ-3 и измеряли с точностью 0.014 K. Давление до 1 МПа определяли образцовым стрелочным манометром, а выше – грузопоршневым манометром МП-600 с точностью 0.05 МПа. Давление в объеме фиксировали мембранным датчиком, чувствительность которого равна 0.005 МПа. Объем пьезометра определяли калибровкой по воде. Взвешивание проводили на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг.

Для исследования были использованы дегазированная вода двойной дистилляции, *н*-гексан чистотой 99.94% и пропиловый спирт марки "х. ч.".

Результаты измерений по восьми изохорам с удельными объемами от 2.014×10^{-3} до $14.096 \times \times 10^{-3}$ м^3/кг в температурной области от 330 до 680 K и давлениях до 60 МПа представлены в табл. 1. По изломам на изохорах в *p*–*T*-диаграмме (рис. 1) определены линии фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–газ. Для описания *pVT*-свойств тройной смеси 0.3265 H_2O + + 0.4778 *н*-C_6H_{14} + 0.1957 *н*-C_3H_8O было использовано уравнение Редлиха–Квонга [6]

$$p = RT/(V-b) - a/T^{0.5}V(V+b), \qquad (1)$$

где p – давление, T – температура, V – молярный объем, R – молярная газовая постоянная, a и b – коэффициенты. Коэффициенты a и b были получены, исходя из условий в критической точке, и вычисляются по формулам

$$a = 0.42747R^2T_c^{2.5}/p_c, \quad b = 0.08664RT_c/p_c, \qquad (2)$$

где T_c и p_c – соответственно критическая температура и критическое давление.

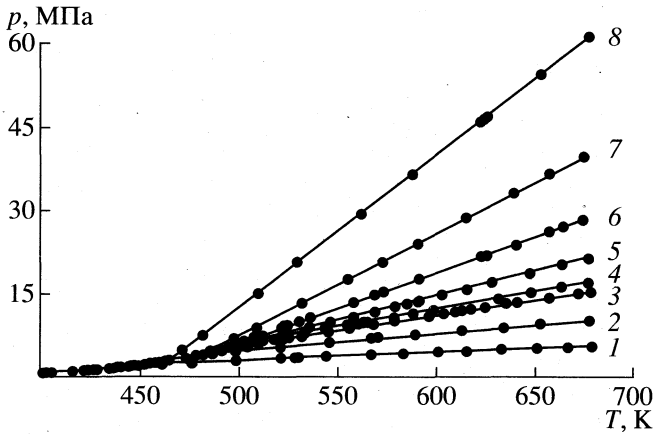


Рис. 1. *P*, *T* – диаграмма тройной системы 0.3265 H_2O + + 0.4778 *н*-C_6H_{14} + 0.1957 *н*-C_3H_8O по изохорам при различных значениях ρ: *1* – 70.9, *2* – 141.9, *3* – 212.8, *4* – 241.2, *5* – 283.8, *6* – 354.7, *7* – 425.7, *8* – 496.6 кг/м^3.

Таблица 1. Экспериментальные значения температуры T и давления p на разных изохорах для системы вода–*н*-гексан–*н*-пропанол

T, K	p, МПа	T, K	p, МПа	T, K	p, МПа	T, K	p, МПа
ρ = 70.9 кг/м^3		ρ = 212.8 кг/м^3		ρ = 283.8 кг/м^3		ρ = 354.7 кг/м^3	
325.91	0.078	473.07	3.638	320.71	0.047	557.94	13.500
347.12	0.220	484.77	4.472	352.21	0.220	568.49	14.874
376.35	0.446	497.95	5.413	374.04	0.415	572.68	15.393
400.24	0.802	503.17	5.852	397.39	0.717	590.91	17.775
400.55	0.825	504.73	5.966	427.77	1.492	623.01	21.716
425.86	1.433	509.27	6.216	436.43	1.741	625.44	22.000
433.82	1.608	522.25	6.913	451.86	2.472	640.36	23.867
447.17	2.103	531.73	7.482	454.10	2.558	657.35	22.029
449.86	2.162	544.98	8.241	464.13	3.052	664.59	26.933
451.57	2.197	555.70	8.893	477.15	3.952	674.77	28.184
460.49	2.385	567.74	9.559	477.46	3.992	ρ = 425.7 кг/м^3	
475.30	2.716	578.44	10.157	489.97	4.973	323.45	0.051
498.16	3.157	596.08	11.157	493.17	5.247	349.19	0.197
520.83	3.539	603.44	11.539	497.49	5.684	372.71	0.402
527.66	3.676	609.01	11.904	501.80	6.059	402.49	0.856
529.17	3.692	612.92	12.138	512.56	7.000	422.53	1.354
544.67	3.893	617.23	12.334	524.00	8.059	423.33	1.393
566.71	4.177	624.86	12.674	535.51	9.019	439.80	1.807
582.66	4.358	635.15	13.334	546.10	9.972	457.38	2.693
600.76	4.559	640.93	13.472	557.73	10.938	473.97	3.736
615.50	4.717	656.95	14.252	568.33	11.893	480.75	4.182
633.15	4.933	672.15	15.079	578.62	12.848	485.10	4.834
650.57	5.122	672.53	15.118	584.78	13.304	496.75	7.059
666.71	5.304	678.07	15.307	590.60	13.815	508.13	9.030
678.74	5.483	ρ = 241.2 кг/м^3		591.41	13.854	531.63	13.374
ρ = 141.9 кг/м^3		323.16	0.052	602.74	14.893	554.77	17.618
318.81	0.042	354.15	0.207	615.46	15.943	572.45	20.751
320.49	0.047	373.36	0.382	628.15	17.091	590.46	24.059
359.23	0.298	393.15	0.673	647.01	18.684	615.26	28.636
386.47	0.580	423.15	1.354	664.10	20.224	639.00	33.039
415.42	1.147	448.56	2.194	677.21	21.315	657.51	36.367
437.97	1.834	474.10	3.736	ρ = 354.7 кг/м^3		675.27	39.548
461.15	2.874	486.35	4.579	324.83	0.053	ρ = 496.6 кг/м^3	
461.34	2.893	490.34	4.765	350.50	0.212	326.65	0.055
474.25	3.677	493.71	5.236	378.40	0.468	350.43	0.196
478.84	3.984	498.07	5.618	404.56	0.892	378.16	0.458
482.42	4.116	502.63	5.933	426.31	1.452	403.27	0.872
486.17	4.266	503.97	6.069	443.09	1.953	421.49	1.334
497.43	4.677	507.09	6.256	464.22	3.079	446.09	2.216
520.11	5.518	510.99	6.598	475.30	3.768	463.20	3.059
545.16	6.393	517.35	6.952	487.65	4.815	464.17	3.147
566.76	7.177	520.86	7.197	489.44	5.059	470.55	4.815
569.86	7.281	524.75	7.315	491.82	5.305	470.86	5.000
589.12	7.775	532.56	7.952	495.14	5.815	481.19	7.618
613.15	8.452	543.36	8.677	499.11	5.992	509.16	15.118
633.49	8.945	555.00	9.472	500.86	6.448	529.09	20.697
652.20	9.559	560.17	9.822	501.87	6.598	561.79	29.433
677.38	10.187	561.81	9.932	507.24	7.275	588.18	36.561
ρ = 212.8 кг/м^3		564.51	10.157	510.85	7.618	622.69	45.894
321.69	0.050	578.29	10.893	511.11	7.657	624.05	46.295
343.38	0.185	588.05	11.559	521.13	8.972	626.15	46.874
372.79	0.408	598.40	12.098	523.36	9.275	653.44	54.122
395.49	0.711	631.35	14.187	524.30	9.393	678.46	60.818
423.40	1.354	647.79	15.208	530.22	10.102		
444.55	2.016	663.29	16.177	535.88	10.854		
		677.02	16.974				

В случае тройной системы имеют место соотношения [2]

$$a = \left(\sum_{i=1}^{3} x_i a_i^{0.5}\right)^2, \quad b = \sum_{i=1}^{3} x_i b_i, \qquad (3)$$

где x_i – мол. доля i-го компонента в смеси (здесь и далее $i = 1$ соответствует воде, $i = 2$ – *н*-гексану и $i = 3$ – *н*-пропанолу); a_i, b_i – коэффициенты чистого i-го компонента. Критические параметры компонентов исследуемой системы приведены в табл. 2.

С указанными величинами критических параметров для a и b получены значения

$$a = 36.44665, \quad b = 7.92543 \times 10^{-5}. \qquad (4)$$

Уравнение (1) описывает экспериментальные pVT-данные со средней погрешностью 4–5%. Максимальная погрешность не превышала 10%. Для примера на рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные кривые зависимости $p(T)$ при $\rho = 141.9$ кг/м^3.

Исследование кривых сосуществования жидкость–жидкость и жидкость–газ проводилось для определения значения критического показателя β и проверки масштабных уравнений. Уравнение для кривой сосуществования записывается в виде [6]

$$\rho_{l,g} = \rho_c(1 \pm B_0\tau^{\beta_0} + B_1\tau^{\beta_1} \pm B_2\tau^{\beta_2} + \ldots), \qquad (5)$$

где ρ – плотность; индексы "l" и "g" относятся к жидкой и газовой фазам соответственно; $\tau = (T_c - T)/T_c$ – приведенное отклонение температуры от критической; β_i, B_i – индексы и амплитуды.

Аппроксимация кривой сосуществования жидкость–жидкость (рис. 3) выражением [7]

$$(\rho - \rho_c)/\rho_c = \pm B_0|\tau|^{\beta} \pm B_1|\tau|^{\beta+\Delta} \qquad (6)$$

дает следующие значения параметров (при фиксированном значении $\Delta = 0.45$):

$$\beta = 0.339 \pm 0.021, \quad B_0 = 0.240 \pm 0.012,$$

$$B_1 = 4.80 \pm 0.25.$$

В качестве ρ_c и T_c использовались величины $\rho_c = 241.204$ кг/м^3 и $T_c = 495.55$ K, соответствующие максимальным значениям на кривой сосуществования (рис. 3).

Поскольку жидкости вблизи фазового перехода жидкость–жидкость относятся к классу универсальности трехмерных изинговских систем [8] и значение β соответствует (в пределах погрешности) значению универсального критического показателя $\beta = 0.325$, можно утверждать, что точка $\rho_c = 241.204$ кг/м^3, $T_c = 495.55$ K является критической точкой фазового перехода жидкость–жидкость.

Таблица 2. Значения критической температуры T_c, критического давления p_c и критической плотности ρ_c для компонентов системы вода–*н*-гексан–*н*-пропанол

Компонент	T_c, K	p_c, МПа	ρ_c, кг/м^3
Вода [3]	647.067	22.046	322.788
н-Гексан [4]	507.200	3.025	233.500
н-Пропанол [5]	536.700	5.168	274.040

Для аппроксимации кривой сосуществования жидкость–газ (рис. 4) использовано выражение [9]

$$(\rho_l - \rho_g)/2\rho_c = B|\tau|^{\beta}.$$

Расчеты показывают, что $\beta = 0.814 \pm 0.043$, $B = 2.53 \pm 0.11$ при $T_c = 614.48$ K и $\rho_c = 212.8$ кг/м^3.

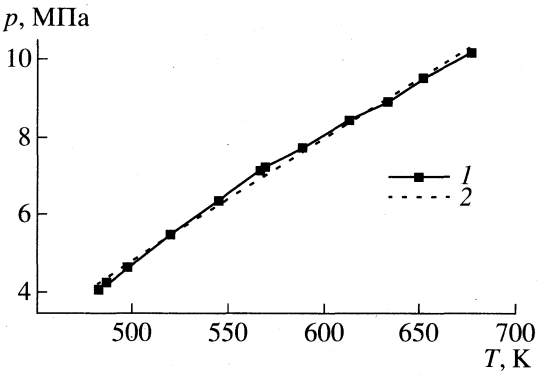


Рис. 2. Экспериментальная (*1*) и расчетная (*2*) кривые зависимости $p(T)$ при $\rho = 141.9$ кг/м^3.

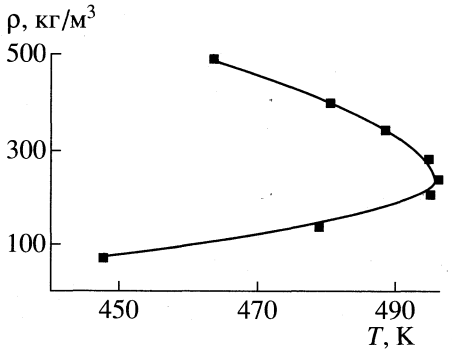


Рис. 3. Линия фазового равновесия жидкость–жидкость.

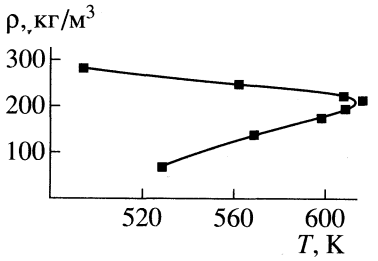


Рис. 4. Линия фазового равновесия жидкость–газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-02-16777).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воробьева А.И., Карапетьянц М.Х.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 5. С. 1144.
2. *McCants J.F., Jones J.N., Hopson W.H.* // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. № 2. P. 454.
3. *Кошельков В.А., Павленко Т.Г., Титова В.Н. и др.* // Тр. Алтайского политехн. ин-та. 1974. № 41. С. 84.
4. *Павленко Т.Г., Кошельков В.А., Тимофеева В.С. и др.* // Там же. 1974. № 41. С. 93.
5. *Степанов Г.В., Шахбанов К.А.* // Фазовые переходы и теплофизические свойства многокомпонентных систем. Махачкала: Изд-во Даг. ФАН СССР, 1990. С. 12.
6. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
7. *Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю.* Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. С. 52.
8. *Tang S., Sengers J.V.* // J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 4. P. 209.
9. *Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 443.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1157–1162

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122.3(547.254.7+661.719.4)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИЭТИЛЦИНК–ДИЭТИЛТЕЛЛУР

© 1999 г. А. К. Баев

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 02.06.98 г.

Измерены p–T–x-зависимости растворов системы диэтилцинк–диэтилтеллур, рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения, состав пара, коэффициенты активности и избыточные энергии Гиббса. Показано, что в системе образуются три отличающиеся структуры, в которых энергии диссоциации донорно-акцепторных связей располагаются в ряд $D_{Zn\leftarrow Te}$ (12.25) > > $D_{Te-C_2H_5\leftarrow Te}$ (9.98) > $D_{Zn-C_2H_5\rightarrow Zn}$ (9.70) > $D_{Zn-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-Te}$ (4.2 кДж/моль). Образующиеся в растворе структуры предложено отнести к сольватокомплексам. В специфическом взаимодействии $Zn–C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5–Te$ связь реализуется между пентакоординационными атомами углерода концевых метильных групп этильных лигандов.

Несогласие экспериментально установленных свойств органических соединений элементов главных групп и предсказываемых моделью sp^3-гибридизации смещением электронной плотности привело к разработке новых подходов, которые позволяют с единых позиций описывать и анализировать термодинамические свойства растворов, исходя из молекулярных структурных представлений, и открывают новые возможности в понимании особенности межмолекулярных взаимодействий и определении их энергий диссоциации [1–5].

В соответствии с квантово-химическими расчетами, электронная пара $2s^2$-атома углерода в метане остается существенно неподеленной, а связи в CH_4 реализуются за счет взаимодействия $2p_C$–$1s_H$ и относятся скорее к орбитально-дефицитным гипервалентным, чем к обычным ковалентным [6]. Смещение электронов от атома металла к атому углерода в алкилах элементов первой–четвертой и от атома углерода к атому элемента пятой–шестой групп в их алкилах обогащает и создает существенный дефицит электронной существенно неподеленной $2s^2$-электронной пары. В результате атом углерода метильной группы выступает донором или акцептором электронов в межмолекулярных взаимодействиях $M–CH_3 \longrightarrow M$ и $Э–CH_3 \longrightarrow Э$, $M–CH_3 \longrightarrow CH_3–Э$ [1–5], в которых атом углерода находится в пентакоординационном состоянии [7]. Поскольку наблюдаемая совокупность изменений в растворах затрагивает энергетические (энтальпийные) и структурные (энтропийные) характеристики, то изменения равновесных давлений пара позволяют получать обширную информацию, в том числе об энергетических и структурных изменениях. В результате представляется возможность описать взаимное расположение частиц в растворе и охарактеризовать структуру числами координации и взаимной координации, а также связать их с потенциальной энергией межчастичных взаимодействий и отразить энергетическую неравноценность различных структурных образований.

На основе этого подхода выполнены исследования термодинамических свойств ряда растворов органических соединений элементов главных групп с принципиально различными особенностями и энергиями межмолекулярных взаимодействий, а именно растворов диметил-, диэтилцинка, серы, теллура [8, 9], двойные системы метильных соединений элементов подгрупп цинка с метильными соединениями элементов подгруппы серы [2–5] и системы с прочным образованием комплексов в растворах и парах [10–13]. Указанные выше группы растворов характеризуются практически противоположными в термодинамическом отношении отклонениями от идеальности и позволяют выявить тонкие эффекты, а следовательно, и причины, вызывающие эти отклонения.

Данная работа продолжает исследования в указанном направлении и посвящена установлению p–T–x-зависимости, термодинамических свойств системы диэтилцинк–диэтилтеллур. Исследования процесса испарения и состава ненасыщенного пара алкильных соединений цинка и теллура обосновали отсутствие полимерных молекул в парах и привели к определению термодинамических характеристик испарения этих соединений с хорошей точностью [8, 9]. Молекулы диэтилцинка и диэтилтеллура имеют линейную и уголковую структуру [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зависимости p–T измеряли в широком интервале температур и давлений статическим методом при использовании мембранного нуль-манометра. Изучали образцы с содержанием основного вещества по данным хроматографии не ниже 99.9 мас. %. Исходные вещества разгоняли в специальные ампулы в цельнопаянных системах с использованием жидкого азота. Удаление следов влаги и адсорбированных стеклом газов проводили под вакуумом при нагревании с применением цеолитового насоса. Заданные составы растворов в специально подобранных ампулах с известным количеством вещества помещали в стеклянную систему. После указанной обработки цельнопаянную систему герметизировали, ампулы охлаждали жидким азотом, вскрывали, и вещества дистиллировали в мембранную камеру. Растворы брали в таких количествах, чтобы их состав практически не изменялся при достижении легколетучим компонентом давления пара, равного 1 атм.

Дополнительные сведения получали из объема мембранной камеры, давления пара, количества исходного вещества, температуры. Давление пара измеряли с помощью манометра МЧР-3 с точностью 13.3 Па. Для определения давления пара элементоорганических соединений применяли охлажденный изопропиловый спирт (ниже 0°C), охлажденную при 0–20°C и нагретую (20–90°C) воду, силиконовую жидкость (90–170°C), воздушный термостат с металлическим стаканом. Поэтому точность измерения определения давления пара зависит от качества термостатирования в выбранной, по крайней мере, паре термостатов. Выбор последних определяется также необходимостью охлаждать мембранную камеру до температуры жидкого азота до и после измерения давления пара. В низкотемпературном термостате температуру поддерживали с точностью ±0.1 K. Исследования проводили в широком интервале температур, пределы которого обеспечивали измерение давления пара с достаточной точностью.

Измеренные давления пара $Zn(C_2H_5)_2$ и $Te(C_2H_5)_2$ указали на четкий переход в ненасыщенную область, что отражает высокую степень чистоты исходных соединений и отсутствие следовых количеств влаги в мембранной камере. Полученная величина средней молекулярной массы подтверждает ранее установленный факт мономерности в парах исходных соединений, а полученные термодинамические характеристики процесса испарения не отличаются от приведенных в [8, 9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные давления пара (табл. 1) для всех исследованных растворов описываются линейной зависимостью

$$\lg p = -A/T + B. \qquad (1)$$

Коэффициенты уравнения (1), энтальпии и энтропии испарения растворов различного состава были получены статистической обработкой с доверительным интервалом 0.95 (табл. 2). Для наиболее полного описания системы изотермические данные аппроксимировали по двухпараметрическому уравнению Вильсона и получили оптимальные параметры, рассчитали коэффициенты активности,

Таблица 1. Давление пара (Па) над растворами $Te(C_2H_5)_2$ (0.1661–0.7810 мол. доли) системы $(C_2H_5)_2Zn$–$Te(C_2H_5)_2$

T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p	T, K	p
0.1661		0.3436		0.4816		0.6542		0.7810	
282.35	853.9	306.55	2340.1	293.75	893.1	298.05	987.6	296.63	957.7
291.95	1600.6	311.35	2935.4	299.25	1239.7	313.15	1358.3	300.35	1219.8
297.45	2039.9	316.05	3743.7	305.05	1706.1	309.25	1848.6	305.25	1587.1
301.85	2573.5	321.25	4805.4	311.35	2306.1	315.45	2538.7	310.25	2047.5
306.45	3233.7	326.55	6173.0	317.45	3239.2	321.35	3402.3	315.15	2601.4
311.25	4080.2	331.35	7661.3	323.35	4238.9	327.55	4519.0	320.65	4727.5
315.05	4914.8	336.45	9602.5	329.55	5691.9	333.65	6049.0	325.55	4241.7
320.35	6320.6	341.25	11757.2	330.95	6038.5	339.75	7885.5	330.45	5408.7
325.15	7900.3	346.55	14618.0	335.95	7464.8	345.95	10281.9	335.55	6948.8
335.35	12525.2	351.45	17732.5	347.75	12570.2	351.85	13185.0	345.55	10589.0
341.55	16075.8	358.25	23191.1	353.85	16036.0	358.45	17367.3	350.65	13075.5
345.25	18834.4							355.65	15855.4
349.35	22053.0							361.85	20060.1
355.45	27693.9								

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1), энтальпии (кДж/моль), энтропии (кДж/(моль K)) испарения растворов системы $(C_2H_5)_2Zn$–$Te(C_2H_5)_2$

$Te(C_2H_5)_2$, мол. доли	A	B	T, K	$\Delta H_T^\circ(T)$	$\Delta S^\circ(T)$
0.0	2025 ± 15	10.65 ± 0.05	273–393	38.8 ± 0.4	99.0 ± 0.8
0.1661	2058 ± 10	10.24 ± 0.03	282–355	34.5 ± 0.2	100.3 ± 0.6
0.3426	2122 ± 5	10.28 ± 0.02	306–358	40.6 ± 0.1	101.2 ± 0.3
0.4816	2164 ± 6	10.32 ± 0.02	293–354	41.4 ± 0.1	101.8 ± 0.4
0.6542	2182 ± 7	10.32 ± 0.02	248–358	41.8 ± 0.2	101.8 ± 0.5
0.7810	2167 ± 8	10.24 ± 0.02	297–360	41.5 ± 0.2	101.3 ± 0.5
1.000	2185 ± 8	10.07 ± 0.02	295–409	39.9 ± 0.1	97.0 ± 0.4

Таблица 3. Параметры уравнения Вильсона, состав пара (y_1, y_2), коэффициенты активности (γ_1, γ_2) и расчетные термодинамические величины для системы $(C_2H_5)_2Zn$–$Te(C_2H_5)_2$ ($p_э$ и $p_р$ – экспериментальные и рассчитанные значения давления)

$Te(C_2H_5)_2$, мол. доли	$p_э/133$, Па	$p_р/133$, Па	y_1	y_2	γ_1	γ_2	$-G^E/RT$
T = 293.15 K, K_1 = 2.3100, K_2 = 1.9202							
0.3436	8.4	8.23	0.1330	0.8670	0.4661	0.8189	0.3934
0.4816	6.5	6.16	0.3023	0.6977	0.6093	0.6783	0.4398
0.6542	5.7	5.76	0.6154	0.3846	0.7875	0.4834	0.4076
0.7810	6.0	5.84	0.8296	0.1704	0.9012	0.3426	0.3159
T = 363.15 K, K_1 = 1.7487, K_2 = 1.3931							
0.3436	209.0	203.67	0.1765	0.8235	0.6468	0.8978	0.2205
0.4816	172.9	177.65	0.3308	0.6692	0.7542	0.8058	0.2478
0.6542	154.3	157.80	0.5872	0.4128	0.8754	0.6619	0.2298
0.7810	154.0	153.36	0.7789	0.2211	0.9453	0.5441	0.1772

состав паровой фазы и избыточные энергии Гиббса (табл. 3). Изотермы давления пара иллюстрируют отрицательное отклонение от закона Рауля (рис. 1). Характер их изменений отражает затруднения испарения более легколетучего компонента вследствие прочных межмолекулярных взаимодействий в растворе. С повышением температуры максимум отрицательного отклонения смещается от 44 до 38 мол. % $Zn(C_2H_5)_2$. Коэффициенты активности имеют равные значения при соотношении компонентов 1 : 1 и увеличиваются с повышением температуры. Одновременно растет содержание в парах прочно связанного в растворе более легколетучего компонента (табл. 3).

Отметим, что по всей области составов растворов процесс испарения характеризуется величиной энтальпии, превышающей аддитивную (рис. 2). Поскольку интегральные величины энтальпии и энтропии испарения взаимосвязаны с числом различных типов разрывающихся связей и их энергиями [15], и процесс испарения сопровождается переходом в пар мономерных молекул, составляющих растворы соединений, то величины $\Delta H^\circ_{исп}(T)$ служат характеристикой стабильности образующихся в растворе структур и энергий диссоциации донорно-акцепторных связей. Следовательно, значительное превышение энтальпии испарения во всей области растворов

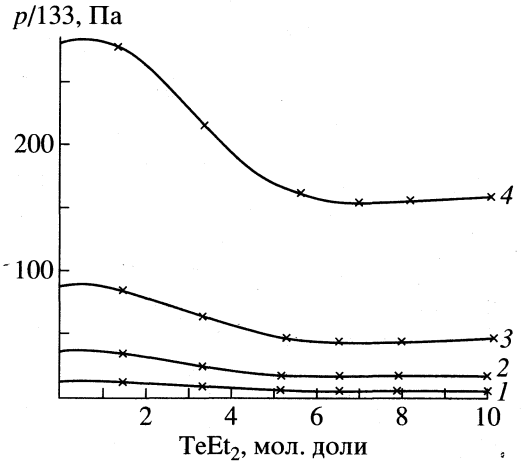


Рис. 1. Изотермы давления пара системы $Zn(C_2H_5)_2$–$Te(C_2H_5)_2$ при 293 (*1*), 313 (*2*), 333 (*3*) и 363 K (*4*).

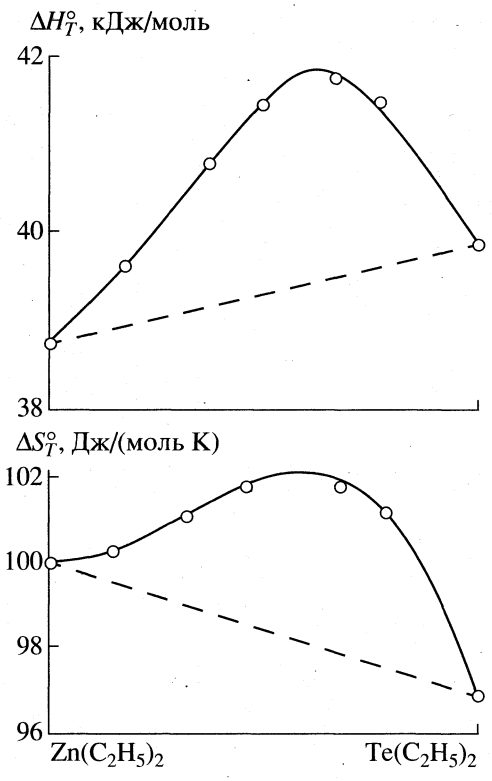


Рис. 2. Энтальпии, энтропии испарения растворов системы диэтилцинк–диэтилтеллур.

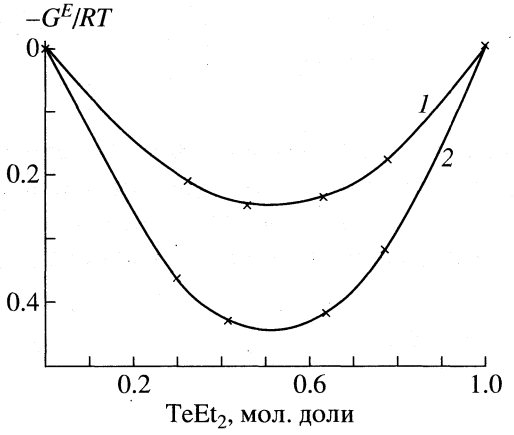


Рис. 3. Зависимости G^E/RT от состава раствора системы $Zn(C_2H_5)_2$–$Te(C_2H_5)_2$; *1* – 293.15, *2* – 363.15 K.

над аддитивной величиной обусловлено образованием прочной донорно-акцепторной связи $(C_2H_5)_2Zn \leftarrow Te(C_2H_5)_2$ (Zn ← Te), энергия которой выше, чем для каждой из реализующихся в чистых соединениях донорно-акцепторных связей $Zn–C_2H_5 \rightarrow Zn$ и $Te–C_2H_5 \leftarrow Te$. Пренебрегая слабыми дисперсионными взаимодействиями, мы имеем возможность определять энергии диссоциации этих связей из энтальпий испарения ($\Delta H^\circ(T)/4$) и структуры жидких компонентов, в которых каждая молекула образует четыре донорно-акцепторные связи. Две связи образуются атомами углерода собственных концевых метильных групп и две – контактирующими молекулами [2–5]. Энергии диссоциации этих связей равны 9.70 и 9.98 кДж/моль соответственно.

Зависимость величин $\Delta H^\circ_{исп}(T)$ от состава имеет экстремальный характер с максимумом эндотермичности испарения в области ≈33 мол. % диэтилцинка. Наблюдаемый экстремум является результатом изменений структуры растворителя $Te(C_2H_5)_2$, связанных с образованием новой структуры, состоящей из молекул растворенного вещества $Zn(C_2H_5)_2$, окруженной четырьмя молекулами диэтилтеллура.

Резкое увеличение энтальпии испарения по сравнению с аддитивной величиной отражает образование более стабильной донорно-акцепторной связи Zn ← Te по сравнению с реализующимися в жидких исходных соединениях. Увеличение энтальпии испарения в области составов 0–33.3 мол. % $Zn(C_2H_5)_2$ до экстремального значения обусловлено образованием двух связей этого типа при растворении диэтилцинка, выступающего комплексообразующим агентом. Энергия этих связей в сумме с энергиями более слабых специфических взаимодействий $Zn–C_2H_5 \rightarrow C_2H_5–Te$ превалирует над энергией $D_{Te–C_2H_5 \leftarrow Te}$:

$$2D_{Zn \leftarrow Te} + 2D_{Zn–C_2H_5 \rightarrow C_2H_5–Te} > 2D_{Te–C_2H_5 \leftarrow Te}.$$

В области растворов 0–33.3 мол. % $Te(C_2H_5)_2$ комплексообразующим агентом выступает молекула диэтилтеллура и связи $Te–C_2H_5 \leftarrow Te$ отсутствуют.

Испарение молекул компонентов сопровождается разрушением структуры с тем же числом частиц и числом разрывающихся связей, что и в первой структуре, но с пониженной величиной энергии реализующихся донорно-акцепторных связей $Zn–C_2H_5 \rightarrow Zn$ (9.70 кДж/моль). Это указывает на выполнение неравенства для энергий диссоциации донорно-акцепторных связей

$$2D_{Zn \leftarrow Te} + 2D_{Zn–C_2H_5 \rightarrow C_2H_5–Te} > 2D_{Zn–C_2H_5 \rightarrow Zn}.$$

В области составов 33.3–66.7 мол. % $Te(C_2H_5)_2$ происходит постепенный переход от второй к первой структуре раствора, с изменением долевого участия связей $Zn–C_2H_5 \rightarrow Zn$ и $Te–C_2H_5 \leftarrow Te$ и их энергетическим вкладом в интегральную величину энтальпии испарения. При соотношении исходных компонентов в растворе 1 : 1 принципиально может образоваться структура с одной донорно-акцепторной связью Zn ← Te, двумя $Zn–C_2H_5 \rightarrow C_2H_5–Te$, одной $Zn–C_2H_5 \rightarrow Zn$ и одной $Te–C_2H_5 \leftarrow Te$. Однако в данной структуре

трудно выбрать комплексообразователь, поскольку акцепторные и донорные свойства цинка и теллура в энергетическом отношении различаются примерно на разность в энергиях диссоциации $D_{Zn-C_2H_5\rightarrow Zn}$ и $D_{Te-C_2H_5\leftarrow Te}$ (0.28 кДж/моль). Как и следовало ожидать, примерно на удвоенную величину (0.56 кДж/моль) отличается разность величин отклонения от аддитивных значений для составов растворов с содержанием 33.3 и 66.6 мол. % $Te(C_2H_5)_2$. Разумеется, эти величины несущественно отличаются от установленных погрешностей в определении энтальпий испарения. Однако они не противоречат установленной закономерности в изменении $\Delta H^\circ_{исп}(T) = f(x)$ (рис. 2).

На основании данной структуры, энтальпий испарения диэтилцинка и диэтилтеллура и раствора, состава газовой фазы можно получить суммарную величину энергий донорно-акцепторный связей $D_{Zn\leftarrow Te} + D_{Zn-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-Te}$.

Можно предположить, что энергии диссоциации $D_{Zn-C_2H_5\rightarrow Zn}$ и $D_{Te-C_2H_5\leftarrow Te}$ в растворе и жидких соединениях остаются неизменными, а дисперсионными взаимодействиями можно пренебречь. Учитывая состав паровой фазы (табл. 3), суммарную энтальпию испарения раствора (41.8 кДж/моль), мы получаем

$$D_{Zn\leftarrow Te} + 2D_{Zn-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-Te} > 22.10 \text{ кДж/моль}$$

Эта величина, включающая энергии трех донорно-акцепторных связей двух типов связи, закономерно ниже теплоты смешения, установленной для эквимолярного состава в изотермическом калориметре смешения (27.0 ± 0.8 кДж/моль) [16]. Если разность между экспериментально установленной энтальпией испарения и аддитивной величиной отнести к стабилизации донорно-акцепторной связи Zn ⟵ Te по сравнению с более стабильной ($D_{Te-C_2H_5\leftarrow Te} = 9.98$ кДж/моль), то энергия диссоциации $D_{Zn\leftarrow Te}$ будет равна 12.25 кДж/моль, и тогда $D_{Zn-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-Te} = 4.90$ кДж/моль. Однако корректнее использовать аддитивную величину энергий двух донорно-акцепторных связей $D_{Zn-C_2H_5\rightarrow Zn}$ и $D_{Te-C_2H_5\leftarrow Te}$, которые заменены на $D_{Zn\leftarrow Te}$. В этом случае получаем $D_{Zn-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-Te} = 5.00$ кДж/моль. Обе оцененные величины представляются реальными, поскольку каждая из них соизмерима с энтальпией испарения этана, рассчитанной на одну метильную группу (7.35 кДж/моль) [17].

При отрицательном отклонении от закона Рауля на изотермах давления пара в системе $Zn(C_2H_5)_2$–$Se(C_2H_5)_2$ на зависимости $\Delta H^\circ_{исп}(T) = f(x)$ имеется экстремум, как результат проявления более стабильной донорно-акцепторной связи Zn ⟵ Se [3]. Различие состоит в том, что экстремум проявляется в области состава раствора 33.3 мол. % $Se(C_2H_5)_2$. Это не противоречит данным для системы $Zn(C_2H_5)_2$–$Te(C_2H_5)_2$, поскольку экстремум проявляется также в области максимального содержания компонента, которому свойственна более стабильная связь ($D_{Zn-C_2H_5\rightarrow Zn} > D_{Se-C_2H_5\leftarrow Se}$). Это позволяет сформулировать правило: экстремум проявляется на зависимости $\Delta H^\circ_{исп}(T) = f(x)$ в области растворов, более близкой к компоненту, которому свойственна более высокая энтальпия испарения и, следовательно, энергия диссоциации донорно-акцепторной связи.

Выполнив соответствующие расчеты с отмеченными допущениями, мы получаем $D_{Zn\leftarrow Se} = 11.1$ кДж/моль и $D_{Zn-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-Se} = 4.2$ кДж/моль. Для обеих систем имеет место выполнение закономерности в изменении энергий диссоциации специфических взаимодействий

$$D_{Zn\leftarrow Te}(12.25) > D_{Te-C_2H_5\leftarrow Te}(9.98) > D_{Zn-C_2H_5\rightarrow Zn}(9.7) > D_{Zn-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-Te}(4.4 \text{ кДж/моль}),$$

$$D_{Zn\leftarrow Se}(11.1) > D_{Zn-C_2H_5\rightarrow Zn}(9.7) > D_{Se-C_2H_5\leftarrow Se}(9.2) > D_{Zn-C_2H_5\rightarrow C_2H_5-Se}(4.2 \text{ кДж/моль}).$$

Таким образом, рассматриваемые системы характеризуются наличием четырех типов донорно-акцепторных связей, менее стабильной из которых является связь $Zn–C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5–Э$, образованная атомами углерода метильных групп компонентов системы. Каждый из участвующих в образовании связи атом углерода находится в пентакоординационном состоянии. Энергия этого типа донорно-акцепторной связи несоизмеримо выше энергии дисперсионных взаимодействий.

Приведенная на рис. 2 зависимость $\Delta S^\circ_{исп}(T) = f(x)$ указывает на то, что структурные изменения в растворах сочетаются с энергией и типом донорно-акцепторных связей. По утвердившемуся в литературе мнению, минимум на зависимостях теплот смешения и величины G^E/RT от состава раствора (рис. 3) относят к образованию комплекса в растворе. Наличие более прочной донорно-акцепторной связи Zn ⟵ Te не противоречит этому положению. Однако величина энергии диссоциации этой связи на ~2 кДж/моль выше, чем двух других связей $Zn–C_2H_5 \longrightarrow Zn$ и $Te–C_2H_5 \longleftarrow Te$. В структуре раствора с содержанием 50 мол. % $Te(C_2H_5)_2$ отсутствует четко выраженный ком-

плексообразователь, поэтому такое структурное образование в растворе корректнее отнести к сольватокомплексу. Минимум на зависимости $G^E/RT = f(x)$ следует считать своеобразной точкой инверсии, за которой растворитель выступает растворенным веществом, а сольватируемая частица выполняет роль сольватирующего агента.

По аналогии с системами $Cd(CH_3)_2$–$Э(CH_3)_2$ (Э = S, Se, Te) [18] в растворах системы $Zn(C_2H_5)_2$–$Te(C_2H_5)_2$ практически нереально ожидать положительных результатов при использовании спектрального метода, поскольку малое различие в энергиях диссоциации реализующихся специфических взаимодействий приводит к слабым изменениям спектров в растворах относительно простой суперпозиции спектров исходных ассоциатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баев А.К.* // Химическая термодинамика и термохимия. 1992. Т. 1. № 2. С. 148.
2. *Баев А.К., Подковыров А.И.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 206.
3. *Баев А.К.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 3. С. 361.
4. *Баев А.К.* // Журн. неорг. химии. 1996. Т. 41. № 7. С. 1214.
5. *Баев А.К.* // Там же. 1997. Т. 42. № 4. С. 662.
6. *Шусторович Е.М.* Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975. С. 106.
7. *Баев А.К.* // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 5. С. 399.
8. *Баев А.К., Подковыров А.И.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 3. С. 430.
9. *Баев А.К., Подковыров А.И., Цветков В.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. С. 21.
10. *Баев А.К., Михайлов В.Е., Черняк И.Н.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 6. С. 923.
11. *Баев А.К., Михайлов В.А., Черняк И.Н.* // Там же. 1995. Т. 68. № 7. С. 1202.
12. *Баев А.К., Михайлов В.А., Черняк И.Н.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 7. С. 1073.
13. *Баев А.К., Шишко М.А., Соколовский А.Е.* // Там же. 1995. Т. 65. № 8. С. 1265.
14. *Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Садова Н.И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 224.
15. *Баев А.К.* // Общая и прикладная химия. Минск: Высшая школа, 1972. Вып. 5. С. 35.
16. *Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В., Шейман М.С.* // Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекулярной кристаллической решеткой для новой техники. Нижний Новгород, 1991. С. 24.
17. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 592.
18. *Алферов В.А., Лиогонькая Т.И., Подольская И.И. и др.* // Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекулярной кристаллической решеткой для новой техники. Нижний Новгород, 1991. С. 38.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1163–1168

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.723+542.65

АНОМАЛИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА, ИХ СВЯЗЬ С ТЕРМИЧЕСКОЙ АККОМОДАЦИЕЙ НА ГРАНИЦЕ ГАЗ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО[1]

© 1999 г. Н. Х. Зимина, Л. П. Смыгалина, В. В. Зимин

Московский государственный университет путей сообщения (МИИТ)

Поступила в редакцию 09.07.98 г.

Рассмотрены аномалии, возникающие при исследовании процессов переноса тепла (расхождения результатов разных авторов по теплопроводности газов, нарушения в ходе ее барических и температурных зависимостей, различия величин теплопроводности в пределе нулевой плотности, практически совпадающие со значениями при 0.1 МПа, базовыми при составлении нормативов, и в величинах вторых вириальных коэффициентов в уравнении состояния газа, в нарушении температурного хода фактора Эйкена и ряда др.).

Обосновано предположение о том, что единой причиной этих аномалий является термическая аккомодация (ТА) – неполный молекулярный энергообмен на границе газ–твердое тело. Отмечена главная роль особого вида ТА, названного эффектом пленки (ЭП), возникающего вблизи и выше атмосферного давления, где прежде пренебрегали ТА. Согласно предложенной гипотезе, молекулярный энергообмен происходит между газом и газовым слоем на металле. На основе этих представлений и теории соответственных состояний усовершенствован новый подход к достоверности экспериментальных данных; критерием служит полнота оценки ТА, включая ЭП.

На примере гелия и водорода, а также бинарной смеси, содержащей водород, для которых ЭП наиболее значителен, показана необходимость установления точных границ его действия, что позволяет восстановить реальный ход температурных и барических зависимостей, пересмотреть величины теплопроводности в пределе нулевой плотности, провести коррекцию на основе полной оценки ТА, согласовать результаты разных авторов и выявить основную общую причину прежде необъясненных аномалий.

При исследовании процессов переноса тепла в системе газ–твердое тело обнаружился ряд аномалий, на первый взгляд, малосвязанных между собой. Цель работы – совместно рассмотреть такие явления и выявить наиболее вероятную общую причину их возникновения. Она, как будет показано ниже, должна быть в отсутствие оценки термической аккомодации (ТА) (неполного молекулярного энергообмена газа с поверхностью) в ее разнообразных проявлениях. ТА в широкой области параметров – сложное явление, тесно связанное с процессами на поверхности. До сих пор известны только основные закономерности, зависящие от свойств газа и твердого тела в конкретных условиях. Количественной характеристикой ТА является коэффициент термической аккомодации (КТА).

Влияние ТА на изучение теплопроводности (λ) газов и их смесей было прослежено нами в большой серии статей, начиная с 70-х гг. В настоящей работе расширены рамки прежних представлений о роли ТА в процессах переноса тепла и обосновано ее влияние на несогласованность данных по теплопроводности газов при одинаковых параметрах, ее барических и температурных зависимостей, вторых вириальных коэффициентов уравнения состояния газов, температурных зависимостей фактора Эйкена, а также на "кризис теплообмена" и ряд других явлений.

Целесообразно начать рассмотрение с наиболее существенных аномалий. К ним относятся в первую очередь расхождения величин λ при одинаковых давлениях p и температурах T у разных авторов и нарушения монотонности начальной части барических зависимостей $\lambda = f(p)$. Анализ, проведенный для основных технически важных газов [1–3], выявил, что все измерения λ вблизи 0.1 МПа и в начальной части зависимости $\lambda = f(p)$ систематически занижены. Введение обычной поправки на температурный скачок $\delta T_{ск}$ на границе газ–твердое тело оказывалось недостаточным. Такое значительное влияние ТА на λ газов не могло бы иметь места, если бы дополнительно не возникало вторичное явление, названное эффектом пленки (ЭП). Это – особый вид ТА в области умеренно плотных газов, где прежде пренебрегали ТА. Количественной оценкой служит

[1] Основные положения были представлены в стендовом докладе "Термическая аккомодация в системе газ–твердое тело при изучении процессов переноса тепла" на 36-м Конгрессе Международного Союза чистой и прикладной химии (август 1997 г., Женева). Тезисы опубликованы.

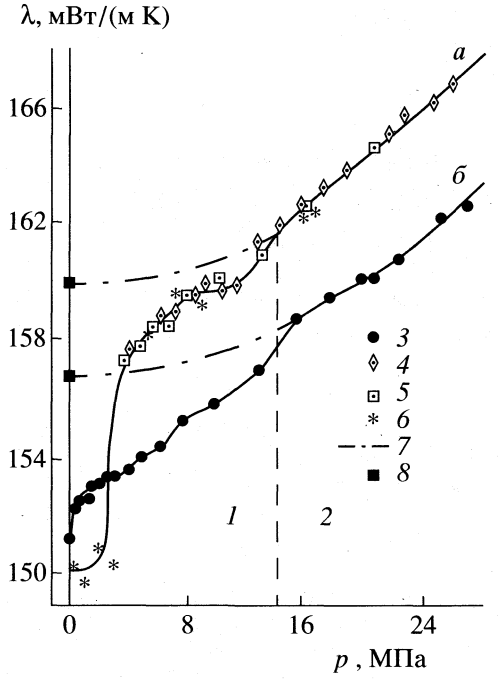


Рис. 1. Зависимости теплопроводности гелия от давления при 293 (*а*) и 300.5 K (*б*). Области: *1* – эффекта пленки, *2* – чистого влияния давления; экспериментальные данные: *3* – [5], 4 – [7], *5* – [8], *6* – [6], *7* – рекомендуемый ход $\lambda = f(p)$, *8* – рекомендуемое значение λ_0.

КТА. По предложенной гипотезе энергообмен происходит не между газом и твердой поверхностью, а между газом и фиксированным на ней газовым слоем. Для газов различной структуры и их смесей было показано в [1–3] и других работах, что ЭП приводит к нарушениям в начальной части $\lambda = f(p)$. Непосредственные измерения λ при 0.1 МПа (базовые для нормативных таблиц) не соответствуют действительному значению. Тогда был выбран путь определения λ по λ_0 – теплопроводности в пределе нулевой плотности $\rho = 0$. Используя экспериментальные данные, осуществляли подбор полинома в виде вириального разложения λ по степеням плотности и устанавливали величину λ_0. Но расхождения продолжали оставаться.

Точность современного метода нестационарно нагретой нити (н.н.н.) составляет 0.2–0.5% и не подвергается сомнению. В последнее время он является наиболее распространенным. Однако несогласованность данных, особенно заметная для легких газов, на порядок выше. Причину следует искать не в качестве эксперимента, а в подходе к отбору полученных результатов для определения λ_0. Действительно, по прецизионным измерениям, передающим достоверно влияние ЭП в начальной части зависимости $\lambda = f(p)$, приводящее к ее ступенчатому характеру, нельзя правильно провести экстраполяцию на $p = 0$ или $\rho = 0$, так как в массив данных для определения λ_0 попадают заведомо заниженные значения. Например, для метода н.н.н. весь "благополучный" относительно монотонный интервал от 3 до 10 МПа находится под влиянием ЭП. Последняя точка измерений может служить ориентиром для верхней границы области его действия и в пределах 2% соответствовать значению λ_0. Для получения достоверного значения λ_0 необходимо восстановить реальный ход зависимости $\lambda = f(p)$. Ранее в [1–3] был применен новый подход к получению достоверных данных. В качестве критерия бралась полная оценка ТА, включая ЭП. Это позволяет отобрать для экстраполяции к $p = 0$ или $\rho = 0$ скорректированные значения λ или свободные от ЭП и передающие только эффект давления.

В настоящей работе новая корреляция результатов по λ получает дальнейшее развитие. Усовершенствованный метод определения λ_0 сочетает использование теории соответственных состояний (ТСС) с анализом экспериментальных данных. Согласно этой теории [4], в области переходного и континуального режимов ниже и выше атмосферного давления величина λ до определенного предела p не должна меняться. Граница ее постоянства определяется по формуле

$$p \geq (2/3)p_{кр}T/T_{кр},$$

где $p_{кр}$ и $T_{кр}$ – критические параметры. Это соотношение достаточно хорошо подтверждается экспериментально.

Постоянное значение λ_c должно практически совпадать с λ_0 и величиной λ при 0.1 МПа. Для установления λ_c необходимо достаточно надежное знание границ постоянства λ в зависимости $\lambda = f(p)$. Нижний предел верхней границы дает ТСС. Более точно его можно установить из экспериментальных данных работ с большим количеством измерений.

На рис. 1 для гелия приведены зависимости $\lambda = f(p)$ для 293 и 300 K, полученные разными методами: коаксиальных цилиндров [5, 6] и н.н.н. [7, 8]. На рис. 2 представлена $\lambda = f(p)$ для гелия при 273.6 K по результатам [9], на рис. 3 – та же зависимость по данным [10] при 300 K для смеси He–CF_4 с различной концентрацией легкого компонента. Все зависимости имеют одинаковый характер. В них можно выделить две области: 1 (где наблюдаются расхождения, обусловленные влиянием ЭП) и 2 (в которой зависимость $\lambda = f(p)$ у разных авторов едина. Область *1* имеет нарушения монотонного хода, для легких газов они носят четко выраженный "ступенчатый" характер, который, видимо, передает изменения КТА.

Монотонность области *2* зависимости $\lambda = f(p)$ позволяет экстраполировать ее в начальную часть до границы постоянства p_c и определить соот-

ветствующее значение λ_c, фактически равное λ_0. Таким образом, удается восстановить реальный ход $\lambda = f(p)$. При строгом рассмотрении следует отметить, что в начальной части области *1* имеются два интервала: постоянства λ и слабопараболической зависимости $\lambda = f(p)$ – перекрестного влияния ЭП и давления, а в области *2* начинается проявление реальных свойств газа – чистого эффекта давления или плотностной поправки, как часто его называют в литературе. Относительно широкий диапазон измерений от 0.1 до 30 МПа с малым шагом в [5–10] дает возможность восстановить достоверную картину зависимости (пунктир на рис. 1–4). Она включает область с постоянным значением λ_c, равным λ_0, и область монотонной зависимости от давления. Согласно ТСС, верхняя граница области постоянства $p_{гр}$ должна быть не меньше 8.76 и 7.71 МПа у гелия и водорода соответственно. Из рис. 1 видно, что для 300 K и $p \approx 9$ МПа величина λ_c для гелия равна 160 мВт/(м K). В пределе 1% она совпадает с λ_0 из [3] и с погрешностью в 2% с принятой в [11] в качестве стандартной (156.8 мВт/(м K)).

Для самого легкого газа (водорода) также наблюдаются нарушения монотонности (ступенчатый ход) в начале зависимости $\lambda = f(p)$, выраженные значительнее, чем для гелия. Это видно на рис. 4, где представлены данные для 274.3 [12], 311 и 343 K [13]. Для последней изотермы измерения в интервале 8–14 МПа, в котором искажение хода должно быть особенно заметно, не приведены. Этот участок восстановлен на рис. 4 по подобию изотерм при 311 и 343 K. Области постоянства для 311 и 343 K по ТСС должны начинаться при $p = 7.0$ и 8.8 МПа, что подтверждается экспериментально. Тогда $\lambda_c = 202.0$ и 217 мВт/(м K) для 311 и 343 K. Особое внимание необходимо уделить реперной точке (300 K) при 0.1 МПа. Она пересматривалась несколько раз. В 1973 г. в [14] на основе оценки ТА для давлений ниже атмосферного предсказано значение 188.8 мВт/(м K). Через 10 лет оно было подтверждено в [15] расчетом из экспериментальных результатов по вязкости в той же области давлений.

Рассмотрение работ, где верхний предел измерений – атмосферное давление, ограничило возможности коррекции λ в [14]. Она была неполной, так как не учитывала влияния ЭП–ТА в области умеренно плотных газов. Новый подход с привлечением представлений о роли ЭП в начальной части $\lambda = f(p)$ позволил благодаря восстановлению реального хода пересмотреть этот результат в сторону увеличения λ_0 до 199 мВт/(м K), что на 5% выше прежнего значения.

Разработка рекомендуемых и стандартных данных по свойствам переноса веществ является конечной целью исследований. Для водорода делались многократные попытки создать обобщенные данные, но они не привели к однозначному решению вопроса. В таблице представлены результаты обобщений [14–20], сделанные в разные годы. Как видно, различия существенны, особен-

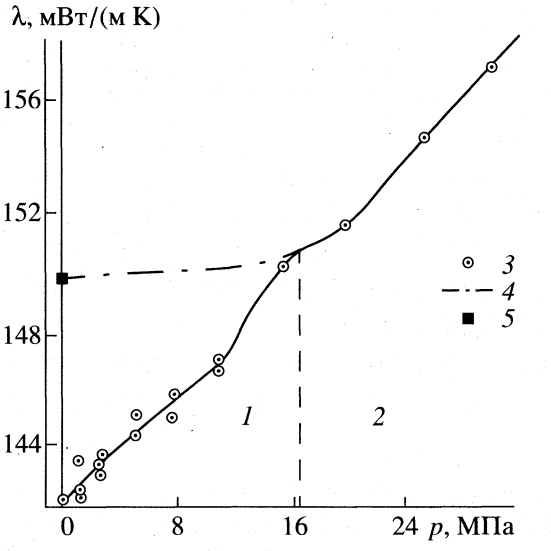


Рис. 2. Зависимость теплопроводности гелия от давления при 273.6 K. Области: *1* – эффекта пленки, *2* – чистого влияния давления; экспериментальные данные: *3* – [9], *4* – рекомендуемый ход $\lambda = f(p)$, *5* – рекомендуемое значение λ_0.

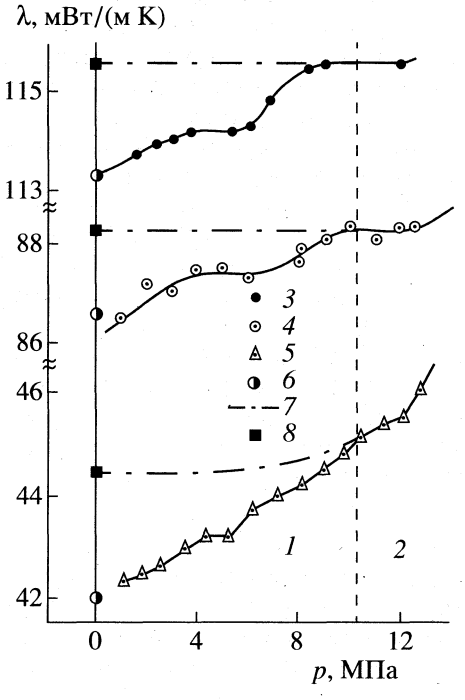


Рис. 3. Зависимости λ бинарной смеси $He–CF_4$ от давления при 300.5 K по данным [10]. Области: *1* – эффекта пленки, *2* – чистого влияния давления; концентрации гелия: *3* – 0.9, *4* – 0.8, *5* – 0.48 мол. доли, *6* – λ_0 по данным [10], *7* – рекомендуемый ход $\lambda = f(p)$, *8* – рекомендуемое значение λ_0.

Сравнение обобщенных и стандартных значений теплопроводности водорода ($\lambda \times 10^3$, Вт/(м K)) в интервале 200–1500 K ($\Delta\lambda$, % = $[(\lambda_к - \lambda^*)/\lambda^*] \times 100$)

Год	λ	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
1965	λ[16]	–	181	221	256	291	325	360	394	428	462	495	528	–	–
1970	λ[17]	131	183	226	266	305	342	378	412	448	488	528	568	610	655
1970	λ[18]	–	186	224	261	297	334	370	406	443	479	514	556	–	–
1973	λ[14]	–	188	237	276	316	353	390	426	462	497	532	566	–	–
1987	λ*[19]	134	187	231	271	308	343	379	–	450.0	–	522	–	–	630
1989	λ[20]	–	–	–	277	312	346	379	413	447	481	515	549	584	618
1997	$\lambda_к$	151	199	243	285	324	361	397	431	465	500	534	566	598	630
	$\Delta\lambda$, %	11.3	6.4	5.2	5.2	5.2	5.0	4.7	–	3.3	–	2.3	–	–	0

но в области 200–800 K и меняются от 11.3 до 7%. Вследствие сложности опытов измерений λ водорода мало. Анализируя данные табл. 5 из [3], где приведены результаты работ многих авторов, легко сделать вывод, что установить достоверные λ можно только по изотермам в широкой области давлений. На базе усовершенствованного метода, используя результаты измерения λ с малым шагом, определяли границы области постоянства p_c в зависимости $\lambda = f(p)$ и восстанавливали реальный ход. Это привело к пересмотру величин λ_0 в сторону увеличения и получения согласованного массива скорректированных на влияние ЭП данных. Таблица содержит обобщенные значения водорода $\lambda_к$, полученные с помощью усовершенствованного метода. Используя тот же температурный шаг, что и в работе [20], мы предложили значения $\lambda_к$ в интервале от 300 до 1500 K. Их подробное обоснование дано в предыдущей статье. Неправильные значения λ_0 приводят к ошибке в подборе полинома, применяемого для разложения λ по степеням ρ и соответственно к ошибке во втором вириальном коэффициенте. Она влечет за собой также погрешность в расчетах фактора Эйкена $f_Э$:

$$f_Э = \lambda M/\eta C_V,$$

где λ – теплопроводность газа, η – динамическая вязкость, M – молярная масса, C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме. Температурная зависимость $f_Э$ для водорода не имеет монотонного характера и не соответствует теоретическим расчетам. Использование величин $\lambda_к$ и значений η из [21] привело к плавно спадающей экспоненциальной зависимости, близкой к $f_Э = f(T)$ для других газов.

ТА и ЭП тесно связаны с состоянием поверхности. В [22] показано, что проявление поверхностных эффектов искажает конфигурацию термодинамических поверхностей состояния реального газа и экспериментальные значения вторых коэффициентов в вириальном уравнении состояния. В [22] даны ссылки на опытные данные для углекислого газа при $p < 0.2$ МПа, отличающиеся от результатов для высоких давления. Авторы [22] также указали на различия, наблюдаемые в опытах для CO_2 и аномалии для азота и гелия, которые не могут быть объяснены одной адсорбцией. Такая аномалия, вероятнее всего, обусловлена изменением структуры газового слоя на твердой поверхности, приводящим к изменению КТА в различных интервалах давлений, как при ЭП. Наблюдаемые экспериментальные "ступени" в начале зависимости $\lambda = f(p)$, видимо, отражают подобные микропроцессы в газовом слое на металле.

Кроме указанных аномалий, существует целый ряд до сих пор не объясненных явлений (эффект барретера, "кризис теплообмена"), имеющих общие черты. При изучении этих явлений используются очень тонкие металлические нити-нагреватели в газовой среде. Применение такой аппаратуры создает дополнительные поверхностные эффекты, связанные с ТА, которые мешают непосредственным измерениям. Для барретера рекомендуется использование водорода. Этот прибор стабилизирует ток. Его вольтамперная характеристика имеет участок постоянства тока, обусловленный пропорциональным в этом диапазоне изменением сопротивления. Давление газа составляет несколько десятков мм рт. ст. В [23] показано, что при нагреве тонкой железной проволоки в водороде зависимость сопротивления от температуры нелинейна и может напоминать кривую Ван-дер-Ваальса. Авторы отмечают, что нет полного понимания происходящих в этой системе процессов. Они пытались объяснить их распространением по нити нелинейных температурных волн.

Однако есть все основания полагать, что причина эффекта барретера связана с возникновением значительного температурного скачка в системе газ–твердое тело, т.е. с проявлением ТА. Для наполнения барретера, видимо, специально используется самый легкий газ – водород, обладающий максимальной теплопроводностью. Он дает самый большой температурный скачок $\delta T_{ск}$ на

границе газ–твердое тело, и энергообмен между газом и нитью значительно затруднен. В [23] нет точных указаний о величинах давлений и диаметре нити, что осложняет количественную оценку $\delta T_{ск}$. Как показано в [24], постоянство тока в вольтамперной характеристике соответствует участку, где относительная скорость роста теплоотдачи практически одинакова с относительной скоростью возрастания сопротивления. Теплоотдача зависит от величины температурного скачка $\delta T_{ск}$. Можно предположить, что именно его резкий рост обеспечит стабилизацию тока при температуре нити 600–1000 K. В холодном состоянии эффекта барретера нет.

Правильность вывода находит косвенное подтверждение при рассмотрении работ, посвященных "кризису теплообмена". Так названо явление, наблюдаемое при нагреве металлических нитей в разреженном гелии [25]. При изучении зависимости мощности Q, рассеиваемой на нити, от T был обнаружен гистерезисный характер. В опытах [25] диаметр нити 0.1 мм, давление газа 0.1–200 мм рт. ст., скорость потока газа десятки сантиметров в секунду. Авторы [25] указали на связь "кризиса теплообмена" с неполным молекулярным энергообменом на границе газ–твердое тело и с нелинейностью теплоотдачи. Наряду с прежними представлениями [23] о температурных тепловых процессах в [25] была дана тепловая модель. В ней введено предположение о резком уменьшении КТА в определенном интервале температур. Одновременно указано на нетепловые признаки переходных процессов, которые объяснены перестройкой поверхности. По нашему мнению, как и в случае эффекта барретера, основная причина "кризиса теплообмена" состоит в проявлении ТА на границе газ–твердое тело.

Подтверждением служат следующие интересные особенности опытов.

1. Существование границы давлений, ниже которой "кризис теплообмена" исчезает. Для системы He–Pt это давление равно 0.2 мм рт. ст. Вероятно, при более низком давлении возникает свободно-молекулярный режим газа, в котором механизм энергообмена другой.

2. В системе Ar–Pt это явление не обнаружено, в то же время в системах He–Au и H_2–Au оно наблюдается. Действительно, для относительно тяжелого газа Ar, как показано в [3], температурные скачки на границе газ–твердое тело практически отсутствуют при указанных давлениях, а для легких газов они велики. В дальнейшем целесообразно совместно рассмотреть эффекты барретера и "кризис теплообмена". Они, по-видимому, связаны с изменением КТА и отражают процессы на поверхности нити, покрытой газовым слоем.

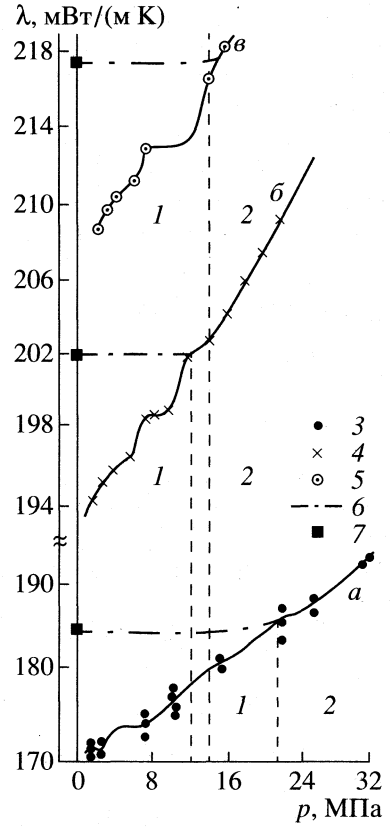


Рис. 4. Зависимости теплопроводности водорода от давления при 274 (*а*), 311 (*б*) и 343 K (*в*). Области: *1* – эффекта пленки, *2* – чистого влияния давления; экспериментальные данные: *3* – [12] при 274.3 K; *4* – [13] при 311 K; *5* – [13] при 343 K; *6* – рекомендуемый ход $\lambda = f(p)$, *7* – рекомендуемое значение λ_0.

Проведенный анализ позволяет сделать два основных вывода.

1. Все перечисленные аномалии, возникающие при изучении процессов переноса тепла, имеют единую причину – возникновение ТА в широкой области давлений (от 10^{-3} до 20 МПа). Рассмотрение действия ТА в таких широких пределах впервые дает возможность по-новому оценить ее влияние для умеренно плотных газов выше атмосферного давления, где прежде ею пренебрегали. При этом необходимо учитывать различный характер неполного молекулярного энергообмена в системе газ–твердое тело в зависимости от диапазона давлений и его физико-химические особенности, которые еще предстоит подробно исследовать.

2. Введение понятия ЭП (ТА для умеренно плотных газов) дает универсальный критерий достоверности значений λ, отличный от прежних представлений. Им служит полнота оценки ТА, включая ЭП, для интервала давлений, превышающих 0.1 МПа. Это приводит к получению массива скорректированных согласующихся в преде-

лах 2% результатов. Таким образом удается преодолеть неразрешимую до последнего времени ситуацию при изучении теплопроводности, когда из-за расхождений нельзя было использовать многочисленные экспериментальные данные, накопленные более, чем за век.

Работа выполнена при финансовой поддержке внебюджетного фонда НИОКР МПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зимина Н.Х.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 3. С. 513.
2. *Зимина Н.Х., Фомичева И.Г.* // Там же. 1995. Т. 69. № 11. С. 1947.
3. *Зимина Н.Х., Климова Т.Ф., Кузьмина Е.В.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Изд-во стандартов, 1992. № 3. С. 56.
4. *Бретшнайдер С.* // Свойства газов и жидкостей. М.: Химия, 1966. С. 536.
5. *Ho C.Y., Leidenfrost W.* // Progress in Heat and Mass Transfer. 1969. V. 1. P. 55.
6. *Zheng X.Y., Jamamoto S., Yoshida H. et al.* // J. Chem. Eng. Japan. 1984. V. 17. P. 237.
7. *Kestin J., Paul R., Clifford A.A., Wakeham W.A.* // Physica. 1980. V. 100A. P. 349.
8. *Fleeter R.D., Kestin R., Paul R., Wakeham W.A.* // Ibid. 1981. V. 108A. P. 371.
9. *Голубев И.Ф., Шпагина И.Б.* // Газовая пром-сть. 1966. № 7. С. 10.
10. *Imashi N., Kestin J., Paul R.* // Int. J. Thermophys. V. 6. P. 501.
11. ГСССД 17-81. Динамическая вязкость и теплопроводность гелия, неона, аргона, криптона и ксенона при атмосферном давлении в интервале температур от нормальных точек кипения до 2500 K. Таблицы стандартных справочных данных. М.: Изд-во стандартов, 1982. С. 28.
12. *Голубев И.Ф., Кальсина М.В.* // Газовая пром-сть. 1964. № 9. С. 41.
13. *Clifford A.A., Gray P., Johns A.I. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 2679.
14. *Зимина Н.Х.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 12. С. 2985.
15. *Gregory M.C., Merih M., Wakeham W.A.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 163.
16. *Liley P.E.* // Proc. 4th Symp. on Thermophysical Properties / Ed. by J.R. Moszynski N.Y.: ASME, 1960. P. 452.
17. *Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Юрчак Р.П.* // Теплопроводности газов и жидкостей. М.: Изд-во Стандартов, 1970. С. 154.
18. *Saxena S.C., Saxena V.K.* // J. Phys. A: Gen. Phys. 1970. V. 3. P. 309.
19. ГСССД Р.233-87 Нормальный водород. Коэффициенты динамичеекой вязкости и теплопроводности при температурах 14–1500 K и давлениях от состояния разреженного газа до 100 МПа. Таблицы рекомендуемых справочных данных. ГСССД, М.: Госстандарт, 1987.
20. *Зубарев В.Н., Козлов А.П., Кузнецов В.М. и др.* // Справочник по теплофизическим свойствам технически важных газов. М.: Энергоатомиздат, 1989. 231 с.
21. *Vargaftik N.B., Vinogradov Y.K., Jargin V.S.* Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases. Pure Substances and Mixtures // N.Y. etc.: Begell House, 1996. P. 1359.
22. *Дудчик Г.Р., Кулешов Г.Г.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 1941.
23. *Барелко В.В., Бейбутян В.М., Володин Ю.Е., Зельдович Я.Б.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 339.
24. *Тягунов Г.А.* // Электровакуумные полупроводниковые приборы. М.: Госэнергоиздат, 1962. С. 399.
25. *Володин Ю.Е., Бейбутян В.М., Барелко В.В., Мержанов А.Г.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 3. С. 604.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1169–1173

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.011

РАСЧЕТ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ RISM

© 1999 г. Е. В. Саблин, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 21.05.98 г.

На основе теории интегральных уравнений RISM предложена эффективная процедура расчета изохорной теплоемкости для молекулярных систем. На примере чистых углеводородов показана высокая точность данной теории во всей области жидкофазных состояний, а также удовлетворительное описание поведения теплоемкости в околокритической и надкритической областях.

Одним из широко применяемых способов представления корреляций в молекулярных флюидах является задание набора атом-атомных функций распределения $g_{\alpha\beta}(r)$. Главное удобство введения функций $g_{\alpha\beta}(r)$ в том, что, в отличие от межмолекулярной функции, они зависят только от расстояния между центрами α, β и не зависят от величины углов. Основой данного подхода является модель центровых взаимодействий RISM, предложенная Чандлером и Андерсеном в работе [1]. Там же были получены интегральные уравнения для функций $g_{\alpha\beta}(r)$, которые для однокомпонентной системы в фурье-пространстве записываются как

$$\tilde{\Gamma} = \tilde{W}\tilde{C}(I - \rho\tilde{W}\tilde{C})^{-1}\tilde{W} - \tilde{C}, \qquad (1)$$

где $\Gamma = H - C$; H, C – матрицы полных и прямых корреляционных функций соответственно; W – внутримолекулярная матрица распределения, учитывающая жесткие связи между центрами взаимодействия; I – единичная матрица; ρ – числовая плотность; символ "~" обозначает фурье-образ функции. Элементы матрицы внутримолекулярных связей в фурье-пространстве определяются как

$$\tilde{w}_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + (1 - \delta_{\alpha\beta})[\sin(kL_{\alpha\beta})/kL_{\alpha\beta}],$$

где k – аргумент в фурье-пространстве; $L_{\alpha\beta}$ – внутримолекулярное расстояние между центрами α и β; δ – дельта-символ Кронекера. Элементы матриц полной и прямой корреляционных функций в обычных переменных определяются соответственно соотношениями

$$h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1 =$$
$$= \exp(-\theta\varphi_{\alpha\beta}(r) + \omega_{\alpha\beta}(r)) - 1,$$

$$c_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - \omega_{\alpha\beta}(r) + B_2(r),$$

где $\theta = (k_Б T)^{-1}$; $k_Б$ – константа Больцмана; T – температура; $\varphi_{\alpha\beta}(r)$ – потенциал центр-центрового взаимодействия; $\omega_{\alpha\beta}(r)$ – термический потенциал; $B_2(r)$ – бридж-функция.

Для решения уравнения (1) необходимо записать связь между бридж-функцией и термическим потенциалом. Такая связь в теории интегральных уравнений называется замыкающим соотношением или замыканием. Известно, что выбор замыкания к уравнению (1) при расчете калорических характеристик не имеет существенного значения. Тем не менее, в своей работе мы отдали предпочтение так называемому "самосогласованному" замыканию [2], которое показало наилучшие результаты как при расчетах внутренней энергии, так и вириального давления для модельных двухцентровых молекулярных систем [3]. Однако расчеты углеводородных систем, молекулы которых имеют более двух центров взаимодействия показали, что уравнение (1) с "самосогласованным" замыканием в большинстве случаев не имеет решения в области $(0.8–1.0)\sigma$ (где σ – характерный размер центра взаимодействия) для функций, описывающих корреляции центров с более, чем одной молекулярной связью. В таких случаях мы использовали комбинацию замыкающих соотношений: для описания взаимодействий между центрами с одной молекулярной связью применялось "самосогласованное" замыкание –

$$B_2(r) = -\xi(\omega_{\alpha\beta}(r) - \theta\varphi_2(r))^2, \qquad (2)$$

а для остальных типов взаимодействий применялось "гиперцепное" замыкание –

$$B_2(r) = 0. \qquad (3)$$

В уравнении (2): ξ – подстроечный коэффициент; φ_2 – длиннодействующая часть потенциала взаимодействия, учитывающая притяжение, которая обычно записывает в виде

$$\left.\begin{aligned}\varphi_2 &= \varphi(r_{\min});\ r \le r_{\min}\\ \varphi_2 &= \varphi(r);\ r > r_{\min}\end{aligned}\right\},$$

где r_{min} – координата первого минимума потенциала.

Наиболее просто по полученным центр-центровым функциям распределения можно определить внутреннюю энергию [4]

$$E = E_0 + 2\pi N\rho \sum_{\alpha\beta} \int_0^\infty \varphi_{\alpha\beta}(r) g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr, \qquad (4)$$

где N – число частиц системы, E_0 – идеальная часть внутренней энергии. Однако для практических расчетов больший интерес представляет изохорная теплоемкость, которая связана с внутренней энергией известным дифференциальным соотношением

$$C_V = (dE/dT)_V. \qquad (5)$$

После подстановки выражения для внутренней энергии (4) в соотношение (5) и операции дифференцирования выражение для изохорной теплоемкости будет иметь вид

$$C_V = C_V^0 + 2\pi N\rho \sum_{\alpha\beta} \int_0^\infty \varphi_{\alpha\beta}(r) \frac{\partial g_{\alpha\beta}(r)}{\partial T} r^2 dr, \qquad (6)$$

где C_V^0 – идеальногазовая составляющая теплоемкости, а интегральная часть представляет собой конфигурационную составляющую – C_V^*.

Обычно при определении изохорной теплоемкости пользуются методом численного дифференцирования внутренней энергии. Но такая процедура вычисления теплоемкости имеет существенные недостатки, которые связаны с необходимостью многократного решения уравнения (1) в некоторой области температур для нахождения зависимости $g_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})$ от T, а также погрешностью операции численного дифференцирования. Поэтому в данной работе предлагается обобщение на интегральные уравнения RISM более эффективного и более точного метода расчета изохорной теплоемкости, разработанного авторами работы [5] для систем со сферически симметричным потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

В предлагаемом нами методе функции $\partial g_{\alpha\beta}/\partial T$ находятся из продифференцированного по температуре уравнения (1)

$$\tilde{\Gamma}'_T = [I + \tilde{W}\tilde{C}(I - \rho\tilde{W}\tilde{C})^{-1}\rho] \times \times \tilde{W}\tilde{C}'_T(I - \rho\tilde{W}\tilde{C})^{-1}\tilde{W} - \tilde{C}'_T, \qquad (7)$$

где $\tilde{\Gamma}'_T$ – матрица производных функции $\tilde{\Gamma}$ по температуре с элементами $\partial\tilde{\gamma}_{\alpha\beta}/\partial T$; $\tilde{C}'_T$ – матрица производных прямой корреляционной функции с элементами $\partial\tilde{c}_{\alpha\beta}/\partial T$. Таким образом, алгоритм расчета теплоемкости сводится к последовательному решению уравнений (1) и (7) для одного рассматриваемого состояния.

Данный алгоритм применялся при расчете изохорной теплоемкости для ряда низших чистых углеводородов. Такие системы с достаточной точностью могут рассматриваться состоящими из центров в виде углеродных групп типа CH, CH_2, CH_3. Взаимодействие между силовыми центрами описывалось потенциалом Леннард-Джонса

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

параметры которого σ и ε (ε – глубина потенциальной ямы) были взяты из работы [6].

Для решения уравнений (1) и (7) использовался алгоритм Лабика–Малиевского [7], обобщенный на уравнения RISM. Параметры численной процедуры задавались следующим образом: $\Delta r = \tau\sigma_{min}$ – шаг интегрирования, где σ_{min} – наименьший диаметр центра взаимодействия в молекуле; $N = 2^\chi$ – общее число точек на интервале решения. При этом рассматривались два варианта параметров: $\chi = 9$ при $\tau = 0.025$ и $\chi = 10$ при $\tau = 0.015$. Однако существенного различия в результатах расчетов при точности итерационной процедуры $\Delta r \times 10^{-3}$ по функции Γ не наблюдалось. Поэтому в данной работе использовался первый вариант ($\chi = 9$ при $\tau = 0.025$), как более экономичный по затратам машинного времени. Подстроечный коэффициент ξ в (2) имел постоянную величину и принимался равным 0.5.

Для объективного сравнения рассчитанных по выражению (6) значений теплоемкости с экспериментом необходимо иметь надежные данные по ее идеальногазовой составляющей C_V^0. Как известно, в случае идеального многоатомного газа закон равнораспределения энергии оказывается несостоятельным, и как следствие этого, теплоемкость таких систем является функцией температуры. В работе [8] было отмечено систематическое расхождение в области низких температур рассчитанных и экспериментальных значений полной изохорной теплоемкости для различных углеводородных соединений. Авторы [8] объяснили эту тенденцию погрешностью, вносимой в общее значение теплоемкости конфигурационной частью, возникающей вследствие неточности описания потенциалов межцентрового взаимодействия. Проведенные нами исследования показали, что такое расхождение в большей степени связано с неточностью эмпирической зависимости, выбранной авторами [8], при описании идеального вклада теплоемкости в низкотемпературных областях.

В наших расчетах идеальногазовая составляющая определялась пакетом программ квантовохимических расчетов "МОРАС-6.0", в котором

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (8) для различных углеводородных соединений

Соединение	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
Этан	29.971	9.962×10^{-2}	-6.914×10^{-4}	3.640×10^{-6}	-6.358×10^{-9}
Этилен	42.057	-1.720×10^{-1}	9.951×10^{-4}	-1.403×10^{-6}	4.283×10^{-10}
Пропан	23.384	3.074×10^{-1}	-1.694×10^{-3}	6.906×10^{-6}	-1.120×10^{-8}
Бутан	27.104	4.150×10^{-1}	-2.233×10^{-3}	9.036×10^{-6}	-1.465×10^{-8}
Изобутан	12.594	5.859×10^{-1}	-2.949×10^{-3}	1.052×10^{-5}	-1.618×10^{-8}

использовался модифицированный метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием MINDO/3 [9]. Для удобства использования, результаты квантово-химических расчетов были аппроксимированы полиномом четвертой степени:

$$C_V^0, \text{ Дж/(моль K)} = \sum_{i=0}^{4} A_i T^i - R, \qquad (8)$$

где R – газовая постоянная. Коэффициенты выражения (8) приведены в табл. 1. Такое применение подходов квантовой химии к расчетам идеальных составляющих совместно с теорией интегральных уравнений позволяет получить замкнутую схему теоретического расчета термодинамических характеристик без привлечения эмпирической информации. При этом, разработанные в области квантовой химии алгоритмы позволяют получать надежные данные с точностью в несколько процентов по энергетическим характеристикам и геометрии молекул многих веществ, в том числе и углеводородов. Так, например, на рисунках 1 и 2 для этана видно хорошее совпадение расчетных данных изохорной теплоемкости с экспериментальными [10] на всем интервале плотностей по изобарам 5 и 10 МПа, где средняя погрешность расчетов не превышает 2%.

Стоит отметить способность теории RISM достаточно точно описывать поведение теплоемкости в околокритической области. Это хорошо видно по представленным на рис. 1 результатам расчета. Выбор изобары этана 5 МПа для иллюстрации этого факта неслучаен, поскольку она находится в непосредственной близости от линии фазового перехода. На рис. 1 хорошо просматривается переход линией изобары критической точки (ρ = 206.7 кг/м^3), в области которой расчетная кривая так же как и экспериментальная зависимость имеет характерный максимум. Такое поведение полного значения теплоемкости, рассчитанного по формуле (6), определяется только конфигурационным вкладом, так как ее идеальная часть является гладкой функцией. Это позволяет объективно оценить точность теории RISM при описании калорических свойств веществ.

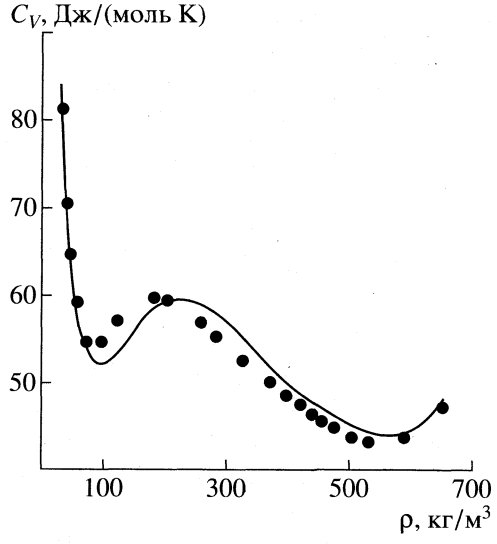


Рис. 1. Изохорная теплоемкость этана, изобара 5 МПа: точками обозначены экспериментальные данные [10]; сплошная линия соответствует расчетным значениям теплоемкости.

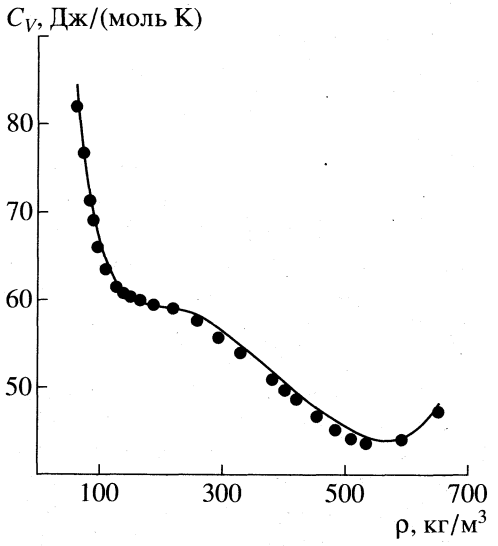


Рис. 2. Изохорная теплоемкость этана, изобара 10 МПа: точками обозначены экспериментальные данные [10]; сплошная линия соответствует расчетным значениям теплоемкости.

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные значения изохорной теплоемкости (C_V, Дж/(моль K)) этилена

T, K	ρ, кг/м^3	C_V^*	C_V (расчет)	C_V [11]	Δ, %
1 МПа					
220	486.4	8.64	38.92	38.83	0.2
190	538.0	11.13	39.12	38.38	1.9
180	553.3	12.05	39.39	38.55	2.2
170	567.9	13.02	39.79	38.86	2.4
160	581.9	14.06	40.32	39.30	2.5
150	595.6	15.18	41.01	39.87	2.8
140	609.0	16.39	41.88	40.54	3.3
130	622.2	17.72	42.97	41.58	3.3
125	628.7	18.43	43.59	42.50	2.5
120	635.2	19.18	44.28	44.16	0.2
115	641.7	19.98	45.05	47.33	4.8
10 МПа					
600	57.0	0.53	65.05	62.28	4.4
560	62.1	0.61	62.31	59.19	5.2
520	68.5	0.72	59.51	55.91	6.4
480	76.8	0.87	56.52	52.55	7.5
440	88.1	1.10	53.28	49.15	8.4
400	105.2	1.47	49.86	46.06	8.2
360	137.2	2.15	46.48	44.13	5.3
320	233.2	3.61	43.72	44.49	1.7
280	388.2	5.55	41.49	40.90	1.4
240	472.8	7.98	40.02	38.66	3.5
200	535.6	10.85	39.55	38.04	3.9
180	563.4	12.55	39.89	38.43	3.8
160	589.7	14.51	40.77	39.39	3.5
140	615.1	16.79	42.28	40.82	3.6
120	640.0	19.55	44.65	43.76	2.0
115	646.3	20.34	45.41	46.06	1.4

Аналогичные расчеты были проведены для этилена, пропана, бутана и изобутана (табл. 2–5). Такой набор углеводородных соединений обоснован тем, что позволяет рассмотреть различные типы внутримолекулярных углеродных связей для ряда низших углеводородов.

Анализируя расчетные данные, приведенные в табл. 2–5, по величине изохорной теплоемкости и ее конфигурационной составляющей можно наглядно проследить характер изменения влияния межмолекулярных корреляций флюидов при расчетах термодинамических характеристик, в зависимости от фазового состояния вещества. Причем, совместное использование методов квантовой химии с теорией интегральных уравнений RISM позволяет получить хорошее совпадение с

Таблица 3. Теоретические и экспериментальные значения изохорной теплоемкости (C_V, Дж/(моль K)) пропана

T, K	ρ, кг/м^3	C_V^*	C_V (расчет)	C_V [10]	Δ, %
2 МПа					
320	456.7	11.78	75.78	77.70	2.4
310	475.7	10.84	73.04	75.83	3.6
300	492.7	10.67	71.13	74.06	3.9
280	522.6	11.08	68.18	70.77	3.6
260	549.0	11.90	65.90	67.80	2.8
250	561.3	12.40	64.94	66.43	2.2
200	617.4	15.74	61.93	61.12	1.3
10 МПа					
380	382.0	15.2	89.78	88.72	1.2
360	422.1	11.06	82.68	84.76	2.4
340	456.2	9.83	77.57	81.03	4.3
320	486.1	9.93	73.94	77.49	4.5
300	512.9	10.45	70.9	74.12	4.3
280	537.5	11.2	68.31	70.96	3.7
260	560.5	12.14	66.14	68.05	2.8
250	571.5	12.67	65.22	66.70	2.2
200	623.6	16.06	62.25	61.43	1.3

Таблица 4. Теоретические и экспериментальные значения изохорной теплоемкости (C_V, Дж/(моль K)) бутана

T, K	ρ, кг/м^3	C_V^*	C_V (расчет)	C_V [10]	Δ, %
1 МПа					
352.543	501.1	12.60	105.4	113.7	7.3
340	520.3	12.68	102.3	110.6	7.5
320	547.4	13.26	97.96	105.8	7.5
300	571.8	14.10	93.91	101.3	7.3
250	625.8	17.06	86.09	91.49	5.9
200	674.6	21.29	81.41	85.58	4.8
160	712.2	26.11	80.12	87.37	8.3
135	735.6	30.14	80.46	82.17	2.1
10 МПа					
460	361.5	16.97	138.0	139.8	1.3
450	382.6	14.14	132.7	137.3	3.3
440	402.2	13.34	129.3	134.7	4.0
420	437.1	12.00	122.7	129.7	5.4
400	467.7	11.38	116.8	124.8	6.4
380	495.0	11.56	111.6	119.9	6.9
360	520.0	12.04	106.8	115.2	7.3
350	531.8	12.33	104.5	112.8	7.3
300	585.8	14.44	94.24	101.7	7.3
250	634.5	17.46	86.49	91.94	5.9
200	680.6	21.70	81.83	85.88	4.7
160	716.9	26.54	80.56	87.45	7.8
136.5	738.4	30.32	80.86	83.38	3.0

Таблица 5. Теоретические и экспериментальные значения изохорной теплоемкости (C_V, Дж/(моль K)) изобутана

T, K	ρ, кг/м^3	C_V^*	C_V (расчет)	C_V [10]	Δ, %
		1 МПа			
339.375	493.0	19.89	111.5	110.0	1.4
320	522.9	17.64	104.4	105.0	0.6
300	549.7	15.33	97.29	100.7	3.4
280	574.0	15.21	92.57	95.85	3.4
260	596.6	15.71	88.70	91.85	3.4
250	607.4	16.11	87.00	90.00	3.3
200	658.4	19.09	80.33	82.19	2.3
114	741.4	29.48	75.10	73.80	1.8
		18 МПа			
560	284.5	7.74	153.5	158.0	2.8
540	305.4	8.71	150.1	154.2	2.7
520	327.9	9.75	146.7	150.2	2.3
450	413.8	15.05	135.3	135.1	0.2
400	473.7	13.49	120.8	123.4	2.1
350	528.3	12.96	107.3	111.7	3.9
300	578.4	14.16	96.12	100.4	4.3
200	670.8	19.60	80.84	82.60	2.1
120.3	742.4	28.98	75.86	71.83	5.6

экспериментальными данными. Относительная ошибка по всем расчетам составила в среднем порядка 5%. Здесь необходимо отметить относительно более высокую погрешность расчетных данных изохорной теплоемкости бутана по сравнению с другими углеводородами. Это можно объяснить тем, что при расчетах углеводородных соединений с числом центров взаимодействия в линейной цепочке более трех необходимо учитывать все устойчивые внутримолекулярные конформации. Такой учет в рамках теории RISM возможен, если рассматривать в данном случае чистое вещество как смесь его различных молекулярных конформаций. В наших же расчетах бутан рассматривался только как вещество с *транс*-конформацией молекул.

Подводя итог всему вышеизложенному, хотелось бы подчеркнуть, что расчеты изохорной теплоемкости, приведенные в данной работе, были выполнены из первооснов – без привлечения эмпирической информации. Хорошая точность полученных результатов позволяет сделать вывод о возможности использования только фундаментальных подходов при практических расчетах термодинамических свойств жидких систем.

Авторы выражают благодарность А.Г. Шамову за методическую помощь при освоении квантово-химического пакета “МОРАС-6.0”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
2. *Вомпе А.Г., Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 197.
3. *Саблин Е.В., Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1764.
4. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. С. 332.
5. *Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 257.
6. *Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson S.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
7. *Labik S., Malijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
8. *Кокачева В.Г., Талицких С.К., Халатур П.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 429.
9. *Щембелов Г.А., Устынюк Ю.А., Мамаев В.М. и др.* Квантово-химические методы расчета молекул. М.: Химия, 1980. С. 256.
10. *Yuonglove B.A., Ely J.F.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 4. P. 577.
11. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Головский Е.А. и др.* Термодинамические свойства этилена. М.: Изд-во стандартов, 1981. С. 279.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1174–1179

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 621.793.14

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СРЕД ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИК-ЛАЗЕРОМ

© 1999 г. Ю. В. Серянов, Л. А. Фоменко

Саратовский государственный технических университет

Поступила в редакцию 23.12.97 г.

Приведены результаты анализа экспериментальных исследований 30 реакций локального лазерного осаждения металлов из конденсированных металлсодержащих сред с активным компонентом в виде комплекса переходного металла с неорганическим или органическим лигандом. Показано существование трех видов линейных кинетических корреляций в координатах полулогарифмической формы обобщенного уравнения Аррениуса–Ерофеева–Аврами, установлены соответствующие сенситивные и гранулярные корреляции.

Общим принципом работы современных радиоэлектронных устройств [1] является управление движением электронных потоков и электромагнитных волн с помощью сосредоточенных или распределенных твердотельных элементов на основе различных сочетаний металлов (М), полупроводников (П) и диэлектриков (Д), создаваемых приемами фотолитографической технологии. Лазерография интегральных схем (ИС) [2] может рассматриваться как перспективное направление технологии формирования топологии малосерийных заказных ИС [3, 4] на основе структур ММ, МП, МД, ПП, ПД, ДД.

Поскольку парогазовые металлсодержащие среды не способны обеспечить достаточно высоких скоростей стимулированного лазером осаждения металла, то в данной работе рассматриваются общие аспекты термического поведения границы твердое тело/конденсированная металлсодержащая среда при облучении мощным инфракрасным лазером. При этом предполагается отсутствие влияния фотоэмиссионных, фотополупроводниковых и фотохимических эффектов, характерных для воздействия более коротковолнового лазерного излучения.

СХЕМА ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННЫХ РЕАКЦИЙ

В данной работе рассматриваются конденсированные металлсодержащие среды с активным соединением в виде комплекса с общей химической формулой $M_mL_nX_k$, где М – металл, L – неорганический и органический лиганд, X – третий компонент; m, n, k – стехиометрические коэффициенты. Комплексы $M_mL_nX_k$ применялись в виде водных растворов или в виде твердофазных пленок.

Ниже приводится общая схема термохимических реакций, возможных при локальном лазерном нагреве таких металлокомплексных систем на поверхности твердого тела:

$$M_mL_nX_k \xrightarrow[\text{М, П, Д}]{T_s} [M_mL_nX_k]^{\neq} \xrightarrow{\text{Ar}} mM + nL'\uparrow + kX'\uparrow, \quad (1)$$

$$\Big\downarrow \uparrow H_2O \qquad \Big\downarrow O_2$$

$$\frac{m}{x}M_xO_y + nL''\uparrow + kX\uparrow, \quad (2)$$

$$kX''' + [M_mL_n]^{z+}_{\text{гидр}} \xrightarrow[\text{М, П}]{T_s,\,\bar{e}} [M_mL_n^{z+} \cdot z\bar{e}]^{\neq}_{\text{адс}} \longrightarrow mM + nL''', \quad (3)$$

$$\Big\updownarrow$$

$$nL''' + mM^{z+}_{\text{гидр}} \xrightarrow[\text{М, П}]{T_s,\,\bar{e}} m[M^{z+} \cdot z\bar{e}]^{\neq}_{\text{адс}} \longrightarrow mM, \quad (4)$$

где T_s – абсолютная температура нагрева поверхности твердого тела, L', L'', L''' и X', X'', X''' – летучие или водорастворимые продукты термической, термоокислительной или электролитической конверсии лиганда и третьего компонента соответственно[1].

Согласно схеме (1)–(4), твердофазные комплексы $M_mL_nX_k$ подвергаются высокотемпературной термической (1) или термоокислительной (2) диссоциации с выделением металла (М) или его оксида (M_xO_y) на поверхности твердого тела (М, П, Д) и удалением летучих продуктов термической конверсии в технологическую инертную (Ar) или окислительную (O_2) атмосферу. При этом формируются твердотельные структуры ММ, МП, МД (1), а также ДМ, ДП, ДД (2), если оксид M_xO_y обладает диэлектрическими свойствами или ПМ, ПП, ПД (2), если оксид M_xO_y является полупроводником. В последнем случае структура ПД часто может быть преобразована в структуру МПД за счет последующей химичес-

[1] В уравнении (3) для упрощения принято, что z/m-валентный металл образует комплекс с нульвалентным лигандом.

кой металлизации по реакциям полупроводниковой электрохимии [5].

Если комплекс $M_mL_nX_k$ способен к электролитической диссоциации на сложные ($[M_mL_n]^{z+}_{гидр}$) или простые ($M^{z+}_{гидр}$) гидратированные ионы и твердое тело обладает электропроводностью (М, П), то возможен и низкотемпературный путь гальванической металлизации с наложением внешнего электрического поля по реакциям (3) или (4).

Наконец, комплексные или простые гидратированные ионы, образующиеся в стадиях электролитической диссоциации маршрутов (3) или (4), при воздействии высоких температур локального нагрева могут терять воду, превращаясь в исходный комплекс $M_mL_nX_k$ и подвергаясь далее пиролитическому разложению в сильно перегретой концентрированной парогазовой фазе по маршрутам (1) или (2).

Характерной особенностью протекания термостимулированных реакций (1)–(4) является стадия формирования промежуточного активированного комплекса с интрамолекулярным или межфазным переносом заряда, находящегося в равновесии с реагентом, и лимитирующий акт заключается в распаде активированного комплекса. Для сложных многоатомных комплексов $M_mL_nX_k$ вероятно многостадийное протекание локальных реакций термического разложения, и скоростьопределяющей является стадия с наибольшей энергией активации распада соответствующего промежуточного активированного комплекса [6].

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

Пусть $0 \le a \le 1$ – степень локального разложения комплекса $M_mL_nX_k$. Очевидно, что при наличии интенсивного конвективного тепломассообмена величина $a \simeq 0$ для жидкофазных лазерностимулированных процессов и $a \simeq 1$ для твердофазных реакций лазерного пиролиза при практически полном отсутствии металлического массообмена с фоновой областью.

Для этих предельных случаев можно ввести ступенчатую функцию степени разложения:

$$X(a) = \begin{cases} 1, & a = 0, \\ 0.99(n'/4.605)^{1/n'}, & a = 1, \end{cases} \qquad (5)$$

где $n' > 0$ – топокинетический фактор реакции термического разложения твердофазного комплекса $M_mL_nX_k$ по уравнению Ерофеева–Аврами [7]. В этом случае общее уравнение кинетики распада активированного комплекса может быть записано следующим образом:

$$\bar{j} = X(a)B\bar{L}\exp[-A/(R\bar{T}_s)], \qquad (6)$$

где $\bar{j}$ – средняя скорость локального осаждения (оксида) металла, $\bar{L}$ – средняя толщина локального осадка, $\bar{T}_s$ – средняя температура лазерного нагрева поверхности твердого тела, $A = \Delta H^{\neq}$ – энергия активации, равная изменению энтальпии при образовании активированного комплекса, R = = 8.314 Дж/моль – универсальная газовая постоянная, B – величина аррениусовской предэкспоненты [8–12]

$$B = \chi_e(k_Б\bar{T}_s/h_П)\exp(\Delta S^{\neq}/R), \qquad (7)$$

χ_e – трансмиссионный коэффициент, $k_Б = 1.38 \times \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, $h_П = 6.626 \times \times 10^{-34}$ Дж/с – постоянная Планка, $\Delta S^{\neq}$ – изменение энтропии при образовании активированного комплекса для реакций локального лазерного электроосаждения (ЛЭО), импульсного лазерного осаждения (ИЛО) металлов из растворов $M_mL_nX_k$ в воде и локального лазерного пиролиза твердых металлоорганических соединений (ЛПТ МОС) на основе $M_mL_nX_k$.

Для анализа экспериментальных данных обобщенное уравнение Аррениуса–Ерофеева–Аврами (6) удобнее переписать в полулогарифмическом виде

$$\ln(B\bar{L}/\bar{j}) = A/R\bar{T}_s - \ln X(a). \qquad (8)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ И "КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ" ДЛЯ ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННЫХ РЕАКЦИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ М, Д/$M_mL_nX_k$

Нами были исследованы 31 реакция ЛЭО, ИЛО, ЛПТ МОС, где M = Sn, Bi, Cd, Zn, Cu, Ni, Au, Pd, Pt, M_xO_y = NiO, Co_3O_4, Fe_3O_4, L = SO_4^{2-}, NO_3^-, CN^-, OH^-, органические соединения, X = K^+, Cl^-, Br^-, I^-; Д = Al_2O_3 (поликор), $Me_xO_y \cdot zSiO_2$ (стекло), SiO_2 (пьезокварц) в интервале интенсивностей лазерного облучения с $\lambda = 1.064$ мкм, составляющем $W = 6 \times 10^2$–2×10^7 Вт/см^2.

Из данных рис. 1 видно, что экспериментальные результаты действительно укладываются на прямые в координатах предлагаемого нами обобщенного уравнения $\ln(B\bar{L}/\bar{j})$–$A/(R\bar{T}_s)$, причем имеют место три вида кинетических корреляций в исследованных реакционных сериях:

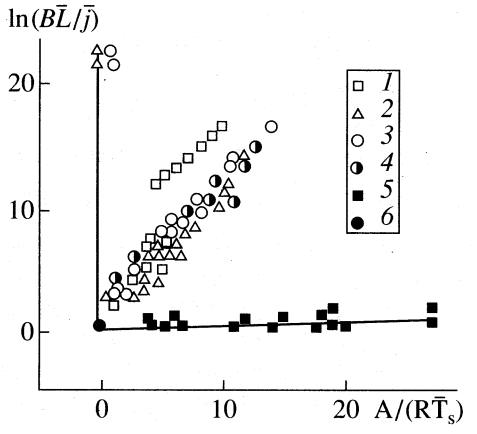


Рис. 1. Аррениусовские топокинетические зависимости $\ln B\bar{L}/\bar{j} - A/R\bar{T}_s$ для локальных процессов: ЛПТ Cu–MOC (*1*), Ni–MOC (*2*), Pd–MOC (*3*) на поликоре и стекле, Pt–MOC (*4*) на пьезокварце; ЛЭО Sn, Zn, Cd, Sn–Bi, Cu, Ni, Au на Cu-поликоре (*5*); ИЛО PdO, NiO, Co_3O_4, Fe_3O_4 на поликоре (*6*). Прямые, приблизительно параллельные координатным осям полулогарифмических анаморфоз, показывают топокинетическое или электрохимическое вырождение.

– серия реакций ИЛО (оксидов) металлов – ЛПТ $Pd(DMC)_2Cl_2$ и $Ni(ТФА)_2$ (DMC = $(CH_3)_2S$ – диметилсульфид, ТФА = CF_3COO^- – трифторацетат), образующая вертикальную линию с наклоном $tg\gamma = \infty$;

– серия реакций ЛПТ Cu, Ni, Pd, Pt–MOC, образующая биссектрисные или параллельные им прямые с $tg\gamma = 1$ при $L \neq$ DMC, ТФА;

– серия реакций ЛЭО металлов, образующая почти горизонтальную прямую с $tg\gamma \leq 0.02$.

С формальной точки зрения термическое поведение комплексов $M_mL_nX_k$ в реакциях ИЛО (оксидов) металлов объясняется развитием сверхвысоких температур ($\bar{T}_s > 7000$ K) в зоне термического влияния (ЗТВ) импульсного лазерного облучения с интенсивностью $W \simeq 10^7$ Вт/см^2. Это соответствует $A/(R\bar{T}_s) = 0$ и при $B = 1/\tau^*$, $\bar{j} = \bar{L}/\tau^*$, $\ln(B\bar{L}/\bar{j}) \equiv 0$ приводит к преобразованию уравнения (8) в тождество $0 \equiv 0$. Физический смысл двухкратного вырождения кинетической закономерности отвечает развитию очень большого коэффициента локального теплообмена H, обусловленного поглощением скрытой теплоты испарения Al_2O_3 и H_2O и вторичным излучением раскаленных до плазменных температур продуктов испарения–разложения [13]. При $H \simeq 10$ Вт/(см^2 K) величина $\bar{T}_s$ быстро спадает и аррениусовская предэкспонента B или характерное время τ^* релаксации к пороговой температуре разложения комплекса $M_mL_nX_k$, согласно результатам [9], очень слабо зависят от термохимических и кинетических параметров системы. Строение активированного комплекса и коэффициент переноса являются при этом неопределенными ($\alpha = 0$ или $\alpha = 1$) и, пользуясь терминологией Л.И. Кришталика [14], такой процесс можно назвать безбарьерно-безактивационным.

Примерами обнаруженных нами однократно вырожденных безбарьерных реакций являются процессы ЛПТ $Pd(DMC)_2Cl_2$ и $Ni(ТФА)_2$, протекающие в режиме контроля газофазным транспортом продуктов разложения, поскольку определенные из топокинетического уравнения (8) значения скоростей осаждения при температурах адиабатического лазерного нагрева $\bar{T}_s$ = 1500–3500 K намного превосходят таковые для вычисленных из модифицированного уравнения теплового баланса [15]:

$$\ln(B\bar{L}/\bar{j}) = \ln[B\bar{L}\rho_{MOC}C_{MOC}(\bar{T}_s - T_0)/q_s], \quad (9)$$

где удельная теплоемкость C_{MOC} для $M_mL_nX_k$ рассчитывалась по правилу аддитивности Неймана–Коппа из известных значений атомных теплоемкостей, q_s – интенсивность локального источника тепла и ρ_{MOC} – плотность твердой пленки $M_mL_nX_k$.

Из уравнения (9) следует, что при $B \longrightarrow \infty$ и $A/(R\bar{T}_s) \longrightarrow 0$ имеем тождество типа $\ln\infty \equiv \ln\infty$, физический смысл которого заключается в легкости термического разрыва связей M–L и M–X в $Pd(DMC)_2Cl_2$ и $Ni(ТФА)_2$ при $B = 2 \times 10^{12}$–3×10^{13} с$^{-1}$, близких к частотам валентных колебаний в термически активированном переходном комплексе $[M_mL_nX_k]^{\neq}$, структура которого близка к продукту разложения, и коэффициент переноса $\alpha \simeq 1$.

Для относительно низкотемпературных реакций ЛЭО металлов характерно однократное "безактивационное" вырождение кинетических закономерностей, связанное с влиянием электролитической диссоциации комплекса $M_mL_nX_k$ и сильного электрического поля в плотной части двойного электрического слоя на уменьшение неравновесной энергии Гиббса $\Delta G^{\neq}$ и энергии активации A, приводящее при достаточно близких друг к другу значениях $\bar{T}_s$ = 365–402 K к реализации приблизительного постоянства $\ln(B\bar{L}/\bar{j}) \simeq \simeq \text{const}(A/R\bar{T}_s)$, отвечающего строению активированного комплекса, близкому к диссоциированной адсорбированной форме исходного реагента $[M_mL_nX_k]^{\neq} = [M_mL_n^{z+} \cdot z\bar{e}]^{\neq}_{адс}$ или $[M^{z+} \cdot z\bar{e}]^{\neq}_{адс}$ и эффективному коэффициенту переноса, близкому к нулю ($\bar{\alpha}^*_{эксп} = 0.09$). Здесь следует отметить, что взаимно близкие величины $\bar{T}_s$ обусловлены интенсивным теплообменом кавитационно-

го микропузырькового кипения электролита, элиминирующего транспортные ограничения ЛЭО металлов (эффект стохастической тонкослойности [8]), но мало влияющего на химическое, пассивационное и кристаллизационное перенапряжение процесса. В связи с этим термин "безактивационный" носит условный характер.

В невырожденных активационно контролируемых топокинетических реакциях ЛПТ МОС переходный активированный комплекс имеет промежуточную конфигурацию между реагентом и продуктом и для МОС = ML_2X_k с k = 0, 1, 2 и L ≠ DMC и ТФА чаще всего характерны $[ML_2X_k]^{\neq}$ = = $[MLX]^{\neq}$, $[MX_k]^{\neq}$, $[ML_2]^{\neq}$, что дает наиболее вероятные значения $0.4 \le \alpha \le 0.8$. При этом более точная оценка коэффициента переноса затруднительна вследствие нелинейности бренстедовских корреляций между энергией активации и тепловым эффектом в исследованных реакционных сериях ЛПТ МОС.

Нижнюю часть корреляционного поля занимает пиролиз МОС, содержащих объемные многоядерные лиганды с большими отрицательными энтропиями $\Delta S^{\neq}$ или обладающих прочной связью M–L при слабой экранировке лигандом с большой величиной $A = \Delta H^{\neq}$, а в верхней части этого поля сосредоточены параметры пиролиза МОС с легкими лигандами и малой прочностью связей, примерами чего являются ЛПТ $M(ФАК)_2Cl_2$, $M(ТРИС)_nX_k$, $M(acac)_2$ соответственно (ФАК = = $C_9H_5N_5O_3$ – фуракралилин, ТРИС = $C_4H_{11}NO_3$ – *трис*(оксиметил)аминометан, acac = $C_6H_6O_2^-$ – ацетилацетонат).

Линейные кинетические корреляции (рис. 1) можно также рассматривать как три разновидности "компенсационного эффекта" – симбатного увеличения $\ln B$ с A [7], интерпретируемого как коллективное движение атомов конденсированной металлсодержащей среды, трансформирующее энергию поглощенного фотонного потока.

В случае невырожденных активационных реакций ЛПТ МОС "компенсационный эффект" с $\partial \ln B/\partial A \simeq 0.2$ моль/кДж является типичным для твердофазных химических процессов [7] и здесь кооперативное движение атомов представляет собой разделение твердой и газообразной фаз посредством агломерации металлических частиц и тонкопленочной диффузии летучих продуктов разложения, контролируемое химической топокинетической реакцией.

Для вырожденных безбарьерных или (и) безактивационных реакций с $\partial \ln B/\partial A = \infty$ или $\partial \ln B/\partial A \simeq 0.02$ моль/кДж также происходит разделение (оксидно) металлической и газовой фаз, однако при высоких температурах лазерного нагрева или кавитационного микропузырькового коллапса происходит превышение критических термобарических параметров конденсированной среды и образуется промежуточное околоспинодальное метастабильное состояние, механизм распада которого обусловлен запасом его свободной энергии и концентрацией зародышей газовой фазы [13]. При умеренных энергиях и большой концентрации зародышей, например, в присутствии выделяющегося водорода, происходит "слабый" фазовый взрыв с цепной гетерогенной газовой нуклеацией (ЛЭО металлов в режиме стохастической тонкослойности микропузырькового кавитационного кипения [8]). При больших энергиях и малых концентрациях зародышей реализуется "сильный" фазовый взрыв с гомогенной спонтанной газоплазменной нуклеацией (ИЛО (оксидов)металлов в режиме термализации лазерно-эрозионного паросолевого факела [9] и вырожденный безбарьерный ЛПТ МОС в режиме квазистационарной волны испарения–разложения [15]).

Именно индуцированные лазером коллективные движения атомов конденсированной среды с образованием разреженной фазы по эффектам "слабого" и "сильного" фазового взрыва обеспечивают модуляцию скоростей осаждения металла и адаптивность границы М, $Д/M_mL_nX_k$ при реализации вырожденных лазерно-стимулированных реакций.

СЕНСИТИВНЫЕ И ГРАНУЛЯРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Энергетическую чувствительность (сенситивность) границы $М,Д/M_mL_nX_k$, облучаемой лазером для формирования локальных структур ММ и МД, можно характеризовать величиной S_λ ($см^2$/Дж), обратной минимально необходимой поверхностной плотности фотонной энергии и имеющей квантовую природу [16].

Для лазерного сканирования металлических "линий" в конденсированных фототермических системах $М,Д/M_mL_nX_k$ с предельной скоростью V_∞ можно записать

$$S_\lambda = 2V_\infty/(\pi r_0 q_s) = \bar{j}/(\bar{L} q_s), \qquad (10)$$

где r_0 – радиус сфокусированного и дифрагмированного лазерного луча.

Из полученных результатов расчета сенситивности (рис. 2) следует, что величина $S_\lambda = 2 \times 10^3$ $см^2$/Дж для ИК ЛПТ $Pd(DMC)_2Cl_2$, конечно, сильно уступает $S_\lambda = 10^{10}$ $см^2$/Дж для лучших систем AgHal-фотографии или $S_\lambda = 10^6$ $см^2$/Дж для УФ-систем TiO_2-полупроводниковой несеребряной фотографии [16] или металлизации диэлектриков, но значительно превосходит $S_\lambda = 10^3$ $см^2$/Дж лучшей системы УФ Cu-несеребряной фотографии [16] и $S_\lambda = 2 \times 10^2$ $см^2$/Дж УФ-лазерной аддитивной сис-

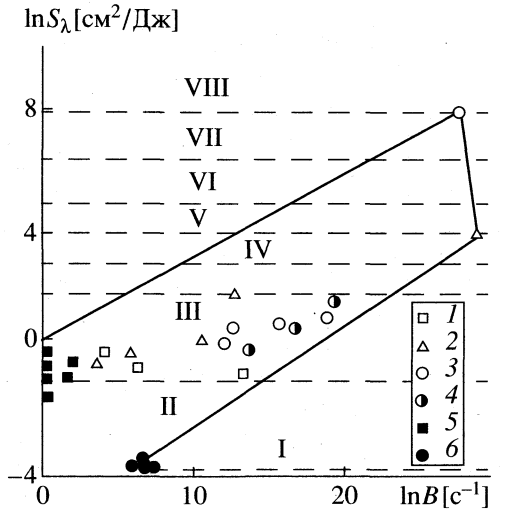


Рис. 2. Корреляционное поле сенситивности при лазерном облучении систем М,Д/$M_mL_nX_k$ в процессах: ЛПТ Cu–МОС (*1*), Ni–МОС (*2*), Pd–МОС (*3*) на поликоре, Pt–МОС (*4*) на пьезокварце; ЛЭО металлов на Cu-поликоре (*5*); ИЛО (оксидов) металлов на поликоре (*6*). Уровни сенситивности: I – ИЛО Pd из раствора $PdCl_2$ [9], II – ЛЭО Au из раствора $KAu(CN)_2$ [8] и ЛПТ $Cu(ТРИС)_2Cl$ [11], III – ЛПТ $Ni(acac)_2$ [11], IV – лазерное испарение тонких пленок Cr, V – ЛПТ $Ni(ТФА)_2$ [11], VI – лазерный фотохимический процесс на основе $Na_3Cr(C_2O_4)_3$ + $PdCl_2$ (система LAS AEG Telefunken [17]), VII – лазерный фотохимический процесс на основе CuBr + $CdCl_2$ [16], VIII – ЛПТ $Pd(DMC)_2Cl_2$ [10].

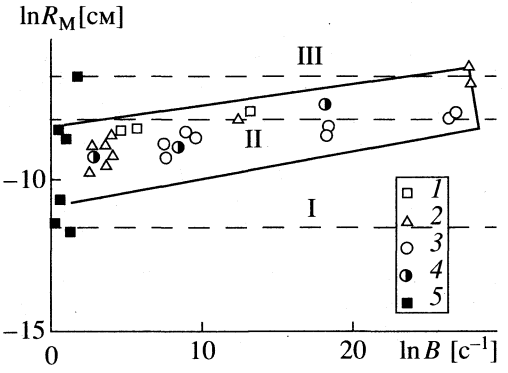


Рис. 3. Корреляционное поле гранулярности металлических частиц, образуемых при лазерном облучении М,Д/$M_mL_nX_k$ в процессах: ЛПТ Cu–МОС (*1*), Ni–МОС (*2*), Pd–МОС (*3*) на поликоре и стекле, Pt–МОС (*4*) на пьезокварце и ЛЭО металлов на Cu-поликоре (*5*). Уровни гранулярности: I – ЛЭО Au из раствора $KAu(CN)_2$ [8] и Ni из раствора $NiSO_4$ [8], II – ЛПТ $Pd(DMC)_2Cl_2$ [10], $Cu(ТРИС)_2Cl$ и $Ni(acac)_2$ [11], III – ЛЭО Cd из растворов $CdSO_4$ [8] и ЛПТ $Ni(ТФА)_2$ [11].

темы литографии ИС на основе соединений Cr^{3+} (LAS AEG Telefunken [17]).

В целом, сенситивность фототермических превращений на границах М,Д/$M_mL_nX_k$ возрастает при переходе от "безактивационных" реакций ИЛО и ЛЭО металлов к безбарьерным реакциям ЛПТ МОС с общей корреляцией $S_\lambda \sim B^{0.25}$. При этом механизм "сильного" фазового взрыва при ИЛО (оксидов) металлов снижает сенситивность за счет слишком большой кинетической энергии продуктов пиролиза комплекса $M_mL_nX_k$, посредством разлета (оксидно) металлических частиц через боковую и верхнюю поверхность термализующегося лазерно-эрозионного паросолевого факела, а в случае вырожденного ЛПТ $Pd(DMC)_2Cl_2$ и $Ni(ТФА)_2$ при более умеренных температурах локального лазерного нагрева "сильный" фазовый взрыв в форме локальной волны квазистационарного испарения–разложения, напротив, увеличивает сенситивность этих процессов. Аналогичным образом влияет микропузырьковый кавитационный "слабый" фазовый взрыв на рост сенситивности процессов ЛЭО металлов, делая ее близкой к сенситивности невырожденных реакций ЛПТ МОС.

Размер металлических частиц, образуемых в результате лазерного облучения границы М,Д/$M_mL_nX_k$ определяется соотношением между скоростью зародышеобразования и скоростью роста кристаллов металла. Согласно [7], константа скорости радиального роста k_R сфероидальных частиц металла при нуклеационном кинетическом форм-факторе $n' \simeq 1$ зависит от реакционных параметров A и B по уравнению

$$k_R \simeq B^{1/3} \exp[-A/(3R\bar{T}_s)], \qquad (11)$$

согласно которому при достаточно больших $\bar{T}_s$ размер частиц коррелирует преимущественно с аррениусовской предэкспонентой B, что и было обнаружено в наших экспериментах (рис. 3).

Более слабая экспериментальная корреляция $R_M \sim B^{0.1}$, по-видимому, отражает влияние электрохимической пассивации и межзеренной сегрегации примесей – продуктов разложения МОС, ингибирующих рост зародышей кристаллизации металла, на что указывают данные Оже-электронной спектроскопии, вторичной ионной масс-спектроскопии и рентгеновского микроанализа локальных осадков металлов.

Преобладающая величина $n' \simeq 1$ соответствует межкристаллитным расстояниям, большим размера кристалла [7]. Это, наряду с превышением характерных размеров кристаллических зерен величин расчетной толщины отожженных металлических пленок, свидетельствует в пользу преимущественного формирования "островковых" структур в процессах ЛПТ МОС.

Локальные "лазерные" осадки металлов, как правило, обладают достаточной адгезией или каталитической активностью для последующей химической металлизации.

Техническим требованиям аддитивной лазерографии ИС наилучшим образом удовлетворяет ЛПТ $Pd(DMC)_2Cl_2$ с предельным разрешением 3–5 мкм и предельной скоростью растрового сканирования V_∞ = 426 см/с при W = 6 кВт/см^2. Процессы ЛЭО Ni и Au могут быть использованы для полуаддитивной векторной лазерографии отдельных субмикронных элементов ИС с V_∞ = 0.03–0.05 см/с при W = 21 кВт/см^2. В этом случае вместо инфракрасного лазера с λ = 1.064 мкм целесообразно применять мощные ультрафиолетовые эксимерные лазеры [18].

Большое практическое значение могут иметь также процессы лазерно-электрохимической реставрации дефектных защитных покрытий ИС [19] и лазерно-пиролитической реставрации дефектных фотошаблонов ИС, позволяющие повысить выход годных изделий и снизить производственные издержки. Для реализации последней цели представляется полезным также процесс лазерно-электролитической прошивки коммутационных отверстий ИС, основанный на ИЛО каталитически активных (оксидов) металлов на стенках отверстий в последнем прошивочном лазерном импульсе [20].

В заключение следует отметить, что изложенные выше результаты отражают лишь наиболее общие закономерности кинетики лазерных фототермических топо(электро)химических реакций осаждения металлов в конденсированных системах М,Д/$M_mL_nX_k$, поскольку при некоторых экспериментальных условиях возможна реализация виртуальных реакций, отличных от рассмотренных в базовой схеме (1)–(4). Например, при очень высоких концентрациях $M_mL_nX_k$ в электролитах ИЛО возможно выделение металла при взаимодействии быстрой электронной компоненты плазменного факела с катионами металла или лазерно-пиролитическое осаждение металла из термически неустойчивого раствора $M_mL_nX_k$ в условиях повышенной интенсивности ЛЭО. Последний случай наблюдался нами при ЛЭО Au из раствора $KAu(CN)_2$ при потенциалах, близких к потенциалу коррозии медной подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васенков А.А., Федотов А.Я.* // Электронная пром-сть. 1983. № 1. С. 21.
2. *Моро У.* Микролитография. Ч. 1–2. М.: Мир, 1990. 1239 с.
3. *Ахманов А.С.* // Итоги науки и техники. Сер. Физические основы лазерной и пучковой технологии. Т. 3. М.: ВИНИТИ, 1989. С. 4–39.
4. *Вейко В.П.* // Там же. С. 40–59.
5. *Мямлин В.А., Плесков Ю.В.* Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965. 338 с.
6. *Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р.* Химия металлоорганических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 360 с.
7. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
8. *Серянов Ю.В., Аравина Л.В.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1897.
9. *Серянов Ю.В., Соколова Т.Н., Барышева М.П.* // Там же. 1992. Т. 66. № 2. С. 1611.
10. *Серянов Ю.В., Мельникова М.В., Большинскова Т.А. и др.* // Там же. 1994. Т. 68. № 1. С. 133.
11. *Серянов Ю.В., Григорьева Е.М., Большинскова Т.А. и др.* // Там же. 1994. Т. 68. № 12. С. 2234.
12. *Серянов Ю.В., Григорьева Е.М., Большинскова Т.А. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 5. С. 58.
13. *Оцисик М.Н.* Сложный теплообмен: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 616 с.
14. *Кришталик Л.И.* Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 368 с.
15. *Вейко В.П., Либенсон М.Н.* Лазерная обработка. Л.: Лениздат, 1973. 192 с.
16. *Березин И.В., Ванников А.В., Картужанский А.Л.* Несеребряные фотографические процессы. Л.: Химия, 1984. 376 с.
17. *Cemmler A., Jostan J.L.* // Galvanotechnik. 1986. B. 77. № 7. S. 51.
18. *Боков Ю.С., Берестенко М.К., Вьюков Л.А.* // Электронная пром-сть. 1996. № 11. С. 72.
19. *Аравина Л.В., Серянов Ю.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 1. № 1–2. С. 70.
20. *Серянов Ю.В., Соколова Т.Н.* // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 6. С. 86.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1180–1184

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КОНКУРЕНТНАЯ КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

© 1999 г. М. М. Силаев

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

Поступила в редакцию 12.01.98 г.

На основе предложенной схемы реакций с участием трех типов радикалов, один из которых ингибирует цепной процесс, выведены кинетические уравнения с одним-тремя подлежащими прямому определению параметрами для описания немонотонной (с максимумом) зависимости скорости образования продукта присоединения (1 : 1-аддукта) свободного радикала к двойной связи молекулы от концентрации ненасыщенного соединения в неразветвленных цепных процессах в жидких гомогенных бинарных системах из насыщенного (углеводорода, спирта и др.) и ненасыщенного (олефина, формальдегида или молекулярного кислорода) компонентов.

При описании цепных неразветвленных процессов присоединения свободных радикалов к двойным связям молекул с образованием малых молекул (1 : 1-аддуктов) обычно используют схему реакций с участием двух типов радикалов – радикала, продолжающего цепь (адденда), и радикала присоединения (аддукта) [1]. Получаемые при этом кинетические уравнения описывают монотонные зависимости скорости процесса от концентрации ненасыщенного компонента. В настоящей работе для описания такого рода процессов применена схема, в которой в реакции, конкурентной реакции продолжения цепи, образуется третий тип радикала, ингибирующего цепной процесс в реакции гибели с ведущим цепь радикалом. Выведенные на основе этой схемы методом квазистационарных концентраций кинетические уравнения с одним-тремя подлежащими прямому определению параметрами описывают немонотонные (с максимумом) зависимости скорости образования 1 : 1-аддукта от концентрации ненасыщенного компонента для широкого класса следующих конкурентной кинетике радикально-цепных неразветвленных процессов присоединения свободного радикала из насыщенного компонента к молекуле ненасыщенного в жидких гомогенных бинарных системах.

Общая схема неразветвленных цепных процессов присоединения свободного радикала из насыщенного соединения к олефину (и его функциональнозамещенным производным), формальдегиду или кислороду в бинарных системах из этих компонентов включает следующие реакции.

Зарождение цепи:

$$I \xrightarrow{2k_1} 2R_0^{\cdot}, \qquad (1)$$

$$R_0^{\cdot} + R_1A \xrightarrow{k_{1a}} R_0A + R_1^{\cdot}, \qquad (1a)$$

в случае присоединения к олефину при соизмеримых концентрациях компонентов

$$R_0^{\cdot} + R_2B \xrightarrow{k_{1б}} R_0B + R_2^{\cdot}. \qquad (1б)$$

Развитие цепи:

$$R_1^{\cdot} + R_2B \xrightarrow{k_2} R_3^{\cdot}, \qquad (2)$$

$$R_3^{\cdot} + R_1A \xrightarrow{k_3} R_3A + R_1^{\cdot}, \qquad (3)$$

в случае присоединения к O_2 и α-гидроксиалкильного радикала к CH_2O

$$R_3^{\cdot} \xrightarrow{k_{3a}} RR'CO + R_4^{\cdot}, \qquad (3a)$$

$$R_4^{\cdot} + R_1A \xrightarrow{k_{3б}} R_4A + R_1^{\cdot}, \qquad (3б)$$

в случае присоединения к олефину и CH_2O

$$R_3^{\cdot} + R_2B \xrightarrow{k_4} R_3B + R_2^{\cdot}, \qquad (4)$$

в случае присоединения к O_2

$$R_3^{\cdot} + R_2B \xrightarrow{k_{4a}} R_{2a}^{\cdot} \qquad (4a)$$

Обрыв цепи:

$$2R_1^{\cdot} \xrightarrow{2k_5} Prod_{(5)}, \qquad (5)$$

$$R_1^{\cdot} + R_{2(2a)}^{\cdot} \xrightarrow{k_6} Prod_{(6)}, \qquad (6)$$

$$2R_{2(2a)}^{\cdot} \xrightarrow{2k_7} Prod_{(7)}. \qquad (7)$$

В этой схеме I – инициатор, например пероксид [1–3]; $R_0^{\cdot}$ – какой-либо активный радикал; A – атом водорода [1–6] или галогена [7–9]; B – атом водорода [1–5, 7–9], галогена [6] или кислорода (при окислении) [10]; $R_1^{\cdot}$ – радикал типа $\dot{P}Cl_2$ [7], $\dot{C}Cl_3$ [8], насыщенный углеводородный радикал [1, 9], α-гидроксиалкильный [1–6] или тому подобный функциональнозамещенный радикал [1]

(радикал-адденд); $R_2^{\cdot}$ – атом кислорода (при окислении) [10], формильный радикал [3–5], ненасыщенный углеводородный (начиная с пропенильного) радикал [1, 2, 6–9], α-гидроксиалкенильный [2, 4, 5] или тому подобный функциональнозамещенный радикал [1]; $R_{2a}^{\cdot}$ – циклоалкилгидротетраоксильный радикал $[\overline{R_{(-H)}O_4H}]^{\cdot}$; $R_3^{\cdot}$ – радикал-аддукт [1–10]; $R_4^{\cdot}$ – гидроксиметильный [3–5], гидроксильный или алкоксильный (при окислении) [10] радикал; R_0A, R_0B, R_1A и R_4A – насыщенные соединения; R_2B – ненасыщенное соединение; RR'CO – карбонильное соединение [3–5]; R_3A и R_3B – конечные (нерадикальные) продукты – 1 : 1-аддукты; Prod – конечные продукты рекомбинации или диспропорционирования радикалов.

Присоединение к олефинам описывается реакциями (1), (1а), (1б), (2), (3), (4) и (5)–(7); к углеродному атому карбонильной группы свободной (несольватированной) формы формальдегида[1] – реакциями (1), (1а), (2) (3), (3а), (3б), (4) и (5)–(7); к молекулярному кислороду – реакциями (1), (1а), (2), (3), (3а), (3б), (4а) и (5)–(7). Схема включает три пары параллельных конкурентных реакций: (1а), (1б); (3), (4) (или (4а)) и (3а), (4) (или (4а)).

Параллельная реакции (2) возможная реакция

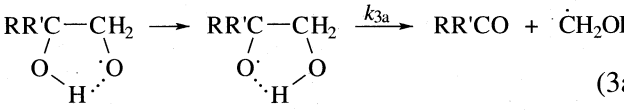
$$R_1^{\cdot} + R_2B \xrightarrow{k_{2a}} R_1B + R_2^{\cdot} \qquad (2a)$$

не играет какой-либо определяющей роли в развитии цепи и не является необходимой для кинетического описания процесса, поскольку отношение скоростей $V_2/V_{2a} = k_2/k_{2a}$ этих реакций не зависит от концентрации ненасыщенного компонента R_2B в системе. На малую вероятность некоторых других возможных радикально-молекулярных реакций указано в работе [4]. Образующийся в реакции (2) наибольший по массе радикал-аддукт $R_3^{\cdot}$ может обладать повышенной энергией за счет разности энергии, высвобождаемой при превращении двойной связи в простую [13], и поэтому способен отрывать наименее связанный атом A или B от соседних молекул компонентов R_1A или R_2B уже в "клетке" матрицы, не диффундируя за ее пределы.

Как следует из приведенной схемы процесса, протекающего в квазистационарном режиме, реакция (1) зарождения цепи происходит при разложении химических инициаторов [1–3] или под действием света [1, 2] или ионизирующего излучения [4–10] со скоростью $V_1 = V_{1a} + V_{1б}$. Аналогично реакцию (3а) в сочетании с реакцией (3б) ($V_{3a} = V_{3б}$) с участием осколочного радикала $R_4^{\cdot}$ можно представить как одну общую реакцию продолжения цепи, протекающую в "клетке" растворителя:

$$R_3^{\cdot} + R_1A \xrightarrow{k_{3a,б}} RR'CO + R_4A + R_1^{\cdot}. \qquad (3а, б)$$

В случае присоединения к формальдегиду α-гидроксиалкильного радикала ($R_1^{\cdot}$ = RR'$\dot{C}$OH) механизм реакции (3а) может быть представлен следующим образом [4, 5]:



(3а)

где $R_3^{\cdot}$ = RR'C(OH)$CH_2O^{\cdot}$, $R_4^{\cdot}$ = $\dot{C}H_2OH$ и RR'CO – карбонильное соединение.

В случае присоединения к кислороду реакции (3), (3а) и (3б) могут протекать и по альтернативному направлению с образованием спиртов, в том числе и с меньшим, чем в исходном углеводородном радикале R, числом атомов углерода в радикалах R' и R" образующихся соединений:

$$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_3} ROH + RO^{\cdot}, \qquad (3)$$

$$RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_{3a}} R'_{(-H)}HO + R''O^{\cdot}, \qquad (3а)$$

$$R''O^{\cdot}\,(RO^{\cdot}) + RH \xrightarrow{k_{3б}} R''OH(ROH) + R^{\cdot}, \qquad (3б)$$

где R_1A = RH, $R_3^{\cdot}$ = $RO_2^{\cdot}$, ROH, R_4A = R"OH – спирты и $R'_{(-H)}HO$ – карбонильное соединение.

При зарождении цепи в реакции (1б), конкурентной реакции (1а), и на стадии развития цепи в реакции (4) (или (4а)), конкурентной реакциям (3) и (3а, б) продолжения цепи, образуется малоактивный (вследствие резонансной стабилизации [13], например) радикал $R_2^{\cdot}$ (или $R_{2a}^{\cdot}$), ингибирующий цепной процесс присоединения на стадии квадратичного обрыва цепи в результате перекрестной гибели с ведущим цепь радикалом $R_1^{\cdot}$ по реакции (6). При этом в случае присоединения радикал-аддукта $R_3^{\cdot}$ к молекулярному кислороду по реакции (4а) в качестве малоактивного радикала $R_{2a}^{\cdot}$ предполагается образование алкилгидротетраоксильного радикала [10] циклического строения из шести членов[2] или семи (в случае

[1] Концентрация этой формы в растворе растет с температурой по экспоненциальному закону [11]. Концентрация растворителя в растворах формальдегида может быть оценена способом [12].

[2] Цикл $\overline{R_{(-H)}O_4(R)H}$ из тех же шести атомов (C, 4O и H) с предполагаемой водородной связью H...O образуется и в реакции рекомбинации первичных и вторичных алкилпероксильных радикалов $RO_2^{\cdot}$ по механизму Рассела [14]. Термохимия некоторых полиоксильных радикалов и полиоксидов рассмотрена в работе [15].

ароматических или некоторых разветвленных ациклических углеводородов):

$$RO_2^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_{4a}} \left[R_{(-H)} \begin{matrix} O{-}O \\ H{\cdots}O \end{matrix} O \right]^{\cdot} = [\overline{R_{(-H)}O_4H}]^{\cdot}. \quad (4a)$$

Наблюдаемые часто монотонные зависимости скорости окисления от парциального давления кислорода (с кривыми, выходящими на "плато" [1, 14]) вызваны ограничением растворимости кислорода в данной жидкости при данных условиях (например, при барботировании газа через жидкость), в том числе диффузионными ограничениями или несоблюдением закона Генри, если достигнутая концентрация кислорода в жидкости меньше его термодинамически равновесной.

1 : 1-Аддукты образуются в реакциях (3) и (3а, б) продолжения цепи (главные продукты R_3A, RR'CO и R_4A цепного процесса) и в конкурентной им реакции (4), препятствующей этому продолжению (побочный "нецепной" продукт R_3B). Скорость процесса образования 1 : 1-аддуктов является сложной функцией скоростей реакций образования и гибели радикалов R_1 и $R_{2(2a)}$:

$$V(R_3A, R_3B, RR'CO, R_4A) = V_2 = V_3 + V_{3a,б} + V_4 =$$
$$= (V_{1a} + V_3 + V_{3a,б} - V_5) - (V_{1б} + V_{4(4a)} - V_7).$$

На основе приведенной выше схемы реакций выведены методом квазистационарных концентраций[3] следующие уравнения скоростей образования различных конечных продуктов в реакционной бинарной системе при условии избытка насыщенного компонента над ненасыщенным ($[R_1A] \gg [R_2B]$, $k_{1б} = 0$) и в зависимости от природы последнего.

Если ненасыщенный компонент – формальдегид ($k_{4a} = 0$) или олефин ($k_{3a} = k_{4a} = 0$, $\beta = 0$):

$$V(R_3A, R_3B) = V_3 + V_4 = \frac{V_1 k_2 (\alpha l + x) x}{k_2 x^2 + (\alpha l + \beta + x)(2k_5 V_1)^{1/2}}, \quad (I)$$

где $l = [R_1A]$ и $x = [R_2B]$ – начальные молярные концентрации исходных компонентов; k_2 – константа скорости реакции присоединения к ненасыщенному компоненту R_2B свободного радикала $R_1^{\cdot}$ из насыщенного компонента R_1A; $\alpha = k_3/k_{4(4a)}$ и $\beta = k_{3a}/k_{4(4a)}$, моль/л – отношения констант скорости конкурентных реакций. В случае присоединения к формальдегиду продукты в системах насыщенный спирт–формальдегид, образующиеся в реакциях (3) и (4) – α-диолы ($R_3A = R_3B = R_3H$) [4, 5]. В случае присоединения к олефину в уравнении (I) параметр $\beta = 0$, и из условия экстремума функции скорости $\partial V/\partial x = 0$ определена величина $k_2 = [(\alpha l_m)^{1/2}/x_m + 1/(\alpha l_m)^{1/2}]^2 (2k_5V_1)^{1/2}$, где x_m и l_m – значения x и l в максимуме; в системах насыщенный спирт–2-пропен-1-ол продукты – γ-диолы ($R_3A = R_3B = R_3H$) [4, 5].

Если ненасыщенный компонент – формальдегид ($k_{4a} = 0$) или молекулярный кислород ($R_2B = O_2$, $k_4 = 0$):

$$V(RR'CO, R_4A) = V_{3a} = V_{3б} = \frac{V_1 k_2 \beta x}{k_2 x^2 + (\alpha l + \beta + x)(2k_5 V_1)^{1/2}} = \quad (II)$$

$$= \frac{V_1 \beta x}{x^2 + (\alpha l + \beta + x) x_m^2/(\alpha l_m + \beta)}, \quad (IIa)$$

где $k_2 = (\alpha l_m + \beta)(2k_5V_1)^{1/2}/x_m^2$. В системах насыщенный спирт–формальдегид образующиеся в реакциях (3а) и (3б) продукты – карбонильное соединение (RR'CO) и метанол (R_4A) [4, 5]. В системах углеводород–молекулярный кислород образующиеся в реакциях (3а) и (3б) продукты – карбонильные соединения (RR'CO, в том числе и с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде), спирт (R_4A – с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходном углеводороде) и вода ($R_4 = OH$, A = H) [10].

Если ненасыщенный компонент – молекулярный кислород ($R_2B = O_2$, $k_4 = 0$), а также при незначительном превышении концентрации насыщенного компонента над концентрацией олефина ($k_{3a} = k_{4a} = 0$, $\beta = 0$) в бинарной системе, т.е. при соизмеримых концентрациях компонентов ($[R_1A] > [R_2B]$, $k_{1б} \neq 0$), и при условии[4] $k_{1a}/k_{1б} \simeq k_3/k_4$:

$$V(R_3A, R_3B) = V_3 + V_4 = \frac{V_1 k_2 \alpha l x}{k_2 x^2 + (\alpha l + \beta + x)(2k_5 V_1)^{1/2}} = \quad (III)$$

$$= \frac{V_1 \alpha l x}{x^2 + (\alpha l + \beta + x) x_m^2/(\alpha l_m + \beta)}, \quad (IIIa)$$

[3] Вывод сделан с использованием условия, позволяющего понизить в уравнении $d[R_1^{\cdot}]/dt = 0$ показатель степени члена $2k_5[R_1^{\cdot}]^2$ от 2 до 1 [4]: $k_6 = (2k_5 2k_7)^{1/2}$ и $V_1 = V_5 + 2V_6 + V_7 = \{(2k_5)^{1/2}[R_1^{\cdot}] + (2k_7)^{1/2}[R_2^{\cdot}]\}^2$.

[4] Например, отношения констант скорости реакций различных радикалов ($^{\cdot}OH$, $CH_3O^{\cdot}$, $^{\cdot}CH_3$, $NO_3^{\cdot}$, $H_2PO_4^{\cdot}$) с метанолом и этанолом в водных растворах при комнатной температуре составляют 0.4–0.5 [16, 17].

где $k_2 = (\alpha l_m + \beta)(2k_5V_1)^{1/2}/x_m^2$. Образующиеся в реакции (3) продукты в системах углеводород–молекулярный кислород: алкилгидропероксид (R_3A) и спирт [10]. В случае существенного превышения выходов этих продуктов над выходами карбонильных соединений при окислении углеводородов ($\alpha l \gg \beta$) и при окислении водорода[5] ($R_1A = H_2$, $k_{3a} = 0$) [18–20], а также в случае присоединения к олефину, в уравнениях (III), (IIIa) и аналитическом выражении для k_2 параметр $\beta = 0$ (при этом в случае присоединения к олефину при $k_{1б} = 0$ уравнения (III), (IIIa) определяют только скорость $V_3(R_3A)$).

Если ненасыщенный компонент – олефин ($k_{3a} = k_{4a} = 0$, $\beta = 0$ и, кроме того, $k_{1б} = 0$), формальдегид ($k_{4a} = 0$) или молекулярный кислород ($R_2B = O_2$, $k_4 = 0$), то уравнения для скоростей образования конечных продуктов на стадии обрыва цепи следующие:

$$V_5 = 2k_5V_1^2(\alpha l + \beta + x)^2/f^2, \qquad \text{(IV)}$$

$$2V_6 = 2V_1k_2x^2(\alpha l + \beta + x)(2k_5V_1)^{1/2}/f^2, \qquad \text{(V)}$$

$$V_7 = V_1k_2^2x^4/f^2, \qquad \text{(VI)}$$

где $f = k_2x^2 + (\alpha l + \beta + x)(2k_5V_1)^{1/2}$. В случае присоединения к олефину в уравнениях (IV)–(VI) и в выражении для f параметр $\beta = 0$.

При условии $k_2x^2 \gg (\alpha l + \beta + x)(2k_5V_1)^{1/2}$ (нисходящая ветвь кинетической зависимости, проходящей через максимум) уравнения (III) и (II) соответственно преобразуются в простые обратно-пропорциональные зависимости скорости V от x, позволяющие предварительно оценить параметры α и β:

$$V(R_3A, R_3B) = V_1\alpha l/\varphi x, \qquad \text{(VII)}$$

$$V(RR'CO, R_4A) = V_1\beta/\varphi x, \qquad \text{(VIII)}$$

где $\varphi = 2$ в максимуме (когда $k_2x^2 \simeq (\alpha l + \beta + x)(2k_5V_1)^{1/2}$) и $\varphi = 1$ во всех остальных случаях.

Отношения скоростей конкурентных реакций составляют $V_3/V_{4(4a)} = \alpha l/x$ и $V_{3a}/V_{4(4a)} = \beta/x$, длина цепи $\nu = (V_3 + V_{3a})/V_1$. В отличие от зависимостей скоростей реакций (4а) (или (4) при $k_{1б} = 0$, причем $V_{4(4a)} \leq V_1$), (5) и (7) (уравнения (IV), (VI)) зависимости скоростей V реакций (3), (3а) и (6) (уравнения (I)–(III), (V)) от x проходят через максимум. Математический анализ [4] показывает, что участие на стадии обрыва цепи радикалов $R_2^{\cdot}$ (или $R_{2a}^{\cdot}$) вместо радикал-аддуктов $R_3^{\cdot}$ [1] в реакциях

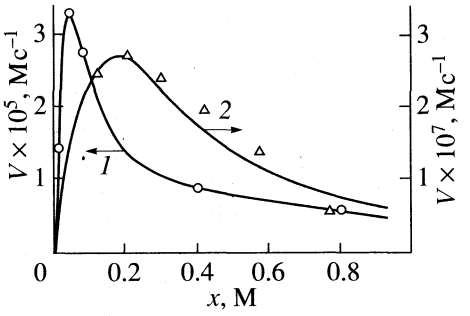


Рис. 1. Восстановление функциональной зависимости по уравнениям (I), (II) из эмпирических данных для систем: *1* – 2-пропанол–2-пропен-1-ол (433 K, $V_1 = 3.18 \times \times 10^{-6}$ М с$^{-1}$, $2k_5 = 1.0 \times 10^{10}$ М$^{-1}$ с$^{-1}$, продукт – $CH_3(CH_3)C(OH)CH_2CH_2CH_2OH$ [4, 5], уравнение (I): $\alpha = (6.8 \pm 0.8) \times 10^{-2}$, $k_2 = (1.0 \pm 0.14) \times 10^5$ М$^{-1}$ с$^{-1}$, стандартное отклонение аппроксимации функции $s_Y = 5.91 \times 10^{-7}$); *2* – 1-пропанол–$CH_2O$ (413 K, $V_1 = 4.07 \times \times 10^{-7}$ М с$^{-1}$, $2k_5 = 4.7 \times 10^9$ М$^{-1}$ с$^{-1}$, продукт – CH_3CH_2CHO [4], уравнение (II): $\alpha = 0.36 \pm 0.07$, $\beta = 0.25 \pm 0.05$ М, $k_2 = (6.0 \pm 1.4) \times 10^3$ М$^{-1}$ с$^{-1}$, $s_Y = 2.38 \times \times 10^{-8}$).

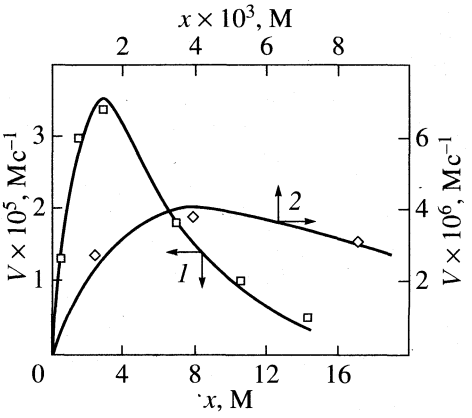


Рис. 2. Восстановление функциональной зависимости по уравнению (IIIa) (при $\beta = 0$) из эмпирических данных для систем: *1* – PCl_3–2-метил-1-пропен (303 K, $V_1 = 4.65 \times 10^{-9}$ М с$^{-1}$, $2k_5 = 3.2 \times 10^8$ М$^{-1}$ с$^{-1}$, продукт – $Cl_2PCH_2(Cl)C(CH_3)CH_3$ [7]: $\alpha = (6.7 \pm 1) \times 10^3$, $k_2 = (6.9 \pm 1.4) \times 10^3$ М$^{-1}$ с$^{-1}$, стандартное отклонение аппроксимации функции $s_Y = 2.37 \times 10^{-6}$); *2* – *о*-ксилол–$O_2$ (373 K, $V_1 = 4.73 \times 10^{-7}$ М с$^{-1}$, $2k_5 = 1.15 \times 10^{10}$ М$^{-1}$ с$^{-1}$, концентрация кислорода рассчитана по данным о его растворимости в ксилоле [23], продукт – $CH_3C_6H_4CH_2O_2H$ [10]: $\alpha l \gg \beta$, $\alpha = (9.0 \pm 1.8) \times 10^{-3}$, $k_2 = (3.2 \pm 0.8) \times 10^5$ М$^{-1}$ с$^{-1}$, $s_Y = 5.37 \times 10^{-7}$).

[5] Отметим, что в этом случае, согласно схеме реакций, должны образовываться частицы $HO_2^{\cdot}$, H_2O_2, $HO_4^{\cdot}$ и H_2O_4 соответственно по реакциям (2), (3), (4а) и (6), (7) (с последующим распадом $H_2O_4 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$). Реальность частиц $HO_4^{\cdot}$ и H_2O_4 подтверждается их соответственно УФ- (294 K) и ИК- (77 K) спектрами [18, 19]. Строение гидротетраоксильного радикала $HO_4^{\cdot}$ также может быть представлено в виде цикла с водородной связью $[\overline{OO...H...OO}]^{\cdot}$ [21].

друг с другом и с радикалами $R_1^{\cdot}$ обеспечивает прохождение зависимости скорости образования 1 : 1-аддуктов от концентрации ненасыщенного соединения через максимум, при этом реакция (4) (или (4а)), конкурентная реакциям (3) и (3а) продолжения цепи, обусловливает максимум зависимости, описываемой уравнениями (I)–(III).

На рис. 1 и 2 представлены результаты кинетического описания с использованием уравнений (I)–(III) для конкретных экспериментальных зависимостей скорости образования 1 : 1-аддуктов от концентрации ненасыщенного компонента в бинарных системах 2-пропанол–2-пропен-1-ол [4, 5], 1-пропанол–формальдегид [4], PCl_3–2-метил-1-пропен [7] и *о*-ксилол–O_2 [10].

Отметим, что если энергия связи R_1–A насыщенного компонента в системе не больше, а приблизительно равна или меньше энергии разрыва связи R_2–B ненасыщенного компонента, то скорость реакции (4) относительно конкурентной ей реакции (3) продолжения цепи оказывается достаточной для успешного применения кинетических уравнений (I)–(III) к описанию образования 1 : 1-аддукта в такого рода реакционных системах лишь при высоких температурах [9]. Например, в случае системы PCl_3–1-пропен различие между энергиями разрыва связей R_2–B (где B – атом водорода) и R_1–A (где A – атом галогена) в газовой фазе при 298 K [22] незначительно и составляет 5 кДж/моль, тогда как в случае систем CCl_4–2-метил-1-пропен (или циклогексен) и C_2H_5Br–2-метил-2-бутен – соответственно 20.9 (или 37.7) и ~24 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уоллинг Ч.* Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 531 с.
2. *Urry W.H., Stacey F.W., Huyser E.S., Juveland O.O.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 2. P. 450.
3. *Oyama M.* // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 7. P. 2429.
4. *Silaev M.M., Bugaenko L.T.* // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 40. № 1. P. 1.
5. *Силаев М.М., Бугаенко Л.Т.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 509.
6. *Замыслов Р.А., Шостенко А.Г., Добров И.В., Тарасова Н.П.* // Там же. 1987. Т. 28. № 4. С. 977.
7. *Шостенко А.Г., Загорец П.А., Додонов А.М., Грейш А.А.* // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 4. С. 357.
8. *Kim V., Shostenko A.G., Gasparyan M.D.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 4. P. 479.
9. *Мышкин В.Е., Шостенко А.Г., Загорец П.А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 2. С. 266.
10. *Алиев А.А., Сараева В.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 4. С. 371.
11. *Силаев М.М., Руднев А.В., Калязин Е.П.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1647.
12. *Силаев М.М.* // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1944.
13. *Пальм В.А.* Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. школа, 1974. 446 с.
14. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
15. *Francisco J.S., Williams I.H.* // Int. J. Chem. Kinet. 1988. V. 20. № 6. P. 455.
16. *Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С.* Химия высоких энергий / Под ред. Л.С. Полака. М.: Химия, 1988. С. 99.
17. *Thomas J.K.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 6. P. 1919.
18. *Staehelin J., Bühler R.E., Hoigne J.* // Ibid. 1984. V. 88. № 24. P. 5999.
19. *Ягодовская Т.В., Некрасов Л.И.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 10. С. 2434.
20. *Badin E.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 11. P. 3651.
21. *Dunn K.M., Scuceria G.E., Schaefer H.F.* (III) // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 10. P. 6077.
22. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
23. *Резниковский М., Тарасова З., Догадкин Б.* // Журн. общ. химии. 1950. Т. 20. № 1. С. 63.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1185–1190

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1999 г. В. П. Гранкин*, Н. Д. Толмачева, Ю. И. Тюрин****

**Приазовский государственный технический университет, Мариуполь*

***Политехнический университет, Томск*

Поступила в редакцию 10.02.98 г.

Для поликристаллических образцов NaCl, KCl, NH_4Cl, Na_2SO_4, Na_3PO_4, Na_2CO_3 в интервале 295–600 K измерен коэффициент рекомбинации атомов водорода (γ_H). Исследовано влияние на каталитическую активность образцов адсорбированных молекул H_2O, O_2 и др. Предложена модель рекомбинации атомов водорода, учитывающая влияние слоя адсорбированных молекул и возможность передачи избыточной энергии реакции рекомбинации атомов H молекулам адсорбционного слоя. Показано, что большое влияние на величину γ_H оказывает концентрация атомов и молекул водорода в газовой фазе.

Элементарный акт гетерогенной рекомбинации атомов водорода сопровождается образованием колебательно-возбужденных молекул (КВМ) H_2^v на поверхности. Частоты H_2^v лежат вне фононного спектра кристалла (в несколько раз превышают дебаевскую частоту) [1, 2]. Это существенно затрудняет обмен энергией между H_2^v и объемом твердого тела. Колебательно-колебательный обмен (v–v-обмен) между H_2^v и твердым телом (возбуждение оптических и акустических фононов решетки) возможен благодаря ангармонизму при заселении в H_2^v высоких колебательных уровней [3].

Кроме того, релаксация колебательной энергии H_2^v может происходить и по другим каналам: перераспределяться на иные степени свободы образующейся молекулы [4]; передаваться электронам зоны проводимости, примесных центров и поверхностных состояний с последующей их эмиссией [5]. При наличии на поверхности твердого тела большой концентрации адсорбированных молекул, энергия H_2^v эффективно передается в адсорбционный слой [6, 7]. Поэтому канал, по которому релаксирует основной поток избыточной энергии, определяется концентрацией электронов и фононным спектром твердого тела, структурой колебательного спектра возбужденных молекул и наличием адсорбционного слоя на поверхности твердого тела. Скорость релаксации энергии неравновесных колебаний определяет скорость гетерогенной реакции. Поэтому наблюдается корреляция между коэффициентом аккомодации и каталитической активностью (коэффициентом рекомбинации γ_H) [8].

Нами измерен коэффициент рекомбинации атомов водорода γ_H поликристаллических веществ (хлориды натрия, калия и аммония; сульфат, фосфат и карбонат натрия), используемых в качестве тушащих материалов в пламенах.

Реакция окисления водорода является модельной и в общем виде может быть записана следующим образом [9]

$$H + O_2 + 3H_2 \longrightarrow 2H_2O + 3H,$$

т.е. в результате реакции вместо одного возникают три свободных атома водорода, каждый из которых может начать свою цепь. Скорость приведенного модельного процесса окисления водорода лимитируется скоростью реакции

$$H + O_2 \longrightarrow HO + O,$$

приводящей к размножению активных центров ($E_{акт}$ = 16.8 ккал/моль) [9, 10]. Скорость цепной реакции разветвления цепей экспоненциально возрастает с температурой, а скорость цепной реакции в целом, определяется конкуренцией между разветвлением и обрывом реакционных цепей. Данная конкуренция обусловливается, в частности, составом и состоянием поверхности реактора, где могут активно "гибнуть" атомы водорода.

При установившемся режиме горения скорость разветвления должна быть больше скорости обрыва, и атомарный водород должен расходоваться в реакции разветвления больше, чем в реакции обрыва (иначе не было бы воспламенения). Введение в пламя тушащих порошков стимулирует эффективную гибель атомов H по реакции

$$H + H\text{–}L \longrightarrow H_2\text{–}L \longrightarrow H_2 + L,$$

Значения коэффициентов рекомбинации атомов водорода ($\gamma_H \times 10^4$)

Образец	I	II			III
		300 K	400 K	600 K	
NaCl	35	1.5	2.3	6.0	–
KCl	9.0	1.0	1.1	1.7	8.0
NH_4Cl	10	2.0	1.2	н/с	–
Na_2SO_4	–	5.0	35	н/с	6.0
Na_3PO_4	–	3.7	21	50	1.7
Na_2CO_3	–	10	25	н/с	10

Обозначения: I – нетренированный образец (при 300 K), II – обезгаженный, III – после адсорбции воздуха (p = 5400 Па) при 300 K; н/с – образцы нестабильны.

где L – символ поверхности тушащего порошка.

Среди тушащих порошков наибольшей эффективностью обладают те, которые помимо уменьшения температуры пламени, дополнительно оказывают химическое действие, ускоряя гибель радикалов и атомов [11], что приводит к уменьшению скорости реакции горения в целом и, в частности, к стабилизации и затуханию пламени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения коэффициента гетерогенной рекомбинации в широком интервале температур применяли метод хемилюминесцентного зонда, отличающийся от используемого в [12] тем, что хемилюминесцентный датчик вынесен из реакционной камеры с образцом в отдельную колбу, чтобы исключить влияние фоновой подсветки при работе в области высоких температур. Реакционной камерой служила кварцевая колба диаметром 150 мм, покрытая изнутри тефлоном, имеющим низкий коэффициент рекомбинации ($\gamma_H < 10^{-5}$). Колбу через разъемное соединение вакуумно плотно присоединяли к установке. Электроразрядные насосы обеспечивали вакуум 10^{-5}–10^{-6} Па.

Соли щелочных металлов наносили тонким слоем на керамическую подложку из насыщенного водного раствора, высушивали на воздухе и помещали в реакционную камеру. Интервал рабочих температур 295–900 K. Использовали спектрально чистый водород. Высокочастотный разряд обеспечивал плотность потока атомов H на образец $J_H = 10^{18}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$. Коэффициент рекомбинации атомов водорода определяли на поверхности материалов: 1) свеженанесенных, 2) прогретых в вакууме при высокой температуре, 3) после обработки в атомарном водороде, 4) после предварительной выдержки в воздушной среде. Измерения на Na_2SO_4, Na_3PO_4, Na_2CO_3 проводили после удаления кристаллической воды прогревом в вакууме при 600–800 K. В области значений $\gamma_H = 10^{-4}$–10^{-3} относительная погрешность измерений не превышала 5% [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные значения γ_H для NaCl, KCl, NH_4Cl, содержащих на поверхности остаточную воду, значительно больше, чем у солей, прогретых в вакууме при 600 K (см. таблицу). У всех солей, за исключением KCl, наблюдалась сильная зависимость γ_H от температуры. В интервале от 300 до 600 K значение γ_H заметно возрастает. Сульфат, фосфат и карбонат натрия более эффективны в отношении гетерогенной гибели атомов H, особенно при $T > 400$ K. При этом порошки NaCl, KCl, Na_3PO_4, в отличие от NH_4Cl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, стабильны в атмосфере H + H_2 при повышенных температурах. Если в качестве критерия эффективности тушителя выбрать значение γ_H при 400 K, то из приведенных в таблице данных можно сделать вывод о высокой эффективности тушащих порошков на основе Na_3PO_4, Na_2SO_4, Na_2CO_3, коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов H на которых на порядок превышает γ_H на порошках NaCl, KCl, NH_4Cl.

При длительной выдержке образцов в атмосфере H + H_2 при высокой температуре величина γ_H возрастает. Например, обработка NaCl в течение 80 мин при 660 K приводит к увеличению γ_H от 2.7×10^{-4} до 6×10^{-4}. Этот эффект обусловлен, по-видимому, тем, что прогрев NaCl и KCl в H + H_2 приводит к внедрению атомов H в кристаллическую решетку и накоплению U-центров (ион атома H в качестве примеси замещения в решетке галогенов) до концентраций выше 10^{17} см$^{-3}$ [1] с локальной частотой колебаний 1.68×10^{13} с$^{-1}$ в NaCl [13] и 1.5×10^{13} с$^{-1}$ в KCl [14]. Эти частоты в 2–3 раза выше предельной дебаевской частоты кристаллов (6.75×10^{12} с$^{-1}$ в NaCl и 4.94×10^{12} с$^{-1}$ в KCl [15]). Помимо U-центров в щелочно-галогенных кристаллах (ЩГК) создаются H_i^--центры (ионы атомов H, занимающие различные междоузельные положения в окрестности вакансий в подрешетке галогенов). Локальная частота H_i^--центров в 1.7–1.9 раза превышает локальную частоту колебаний U-центров в ЩГК [16] (например, в KCl частота локальных колебаний H_i^--центров равна 2.55×10^{13} с$^{-1}$ [17]). Поэтому аккомодация колебательной энергии в твердое тело более эффективно идет через дефекты, локальные частоты которых гораздо ближе к частотам колебаний адсорбированных на поверхности кристалла молекул O_2, H_2O, H_2 (3×10^{13} – 1.2×10^{14} с$^{-1}$ [2]).

На рис. 1 показано изменение γ_H на поверхности различных материалов в процессе обработки их в среде H + H_2 ($J_H = 1 \times 10^{18}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$, $T = 300$ K) после предварительной экспозиции поверхности в воздушной атмосфере ($t_{адс} = 10$ мин, $p_{возд} = 5400$ Па, $T = 300$ K). В этом случае изменение γ_H, в основном, связано с влиянием адсорбционного слоя на процесс релаксации КВМ H_2^v вследствие их взаимодействия с адсорбированными молекулами H_2O и O_2 (v–v-обмен)[1].

Например, на заполненной молекулами H_2O, O_2 поверхности KCl значение γ_H существенно уменьшается в процессе десорбции H_2O, O_2 до характерного для обезгаженного образца (рис. 1, кривая *4*). При высокой каталитической активности солей (Na_2SO_4, Na_3PO_4, Na_2CO_3) адсорбционный слой может и не оказывать существенного влияния на скорость релаксации энергии гетерогенной химической реакции (рис. 1, кривые *1–3*) или даже несколько уменьшать каталитическую активность поверхности. В этом случае основным каналом диссипации энергии является твердое тело (v–ph-обмен – передача энергии от КВМ фононам твердого тела).

Полученные экспериментальные результаты показывают, что передача энергии гетерогенной химической реакции в адсорбционный слой может существенно (на сотни процентов) увеличить скорость реакции, особенно на веществах с низкой каталитической активностью (NaCl, KCl), в результате передачи энергии от КВМ H_2^v к соседним молекулам, находящимся в основном состоянии; при этом последние колебательно возбуждаются. Релаксация КВМ в адсорбционном слое может проходить по различным каналам [3–6, 8] и, в частности, посредством колебательно-поступательной релаксации (v–t-обмен), приводящий к эффективной неравновесной десорбции молекул [18]. При этом часть энергии гетерогенной реакции уносится в газовую фазу в виде КВМ и молекул, имеющих избыточную кинетическую энергию [19, 20][2].

[1] О преимущественной адсорбции молекул H_2O при экспозиции порошков на воздухе (таковы реальные условия их хранения) свидетельствуют проведенные нами термодесорбционные и радиационно-стимулированные масс-спектрометрические измерения.

[2] Другие причины нестационарности поведения скорости реакции рекомбинации атомов водорода на поверхности тушащих порошков, связанные, в частности, с вытеснением атомов Na и K с поверхности описаны в работах [21, 22].

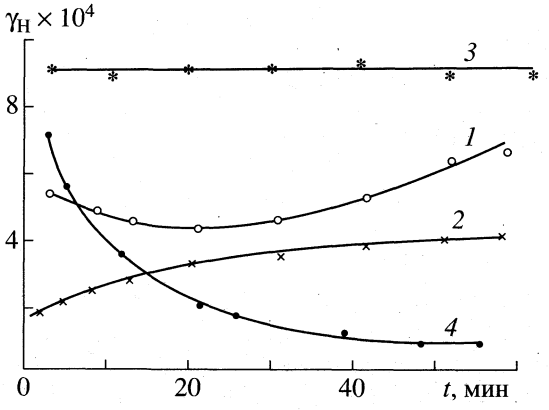


Рис. 1. Зависимости коэффициента рекомбинации атомов водорода на поверхности Na_2SO_4 (*1*), Na_3PO_4 (*2*), Na_2CO_3 (*3*) и KCl (*4*) от времени обработки в H + H_2.

МОДЕЛЬ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ НАЛИЧИИ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

Экспериментально показано, что эффективным каналом "сброса" избыточной энергии гетерогенной химической реакции является адсорбционный слой вследствие резонанса частот возбужденных продуктов реакции и адсорбированных молекул. Заселение колебательных уровней энергии частиц адсорбционного слоя стимулирует неравновесную диссоциацию, десорбцию, рекомбинацию и другие реакции.

Механизм, учитывающий передачу энергии гетерогенной реакции рекомбинации в адсорбционный слой молекул M_s, включает следующие стадии (L – символ решетки):

$$H + L \underset{\nu_1'}{\overset{\nu_1}{\rightleftarrows}} H\text{–}L, \qquad (1)$$

$$H + H\text{–}L \underset{\mu P}{\overset{\nu_2}{\rightleftarrows}} H_2^v\text{–}L, \qquad (2)$$

$$M_s\text{–}L \xrightarrow{\nu_s'} M_s + L, \qquad (3)$$

$$H_2^v\text{–}L + L \xrightarrow{\mu(1-P)} 2(H\text{–}L), \qquad (4)$$

$$H_2^{v-j}\text{–}L \begin{cases} \xrightarrow{\Gamma_4} H_2^{v-j-1}\text{–}L + l\text{ph} \\ \xrightarrow{\Gamma_5} H_2^m + L, \end{cases} \qquad (5)$$

($M + 1$) уравнений, $0 \le j \le v - 1$, $0 \le m \le v - j$,

$$H_2^{v-i}\text{–}L + H_2\text{–}L \xrightarrow{\sigma_6\Gamma_6} H_2^{v-i-1}\text{–}L + H_2^1\text{–}L, \qquad (6)$$

($M + K$) уравнений, $0 \le i \le v - 2$,

$$H_2^{v-k}\text{–}L + M_s\text{–}L \xrightarrow{\sigma_{7s}\Gamma_{7s}} H_2^{v-k-1}\text{–}L + M_s^1\text{–}L, \qquad (7)$$

K уравнений, $0 \le k \le v - 1$,

$$M_s^1\text{–L} \begin{cases} \xrightarrow{\Gamma_{8s}} M_s\text{–L} + n\text{ph}, \\ \xrightarrow{\Gamma_{9s}} M_s^m + \text{L}, \end{cases} \quad (8)$$

S уравнений, $m = 0.1$,

$$H_2\text{–L} \underset{\nu_3}{\overset{\nu_3'}{\rightleftarrows}} H_2 + \text{L}. \quad (9)$$

Здесь v – наивысший неравновесно заселенный колебательный уровень в комплексе H_2^v–L ($v < 10$); ν, ν', μ – отнесенная к единице времени вероятность соответствующей реакции; Γ и σ – скорости и сечения соответствующих реакций; P – вероятность неравновесной десорбции атомов H; l, n – число фононов ph, генерируемых в твердом теле при $\Delta v = 1$; s – индекс для обозначения сорта адсорбированных частиц, участвующих в аккомодации колебательной энергии реакции рекомбинации; i, j, k, m – целые числа.

В условиях квазиравновесия ($dN_2^{v-i}/dt = 0$, $0 < i < v - 1$, $dN_s^1/dt = 0$) реакции (1)–(4) описываются системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} dN_1/dt &= \nu_1 N - (\nu_1' + \nu_2)N_1 + \mu(2 - P)N_2^v, \\ dN_2/dt &= [\beta^{M-2}N_2^v(\sigma_6\Gamma_6 N_2(1-\beta) + A - \Gamma_5) - \\ &- (A - \Gamma_5) - \Gamma_6\sigma_6\Gamma_6 N_2 N_{ss}^M]/A - \nu_3' N_2 + \nu_3 N, \\ dN_s/dt &= -N_s[\nu_s' + \sigma_{7s}\Gamma_{7s}\Gamma_{9s}(N_{ss}^K + N_2^1)/(\Gamma_{8s} + \Gamma_{9s})]. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь

$$A = N_4 + N_5 + \sum_{s=1}^{S}\sigma_{7s}\Gamma_{7s}N_s, \quad \beta = \Gamma_0/(\Gamma_0 + \Gamma_5),$$

$$N_2^{v-i} = \beta^i N_2^v, \quad N_2^v = \nu_2 N_1/\Gamma_g,$$

$$N_{ss}^M = \sum_{i=0}^{M+K} N_2^{v-i} = N_2^v(1 - \beta^{M+K})/(1 - \beta),$$

$$N_{ss}^K = \sum_{i=0}^{K-1} N_2^{v-i} = N_2^v(1 - \beta^{K-1})/(1 - \beta),$$

$$N_2^1 = \left[\sigma_6\Gamma_6 N_2 N_{ss}^M + \beta^{(M+2)}N_2^v \times \right.$$

$$\left. \times\left(\sum_{s=1}^{S}\sigma_{7s}\Gamma_{7s}N_s + \sigma_6\Gamma_6 N_2(1-\beta) + \Gamma_4\right)\right]/A.$$

В системе уравнений (10) приняты обозначения: L ⟶ $N(t)$, H–L ⟶ $N_1(t)$, H_2–L ⟶ $N_2(t)$, H_2^v–L ⟶ $N_2^v(t)$, M_s ⟶ $N_s(t)$, M_s^1 ⟶ $N_s^1(t)$. Кроме того $\Gamma_g = \mu + \Gamma_5 + \Gamma_0$ – полная скорость релаксации H_2^v, $\Gamma_0 = \Gamma_4 + \sigma_6\Gamma_6 N_2 + \sum_s \sigma_{7s}\Gamma_{7s}N_s$.

По определению, коэффициент рекомбинации γ_H есть отношение числа прорекомбинировавших атомов $J_1 = 2(\nu_2 N_1 - \mu N_2^v)$ к плотности потока атомов водорода на поверхность образца J_H. Учитывая, что $\nu_1 = \sigma_1 J_H$, $\nu_2 = \sigma_2 J_H$, из системы уравнений (10) получаем

$$\gamma_H = 2N_2^v(\Gamma_g - \mu)/J_H = 2\sigma_2 N_1(1 - \mu/\Gamma_g). \quad (11)$$

Величина γ_H пропорциональна поверхностной концентрации H_2^v и зависит от скорости релаксации молекул на поверхности твердого тела Γ_g.

Важной характеристикой эффективности передачи колебательной энергии от молекул H_2^v–L адсорбционному слою является число неравновесно десорбирующихся молекул M_s, приходящихся на один акт гетерогенной рекомбинации атомов водорода (N_{sd}). По определению

$$N_{sd} = 2J_s/(\gamma_H J_H),$$

где J_s – плотность потока неравновесно десорбирующихся молекул M_s.

Тогда из (10) и (11) имеем

$$N_{sd} = \frac{\Gamma_{9s}}{A\Gamma_g(\Gamma_{8s} + \Gamma_{9s})}\left(\sum_{s=1}^{S}\sigma_{7s}\Gamma_{7s}N_s\right) \times$$

$$\times\left[\frac{1 - \beta^K}{1 - \beta}(\Gamma_g - \mu) + \beta^{M+2}(\sigma_6\Gamma_6 N_2(1-\beta) + A - \Gamma_5)\right]. \quad (12)$$

Из уравнения (12) видно, что эффективность неравновесной десорбции молекул M_s сильно зависит от поверхностной концентрации молекул M_s и H_2. С уменьшением концентрации M_s эффективность передачи энергии от H_2^v адсорбированным молекулам падает ($\Gamma_s \sim N_s^4$), но растет эффективность захвата энергии твердым телом и адсорбированными молекулами водорода ($\sigma_6 \sim N_2^5$) [23].

Система кинетических уравнений (10) решена численно методом Рунге–Кутта. Варьировались начальные условия заполнения поверхности молекулами M_s, H_2 и атомами H и плотности потоков атомов и молекул J_H, J_{HH}. Большинство расчетов выполнено при нулевом или близком к нулевому начальном заполнении поверхности атомами и молекулами водорода ($N_1(t = 0) = N_2(t = 0) = 0$) и следующих параметрах взаимодействия в системе газ–твердое тело [ν, μ, Γ (c^{-1}); σ($см^2$); N_1, N_2, N_s, N_0 ($см^{-2}$); J_H, J_{HH} ($см^{-2}\ c^{-1}$)]:

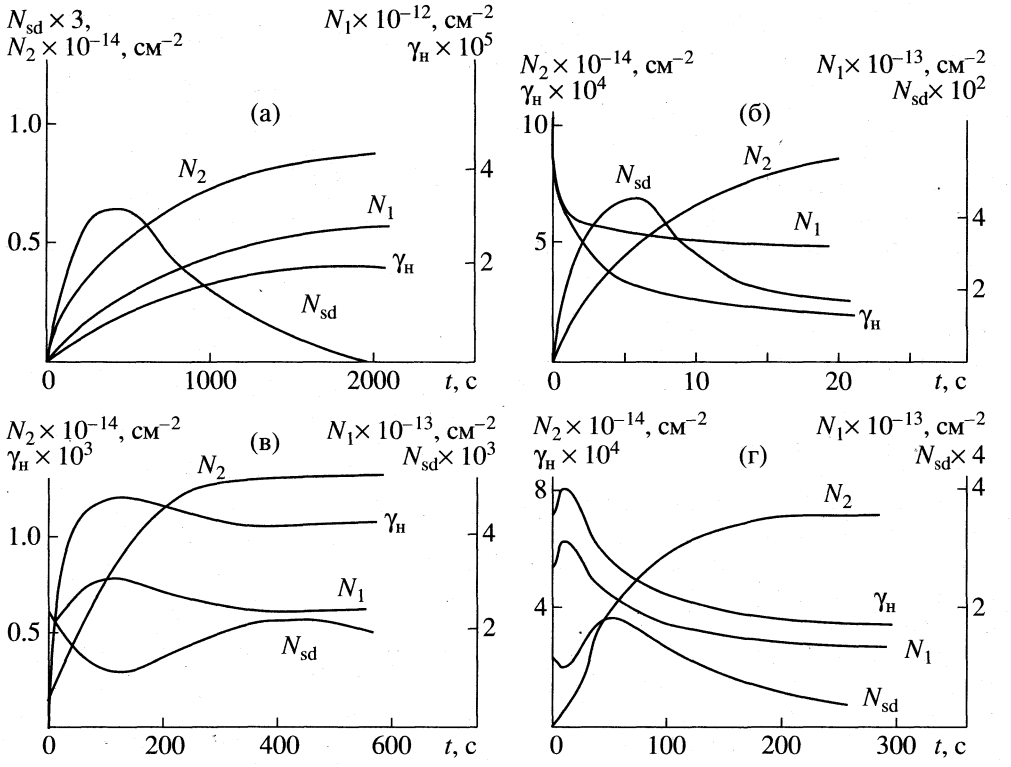


Рис. 2. Изменение поверхностной концентрации атомов (N_1) и молекул (N_2) водорода, коэффициента рекомбинации атомов водорода (γ_H) и эффективности неравновесной десорбции примесных молекул (N_{sd}) при различных начальных условиях (расчет).

$N_0 = 1 \times 10^{15}$ – плотность L-центров, $\nu'_s = 5 \times 10^{-4}$, $\nu'_1 = 1 \times 10^{-3}$, $\nu'_3 = 1 \times 10^{-2}$, $\sigma_1 = 6 \times 10^{-18}$–$6 \times 10^{-19}$, $\sigma_2 = 3 \times 10^{-17}$–$3 \times 10^{-18}$, $\sigma_3 = 5 \times 10^{-19}$–$5 \times 10^{-20}$, $\sigma_6 = 1 \times 10^{-13}$, $\sigma_{7s} = 3 \times 10^{-17}$, $\mu P = 5.2 \times 10^5$, $\mu(1 - P) = 7 \times 10^7$, $\Gamma_4 = 3 \times 10^5$, $\Gamma_5 = 5 \times 10^5$–5×10^7, $\Gamma_6 = 2 \times 10^7$, $\Gamma_{7s} = 5 \times 10^8$, $\Gamma_{8s} = 5 \times 10^7$, $\Gamma_{9s} = 5 \times 10^7$. Часть результатов расчетов представлена на рис. 2.

При монослойных начальных заполнениях поверхности молекулами M_s($N_s(0) = 1 \times 10^{15}$) и при $N_1(0) = N_2(0) = 0$ даже при больших потоках J_H и J_{HH} ($J_H = 2.5 \times 10^{16}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$ и $J_{HH} = 2.5 \times 10^{18}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$) реализуются медленные кинетические процессы установления стационарных заполнений поверхности атомами (N_1) и молекулами (N_2) водорода, а также коэффициента рекомбинации γ_H (рис. 2а). По мере вычистки поверхности от молекул M_s эффективность их неравновесной десорбции N_{sd} проходит через максимум, $(N_{sd})_{max} = 0.64$, и затем через 10–30 мин после начала возбуждения падает практически до нуля ($N_{sd} = 2 \times 10^{-5}$). По мере освобождения поверхности от молекул M_s и заполнения ее атомами H(N_1) наблюдается рост коэффициента рекомбинации γ_H, однако, вследствие эффекта блокировки поверхности молекулами H_2 ($N_2/N_1 = 3 \times 10^3$) значение γ_H мало.

В области средних начальных заполнений поверхности молекулами M_s ($N_s(0) = 1 \times 10^{14}$ см$^{-2}$, т.е. 10% монослоя) и больших потоках J_H и J_{HH} на поверхности за 10–20 с адсорбируется практически монослой H_2 (рис. 2б), в результате величина γ_H падает до 1.6×10^{-4}. По сравнению с рис. 2а, эффект блокировки выражен слабее, $N_2/N_1 = 30$. По мере десорбции M_s, величина N_{sd} проходит через максимум, а при $t > 10$ с, когда большая доля энергии передается в молекулярный слой H_2–L, стационарное значение $N_{sd} = 6.5 \times 10^{-5}$.

Малым потокам J_H и J_{HH} ($J_H = 2.5 \times 10^{13}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$, $J_{HH} = 2.5 \times 10^{14}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$) и $N_s(0) = 1 \times 10^{14}$ см$^{-2}$, $N_1(0) = N_2(0) = 0$ соответствуют долговременные кинетические процессы выхода к стационарным состояниям (рис. 2в). Стационарное значение коэффициента рекомбинации велико ($\gamma_H = 1.2 \times 10^{-3}$), так как эффект блокировки не проявляется ($N_2/N_1 = 6$). Осуществляется и эффективная передача энергии КВМ H_2^v в адсорбционный слой молекул M_s ($N_{sd} = 2.3 \times 10^{-3}$).

При средних потоках J_H и J_{HH} ($J_H = 2.5 \times \times 10^{14}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$, $J_{HH} = 2.5 \times 10^{15}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$) и ненулевых начальных заполнениях поверхности H, H_2 и M_s: $N_1(0) = 3 \times 10^{12}$ см$^{-2}$, $N_2(0) = 1 \times 10^{12}$ см$^{-2}$, $N_s(0) = 1 \times \times 10^{14}$ см$^{-2}$, время выхода на стационарные значе-

ния уменьшается (рис. 2г), проявляется немонотонность кинетических кривых; величина γ_H проходит через максимум ($(\gamma_H)_{max} = 8 \times 10^{-4}$) с последующим уменьшением в результате блокировки поверхности молекулами водорода ($N_2 = 9 \times 10^{14}$ см$^{-2}$, $N_2/N_1 = 80$). Эффективность неравновесной десорбции молекул M_s в максимуме велика, $(N_{sd})_{max} = 0.52$ и имеет, приближаясь к стационарному, большое значение $N_{sd} = 0.08$. Это связано с высокой скоростью релаксации избыточной энергии КВМ H_2^v при участии адсорбционного слоя молекул M_s–L.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано влияние адсорбционного слоя молекул на скорость гетерогенной химической реакции, особенно на веществах с низкой каталитической активностью (NaCl, KCl). Измерения коэффициента рекомбинации γ_H при различных температурах на поверхности солей щелочных металлов показали, что в рассматриваемой серии эффективными тушителями пламен являются сульфат, фосфат и карбонат натрия. Эффективной может быть смесь порошков из $Na_3PO_4 + Na_2SO_4$ или $Na_3PO_4 + Na_2CO_3$.

Модель гетерогенных химических процессов с учетом передачи избыточной энергии в адсорбционный слой молекул хорошо описывает экспериментальные результаты. Расчеты показали, что эффективность аккомодации энергии и скорость гибели атомов H на поверхности зависят не только от параметров твердого тела, рода газа, сечений и скоростей реакций, но также от природы и начального заполнения поверхности адсорбированными молекулами.

Заметное влияние на величину γ_H оказывает концентрация атомов и молекул водорода в газовой фазе (J_H, J_{HH}). Без проведения математического моделирования это было неочевидно и в ранних исследованиях практически не учитывалось [5, 24, 25]. Считалось, что коэффициент рекомбинации γ_H есть функция только параметров твердого тела, рода газа и температуры.

В заключение мы хотели бы поблагодарить за полезные замечания и советы В.В. Азатяна и Р.Г. Айвазяна, которые способствовали устранению ряда неточностей, формированию более широкого взгляда на рассматриваемую проблему и детализации механизмов нестационарных процессов на поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марадудин А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. С. 432.
2. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. С. 412.
3. *Zhdanov V.P., Zamaraev K.I.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1982. V. 24. № 3. P. 373.
4. *Kubiak G.O., Sitz G.O., Zare R.N.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 5. P. 2538.
5. *Харламов В.Ф.* Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты. Томск: ТГУ, 1994. С. 207.
6. *Stepanov B.E., Tapilin V.M.* // React. Kinetics and Catal. Lett. 1976. V. 4. № 1. P. 1.
7. *Kori M., Halpern B.L.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. № 3. P. 223.
8. *Крылов О.В., Шуб Б.Р.* Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. С. 288.
9. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Наука, 1986. С. 686.
10. *Walch S.P., Rohlfing C.Mc.N., Nelins C.F., Banschlicher C.W.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 10. P. 6273.
11. *Рубцов Н.М., Азатян В.В., Бородулин Р.Р. и др.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 12. С. 1719.
12. *Гранкин В.П., Семкина Л.И., Стыров В.В., Тюрин Ю.И.* Способ определения коэффициента гетерогенной рекомбинации свободных атомов и радикалов на поверхности твердых тел и устройство для его осуществления: А.с. 178405 СССР // Б.И. 1992. № 47. С. 7.
13. *Воробьев А.А.* Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах. Томск: ТГУ, 1968. С. 388.
14. *Мирлин Д.Н., Оскотский В.С., Решина И.И. и др.* // ФТТ. 1965. Т. 7. № 10. С. 3003.
15. *Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б.* Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972. С. 307.
16. *Bilz H., Strauch D., Fritz B.* // J. Phys. 1966. V. 27. № 5–6. P. 3.
17. *Bernd F., Liity F., Anger J.* // Z. Phys. 1963. V. 174. № 2. S. 240.
18. *Гранкин В.П., Толмачева Н.Д., Тюрин Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1652.
19. *Wolken G.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 3. P. 2730.
20. *Крылов О.В.* // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 3. С. 519.
21. *Азатян В.В.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 33.
22. *Азатян В.В., Скляренко В.И., Шавард А.А.* // Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 492.
23. *Тюрин Ю.И.* // Поверхность. 1986. Т. 65. № 9. С. 115.
24. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. С. 256.
25. *Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А.* Радиокалорекомбинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. С. 278.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1191–1198

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 621.382.8.002:539.23

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА СЛОЕВ БОРОФОСФОРНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 1999 г. В. Ю. Васильев

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников, Новосибирск

Поступила в редакцию 09.06.98 г.

Проведен анализ совокупности экспериментальных данных по синтезу слоев борофосфорносиликатного стекла (БФСС) из тетраэтоксисилана (ТЭОС), эфиров борной и фосфорной кислот и смеси озон–кислород. Обнаружены явления ускорения процессов синтеза оксидных слоев фосфорсодержащими соединениями и взаимного влияния легирующих эфиров, характерные для всех исследованных химических систем, используемых для осаждения слоев легированных оксидов кремния. Установлено, что соединения бора вызывают ускорение реакций окисления ТЭОС и подавление реакции окисления моносилана. Предложен механизм роста слоев БФСС, включающий гетерогенный маршрут роста слоя диоксида кремния через адсорбцию ТЭОС и озона, и гомогенно-гетерогенный маршрут роста слоев легированных оксидов с различными лимитирующими стадиями для синтеза бор- и фосфорсодержащих стекол.

С момента первых публикаций в 1982 г. [1, 2] тонкие слои борофосфорносиликатного стекла (БФСС), содержащие 8–12 мас. % легирующих примесей бора и фосфора, уже более 15 лет активно используются в твердотельных кремниевых интегральных микроэлектронных устройствах в качестве диэлектрика, разделяющего собственно монолитную транзисторную интегральную микросхему и уровни металлической коммутации, создаваемые на ее поверхности. Анализ назначения и применения БФСС в микроэлектронике выполнен в работе [3]. В [4–8] описаны процессы осаждения слоев с участием моносилана и легирующих эфиров борной и фосфорной кислот в условиях реакторов атмосферного и пониженного давления, охарактеризованы свойства слоев, найдены эмпирические количественные зависимости оплавления БФСС на рельефе микросхем, определены концентрационные пределы бора и фосфора, вызывающие формирование дефектов в слоях БФСС.

Известно, что при синтезе оксидных слоев окислением моносилана кислородом образуется побочный продукт реакции в виде аэрозоля диоксида кремния, вызывающего неприемлемое для технологии микроэлектроники повышение дефектности осажденных слоев [2, 3]. Кроме того, процесс осаждения оксидных слоев из моносилана не позволяет достичь качественного покрытия ступенек рельефа микросхем, в особенности с малым размером элементов. Это выражается в существовании различия (в ~2 раза) толщин покрытий на горизонтальных и вертикальных поверхностях ступенек рельефа микросхем [3].

Поиск альтернативных кремнийсодержащих соединений, предположительно позволяющих избежать перечисленных выше недостатков моносилана, привел к его органическим производным и прежде всего к тетраэтоксисилану (ТЭОС). Синтез оксидных слоев может быть осуществлен либо при высоких температурах (700–800°С) из смеси ТЭОС с кислородом при пониженном давлении [9], либо при низких температурах (400–450°С) из смеси ТЭОС с кислородом при плазменной активации газовой смеси [10], или из ТЭОС и смеси озон–кислород при концентрациях озона ~10 мас. % [11]. Для синтеза легированных оксидных слоев последний метод синтеза в настоящий момент времени признан наиболее перспективным, поскольку высокие температуры осаждения не позволяют получить приемлемых значений скорости осаждения качественных покрытий на полупроводниковых подложках большого размера, а покрытие ступенек рельефа при плазменных методах осаждения слоев не соответствует требованиям технологии сверхбольших интегральных микросхем.

Метод осаждения из ТЭОС и озон-кислородной смеси был предложен ~10 лет назад для получения слоев диоксида кремния [11]. Позднее он был опробован для синтеза слоев легированных боро- и фосфоросиликатных стекол [12, 13] путем введения в реакционную смесь паров легирующих эфиров борной и фосфорной кислот. Данный метод реализован в реакторах атмосферного давления конвейерного типа, а также реакторах атмосферного или пониженного давления с индивидуальной обработкой подложек [14–17]. Не-

Характеристика реакторов и процессов осаждения слоев стекла

Реактор	Осаждаемый слой	p, Торр	t, °C	Газ-носитель	$[O_3]$, мас. %	Реагенты	u, л/мин
A	SiO_2	150–450	440	He	7–12	ТЭОС	~10
A	БФСС	200	373–458	He	~12	ТЭБ, ТЭФ	~10
B	БФСС	760	400	N_2	~7	ТЭОС, ТЭБ, ТМФ	~38

Примечание. Схемы реакторов A и B см. рис. 1; $[O_3]$ – концентрация озона в кислороде; u – суммарный газовый поток при нормальных условиях; ТЭБ – триэтилборат, ТМФ и ТЭФ – триметил- и триэтилфосфат соответственно.

смотря на активное промышленное использование метода, кинетические закономерности роста и свойства слоев исследованы явно недостаточно. До сих пор нет адекватного объяснения явлению поверхностной чувствительности ("surface sensitivity") реакции осаждения диоксида кремния, а именно возрастающей в 3–5 раз в первые несколько минут процесса скорости осаждения и примерно двукратному превышению скорости осаждения на кремнии по сравнению с диэлектрическими материалами [11–13].

В наших работах [18–28] были рассмотрены отдельные вопросы синтеза слоев БФСС из ТЭОС, эфиров борной и фосфорной кислот и озон-кислородной смеси (кинетика роста слоев, характер распределения и стабильность легирующих примесей в стекле, закономерности роста слоев на ступеньках рельефа микросхем, явления дефектообразования в слоях БФСС). Цель настоящей работы заключается в обобщении ранее опубликованного материала, посвященного вопросам синтеза слоев БФСС данного типа, для создания целостного представления о взаимосвязи условий синтеза и свойств слоев стекла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура для осаждения слоев из ТЭОС и озон-кислородной смеси при атмосферном и пониженном давлении, применяемые реагенты и методика синтеза подробно описаны в работах [12, 15, 17–19] и кратко суммированы в таблице. В анализируемых работах применялись только индивидуальные реакторы, которые сконструированы для синтеза слоев на одной подложке за один полный цикл осаждения. Реактор атмосферного давления (РАД) [12, 15] отличается тем, что с целью уменьшения дефектности осаждаемых слоев газовая смесь подается снизу вверх, а нагреватель и соответственно полупроводниковая подложка, располагаются сверху над газораспределительной системой, представляющей из себя квадратный столик с системой щелей. Длина щели и общая ширина набора таких щелей несколько больше, чем диаметр подложки. В реакторе пониженного давления (РПД) [17] подложка размещается на нагреваемом столике и газовая смесь поступает сверху из отверстий газораспределительной системы. В обоих случаях смешение всех газов осуществляется внутри газораспределительной системы, зазор между которой и подложкой составляет ~6 мм. Озон-кислородные смеси формировались с помощью генераторов озона, его концентрация могла варьироваться в диапазоне 0.5–13 мас. %.

В качестве образцов служили легированные бором подложки из полированного монокристаллического кремния диаметром 200 мм ориентации ⟨100⟩ с сопротивлением 0.5–100 Ом/см, прошедшие стандартные технологические химические обработки с последующей отмывкой в проточной деионизованной воде. Типичная процедура осаждения слоев заключалась в следующем. Подложка из кассеты подавалась в реактор на подложкодержатель, нагревалась с помощью лампового нагрева в потоке газа-носителя до заданной температуры в течение ~1–2 мин, далее производились напуск газов в байпасную линию, стабилизация их расходов, переключение газов в реактор, включение генератора озона и осаждение слоя в течение заданного времени. После синтеза слоя БФСС необходимой толщины подача реагентов либо прекращалась, либо производилось "in situ" осаждение дополнительного слоя диоксида кремния путем отключения потоков легирующих примесей при сохранении всех прочих параметров процесса постоянными. После окончания операций осаждения слоев реактор продувался газом-носителем, и подложка выгружалась из реактора обратно в кассету. В случае осаждения при пониженном давлении описанная выше процедура отличалась только тем, что подложка подавалась в реактор уже предварительно вакуумно-откачанной из специальной вакуумной камеры, и перед включением генератора озона осуществлялось фиксирование давления в реакторе на необходимой величине (обычно 200 Торр) путем регулирования скорости откачки вакуумного насоса. В обоих случаях все операции осаждения слоев осуществлялись полностью автоматически при постоянном контроле всех параметров осаждения с помощью ЭВМ.

Толщина слоев БФСС измерялась методом эллипсометрии в 49 точках на каждой подложке на

приборе Prometrix UV-1050 фирмы "Tencor Instruments" (США). Неоднородность толщины слоев БФСС на подложке обычно не превышала ±2%, поэтому при анализе кинетики осаждения слоев ниже использованы усредненные по подложке толщины. Скорость осаждения определялась делением толщины осажденного слоя на время его осаждения. Концентрации легирующих примесей в осажденных оксидных слоях определялись методами ИК-спектроскопии в девяти точках на каждой подложке на приборе QS 500 Fourier Transform IR Spectrometer фирмы BIO–RAD (США) или в пяти точках на подложке методом рентгеновской флуоресценции с использованием прибора X-ray PW 2800 Analyzer фирмы Philips (Германия). В обоих случаях калибровочные кривые были построены на основании анализа эталонных образцов в лаборатории Balazs (США) методом [29]. Концентрации легирующих примесей бора и фосфора в слое БФСС ниже обозначаются как [B] × [P] в мас. % элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 показаны зависимости скорости роста слоев диоксида кремния из ТЭОС и смеси озон–кислород на различных исходных материалах (кремнии, термическом диоксиде кремния и на слое БФСС "in situ", т.е. после отключения подачи в реактор потоков легирующих эфиров). На рис. 3 приведена обобщенная характеристика параметров процесса синтеза БФСС с равными концентрациями легирующих примесей в осажденном слое с участием ТЭОС, ТЭБ, ТЭФ и смеси озон–кислород при изменении соотношения ТЭФ/ТЭОС в газовой фазе. На рис. 4 суммированы зависимости нормированной скорости осаждения слоев фосфорносиликатных стекол (ФСС) и БФСС от концентрации в них фосфора для различных исследованных реакций синтеза.

На рис. 5 показаны зависимости скорости осаждения слоев БФСС от относительного времени пребывания газовой смеси в зазоре между газораспределительной системой и подложкой. На рис. 6 проведено сравнение влияния трипропилового эфира борной кислоты на кинетические профили скорости осаждения в ходе окисления моносилана и ТЭОС в трубчатых изотермических реакторах низкого давления (РНД) при синтезе боросиликатного стекла (БСС). На рис. 7 приведена упрощенная схема предполагаемого механизма процесса осаждения слоев из ТЭОС, эфиров борной и фосфорной кислот и озон-кислородной смеси.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ кинетических закономерностей синтеза слоев БФСС. В исследованных условиях

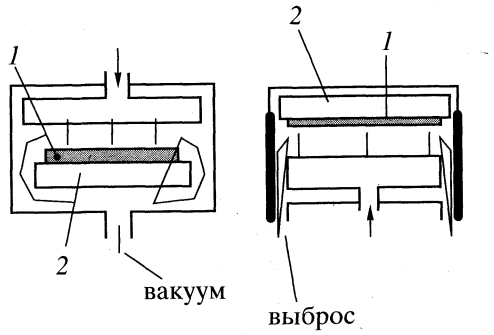


Рис. 1. Схемы реакторов: А – пониженного давления (Precision 5000, "Applied Materials", США), В – атмосферного давления (APT 4800, "Canon", Япония); *1* – подложка, 2 – нагреватель, стрелкой показано направление движения газовой смеси.

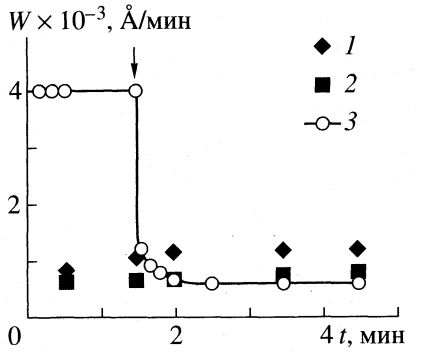


Рис. 2. Зависимости скорости роста слоя диоксида кремния, синтезируемого из ТЭОС и озон-кислородной смеси, от времени процесса осаждения на монокристаллическом кремнии (*1*), термическом диоксиде кремния (*2*) и на слое БФСС после отключения подачи легирующих примесей в точке, отмеченной стрелкой (*3*), 440°C, 200 Торр.

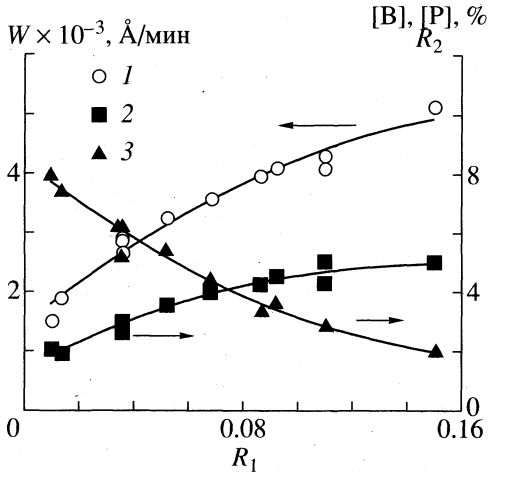


Рис. 3. Суммарные зависимости основных параметров процесса синтеза БФСС из ТЭОС, ТЭБ, ТЭФ и смеси озон–кислород от отношения расходов ТЭФ/ТЭОС (R_1) в газовой смеси; *1* – скорость осаждения; *2* – концентрации легирующих примесей в стекле при их соотношении между собой 1 : 1; *3* – отношение расходов ТЭБ/ТЭОС (R_2), необходимое для поддержания равного соотношения легирующих примесей в стекле. Температура осаждения 440°C, давление 200 Торр, соотношения реагентов выражены через соотношения их расходов, мг/мин жидких веществ.

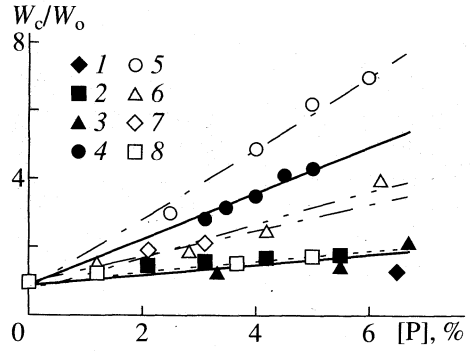


Рис. 4. Обобщенные зависимости нормированных скоростей осаждения слоев ФСС и БФСС (отношение скорости роста стекла W_c к скорости роста диоксида кремния W_o тех же условиях экспериментов) от концентрации фосфора в осажденном слое по данным разных авторов. Тип слоев и условия синтеза: *1* – ФСС, 400°С, ТЭОС, ТМФ, озон–кислород, РАД [12]; *2* – ФСС, 400°С, ТЭОС, ТМФ, озон–кислород, РАД, [13]; *3* – БФСС, 400°С, ТЭОС, ТЭБ, ТМФ, озон–кислород, РАД, [15]; *4* – БФСС, 440°С, ТЭОС, ТЭБ, ТЭФ, озон–кислород, РПД, [18]; *5* – ФСС, 650°С, ТЭОС, PH_3, кислород, РНД [3]; *6* – ФСС–БФСС; 800°С, диметилдихлорсилан, трипропилборат, PCl_3, кислород, РНД, [3]; *7* – ФСС, 650–750°С, ТЭОС, ТМФ, кислород, РНД, [3]; *8* – ФСС–БФСС, 430°С, моносилан, трипропилборат, PH_3 (ТМФ), кислород, РАД–РНД, [3].

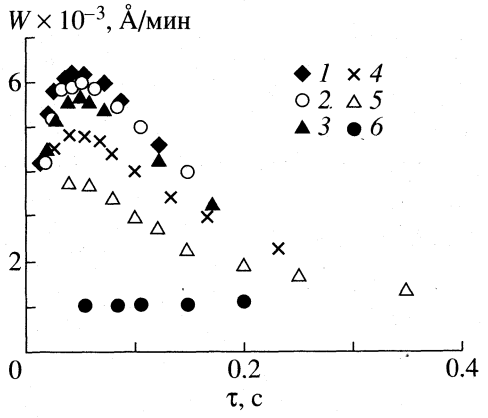


Рис. 5. Рассчитанные по данным [32] зависимости скорости роста слоев БФСС при 480°С с концентрацией легирующих примесей в стекле [5.5] × [5] (*1*–*5*) и диоксида кремния при 400°С (*6*) от относительного времени пребывания газовой смеси в зазоре между газораспределительной системой и подложкой в РПД. Величины зазора: *1* – 4, *2* – 4.75, *3* – 5.5, *4* – 7.5, *5* – 11.25, *6* – 5.5 мм.

скорость осаждения слоя БФСС линейно зависела от концентрации ТЭОС и возрастала при увеличении концентраций легирующих эфиров в газовой фазе. Скорости роста слоев по данным [17] постоянны при концентрации озона в кислороде ≳1 мас. %. Во всех цитированных ниже работах по температурной зависимости скорости реакции определены отрицательные значения энергии активации в исследованном температурном диапазоне (400–500°С). Для слоев БФСС в РПД с концентрациями [4.5] × [4] энергия активации составляет –10.48 кДж/моль, что согласуется с полученной в РАД при близких значениях концентрации легирующих примесей (–12.55 кДж/моль [15]). Значительно меньшая величина (–3 кДж/моль), установленная в [28] для РПД, обусловлена, по-видимому, большей концентрацией примесей ([5] × [5]), оказывающих существенное влияние на кинетику роста слоев.

Ниже проанализированы две принципиальные особенности роста слоев БФСС: явления ускорения реакции осаждения слоев при введении легирующих эфиров в смесь кремнийсодержащее соединение–окислитель и взаимного влияния легирующих веществ друг на друга.

Анализ влияния легирующих примесей на кинетику осаждения. Явление поверхностной чувствительности, обнаруженное в [11, 12], исчезает при введении эфиров легирующих веществ в смесь ТЭОС и озона с кислородом. На рис. 2 показано, что скорость роста слоя БФСС с составом [4] × [4] (кривая *3*) постоянна в ходе всего процесса синтеза и начинает резко уменьшаться при одновременном отключении потоков обоих легирующих эфиров (это используется для осаждения "in situ" защитного слоя оксида, предотвращающего процесс образования дефектов в слоях БФСС). В отличие от БФСС скорости роста диоксида кремния плавно растут в первые несколько минут синтеза до стационарного значения (точки *1* и *2*). При осаждении диоксида кремния на термический диоксид кремния (точки *2*) и "in situ" оксида кремния на БФСС скорости роста близки. В обоих случаях они в ~2 раза ниже, чем при осаждении слоя диоксида кремния на монокристаллический кремний (точки *1*).

Таким образом, при введении эфиров легирующих веществ в газовую смесь ТЭОС и кислорода с озоном, наблюдается значительное ускорение реакции осаждения оксидных слоев. Сравнение влияния эфиров на реакцию синтеза порознь при сохранении условий процессов постоянными показывает, что эфиры фосфорной кислоты выступают как значительно более эффективные ускорители процессов синтеза. Так, для достижения одинаковой скорости осаждения слоев ФСС и БСС (~2200 Å/мин) при прочих равных условиях экспериментов соотношение ТЭФ/ТЭОС (в терминах мольного отношения P/Si) составляет ~0.12, в то время как мольное отношение ТЭБ/ТЭОС (B/Si) необходимо поддерживать равным ~0.72, т.е. в 6 раз выше.

Влияние соединений бора на кинетику окисления различных кремнийсодержащих соединений практически не изучено или отмечено лишь незначительное их влияние, что соответствует приведенному выше примеру. В этой связи для упро-

щения анализа закономерностей роста слоев БФСС можно принять, что только соединения фосфора вызывают значительное ускорение реакций синтеза. При осаждении слоев БФСС в РПД с равными концентрациями легирующих примесей (рис. 3, [18]) увеличение соотношения потоков ТЭФ/ТЭОС вызывает ускорение окисления как ТЭОС, так и ТЭБ. Последнее проявляется в существенном уменьшении соотношения ТЭБ/ТЭОС, необходимого для поддержания равных концентраций легирующих примесей в стекле с ростом соотношения ТЭФ/ТЭОС.

Обсуждаемое выше явление находится в соответствии с нашими данными о влиянии различных соединений фосфора (PH_3, $POCl_3$, PCl_3, ТМФ) на кинетику роста оксидных слоев из смесей моносилана с кислородом и кремнийорганических соединений (в том числе и ТЭОС) с кислородом [3]. Это позволяет предположить одинаковый характер влияния соединений фосфора на кинетику окисления кремнийсодержащих соединений кислородом и смесью озон–кислород. Согласно нашим данным [3], осаждение слоев легированных стекол возможно только при использовании "сильных" окислителей: при применении, например, оксидов азота, реакция полностью подавляется соединениями фосфора. Количественный анализ опубликованных в литературе результатов затруднен в связи с представлением экспериментальных зависимостей скорости осаждения, как правило, через косвенные параметры процессов, например, через расход газа-носителя, проходящего через испарители с эфирами. В этом случае, однако, эффект ускорения можно оценивать, используя данные о концентрации легирующих примесей в слоях стекол, которые также изменяются при изменении концентрации исходных легирующих соединений в газовой фазе. Так, на рис. 4 суммированы данные об ускорении реакций осаждения слоев легированных оксидов в зависимости от концентрации фосфора в осажденных слоях ФСС и БФСС. Для упрощения анализа расчетные точки аппроксимированы прямыми, хотя наблюдается тенденция уменьшения эффекта ускорения при концентрациях фосфора меньше 2 мас. % в слоях. Данные рис. 4 показывают, что несмотря на существенное различие используемых веществ, условий проведения синтеза и эффективности ускорения реакций, тенденции влияния соединений фосфора на кинетику синтеза легированных оксидных слоев во всех исследованных процессах аналогичны.

В настоящий момент времени кинетика реакций осаждения слоев легированных оксидов практически не изучена и выводы об их механизме, по-видимому, преждевременны. Тем не менее, накопленный экспериментальный материал позволяет сделать некоторые предположения. Так, экспериментально наблюдаемое ускорение реакций окисления кремнийсодержащих веществ в присутствии фосфорсодержащих соединений можно объяснить окислением последних по цепному механизму с образованием активных промежуточных частиц-радикалов и их последующим взаимодействием в газовой фазе с кремнийсодержащими соединениями и формированием реакционноспособных промежуточных продуктов. На это указывает и тот факт, что максимальный эффект ускорения реакций окисления кремнийорганических соединений наблюдался при использовании фосфина, окисляющегося кислородом по цепному механизму [30].

Цепные процессы окисления характеризуются, как правило, высокими скоростями осаждения. Из общих соображений максимальная эффективность ускорения процессов синтеза должна иметь место, если исходное кремнийсодержащее вещество в отсутствие фосфорсодержащих соединений реагирует с окислителем по механизмам, отличным от цепного, т.е. осаждение слоя диоксида кремния идет со значительно меньшими скоростями роста. Действительно, данные рис. 4 показывают, что максимальные эффекты ускорения наблюдались для реакций с участием кремнийорганических соединений (с предполагаемым гетерогенным механизмом окислительного пиролиза) и минимальные – для реакции окисления моносилана, протекающей в соответствии с цепным разветвленным механизмом [31]. Очень важным результатом сильного ускорения реакций синтеза фосфорсодержащих стекол из кремнийорганических соединений является возможность образования слоев с крупнозернистой структурой, а также порошкообразных осадков, что подтверждает существование интенсивных газофазных реакций в процессе синтеза легированного оксидного слоя [3].

Из данных рис. 4 можно видеть, что ускорение реакций осаждения легированных стекол из ТЭОС и озон-кислородной смеси в РПД в несколько раз выше, чем в РАД. Обычно этот эффект объясняется уменьшением длины свободного пробега при увеличении давления, что действительно может в данном случае иметь место в виде гашения радикалов в объеме. Однако наличие четко выраженного максимума скорости осаждения при ~150–200 Торр [17, 32] указывает на возможность другого объяснения, которое может быть получено на основании анализа данных [32]. Авторами [32] изучены зависимости скорости роста слоя диоксида кремния и БФСС от давления при различных зазорах между подложкой и газораспределительной системой. Обнаружены изменение скорости осаждения и смещение положения максимумов кинетических кривых от 40 до 150 Торр для БФСС при изменении величины зазора от 4 до 11 мм. Эти данные с учетом приведенных величин температуры, расходов газов и параметров реактора позволяют осуществить перерасчет от давления в

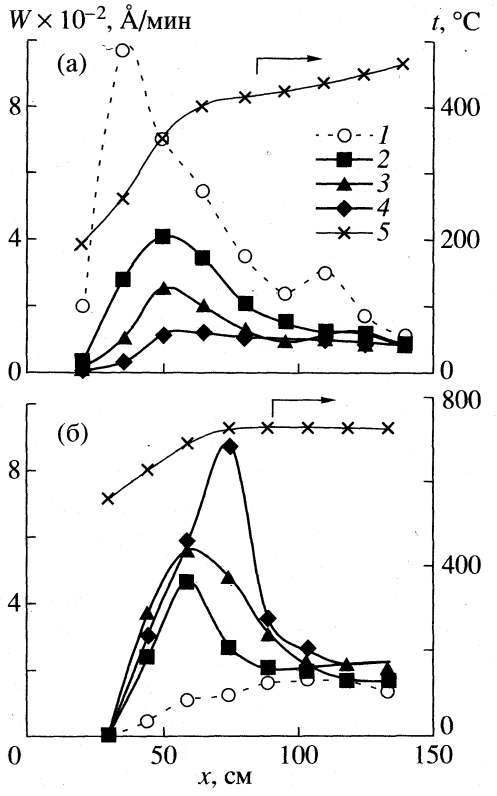


Рис. 6. Изменение кинетических профилей скорости осаждения (*1–4*) и температуры (5) при введении трипропилбората в смесь с фиксированными расходами моносилана (а) и ТЭОС (б) с кислородом при постоянных давлениях. Суммарный газовый поток в обоих случаях поддерживался постоянным путем изменения дополнительного потока инертного газа. Абсолютные расходы трипропилбората в случае (а): *1* – 0, *2* – 0.14, *3* – 0.41, *4* – 0.61; (б): *1* – 0, *2* – 0.125, *3* – 0.15, *4* – 0.18 мл/мин.

термины относительного времени пребывания газовой смеси в зазоре между подложкой и газораспределительной системой (τ), равного отношению величины зазора к скорости движения газовой смеси в зазоре. Такой расчет показывает, что положения максимумов всех кинетических кривых для БФСС совпадают при $\tau \sim 0.05$ с (рис. 5); фактически кривые отражают изменение скорости реакции от времени протекания реакции. Форма кривых и время, соответствующее их максимумам, коррелируют с полученными в работе [33] для других оксидных систем в присутствии кислорода в качестве окислителя.

Процесс синтеза БФСС из ТЭОС и озон-кислородной смеси в РПД оптимизирован в области максимума скорости осаждения [17, 32]. Оценка относительного времени пребывания газовой смеси для оптимизированных процессов синтеза диоксида кремния и легированных оксидов в РАД дает время пребывания газовой смеси в зазоре в ~4–5 раз большее, чем в РПД. Это отвечает области спада кинетических кривых на рис. 5, т.е. значительно меньшей скорости роста слоев БФСС при примерно аналогичной величине скорости роста диоксида кремния в РПД и РАД (точки *6*) [13, 15, 32]. Таким образом, не исключая возможности влияния давления на процесс синтеза, эффект отличия величины ускорения реакции при атмосферном и пониженном давлениях можно объяснить реализацией процессов осаждения БФСС при существенно различных временах пребывания газа в зазоре между подложкой и газораспределительной системой, т.е. фактически при различной глубине протекания реакции.

Анализ взаимного влияния легирующих примесей. На основании анализа совокупности опубликованных данных по исследованным процессам синтеза БФСС можно суммировать следующее. Увеличение концентрации фосфорсодержащих легирующих соединений в газовой фазе стимулирует внедрение бора в осажденный слой, а увеличение концентрации борсодержащих легирующих веществ вызывает снижение концентрации фосфора в БФСС. Фактически это указывает на подавление реакции окисления фосфорсодержащих соединений соединениями бора. Если эффект роста концентрации бора при увеличении концентрации фосфорсодержащих исходных веществ может быть объяснен в рамках рассмотренных выше представлений об ускорении реакций окисления соединений кремния, то подавление окисления фосфорсодержащих веществ соединениями бора не представлялось до настоящего момента понятным. Причины этого явления в литературе прежде не обсуждались. Для проверки эффекта взаимного влияния легирующих соединений при синтезе слоев БФСС нами были выполнены две серии специальных экспериментов по осаждению слоев боросиликатного стекла (БСС) из моносилана и ТЭОС в присутствии трипропилового эфира борной кислоты (ТПБ) и кислорода в условиях трубчатых изотермических реакторов низкого давления. Ранее такие реакторы использовались в качестве модельных для исследования изменений кинетических профилей скорости роста различных диэлектрических слоев при изменении параметров процессов осаждения [33].

Обнаружено (рис. 6а), что увеличение концентрации ТПБ в газовой фазе подавляет цепную реакцию окисления моносилана. В то же время наблюдается ускорение гетерогенной реакции окислительного пиролиза ТЭОС (рис. 6б) с появлением характерных максимумов на кинетических кривых. Такой вид кривых позволяет предположить, что закономерности осаждения БСС в данном случае можно описать в рамках моделей, обсуждаемых в [33] для синтеза оксидных слоев. Предполагается возможность образования кремний-борсодержащих промежуточных продуктов в газовой фазе с последующей их реакцией на по-

верхности подложки. Приняв, что окисление как моносилана, так и фосфорсодержащих соединений в присутствии кислорода (или смеси озон–кислород) происходит по цепным механизмам, по-видимому, правомочно предположить, что увеличение концентрации ТПБ приводит к понижению концентрации активных промежуточных частиц. В случае синтеза БСС окислением моносилана это приводит к понижению скорости осаждения оксидного слоя, а в случае синтеза БФСС – к понижению концентрации фосфора в стекле. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют в общем виде охарактеризовать особенности влияния соединений бора на кинетику осаждения БФСС.

Схема процесса осаждения слоя БФСС. Принципиальное отличие системы ТЭОС–смесь озона с кислородом от всех изученных ранее заключается в наличии двух окислителей, что усложняет построение адекватной схемы процесса. Однако, исходя из сделанного выше вывода о близости основных закономерностей роста слоев при использовании в качестве окислителей кислорода или его смесей с озоном, предполагаемый механизм реакции роста слоев БФСС из ТЭОС, эфиров борной и фосфорной кислот и озон-кислородной смеси может быть представлен на базе модифицированной схемы, ранее предложенной в [33] для реакций окисления кремнийсодержащих веществ кислородом. Предполагается (см. рис. 7) существование маршрута гетерогенного образования диоксида кремния через адсорбцию ТЭОС и озона (маршрут I), что в случае синтеза из ТЭОС и смеси озон–кислород подтверждается наличием эффекта поверхностной чувствительности реакции. Во-вторых, предполагается многостадийный маршрут образования легированных оксидов, включающий образование фосфорсодержащих радикалов (R_1) и промежуточных продуктов в газовой фазе (ПП1 и ПП2) с последующей их реакцией на подложке и формированием осажденного слоя стекла (маршрут II). В настоящий момент времени нет экспериментальных данных, позволяющих сделать вывод о том, какой из окислителей участвует в образовании промежуточных продуктов по второму маршруту или вклад которого является преобладающим. Однако, исходя из ~10-кратного превышения концентрации кислорода над озоном в смеси, информации об окислении фосфина и диборана кислородом (в отсутствие моносилана) при ~400°C [2], а также наших данных о достаточно эффективном легировании слоев БФСС при тех же температурах при использовании реакций эфиров борной и фосфорной кислот с кислородом в РНД [4, 8], предпочтительным кандидатом на роль окислителя в процессах по маршруту II мы предполагаем кислород.

Для упрощенного списания маршрута II можно принять простейшую двухстадийную схему,

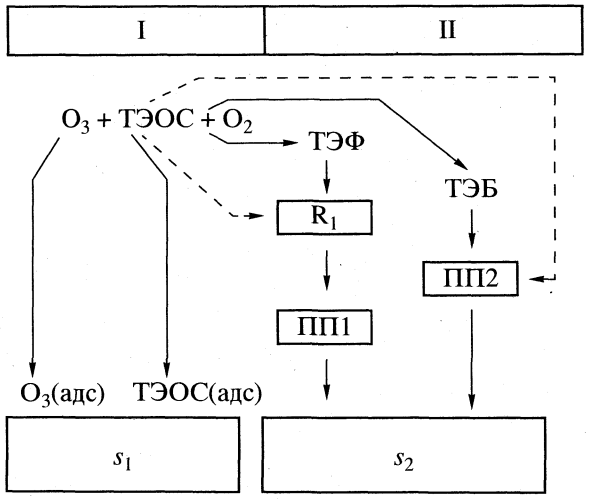


Рис. 7. Упрощенная схема предполагаемого механизма процесса осаждения слоев диоксида кремния (S_1) и легированных оксидов из ТЭОС, эфиров борной и фосфорной кислот и озон-кислородной смеси (S_2), по маршрутам I и II.

включающую гомогенное образование промежуточных продуктов ПП1 и ПП2 и их гетерогенное превращение в осажденный слой. По второму маршруту лимитирующей стадией роста БСС предполагается гетерогенная стадия, а лимитирующей стадией роста слоев ФСС – гомогенная стадия образования промежуточного продукта. В целом процесс синтеза легированных оксидных слоев можно представить как совокупность процессов образования диоксида кремния и легированных оксидов. Величина вклада того или иного маршрута, по-видимому, определяется условиями синтеза, т.е. концентрациями легирующих соединений в газовой фазе. Исходя из обнаруженного эффекта взаимодействия легирующих веществ в газовой фазе, очевидно, следует принять возможность образования и бор-фосфорсодержащих промежуточных продуктов реакции, способных влиять на свойства осажденных слоев. Анализ специфических свойств слоев БФСС рассматриваемого типа выполнен нами в [34].

Автор выражает благодарность Т.Г. Духановой за помощь в проведении экспериментов по кинетике осаждения боросиликатного стекла при низком давлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramiller C., Yau L.* // Proc. SEMCON/WEST'82. San Mateo (USA), 1982. P. 29.
2. *Kern W., Schnable G.L.* // RCA Rev. 1982. V. 82. № 3. P. 423.
3. *Духанова Т.Г., Васильев В.Ю., Веретенин Ю.И.* // Обзоры по электронной технике. Сер. 3. Вып. 4. М.: ЦНИИ "Электроника", 1988. С. 1–72.

4. *Васильев В.Ю., Духанова Т.Г.* // Электронная пром-сть. 1986. Вып. 1. С. 23.
5. *Васильев В.Ю., Духанова Т.Г., Косяков В.И., Шестаков А.И.* // Там же. 1988. Вып. 5. С. 40.
6. *Васильев В.Ю., Духанова Т.Г.* // Электрон. техника. Сер. 3. 1993. Вып. 4. С. 38.
7. *Васильев В.Ю., Духанова Т.Г.* // Электронная пром-сть. 1988. Вып. 1. С. 23.
8. *Васильев В.Ю., Духанова Т.Г.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 12. С. 1699.
9. *Адамс А.К.* // Технология СБИС / Под ред. С. Зи. Т. 1. М.: Мир, 1986. С. 125.
10. *Law K., Wong J., Leung C. et al.* // Solid State Technol. 1989. V. 32. № 4. P. 60.
11. *Nishimoto Y., Fujino K., Tokumasu N., Maeda K.* // Ext. Abstr. 19th Conf. Solid State Devices and Mater. Tokyo, 1987. P. 447.
12. *Ikeda Y., Numasawa Y., Sakamoto M.* // J. Electronic Materials. 1990. V. 19. № 1. P. 45.
13. *Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K.* // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 10. P. 3019.
14. *Fry H.W., West J.P., Poon S. et al.* // Solid State Technol. 1994. V. 37. № 3. P. 31.
15. *Fujino K., Nishimoto Y., Tokumasu N., Maeda K.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 10. P. 2922.
16. *Fisher S.M., Chino H., Maeda K., Nishimoto Y.* // Solid State Technol. 1993. V. 36. № 9. P. 55.
17. *Robles S., Russel K., Galiano M. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 4. P. 1414.
18. *Vassiliev V.Y., Zheng J.Z.* // Proc. 7th Int. Symp. IC Technol. Singapore, 1997. P. 522.
19. *Vassiliev V.Y., Zheng J.Z., Liao M., Lin Y.S.* // Proc. 4th Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1998. P. 90.
20. *Sudijono J.L., Vassiliev V.Y., Zheng J.Z.* // Proc. 7th Int. Symp. IC Technol. Singapore, 1997. P. 597.
21. *Tang S.K., Vassiliev V.Y., Mridha S., Chan L.* // Abst. 25th Int. Conf. Metallurgical Coatings and Thin Films. San Diego (USA), 1998. P. 100.
22. *Vassiliev V.Y., Lu W., Zheng J.Z. et al.* // Proc. 3rd Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1997. P. 171.
23. *Lu W., Vassiliev V.Y., Zheng J.Z., Chan L.* // Ibid. P. 219.
24. *Vassiliev V.Y., Lu W., Zheng J.Z., Lin Y.S.* // Proc. 14th Int. VLSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1997. P. 538.
25. *Vassiliev V.Y., Zheng J.Z.* // The Electrochem. Soc. Proc. Volume PV 97-25. 1997. P. 1199.
26. *Tang S.K., Mridha S., Vassiliev V.Y. et al.* // Proc. 7th Int. Symp. IC Technol. Singapore, 1997. P. 601.
27. *Tang S.K., Vassiliev V.Y., Mridha S., Chan L.* // Abst. 44th Int. Symp. Amer. Vac. Soc. San Jose (USA), 1997. P. 189.
28. *Tang S.K., Vassiliev V.Y., Mridha S., Chan L.* // Proc. 4th Int. Dielectric for ULSI Multilevel Interconnection Conf. Santa Clara (USA), 1998. P. 287.
29. *Levy R.A., Kometani T.Y.* // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. № 6. P. 1565.
30. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Наука, 1986. С. 163–192.
31. *Азатян В.В., Васильева Л.Л., Ненашева Л.А., Нестерова С.Н.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 5. С. 1068.
32. *Xia L.-Q., Yieh E., Gee P. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 9. P. 3208.
33. *Васильев В.Ю.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т физики полупроводников СО АН СССР, 1990.
34. *Васильев В.Ю.* // Журн. физ. химии. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1199–1204

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 539.216.547.29

КИНЕТИКА СУЛЬФИДИРОВАНИЯ МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ БЕГЕНАТА СВИНЦА

© 1999 г. С. М. Репинский, Л. Л. Свешникова, Ю. И. Хапов, В. Н. Кручинин, В. Г. Половинкин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников, Новосибирск

Поступила в редакцию 22.06.98 г.

Методами автоматической эллипсометрии и ИК-спектроскопии исследована кинетика взаимодействия сероводорода с мультислойными системами на основе бегената свинца, изготовленными по методу Ленгмюра–Блоджетт. Показано, что начальная скорость реакции сульфидирования линейно зависит от давления сероводорода в системе и подчиняется аррениусовской зависимости от температуры, на основании которой оценено значение энергии активации процесса (87.2 кДж/моль). Для описания процесса предложена оптическая мультислойная модель, в рамках которой проведены оценки изменений оптических характеристик системы.

Мультимолекулярные слои солей жирных кислот, получаемые методом Ленгмюра–Блоджетт, при воздействии газообразного сероводорода по закономерностям топохимической реакции образуют композитную систему мультимолекулярных слоев жирной кислоты, содержащую распределенные в ней нанокластеры сульфида металла [1, 2]. Эти нанокластеры, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами (например, CdS, ZnS, PbS). Электронные и оптические свойства таких полупроводниковых нанокластеров сейчас интенсивно исследуются специалистами в области физики низкоразмерных систем [3, 4].

Несомненно, что знание закономерностей кинетики и механизма топохимической реакции сульфидирования слоев солей жирных кислот позволит создавать композитные системы с заранее заданными физико-химическими свойствами. В этом направлении ранее были выполнены работы по исследованию кинетики сульфидирования методами ИК-спектроскопии и эллипсометрии [5, 6]. В частности, в [6] этими методами нами была исследована кинетика сульфидирования слоев бегената кадмия.

В настоящей работе содержатся результаты комплексного исследования методами автоматической эллипсометрии и ИК-спектроскопии кинетики процесса сульфидирования мультимолекулярных слоев бегената свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слои бегената свинца получали по методу Ленгмюра–Блоджетт. Для формирования монослоя раствор бегеновой кислоты в гексане наносили на поверхность водного раствора азотнокислого свинца с концентрацией 1×10^{-4} моль/л и pH 5.0. Перенос монослоев на подложку осуществляли при 22–23°C и поверхностном давлении 30 мН/м. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния, которые перед нанесением пленки подвергали глубокой очистке с финишной обработкой плавиковой кислотой.

Исследование процесса взаимодействия мультмолекулярных слоев с газообразным сероводородом проводили на быстродействующем автоматическом эллипсометре со временем считывания ~50 мс ($\lambda = 6328$ Å, $\phi_0 = 70°$) в режиме непрерывной записи значений лимбов поляризатора и анализатора. Расчет изменений эллипсометрических углов Δ и Ψ проводили далее по однозонной методике. Исследуемый образец помещали в вакуумную камеру на термостатируемом столике. Камеру откачивали до давления $\sim 10^{-3}$ Торр, устанавливали заданную температуру образца и записывали исходные значения эллипсометрических углов. После этого производили быстрый напуск H_2S до необходимого давления. Сульфидирование проводили при 20–50°C и давлениях H_2S 5–100 Торр. Эксперимент заканчивали после установления новых неизменных во времени значений эллипсометрических углов. Начальные и конечные значения эллипсометрических углов Δ и Ψ измеряли также независимо на эллипсометре ЛЭФ-3М до и после окончания процесса по двухзонной методике. Расчет оптических характеристик слоев бегената свинца осуществляли далее в соответствии с моделями:

1) изотропная однослойная прозрачная пленка – изотропная поглощающая подложка – для расчета показателя преломления и толщины исходных пленок бегената свинца и бегеновой кислоты;

Таблица 1. Результаты эллипсометрических измерений и расчет оптических характеристик пленок бегената свинца до и после завершения процесса сульфидирования (N – количество монослоев $Pb(Bh)_2$)

N	$\Delta_{нач}^{(0)}$	$\Psi_{нач}^{(0)}$	n	d, Å	d_m, Å	t, °C	p_{H_2S}, Торр	$\Delta_{кон}^{(0)}$	$\Psi_{кон}^{(0)}$
30	73.48	39.60	1.538	904	30.1	30	28	68.00	41.20
	73.88	38.82	1.532	913	30.4		83	67.63	41.98
	73.88	39.82	1.532	913	30.4	50	28	68.95	42.01
	72.90	38.95	1.550	885	29.5		83	39.20	42.02
20	83.95	27.92	1.513	636	31.2	30	27	81.42	28.08
	84.07	27.63	1.522	624	31.2		82	81.55	27.48
	84.55	27.82	1.502	638	31.9	50	25	82.07	27.57
	83.50	28.05	1.520	637	31.9		83	80.87	27.93
HBh, 30	74.49	36.99	1.543	851	28.4	–	–	–	–

2) изотропная мультислойная пленка – изотропная поглощающая подложка – для расчета оптических характеристик пленок в процессе и после завершения процесса сульфидирования.

Контроль состава слоев бегената свинца до и после сульфидирования проводили методом ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре Bruker IFS-113V в диапазоне 400–5000 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты эллипсометрических измерений исходных пленок бегената свинца и бегеновой кислоты $\Delta_{нач}$ и $\Psi_{нач}$ и расчетные значения показателя преломления (n), суммарной толщины (d) и толщины, отнесенной к одному монослою (d_m) приведены в табл. 1. Там же приведены значения углов $\Delta_{кон}$ и $\Psi_{кон}$, измеренные после окончания процесса сульфидирования. При сульфидировании бегената свинца наблюдается уменьшение эллипсометрического угла Δ, а угол Ψ либо уменьшается, либо увеличивается. На рис. 1 приведены зависимости относительных изменений эллипсометрических углов $\delta\Delta$ и $\delta\Psi$ во времени для пленок бегената свинца (30 монослоев) в процессе сульфидирования при разных температурах и давлениях H_2S. Видно, что скорость изменения эллипсометрических углов Δ и Ψ зависит как от давления H_2S в системе, так и от температуры образца, тогда как для конечных значений $\delta\Delta_{кон}$ и $\delta\Psi_{кон}$ (после завершения процесса) такой зависимости обнаружено не было. На рис. 2 приведены зависимости скорости изменения угла Δ ($\delta\Delta/\delta t$) в начальный момент времени от давления H_2S в системе в процессе сульфидирования пленок бегената свинца при различных температурах. Можно ожидать, что производная $\delta\Delta/\delta t$ пропорциональна начальной скорости взаимодействия H_2S со слоями бегената свинца. Как видно из данных рис. 2, скорость реакции линейно возрастает с давлением и увеличивается с температурой. Зависимость начальной скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Определенная из этого уравнения энергия активации процесса не зависит от давления H_2S и составляет 87.2 ± 2.1 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель 14.6 ± 0.3.

Контроль за составом слоев при сульфидировании пленок проводился по ИК-спектрам до и после проведения процесса (рис. 3). В спектре пленки до сульфидирования полоса поглощения при 1510 $см^{-1}$ соответствует колебанию COO^--группы в соли (кривая *1*). После сульфидирования эта полоса поглощения исчезает, а появляется новая при 1700 $см^{-1}$, характеризующая колебание C=O в группе COOH кислоты (кривая *2*). ИК-спектры показывают, что реакция сульфидирования в соответствии с уравнением

$$Pb(Bh)_2 + H_2S \longrightarrow PbS + 2HBh$$

проходит практически полностью.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучаемая реакция сульфидирования слоев бегенатов относится к типу гетерогенных реакций газ–твердое тело. Известно довольно много исследований реакций взаимодействия сероводорода с солями и оксидами металлов [7]. Система мультимолекулярных слоев Ленгмюра–Блоджетт имеет важную особенность, существенно упрощающую макрокинетику реакции сульфидирования, которая заключается в том, что реакция протекает в объеме всей пленки. Иными словами, скорость диффузии сероводорода в глубь слоя протекает быстро, и по толщине слоя отсутствует градиент концентрации реагента. Эта особенность слоев Ленгмюра–Блоджетт была нами ранее описана при изучении адсорбции H_2S слоями амино- и пиридинзамещенных диацетиленовых кислот [8]. Более того, однозначное подтвержде-

ние отсутствия диффузионных ограничений в процессе сульфидирования было получено в экспериментах на специально изготовленных комбинированных структурах, представляющих собой чередование слоев бегеновой кислоты и бегената. Так, например, изготавливались две структуры одинаковой толщины (28 монослоев), но с разной последовательностью расположения слоев на подложке: подложка + $Cd(Bh)_2$ (8 монослоев) + HBh (20 монослоев) и подложка + HBh (20 монослоев) + + $Cd(Bh)_2$ (8 монослоев). Кинетика процесса и конечные изменения эллипсометрических углов для этих образцов были в пределах точности эксперимента тождественны.

Все изложенное позволяет нам предложить следующую оптическую модель системы, которая в дальнейшем использована для обработки экспериментальных эллипсометрических результатов. Мультислойная система представляет собой совокупность отдельных монослоев, причем каждый из них мы предполагаем состоящим из двух отдельных слоев (см. рис. 4): 1) слой, соответствующий углеводородной цепочке молекул (слой А), далее считаем, что он характеризуется своими значениями показателя преломления n_a, коэффициента поглощения k_a и толщины d_a, и 2) слой, соответствующий головным частям молекул, содержащим атомы Pb (слой В), для него вводятся значения n_b, k_b и d_b. В начале процесса мы предполагаем, что величины $n_a = n_b$, $k_a = k_b$ и равны соответствующим характеристикам пленки бегената свинца, а $d_a + d_b = d_m$ – толщина монослоя в пленке бегената свинца. После напуска H_2S в систему начинается образование нанокластеров PbS (на рис. 4 показан в виде большого темного круга), при этом величины n_b и k_b изменяются, тогда как толщина d_m предполагается неизменной. Важная особенность данной модели состоит в том, что в ней учитывается отсутствие диффузионных ограничений в процессе, так как считается, что величины n_b и k_b изменяются в каждый момент времени одинаково во всех слоях.

На рис. 5 показаны расчетные зависимости изменений n_b и k_b от времени в процессе сульфидирования. Поиск значений n_b и k_b произведен решением обратной задачи эллипсометрии по оригинальной программе, составленной в среде MathCAD в соответствии с описанной выше моделью мультислойной системы. В расчетах величина d_b варьировалась и была выбрана $d_b = 4$ Å так, чтобы зависимости n_b и k_b от времени для 20- и 30-слойных пленок при одинаковых давлениях и температурах были близки.

Расчеты показывают, что при сульфидировании происходит увеличение n_b и k_b, при этом значение n_b увеличивается непрерывно до ~2.5, тогда как величина k_b растет непрерывно только при 30°C. При температуре образца 50°C наблюдается вначале резкое увеличение k_b до ~0.4–0.7, а затем – уменьшение до ~0.2–0.3. Это может указывать на рассогласование в описании экспериментальных результатов с помощью использованной модели при повышенных температурах образца. Причины такого рассогласования могут заключаться в различных механизмах протекания процесса при разных температурах. При 50°C, например, может быть сильнее выражен процесс агрегации частиц PbS, что будет приводить к заметному изменению d_m, либо, в силу большей подвижности мо-

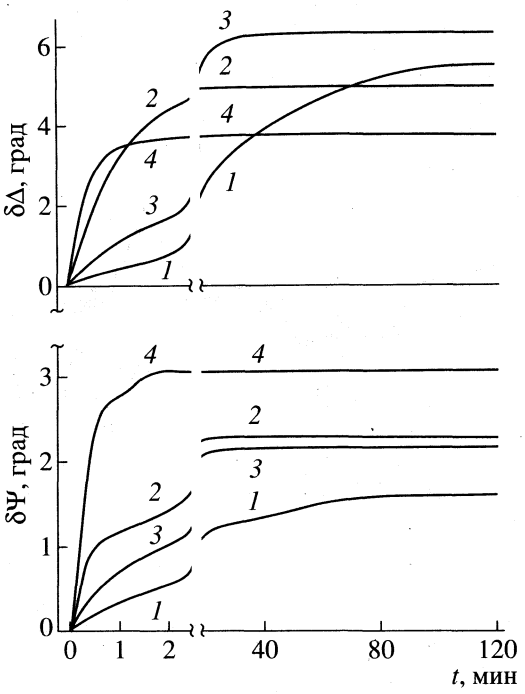


Рис. 1. Зависимости относительных изменений эллипсометрических углов Δ и Ψ во времени в процессе сульфидирования (30 монослоев) при различных давлениях сероводорода в системе (*1*, *2* – 28, *3*, *4* – 83 Торр) и температурах (*1*, *3* – 30, *2*, *4* – 50°C).

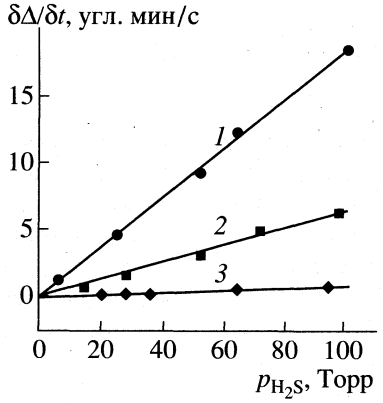


Рис. 2. Зависимости начальной скорости изменения эллипсометрического угла Δ от давления сероводорода в системе при 50 (*1*), 40 (*2*) и 22°C (*3*); 20 монослоев.

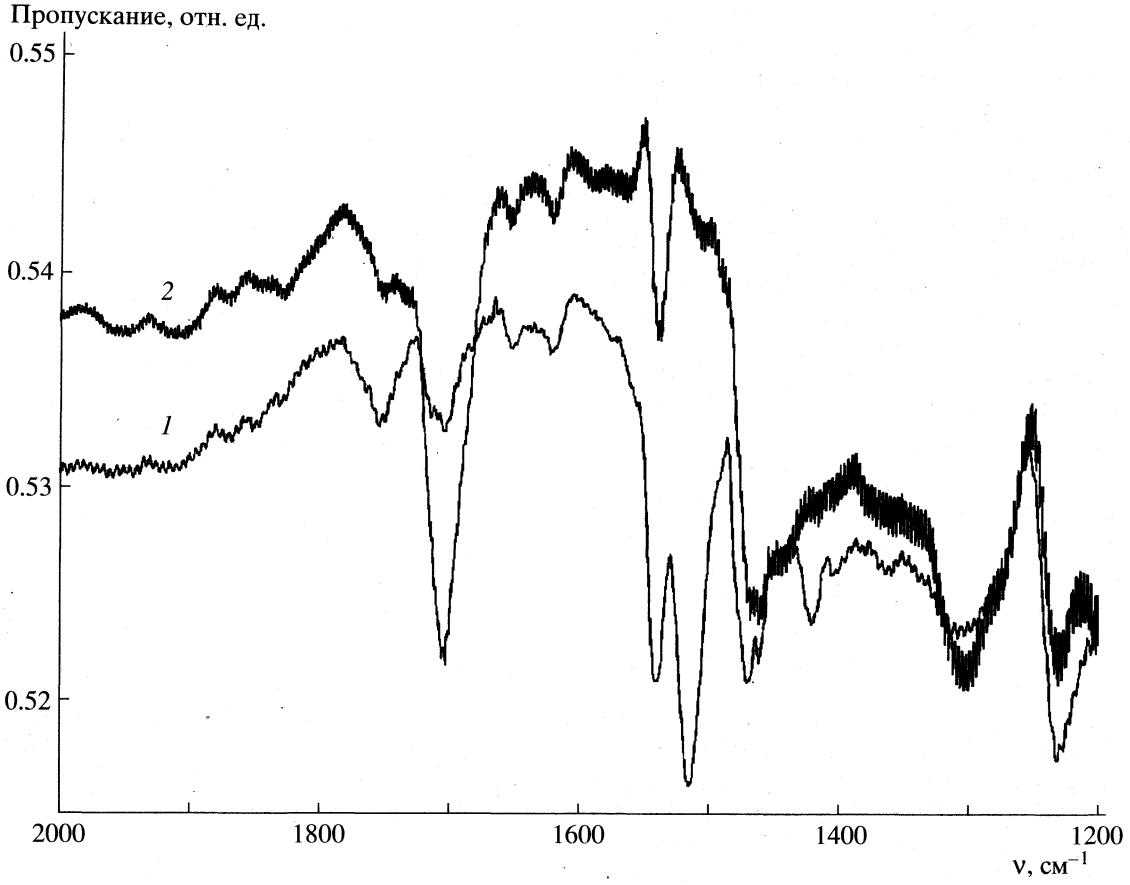


Рис. 3. ИК-спектры пленок бегената свинца (*1*) и после завершения процесса сульфидирования (*2*).

лекул при более высокой температуре, может наблюдаться частичная диффузия образующихся кластеров в глубь пленки. Максимальные расчетные величины $n_b \sim 2.5$ и $k_b \sim 0.7$ меньше полученных для кристаллического PbS ($n = 4.286$, $k = 0.933$ при $\lambda = 6328$ Å [9]), что может указывать на образование PbS в виде высокодисперсной фазы.

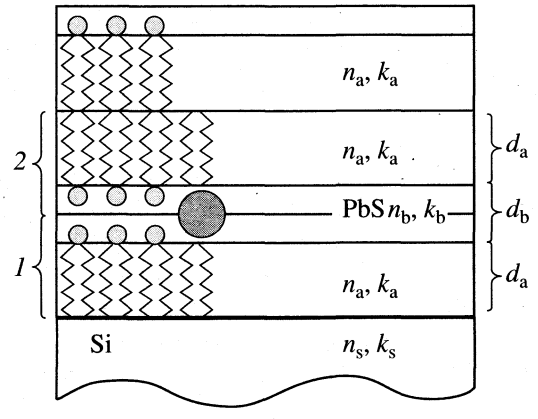


Рис. 4. Оптическая модель отражающей системы, *1* – первый монослой, *2* – второй, Si – подложка; остальные пояснения см. текст.

Таким образом, используя метод эллипсометрии для контроля за скоростью процесса реакции, следует иметь в виду определенную неоднозначность в выборе модели расчета оптических констант и толщины слоя. Эта неоднозначность возникает вследствие не только присутствия дисперсной фазы, но и возможного изменения морфологии мультимолекулярной матрицы при ее трансформации из соли в бегеновую кислоту. В частности, это может быть связано с изменением в процессе положения молекул относительно нормали к подложке. Такое изменение положения молекул будет приводить к значительному изменению толщины пленки. В принципе такие изменения могут быть зафиксированы рентгенодифракционными методами [10]. Но при отсутствии структурных данных расчет изменений оптических характеристик из эллипсометрических измерений в процессе образования нанокластеров не может быть использован для количественных физико-химических исследований по причине трудности выбора адекватной оптической модели системы.

Обсуждение механизма реакции мы проведем с учетом данных нашей работы, в которой ранее было изучено сульфидирование слоев Ленгмю-

ра–Блоджетт бегената кадмия [6]. В табл. 2 представлены термодинамические и кинетические данные для сульфидов кадмия и свинца, необходимые для анализа [11, 12]. Отметим, что в основных чертах закономерности кинетики сульфидирования бегенатов кадмия и свинца весьма похожи, необходимо обратить внимание лишь на то, что энергия активации процесса сульфидирования бегената свинца (87.2 кДж/моль) существенно выше, чем для бегената кадмия и температурная зависимость максимальных значений $\delta\Delta_{max}$ у бегената свинца отсутствует, т.е. тепловой эффект реакции практически равен нулю.

В последовательности элементарных стадий реакции можно выделить основные: стадия хемосорбционного взаимодействия молекулы H_2S с катионом бегената (Cd^{2+} или Pb^{2+}), акт химического взаимодействия, приводящий к образованию единичной молекулы сульфида (CdS или PbS) и двух молекул бегеновой кислоты, и, наконец, стадия ассоциации или конденсации единичных молекул сульфида в кластеры при сопутствующей структурной релаксации молекулярной матрицы бегеновой кислоты.

Можно предполагать, что хемосорбционный комплекс H_2S–$Pb(Bh)_2$ возникает безактивационно за счет водородных связей с участием карбоксильных групп. Акт химического взаимодействия включает участие электронно-возбужденных состояний хемосорбционного комплекса и характеризует трансформацию связей H–S на H–O и Pb–O на Pb–S. Оценки на основании прочностей химических связей показывают, что суммарный эффект экзотермичен и для случая свинца равен 79.6 кДж/моль, а в случае кадмия 139.1 кДж/моль. Важно обратить внимание, что эти оценки очень близки к значениям энтальпий реакции H_r сульфидирования, которые были рассчитаны в работе [6] и приведены в табл. 2.

В первом приближении стадию ассоциации единичных молекул сульфидов можно характеризовать как фазовый переход, сопровождаемый выделением теплоты конденсации за вычетом энергии образования полости в матрице бегеновой кислоты, т.е. это равно разности теплот испарения сульфида и бегеновой кислоты или –171.8 и –188.6 кДж/моль для кадмия и свинца соответственно. Такой анализ позволяет придти к выводу, что лимитирующей стадией процесса, вероятнее всего, является стадия трансформации хемосорбционного комплекса.

Расчет энтальпии реакции сульфидирования, проведенный ранее [6] для случая PbS дает значение 368.7 ккал/моль. Конечная степень превращения бегената при сульфидировании не зависит от температуры. Этот факт, возникающий как следствие образования сульфида в виде высокодисперсной, но не компактной кристаллической

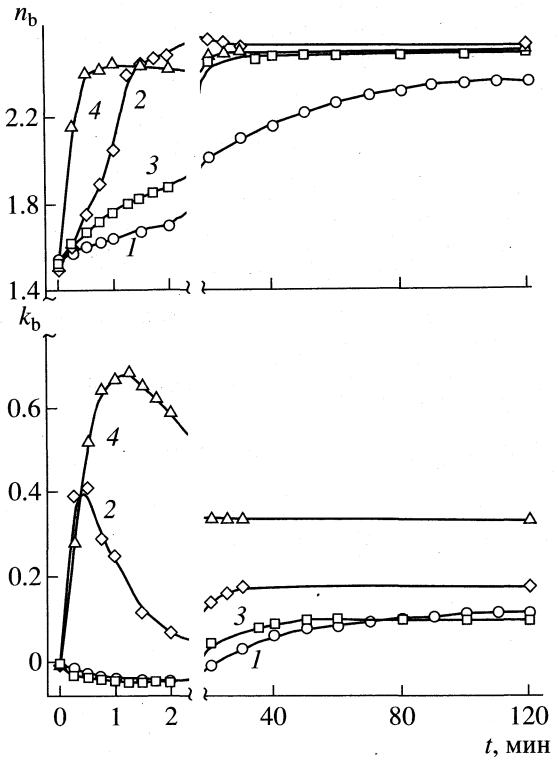


Рис. 5. Зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения от времени, рассчитанные с использованием мультислойной оптической модели отражающей системы; *1–4* – см. рис. 1.

фазы, позволяет оценить характерный размер нанокластеров. Используя оценки поверхностной энергии PbS по Ормонту, получаем величину степени дисперсности на уровне единиц ангстрем [13]. Данная оценка размера нанокластеров косвенно подтверждается и результатами приведенных выше расчетов с использованием мультислойной модели.

Таблица 2. Термодинамические и кинетические данные для сульфидов и реакций сульфидирования бегенатов

Соединение	$-H^0_{298}$	E	$\Delta H_{исп}$	e_{111}	$-H_r$	E_a	ΔH
CdS(тв.)	144.6	276.5	215.4	750	138.7	46.5	4.2
PbS(тв.)	94.4	336.6	230.5	890	88.0	87.2	0

Обозначения: H^0_{298} – стандартная энтальпия образования, E – энергия связи в молекуле (относится к CdS(г) и PbS(г)), $\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения кристалла, H_r – энтальпия реакции сульфидирования, E_a и ΔH – энергия активации и тепловой эффект реакции сульфидирования бегенатов, кДж/моль; e_{111} – поверхностная энергия, эрг/см^2.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32375).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vossmeyer T., Katsikas L., Giersig M. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 7665.
2. *Zylberajch C., Ruaudel-Teixier A., Barraud A.* // Synthetic Metals. 1988. V. 27. P. B609.
3. *Алферов Ж.И.* // Физика и техника полупроводников. 1988. Т. 32. № 1. С. 3.
4. *Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В.* // Там же. 1988. Т. 32. № 5. С. 513.
5. *Peng X., Chen H., Kan S. et al.* // Thin Solid Films. 1994. V. 242. P. 118.
6. *Репинский С.М., Свешникова Л.Л., Хапов Ю.И.* // Журнал. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 829.
7. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. С. 120.
8. *Кручинин В.Н., Свешникова Л.Л., Репинский С.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1470.
9. *Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г.* Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наук. думка, 1987. С. 271.
10. *Клечковская В.В., Кручинин В.Н., Свешникова Л.Л. и др.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 2. С. 233.
11. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: ГНТИ, 1962. С. 103.
12. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. С. 89.
13. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1968. С. 54.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1205–1207

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.214+541.128

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА НА Co–Mn–Cu-ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 1999 г. Е. А. Махов, Г. В. Егорова, С. Н. Ткаченко, В. И. Демидюк, М. П. Попович, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 01.07.98 г.

Исследована кинетика разложения озона на Co, Mn, Cu-цементсодержащем катализаторе. Измерена активность катализатора (γ) при +20 и –20°C. Показано, что на катализаторах высокой активности ($\gamma \sim 10^{-4}$) при определенных пористости и размерах зерна катализатора реакция разложения озона протекает на внешней поверхности катализатора, включая небольшую часть его внутренней поверхности (≈0.05%).

Высокой активностью при сохранении механических свойств обладают цементсодержащие катализаторы, приготовленные на основе оксидов металлов переменной валентности [1–3]. Некоторые из них внедрены и используются в производственных линиях разложения остаточного озона [4].

Цель настоящей работы – изучение влияния оксида кобальта на активность марганец-медного катализатора и кинетики разложения озона на нем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения влияния добавок оксида кобальта на активность цементсодержащего марганец-медного катализатора разложения озона было приготовлено семь катализаторов различного состава. Содержание оксида кобальта в них варьировалось от 0 до 60%. Постоянным поддерживалось содержание талюма (цемента – смеси моно- и диалюминатов кальция), а также отношение MnO_2 : CuO (2 : 1). Как показано в [1], данное отношение компонентов является оптимальным.

Методика приготовления катализаторов и расчет их активности через безразмерный параметр γ, показывающий долю активных, т.е. приводящих к разложению озона столкновений молекул с поверхностью, подробно описана в [5, 6].

В простейшем случае, не учитывающем диффузию озона вдоль потока, расчет γ осуществлялся по формуле

$$\gamma = \frac{4\omega \ln[O_3]_0/[O_3]}{us}, \qquad (1)$$

где $[O_3]_0$ и $[O_3]$ – соответственно концентрация озона на входе и выходе каталитического реактора, заполненного гранулами катализатора, ω – объемная скорость потока, u – тепловая скорость молекул, s – поверхность гранул катализатора.

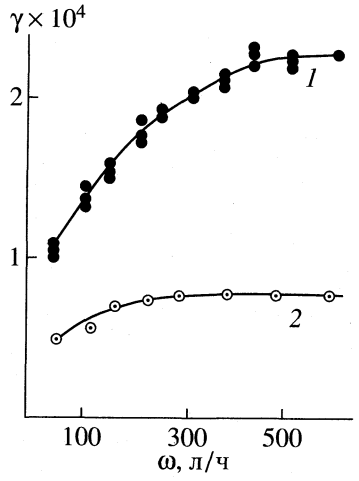
Заметим, что в работах по определению значения γ на различных материалах, например, стекле [7], кварце [8], нержавеющей стали [9], поверхностях атмосферных аэрозолей [10], катализаторах [5] и др. в качестве поверхности рассматривается геометрическая поверхность объекта.

Полученные нами [11], а также, например, в работе [12] данные о зависимости скорости разложения озона от дисперсности (размера зерна) катализатора подтвердили прямую пропорциональность скорости внешней (геометрической) поверхности катализатора. Другими словами, активность γ как величина, отнесенная к единице внешней поверхности, в пределах точности измерений, остается постоянной величиной. Нами исследовался таблетированный катализатор, представляющий собой цилиндры высотой ~0.4 см и диаметром ~0.5 см. Таблетки в количестве 30–40 штук помещались в U-образный стеклянный реактор. Внешняя поверхность катализатора составляла не менее 30 $см^2$. Концентрация озона (десятые об. %) определялась спектрально по поглощению в области полосы Хартли. Исследовалась кинетика разложения озона при различных начальных концентрациях озона, скоростях потока озонокислородной смеси и двух температурах +20 и –20°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены результаты расчета активности Co,Mn,Cu-цементсодержащего катализатора при различных концентрациях озона и двух скоростях потока газа. Результаты показали практическую независимость активности γ от начальных концентраций озона.

Образец Co,Mn,Cu-цементсодержащего катализатора разложения озона с содержанием 40% оксида кобальта показал максимальную активность ($\gamma \approx 2.1 \times 10^{-4}$), что позволило отнести его к наиболее эффективным катализаторам разложе-



Зависимости активности катализатора от скорости потока газа при +20 (*1*) и –20°С (*2*).

ния озона. Указанное значение активности оставалось неизменным лишь при скоростях потока озонокислородной смеси выше 400 л/ч (при 20°С). При меньших скоростях наблюдалось уменьшение активности катализатора. Как видно из рисунка, полученная зависимость представляет собой кривую с насыщением.

Существование такой зависимости, по нашему мнению, связано с тем, что выражение (1) выведено без учета скорости диффузии. На самом деле, необходимо учитывать и скорость диффузии, которая при малых скоростях потока становится сравнимой со скоростью газового потока. Таким образом, на качественном уровне ясно, что замена в формуле (1) величины ω на суммарную скорость (поток плюс диффузия) должна ликвидировать зависимость активности от скорости или, во всяком случае, существенно ее ослабить. Другими словами, лишь при скорости потока озона, равной 400 л/ч и выше лимитирующей стадией становится разложение на поверхности, и процесс протекает во внешнекинетической области.

Обратим внимание, что скорость потока озона к катализатору практически не зависит от температуры, в то время как скорость химической реакции на поверхности быстро увеличивается с ее ростом. Отсюда следует, что чем ниже температура, тем при меньших скоростях потока достигается область насыщения. Эксперимент, как видно из рисунка, подтверждает это.

Полученный нами катализатор обладал пористой структурой: удельная поверхность составляла ~70 $м^2/г$, диаметр пор ~2 нм. В этих условиях свободный пробег молекулы (~10^{-5}–10^{-6} см) значительно больше диаметра пор (~10^{-7} см), и диффузия газа в поры катализатора носит кнудсеновский характер. Влияние переноса вещества в порах твердого тела – внутренняя задача диффузионной кинетики – изучено достаточно детально [13–15].

Состав и активность синтезированных катализаторов (s – площадь поверхности катализатора)

Образец	Талюм, %	CoO, %	MnO_2, %	CuO, %	s, $см^2$	$c_{вх}$, ppm	$c_{вых}$, ppm	$\gamma \times 10^4$, (w = 100 л/ч)	$\gamma_{ср} \times 10^4$, (w = 110 л/ч)	$\gamma \times 10^4$, (w = 220 л/ч)	$\gamma_{ср} \times 10^4$, (w = 220 л/ч)
1	40.00	0.00	40.00	20.00	32.14	4753	2426	0.88	0.926	1.10	1.15
						3073	1530	0.91		1.19	
						1478	735	0.95		1.16	
2	40.00	10.00	33.33	16.66	34.74	6615	3020	0.93	0.939	1.32	1.34
						4875	2185	0.95		1.34	
						2902	1310	0.94		1.36	
3	40.00	20.00	26.66	13.33	31.06	4930	2241	1.02	1.06	1.44	1.48
						3352	1524	1.04		1.49	
						1650	750	1.10		1.52	
4	40.00	30.00	20.00	10.00	33.18	6424	2014	1.36	1.32	1.65	1.70
						4741	1490	1.27		1.72	
						3160	938	1.32		1.74	
5	40.00	40.00	13.33	6.66	30.84	4217	1323	1.37	1.38	1.88	1.84
						2737	890	1.32		1.83	
						1438	424	1.44		1.80	
6	40.00	50.00	6.66	3.33	36.56	4515	1175	1.34	1.35	1.77	1.74
						3327	840	1.37		1.76	
						1749	445	1.36		1.70	
7	40.00	60.00	0.00	0.00	28.52	4464	1636	1.29	1.23	1.56	1.55
						3027	1184	1.18		1.56	
						1700	643	1.21		1.60	

Глубина проникновения реакции в глубь пор определяется, как известно, фактором диффузионного торможения, степенью доступности поверхности $f = v_D/v$, где v_D и v – скорость реакции, осложненная диффузией газа внутри пор и неосложненная ею. При этом величина поверхности, на которой протекает реакция, может быть определена как $s_{раб} = s_{полн}f$, где $s_{полн}$ – полная поверхность катализатора, включающая и внутреннюю поверхность.

Показано (например в [14]), что для реакции первого порядка

$$f \cong \text{th}\, h/h, \quad h = L(2k/rD)^{1/2}.$$

Таким образом, h – безразмерный параметр, зависящий от структурных параметров зерна катализатора (L – длина пор, r – радиус пор) и от соотношения константы скорости k (см/с) и коэффициента диффузии D. Можно показать, что величина k связана с активностью катализатора γ соотношением $k = \gamma u/4$.

Действительно, скорость химической реакции на поверхности может быть выражена через концентрацию реагирующих молекул в объеме вблизи поверхности [16]

$$v = k_{пов}c_{пов} = kc\ .$$

Размерности величин $k_{пов}$ и k – c^{-1}, см/с, $c_{пов}$ и c – молек/см^2 и молек/см^3 соответственно.

Выберем расстояние от поверхности до области с концентрацией c равным длине свободного пробега, тогда молекулы пройдут его со средней (тепловой) скоростью u. Число столкновений с единицей поверхности за единицу времени составит $Z = uc/4$ и по определению коэффициента активности

$$\gamma = kc/Z = 4k/u.$$

Учтем, что для молекулярного потока вещества в поры катализатора коэффициент кнудсеновской диффузии $D = 2ru/3$ [13], тогда

$$h = \frac{L}{2r}(3\gamma)^{1/2}.$$

Для оценки значения L (длины поры катализатора) воспользуемся выражением $L = \sqrt{2}\, V_3/s_3$ [8], где V_3 и s_3 – величины объема и поверхности зерна катализатора, получаем $L \cong 0.1$ см.

Приведенные выше формулы позволяют оценить значения h, f, γ на той поверхности $s_{раб}$, где действительно протекает реакция. По результатам расчета глубина проникновения реакции f в глубь пор составляет $\sim 6 \times 10^{-4}$, $s_{раб} \sim 1700$ см^2. Величина γ с учетом внутренней диффузии может быть оценена по формуле

$$\gamma = \frac{4\omega \ln([O_3]_0/[O_3])}{us_{раб}}, \qquad (2)$$

где значение $s_{раб}$ может быть рассчитано по приведенным выше формулам. Это приводит к меньшим значениям активности γ по сравнению с рассчитанными по формуле (1).

Несмотря на приближенную оценку ряда величин, картина в общем ясна. Реакция разложения озона происходит на внешней поверхности катализатора, включая небольшую часть ($\sim 5 \times 10^{-4}$) внутренней поверхности катализатора (поверхность устьев пор). Аналогичные данные получены в [13] для катализаторов со значением $\gamma \sim 10^{-4}$. Хотя приводимые выше данные и помогают представить истинную картину разложения озона на активном пористом катализаторе, но многочисленные приближения и весьма грубая оценка ряда параметров не позволяют провести строгий, количественный расчет ряда величин, прежде всего, активности γ. Поэтому в настоящее время расчет активности катализаторов проводится по формуле (1), где в качестве рабочей поверхности рассматривается внешняя поверхность катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Попович М.П. и др.* // Катализатор для разложения озона. Патент России № 2077946. 1997.
2. *Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Киреева Л.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1076.
3. *Demidyuk V.I., Tkachenko S.N., Yegorova G.V. et al.* // Proc. Regional conf. on ozone generation and application to water and waste water treatment. 26–28 May. Moscow, 1998. P. 421–436.
4. *Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Егорова Г.В. и др.* // Хим. пром-сть. 1992. № 10. С. 604.
5. *Попович М.П.* // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 5. С. 427.
6. *Киреева Л.А., Ткаченко С.Н., Попович М.П. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1992. Т. 33. № 4. С. 342.
7. *Olzyna K., Cadle D.* // J. Geoph. Res. 1979. V. 84. P. 1771.
8. *Егорова Г.В., Мордкович Н.Ю., Попович М.П.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1756.
9. *Ткалич В.С., Климовский А.О., Лисаченко А.А.* // Кинетика и катализ. 1984. № 25. С. 110.
10. *Звенигородский С.Г., Сирота В.Г., Скоблико-ва А.Л.* // Журн. прикл. химии. 1985. № 4. С. 929.
11. *Сабитова Л.В.* Разложение озона на катализаторах окисного типа и некоторых природных материалах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1987. 182 с.
12. *Тарунин Б.И., Переплетчиков М.Л., Климова М.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 163.
13. *Уиллёр Э.* // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М., 1955.
14. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980.
15. *Зельдович Я.Б.* // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. № 1. С. 163.
16. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1208–1214

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 548.1

ИЗОЛИНИИ ОТНОШЕНИЯ ЧИСЛА АССОЦИАТОВ К ИХ ОБЪЕМУ НА *p,T*-ДИАГРАММЕ ВОДЫ

© 1999 г. В. И. Лаптев

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

Поступила в редакцию 15.09.97 г.

Рассмотрена вода как совокупность ассоциатов, включая единичные молекулы. Суммарное количество этих частиц взято в качестве четвертой переменной уравнения Ван-дер-Ваальса, что означает переход от модели несжимаемых шаров к модели флюида с переменным числом частиц разной симметрии. Показано, что состояния воды с равным числом ассоциатов в единице объема изображаются на *p,T*-диаграмме прямыми линиями (σ-изолинии). Показано, что кривизна линии насыщения является причиной пересечения части σ-изолиний жидкой воды вблизи критической точки; точки пересечений образуют на *p,T*-диаграмме линию, которую можно рассматривать как проекцию складки поверхности состояний жидкости.

Водородные связи воды обеспечивают ей особое место среди жидкостей. Ассоциацию молекул в воде, представляющей собой консервативную систему частиц, удобно характеризовать отношением значений некоторого свойства в гипотетическом, неассоциированном (начальном) и ассоциированном (конечном) состояниях. В работе [1] автором данной работы использовано отношение β объема V, приходящегося на моль ассоциатов, включая единичные молекулы, к молярному объему V_0 гипотетического неассоциированного флюида.

Гипотетическое состояние пара воды, в котором нет межмолекулярного взаимодействия, позволяет рассматривать молекулы как материальные точки. Такое представление о газе соответствует модели идеального газа. Тогда значения V_0 такого пара можно найти из уравнения $pV_0 = RT$. Расчет значений V реального водяного пара необходимо вести с учетом собственного объема молекул, т.е. с позиций модели реального газа.

В модели Ван-дер-Ваальса молекулы представлены в виде несжимаемых одинаковых шаров. Как известно, молекулы менее симметричны, чем шар. В этом состоит ограниченность модели Ван-дер-Ваальса. Ее внутреннее противоречие видится в недопустимости описания поведения ансамблей ассоциированных частиц, хотя включает в себя причину их возникновения – межмолекулярное взаимодействие.

Предпринято множество попыток разрешить это противоречие видоизменением уравнения состояния. Во всех случаях количество ассоциатов учитывалось только в виде поправочных коэффициентов. Примером может служить модель ван-дер-ваальсовского ассоциированного флюида. Ожидаемое согласие расчета *p,V,T*-свойств различных веществ с экспериментом не было достигнуто, так как в каждом конкретном случае возникала необходимость получения труднодоступных знаний о составах ассоциатов.

К настоящему времени накоплены обширные знания теплофизических свойств газов и жидкостей. Представляется актуальным использовать знание этих свойств не для поиска уравнения состояния, а для расчета количеств ассоциатов, если считать величины p и T известными из эксперимента. В этой связи автор данной работы предложил записывать известное кубическое уравнение состояния относительно моля ассоциатов, а не их исходных молекул [1].

Замена в уравнении Ван-дер-Ваальса числа N_0 исходных молекул на число N ассоциатов означает переход от модели несжимаемых одинаковых шаров к модели флюида в виде системы из переменного числа разных частиц как сферической, так и иной симметрии. При этом число исходных молекул на единицу массы осталось постоянным, но удельное количество ассоциатов стало четвертой переменной уравнения состояния. Становится возможным определение количества ассоциатов и степени ассоциации β молекул флюида из такого уравнения состояния только на основе экспериментальных *p,T*-данных.

Используя *p,T*-данные воды, как наиболее тщательно изученного вещества, найдены [1] значения $\beta = V/V_0 = N_0/N$, которые приведены в табл. 1. Видно, что при 588.15 K значение V пара может превосходить значение V_0 в 1.99 раза, а воды – в 2.88 раза. Значения β воды по всей линии насыщения лежат в интервале 1.63–2.88 и содержат в себе информацию о сети водородных связей. Заметим, что в исходных посылках расчета величин β понятие о водородной связи не использовано.

Таблица 1. Количество σ (моль/м^3) ассоциатов воды, включая единичные молекулы, и коэффициенты A (МПа) и B (МПа/К) уравнения (7) в интервале температур от тройной (273.16 К) до критической точек (647.27 К)

$T_н$, К	$\sigma_н$	β	$-A$	$B \times 10^6$	$\sigma_н$	β	$-A$	B
	пар				вода			
273.16	0.2771	0.97	4.242×10^{-2}	2.304	28060	1.98	435.0	1.592
283.15	0.5256	0.99	1.526×10^{-1}	4.370	27840	1.99	428.3	1.513
293.15	0.9639	1.00	5.132×10^{-1}	8.014	27630	2.01	421.6	1.438
303.15	1.686	1.00	1.571×10^{0}	14.02	27400	2.02	414.8	1.368
313.15	2.841	1.00	4.458×10^{0}	23.62	27170	2.03	408.0	1.303
333.15	7.206	1.00	2.869×10^{1}	59.93	26700	2.08	393.9	1.183
353.15	16.17	1.01	1.445×10^{2}	134.5	26210	2.06	379.5	1.075
373.15	32.82	1.01	5.952×10^{2}	273.2	25690	2.07	364.7	0.9775
393.15	61.26	1.02	2.073×10^{3}	510.3	25140	2.08	349.3	0.8889
423.15	137.7	1.03	1.047×10^{4}	1149	24260	2.10	325.1	0.7694
443.15	220.8	1.04	2.693×10^{4}	1848	23620	2.11	308.1	0.6970
473.15	414.1	1.05	9.474×10^{4}	3487	22560	2.13	281.0	0.5972
503.15	721.4	1.08	2.875×10^{5}	6132	21340	2.15	251.5	0.5055
523.15	1013	1.10	5.664×10^{5}	8685	20410	2.17	230.1	0.4474
543.15	1395	1.12	1.076×10^{6}	12120	19340	2.20	206.7	0.3907
573.15	2210	1.16	2.698×10^{6}	19700	17270	2.29	164.7	0.3024
583.15	2571	1.18	3.651×10^{6}	23180	16210	2.36	145.2	0.2659
588.15	2773	1.19	4.249×10^{6}	25180	13100	2.88	94.67	0.1808
600.15	3335	1.22	6.145×10^{6}	30860	13330	2.70	98.22	0.1865
605.15	3608	1.23	7.191×10^{6}	33690	13340	2.64	98.32	0.1867
607.15	3725	1.24	7.667×10^{6}	34930	13340	2.62	98.24	0.1865
623.15	4882	1.29	1.317×10^{7}	47670	13160	2.42	95.75	0.1826
643.15	7770	1.44	3.335×10^{7}	84590	12310	2.02	83.70	0.1636
645.15	8462	1.48	3.956×10^{7}	94740	12050	1.93	80.22	0.1581
647.15	10080	1.58	5.612×10^{7}	120800	11380	1.72	71.49	0.1446
647.27	10920	1.60	6.589×10^{7}	136000	10960	1.61	66.35	0.1367

В данной работе анализируется температурный ход изолиний числа ассоциатов N, включая единичные молекулы, в объеме v на p,T-диаграмме воды. Задача сводится к нахождению величины "количества вещества" воды. Напомним, что "количеством вещества" называется количество частиц, а не их масса [2, 3]. Отношение числа частиц к постоянной Авогадро N_A называется молем. Количество вещества является седьмой основной величиной СИ, обозначается буквой ν и принципиально отлична от массы. Производные величины от массы и количества вещества показаны в следующей схеме:

Масса, m	Количество вещества, ν
Молярная масса, $M = m/\nu$	Удельное количество вещества, ν_m
Плотность вещества, $\rho = m/v$	Плотность количества вещества, σ
Удельный объем вещества, $v_m = v/m$	Молярный объем вещества, $V_{мол} = v/\nu$

Понятия "удельное количество вещества" и "плотность количества вещества" сформулированы автором данной работы [4] и определены уравнениями

$$\nu_m = \nu/m \text{ (моль/кг)}, \quad (1)$$

$$\sigma = \nu/v \text{ (моль/м}^3\text{)}. \quad (2)$$

Из схемы вытекают необходимые в данной работе соотношения

$$\sigma = \rho/M, \quad (3)$$

$$\sigma/\nu_m = \rho. \quad (4)$$

Заметим, что величину "количество вещества" не следует называть "числом молей", как величину "масса" не называют "числом килограммов" [3]. Количество вещества ν – количество атомов, молекул, ионов и других структурных единиц, из которых состоит материя [2, 3]. В данной работе за структурные единицы воды приняты ассоциаты, включая единичные молекулы.

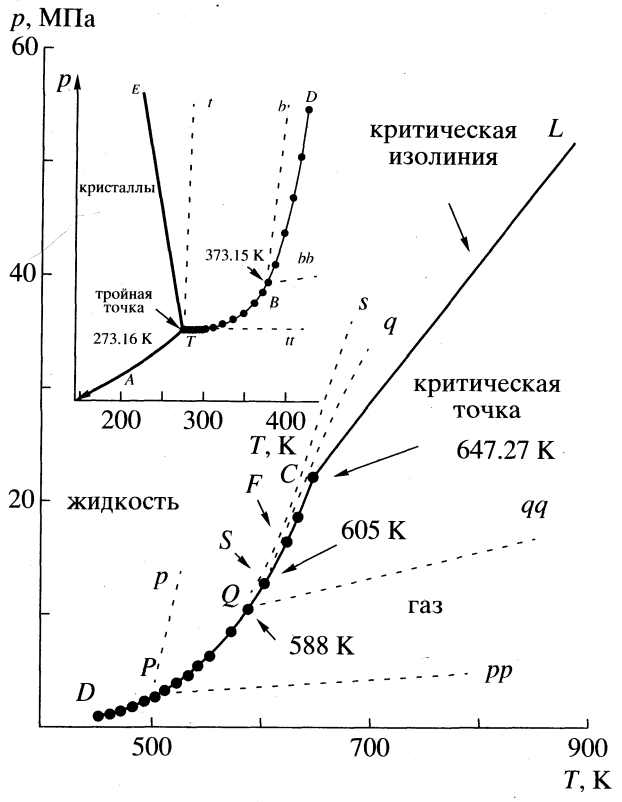


Рис. 1. Линия насыщения воды (черные кружки) и σ-изолинии постоянных чисел ассоциатов воды и пара (пунктир) в окрестности критической точки *C*, а также тройной точки *T* и нормальной точки кипения (вставка).

Заметим, что число N ассоциатов является в общем случае неизвестной функцией p и T. Ее можно ввести в уравнение состояния заменой в традиционном уравнении Ван-дер-Ваальса постоянной величины N_0 на $N = f(p, T)$. В результате оно будет содержать в себе четвертую переменную – количество вещества. Для объема v оно имеет вид

$$p = \nu RT/(v - b\nu) - a\nu^2/v^2, \qquad (5)$$

где ν – количество ассоциатов, включая единичные молекулы.

Величина b в уравнении (5) учитывает собственный объем ассоциатов. Она представляет собой сумму $\sum(b_i n_i)$, где n_i – мольная доля i-го сорта ассоциата. В равновесном реальном газе уменьшение количества ассоциатов i-го сорта приводит к увеличению количества ассоциатов иного сорта. Поскольку величины b_i и n_i также изменяются в противоположных направлениях, то сумму $\sum(b_i n_i)$ можно считать в первом приближении постоянной. Она не должна отличаться от постоянной традиционного уравнения Ван-дер-Ваальса, если считать, что ассоциаты представляют собой системы несжимаемых шаров. Свойства шаров, представляемых как молекулы реального газа, не влияют на значение величины a в уравнении (5), так как последняя характеризует действие сил сцепления молекул на границе газа. Она также не должна отличаться от постоянной a традиционного уравнения Ван-дер-Ваальса.

Равенство констант a и b традиционного уравнения Ван-дер-Ваальса и уравнения (5) можно показать также, приравняв нулю первую и вторую частные производные давления по температуре: вид зависимостей величин a и b от критических параметров вещества одинаков в обоих случаях. В данной работе константы a и b воды найдены по критическим параметрам и приняты равными 0.533 (Н м^4)/моль и 3.052×10^{-5} м^3/моль соответственно [5, 6]. Третья константа R представляет собой универсальную газовую постоянную.

Отношение ν/v, согласно соотношению (2), имеет смысл плотности количества вещества σ. Введем ее в уравнение (5). В результате оно будет иметь уже три переменные величины и примет вид

$$p = \sigma RT/(1 - b\sigma) - a\sigma^2. \qquad (6)$$

Представляют интерес линии на диаграмме состояния, где σ = const, т.е. число ассоциатов в единице объема остается постоянным. Назовем их σ-изолиниями. Началом σ-изолиний служат линии равновесия. Тогда каждую σ-изолинию, исходящую из линии насыщения, можно характеризовать температурой насыщения $T_н$. Согласно уравнению (6), на p,T-диаграмме σ-изолинии пара и жидкости представляют собой прямые

$$p = A(T_н) + TB(T_н), \qquad (7)$$

где $A(T_н) = -a\sigma_н^2$ и $B(T_н) = \sigma_н R/(1 - b\sigma_н)$. Значения A и B могут быть найдены подстановкой величин $\sigma_н$ и констант Ван-дер-Ваальса. Значения $\sigma_н$ по линии насыщения находились подстановкой в уравнение (6) p,T-данных из [5]. Результат представлен в табл. 1. Там же приведены рассчитанные подстановкой величин $\sigma_н$ значения констант A и B уравнения σ-изолиний.

Температурный ход σ-изолиний показан на рис. 1. Изображены σ-изолинии *Tt* воды и *Ttt* пара, исходящие из тройной точки (273.16 K), а также σ-изолинии *Bb* воды и *Bbb* пара, исходящие из нормальной точки кипения (373.15 K). Вблизи критической точки (647.27 K) показаны σ-изолинии *Pp*, *Qq*, *Ss* воды и *Ppp*, *Qqq* пара.

Отметим, что σ-изолиния *Tt* делит область существования воды на две части. Первая часть мала, она лежит между σ-изолиниями *tT* воды, тройной точкой *T* и линией равновесия кристалл–вода. "Заполняют" ее σ-изолинии, начинающиеся на линии равновесия кристалл–вода. На рис. 1 эта область изображена схематично. Аналогичная область p,T-диаграммы есть и у пара (обозначена буквами *A–T–tt*). Ее "заполняют" σ-изолинии пара, исходящие из линии равновесия кристалл–

пар. Обе области интересны для описания плавления и сублимации льда соответственно.

В данной работе рассмотрены σ-изолинии воды, которые начинаются на линии равновесия вода–пар. Они заполняют *t–T–tt*-область *p,T*-диаграммы (рис. 1), включающую в себя тройную *T* (273.16 K, 661.2 Па) и критическую *C* точки (647.27 K, 22.115 МПа).

На рис. 1 видно, что с ростом температуры линия насыщения и σ-изолинии воды сближаются, так как первая является прямой, а последняя выпукла к оси температур. Казалось, что σ-изолинии с $T_н > 588$ K могут пересечь линию насыщения. Однако расчет величин Δp и ΔT – изобарической и изотермической удаленности σ-изолинии от критической точки – показал, что пересечение σ-изолиний с линией равновесия не происходит. Значения Δp, ΔT найдены по формулам

$$\Delta p = (p_i - p_c)_{T = T_c}, \quad (8)$$

$$\Delta T = (T_i - T_c)_{p = p_c}, \quad (9)$$

где p_i – давление воды, рассчитанное по уравнению (7) для $T = T_c$, а T_i – температура воды, рассчитанная также из уравнения (7), но для $p = p_c$. В табл. 2 приведены рассчитанные значения Δp, ΔT изолиний, проходящих вблизи критической точки. Видно, что величины Δp, ΔT не меняют своего знака, равны нулю только для критической σ-изолинии. Следовательно, σ-изолинии воды не пересекают линию насыщения.

Значения Δp, ΔT из табл. 2 показывают, что с ростом температуры σ-изолинии с $T_н > 588$ K сближаются между собой. Примером могут служить σ-изолинии *Qq* ($T_н$ = 588.15 K) и *Ss* ($T_н$ = 605.15 K) на рис. 1, 2. Расчеты показывают, что вблизи критической точки происходит их пересечение. Координаты точек пересечения σ-изолиний находились по формулам [7]

$$T_{i,j} = (A_i - A_j)/(B_j - B_i), \quad (10)$$

$$p_{i,j} = (A_i B_j - A_j B_i)/(B_j - B_i), \quad (11)$$

где *A* и *B* – коэффициенты уравнения (7), значения которых даны в табл. 1. Имеются параллельные изолинии. Примером служат σ-изолинии воды с $T_н$ = 600.15 K и 607.15 K, поскольку они имеют равные значения *B* (табл. 1).

Точки пересечений σ-изолиний образуют на *p,T*-диаграмме линию *KOC*, которая соединяется с линией насыщения в критической точке (рис. 2). Линии *KOC* и насыщения схожи в том, что одному значению *p* (или *T*) соответствует два значения σ. Например, пересечению σ-изолиний *Qq* и *Ss* воды (точка *O* на рис. 2) соответствуют значения σ, равные 13100 и 13340 моль/м^3 (табл. 1). Точке *Q* (588.15 K) линии насыщения (рис. 2) соответствуют также два значения σ: воды – 13100 моль/м^3 и пара – 2773 моль/м^3 (табл. 1).

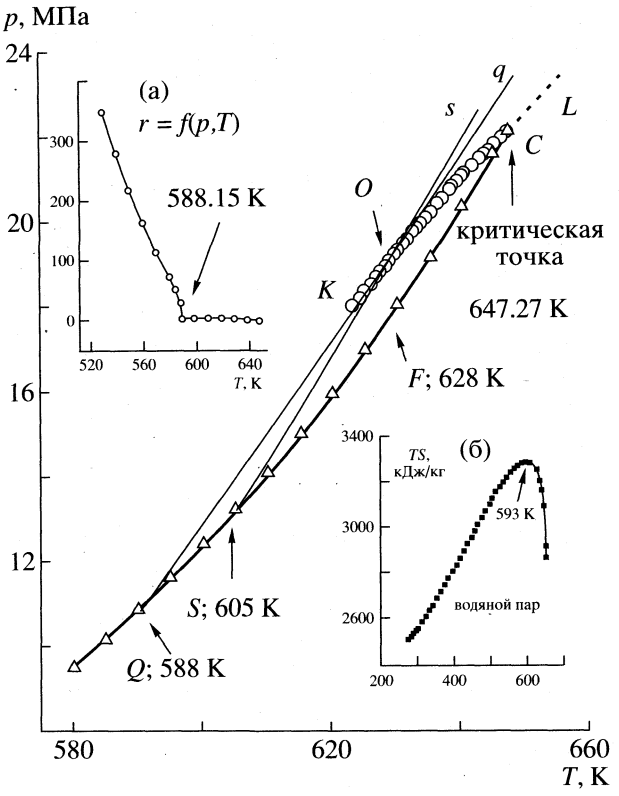


Рис. 2. Линия *QC* насыщения (треугольники) и линия *KOC* пересечения σ-изолинии воды (светлые кружки), а также температурные зависимости расстояния *r* между σ-изолиниями воды и критической точкой (вставка а) и произведения энтропии и температуры пара (вставка б).

Точки линий *KOC* и насыщения различаются тем, что двум значениям σ одной точки насыщения отвечают два агрегатных состояния – вода и пар, а двум значениям σ одной точки линии *KOC* – одно: только вода. Важно, что точкам линии *KOC* должны соответствовать также и два значения плотности. Согласно соотношению (3), они равны $\rho_{1,2} = \sigma_{1,2}\beta M_0$, где M_0 – масса моля молекул, а значение β может быть рассчитано без знания составов ассоциатов [1]. Значение β воды в точке *O* рис. 2 (628 K, 18.91 МПа) равно 2.38. Тогда значения ρ в ней будут равны ρ_1 = 13100 × 2.38 × × 0.018015 = 562 кг/м^3 и ρ_2 = 13400 × 2.38 × × 0.018015 = 575 кг/м^3. Однако точке *O*, согласно таблицам теплофизических свойств воды [5], соответствует только одно значение $\rho_{эксп}$ = 569.2 ± ± 0.6 кг/м^3. С точки зрения автора, противоречие кажущееся и может быть пояснено следующим образом.

Известное из эксперимента значение $\rho_{эксп}$ является средним для двух рассчитанных выше $\rho_{1,2}$. Этот факт наводит на мысль, что линия *KOC* по-

Таблица 2. Степень удаленности по температуре (ε*) и давления ($\tilde{p}$ *) начала σ-изолиний от критической точки, а также "изотермическое" (ΔT, ε) и "изобарическое" (Δp, $\tilde{p}$) расстояния изолиний от критической точки

Начало σ-изолиний			Положение σ-изолиний вблизи критической точки			
$T_н$, K	$-\varepsilon^*$	$-\tilde{p}^*$	$-\Delta T$, K	$-\varepsilon$	Δp, МПА	$\tilde{p}$
528.15	0.184	0.804	78.1	0.121	338	15.4
548.15	0.153	0.731	56.2	0.0868	211	9.59
568.15	0.122	0.638	34.8	0.0538	110	5.00
583.15	0.0991	0.554	18.1	0.0280	48.0	2.18
588.15	0.0913	0.522	1.49	0.0023	2.70	0.123
589.15	0.0898	0.516	1.63	0.0025	2.97	0.135
593.15	0.0836	0.489	1.88	0.0029	3.47	0.158
598.15	0.0759	0.455	2.00	0.0030	3.73	0.170
603.15	0.0682	0.418	2.04	0.0031	3.82	0.174
605.15	0.0651	0.403	2.05	0.0031	3.82	0.174
607.15	0.0620	0.388	2.03	0.0031	3.79	0.173
608.15	0.0604	0.380	2.02	0.0031	3.77	0.171
613.15	0.0527	0.339	1.94	0.0030	3.62	0.165
618.15	0.0450	0.297	1.82	0.0028	3.36	0.153
623.15	0.0373	0.252	1.65	0.0025	3.01	0.137
628.15	0.0295	0.205	1.42	0.0021	2.56	0.116
633.15	0.0218	0.156	1.14	0.0017	2.02	0.0918
638.15	0.0141	0.103	0.80	0.0012	1.38	0.0623
643.15	0.00637	0.0480	0.40	0.0006	0.66	0.0300
644.15	0.00482	0.0366	0.31	0.0004	0.50	0.0227
645.15	0.00328	0.0250	0.22	0.0003	0.34	0.0155
646.15	0.00173	0.0133	0.12	0.0001	0.18	0.0082
647.15	0.00018	0.0014	0.01	0.0000	0.014	0.0006
647.27	0	0	0	0	0	0

казывает такие состояния воды, которые можно рассматривать как равновесные смеси двух жидкостей. Свойства этих жидкостей различаются незначительно. Например, скачок $\Delta\sigma$ в точке *O* (рис. 2) равен 13340 – 13100 = 240 моль/м^3 (табл. 1), а скачок ρ = 575 – 562 = 13 кг/м^3. Самопроизвольно эта смесь жидкостей в гравитационном поле Земли не расслаивается. Поэтому в таблицах теплофизических свойств воды [5] нет непосредственных сведений о свойствах жидких компонентов смеси: даются экспериментально измеренные удельные объемы их смесей.

Аналогами смеси двух жидкостей H_2O в части значений их плотностей могут служить, например, природный кислород, представляющий собой смесь изотопов, или нормальный водород, включающий в себя 25% *пара*-водорода и 75% *орто*-водорода. Последние различаются взаимной ориентацией ядерных спинов атомов. Спонтанного расслоения этих смесей не происходит. Примером иного случая служит жидкий гелий, представляющий из себя смесь двух жидкостей. Различаются они вязкостью: у одной вязкость равна нулю, у другой – нет. Спонтанное "расслоение" жидкостей гелия наблюдается в виде перетекания сверхтекучего гелия через края сосуда, в то время как "вязкий" гелий остается в нем.

Таким образом, информация о существовании двух жидкостей H_2O не противоречит опыту изучения свойств других веществ. Вероятно, гравитационного поля Земли недостаточно для самопроизвольного расслоения этих жидкостей воды. Иначе достаточно малая ошибка измерения плотности воды, не превышающая 0.1% при данных температурах, позволила бы почувствовать расслоение жидкостей H_2O даже в стальной аппаратуре при таких значениях p и T, как ~21 МПа и ~630 K. Необходимо искать условия вынужденного их расслоения.

Анализ температурного хода σ-изолиний воды и их пересечений позволяет также дать качественную геометрическую интерпретацию пере-

хода от критической точки воды к критической линии водных растворов. Напомним в этой связи, что поверхность насыщения в трехмерном p,v,T-пространстве считается перпендикулярной p,T-плоскости. Именно поэтому ее проекция на p,T-плоскости имеет вид линии с бесконечно малой толщиной. Между тем температуры $T_н$ насыщения σ-изолиний воды и температуры $T_{i,j}$ их пересечений связаны следующими соотношениями:

$$T_{i,j} > T_{н,i} > T_{н,j}, \quad (12)$$

$$T_{i,j} < T_{н,i} < T_{н,j}, \quad (13)$$

$$T_{н,i} < T_{i,j} < T_{н,j}. \quad (14)$$

Условия (12)–(14) выполняются в случае, если поверхность насыщения перпендикулярна p,T-плоскости только до 628.15 K. Свыше данной температуры нормаль этой поверхности в области насыщения жидкости составляет малый, но отличный от нуля угол с p,T-плоскостью. Другими словами, поверхность насыщения при $T > 628.15$ K испытывает дополнительный локальный изгиб в сторону оси давлений. В результате линия жидкости в проекции на p,T-плоскость оказывается несколько ближе к оси давлений, чем линия пара. Изгиб поверхности насыщения мал, но достаточен, чтобы считать толщину этой части линии насыщения воды уже конечной величиной.

Если же этот изгиб поверхности насыщения постепенно увеличивать, то наступит момент, когда линии насыщения жидкости и пара возле критической точки не будут составлять одну линию на их проекции на p,T-плоскость. В итоге часть линии насыщения как бы расщепится, образуя двухфазную область равновесия жидкость–пар. Причем в критическом состоянии линии жидкости и пара снова сойдутся. Форма этой области и положение критической точки будут зависеть от степени и направления локального изгиба поверхности насыщения.

С другой стороны известно, что при переходе унарных систем в бинарные критическая точка растягивается в критическую линию, а линия насыщения расщепляется, образуя различной формы двухфазные области равновесия жидкость–пар. Примечательно, что эти формы можно получить описанным выше локальным изгибом поверхности насыщения. Если считать, что дополнительный локальный изгиб поверхности насыщения вызывается изменением концентрации водного раствора, то изогнутую таким образом поверхность насыщения свыше 628.15 K можно считать своеобразной областью зарождения растворов. Ее протяженность в шкале температур составляет 19 K (628.15–647.27 K), в шкале давления – 31.7 атм (18.91–22.115 МПа). В проекции на p,T-плоскость она выглядит как часть линии насыщения, обозначенная на рис. 2 буквами *FC*. Со стороны воды ее граница выпукла к оси давлений за счет дополнительного изгиба.

Важно отметить, что изгиб поверхности насыщения деформирует поверхность состояний жидкости так, что на ней появляется складка. Ее проекцией на плоскости p,T-плоскости и является линия пересечений σ-изолиний воды, обозначенная на рис. 2 буквами *KOC*.

Геометрическую иллюстрацию образования складки может дать температурная зависимость кратчайшего расстояния r между критической точкой и σ-изолиниями воды. Расчет величины r проведен по уравнению

$$r = (\Delta p/k)(-\Delta T/n)/[(\Delta p/k)^2 + (-\Delta T/n)^2]^{1/2}, \quad (15)$$

где $k = 1$ Па, а $n = 1$ K. Уравнение (16) составлено на основе представления расстояния r перпендикуляром, проведенным из критической точки к σ-изолинии. На рис. 2а виден резкий излом температурной зависимости r. Он свидетельствует об изменениях в структуре воды, которые отражаются складкой на поверхности состояний жидкости.

Расчет функции $r = f(p, T)$ пара показал, что она монотонна и не имеет излома, характерного для жидкой воды. Поверхность насыщения выпукла в сторону оси температур, пересечения σ-изолиний пара исключены. Поэтому на поверхности состояний пара складки нет. Все же изгиб поверхности насыщения, связанный со складкой поверхности состояний воды, взаимосвязан некоторым образом со структурными изменениями в паре. Об этом свидетельствует максимум при 593 K (рис. 2б) температурной зависимости произведения TS насыщенного пара, построенной по данным [5]. Вероятно, выше этой температуры в водяном паре уже начинают формироваться фрагменты сетки водородных связей.

Взаимное положение складки поверхности состояний жидкости и критической точки воды показано в табл. 2 с помощью известных из теории критического состояния [8–11] безразмерных величин

$$\varepsilon \equiv (T - T_c)/T_c, \quad (16)$$

$$\tilde{p} \equiv (p - p_c)/p_c. \quad (17)$$

Например, согласно соотношениям (11), (12), точке O пересечения σ-изолиний Qq и Ss воды на рис. 2 соответствуют $T = 628$ K и $p = 18.91$ МПа. Ее степень удаленности от критической точки ($T_c = 647.27$ K, $p_c = 22.115$ МПа) невелика и составляет $\varepsilon = -0.0298$ и $\tilde{p} = -0.1449$ (табл. 2). Отметим, что локальные экстремумы величин ε, $\tilde{p}$, Δp, ΔT соответствуют одной σ-изолинии Ss с $T_н = 605.15$ K.

Значения ε, $\tilde{p}$ точек пересечения других σ-изолиний воды (табл. 2) показывают, что складка расположена в той окрестности критической

точки, где имеются значительные по величине флуктуации плотности $\Delta\rho_f$. Таким образом, складка поверхности состояний жидкости показывает p и T, при которых скачки $\Delta\rho$, воды, обусловленные пересечением σ-изолиний, суммируются со статистическими флуктуациями плотности и $\Delta\rho_f$. Именно в этой области состояний воды с ростом температуры отмечается увеличение в 50–100 раз ошибки измерений плотности воды [5].

В [12] обращено внимание на тот факт, что общеизвестное уравнение Ван-дер-Ваальса удовлетворительно описывает свойства вещества вплоть до $T/T_c \approx 0.96$. Для воды это составляет 621 K. Примечательно, что с этой температуры и начинается дополнительный изгиб поверхности насыщения и образование складки на поверхности состояний воды, а приращение ΔTS пара меняет знак (рис. 2).

По мнению автора данной работы, величина $T/T_c \approx 0.96$ указывает не на ограниченность уравнения Ван-дер-Ваальса, а на необходимость переосмысления его содержания. Если придерживаться модели несжимаемых шаров, то расчет плотности воды с достаточной точностью возможен до $T/T_c \approx 0.96$. Если же трактовать уравнение Ван-дер-Ваальса с позиций модели предложенной автором данной работы модели флюида как системы из переменного числа разных частиц любой симметрии, то расчет плотности воды возможен и в окрестности критической точки. Подробно схема расчета изложена в [13].

В случае применения к уравнению Ван-дер-Ваальса модели флюида с переменным числом частиц исчезает и основной аргумент его критики: критический коэффициент сжимаемости p_cV_c/RT_c перестает зависеть от химической индивидуальности вещества и становится равным теоретическому – 0.378 [1]. В данной работе получена неизвестная ранее информация о существовании складки поверхности состояний воды при $T/T_c > 0.96$. Ее нужно проверить экспериментально. Заметим, что Ван-дер-Ваальс создал теорию складок поверхностей состояний [14], но не имел таких тщательно изученных теплофизических свойств воды, чтобы показать возможность складки поверхности состояний воды.

На наш взгляд, анализируемые в данной работе явления вполне возможны у простых жидкостей. Примером могут служить экспериментально обнаруженные две жидкие фазы гелия и ассоциаты в жидком аргоне.

Автор признателен А.А. Лопаткину и Ю.А. Любимову за проявленный интерес к работе, полезные советы и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лаптев В.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1552.
2. *Сена Л.А.* Единицы физических величин и их размерности. М.: Наука, 1977. 336 с.
3. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии: В 6 т. М.: ВИНИТИ, 1988. Т. 6. Физическая химия. Фотохимия. 560 с.
4. *Лаптев В.И.* // О плотности количества вещества. М., 1986. 9с. – Деп. в ВИМИ 25.03.86, № Д06732.
5. *Вукалович М.П., Ривкин С.А., Александров А.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.
6. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 188 с.
7. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1973. 831 с.
8. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 419 с.
9. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
10. *Фишер М.* Природа критического состояния: Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 221 с.
11. *Браут Т.* Фазовые переходы. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 288 с.
12. *Новиков И.И.* // Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука, 1975. С. 5–21.
13. *Лаптев В.И.* Количество вещества в газовых и некоторых конденсированных средах. М.: Наука, 1989. 64 с.
14. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. В 2-х т. Пер. с нем. М.: ОНТИ, 1936. Т. 1. 452 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1215–1219

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.67:546.121+541.123.22

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ

© 1999 г. А. А. Потапов*, И. Ю. Пархоменко**

* Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт динамики систем и теории управления, Иркутск
** Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Иркутск

Поступила в редакцию 14.01.98 г.

Получены концентрационные зависимости действительной ε' и мнимой ε" составляющих диэлектрической проницаемости водных растворов галогенидов аммония в широком диапазоне концентраций (от концентрации, соответствующей бесконечному разбавлению, до насыщенного состояния растворов) на частоте 9.1 ГГц. Установлено специфическое поведение зависимостей ε'(*c*) и ε"(*c*) для раствора фторида аммония в ряду NH_4Hal, обусловливаемое неразрушающим характером встраивания ионов NH_4^+ и F^- в каркас воды. Установлено, что в области бесконечного разбавления механизм разрушения водного каркаса анионами Cl^-, Br^-, I^- одинаков. Показано, что поведение зависимостей ε'(*c*) и ε"(*c*) водных растворов галогенидов аммония подтверждает протонно-активационную природу диэлектрической поляризации, характерную для систем с водородными связями.

Ранее нами были проведены исследования особенностей поведения диэлектрических свойств водных растворов, структурно изоморфных воде (таких как водные растворы фтороводорода, аммиака, пероксида водорода) [1–3]. Для всех этих растворов характерным является неразрушающий характер растворения. С этой точки зрения несомненный интерес представляют водные растворы галогенных солей аммония, у которых молекулы воды и ионы аммония имеют одинаковую тетраэдрическую структуру. В водном растворе ионы аммония ведут себя почти так же как и молекула аммиака [2], сохраняя у воды сетку водородных связей. Поэтому изучение диэлектрических свойств водных растворов галогенидов аммония может дать дополнительную информацию о природе водородных связей.

Нами выполнены измерения действительной ε' и мнимой ε" составляющих диэлектрической проницаемости (ДП) водных растворов галогенидов (фторида, хлорида, бромида и иодида) аммония на СВЧ в широком диапазоне концентраций (начиная от бесконечного разбавления и до насыщенных растворов). Измерения проведены на установке, предназначенной для измерения величин ε' и ε" проводящих растворов [4]. Погрешность измерения по ε' составляет 1.5%, по ε" – 5%, разрешающая способность по ε' и ε" ~ 0.01, рабочая частота 9.1 ГГц; рабочая температура 20°C.

Растворы готовили из реактивов марки "х. ч." или "ч. д. а." и бидистиллированной воды. Измерения величин ε' и ε" выполняли по точкам, соответствующим заданным концентрациям, и в режиме непрерывной регистрации параметров при смешивании компонентов раствора.

Результаты измерений ДП в зависимости от концентрации растворов галогенидов аммония представлены на рис. 1–4.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости ε'(*c*) и ε"(*c*) во всем доступном диапазоне концентраций. Данные зависимости имеют вид, характерный для большинства водных растворов. В случае электролитов [5] это объясняется разрушением водного каркаса при введении в него полярных добавок. В случае структурно изоморфных воде сис-

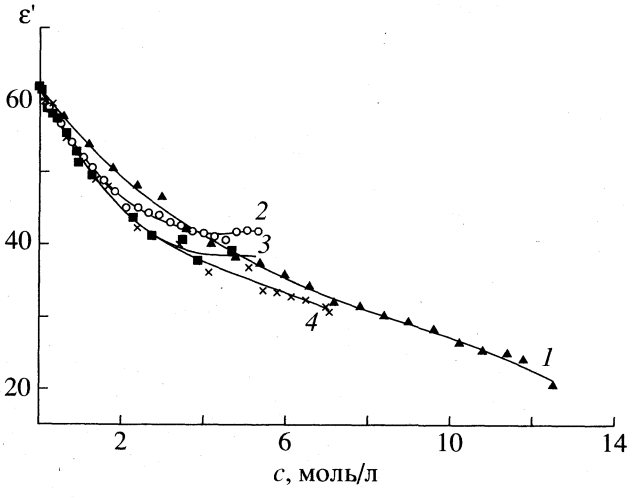


Рис. 1. Зависимости ε'(*c*) водных растворов галогенидов аммония в широком диапазоне концентраций: *1* – фторид аммония, *2* – хлорид аммония, *3* – бромид аммония, *4* – иодид аммония.

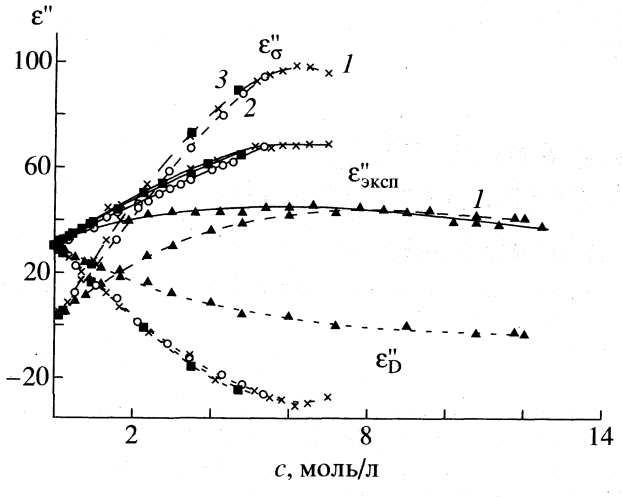


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon''(c)$, $\varepsilon''_\sigma(c)$ и $\varepsilon''_D(c)$ водных растворов галогенидов аммония в широком диапазоне концентраций. Обозначения такие же, как на рис. 1.

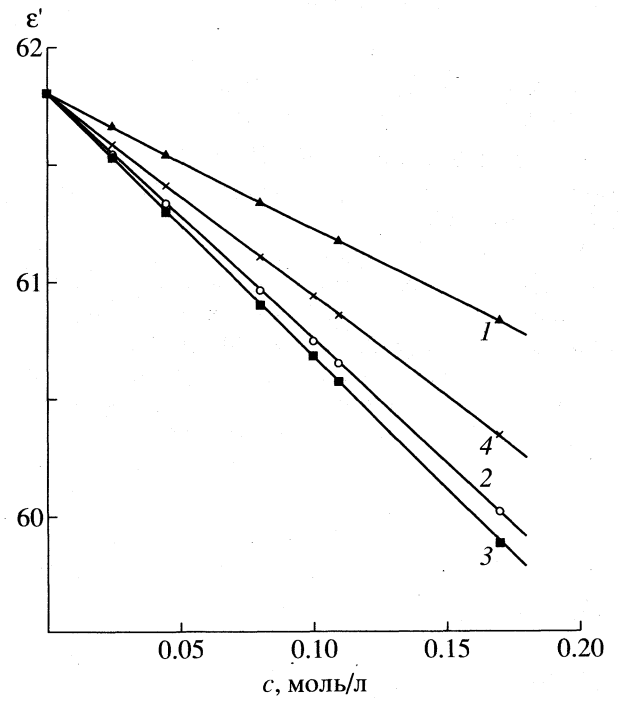


Рис. 3. Зависимости $\varepsilon'(c)$ водных растворов галогенидов аммония в области бесконечного разбавления. Обозначения такие же, как на рис. 1.

тем растворение носит характер замещения при сохранении у водного раствора сетки водородных связей. Исходя из ранее полученных результатов [1, 2], можно предположить и в растворах галогенидов аммония действие аналогичных механизмов растворения. Ион NH_4^+ имеет тетраэдрическую конфигурацию, сходную по электронному строению со структурой молекул H_2O, и вследствие этого он приобретает способность образовывать водородные связи с молекулами H_2O. Поэтому этот катион встраивается в структуру воды, фактически не разрушая ее каркаса. То же самое можно сказать и о механизме встраивания аниона F^- в водный каркас, который также имеет тетраэдрическую электронную структуру, вершины которой занимают неподеленные электронные пары. У анионов последующих галогенидов (Cl^-, Br^-, I^-) пирамидальное строение утрачивается почти полностью, поэтому их растворение сопровождается преимущественным разрушением водного каркаса. Это значит, что для объяснения наблюдаемого поведения зависимости $\varepsilon'(c)$ следует исходить из специфики поляризации воды и характера влияния на нее ионов аммония и галогенидов.

Зависимости на рис. 1 можно разделить на три характерных участка: область бесконечного разбавления (0–0.5 моль/л), средних концентраций (0.5–2.5 моль/л) и область больших концентраций (от 2.5 моль/л до насыщения).

На рис. 3 представлен начальный участок первой области. Его отличает линейный характер зависимостей ДП всех растворов. В этой области ДП раствора определяется только характером замещения/внедрения молекул воды молекулами галогенидов аммония и характером взаимодействия их с водным каркасом, но еще не зависит от межмолекулярных и межионных взаимодействий. Поэтому далее будем рассматривать влияние различных ионов галогенидов на ДП соответствующих водных растворов.

В ряду F^-, Cl^-, Br^-, I^- анион F^- занимает особое место в силу того, что у него наиболее выражена тетраэдрическая электронная структура. Доказательством сохранения данной структуры также может служить образование твердых растворов замещения фторида аммония со льдом [6] вплоть до концентраций NH_4F, равной 7.44 мол. %. В литературе имеются данные о стеклообразовании в растворе NH_4F–H_2O, которое начинается при концентрации 8 мол. % [7].

В качественном отношении наблюдаемую зависимость $\varepsilon'(c)$ водного раствора фтористого аммония на ее линейном участке можно объяснить, используя полученный ранее вывод о действии в водных растворах аммония и фтористого водорода совершенно иного (неориентационного) типа поляризации – протонно-активационного [8]. Интенсивность такого рода поляризации определяется преимущественно количеством "активных" водородных связей, т.е. связей, на которых имеются по одному протону. Наличие протона на связи обеспечивает ему возможность активационных перескоков между двумя почти равноценными энергетическими состояниями, что собственно и лежит в основе формирования флуктуирующего

электрического момента и соответственно протонного механизма поляризации. Но у катиона NH_4^+ вершины тетраэдра заняты, и они могут выступать в растворе только в качестве доноров протонов, и при размещении ими каждой молекулы воды теряется по две "активных" водородных связи. У анионов F^- все вершины тетраэдра заняты неподеленными парами, поэтому они являются акцепторами протонов. В области бесконечного разбавления ионы в растворе не взаимодействуют друг с другом, поэтому растворение молекул NH_4F будет приводить к потере 4 активных водородных связей (по 2 в. с. за счет образования D-дефектов на катионах NH_4^+ и по 2 в. с. за счет образования L-дефектов на анионах F^-). Это означает, что в растворе NH_4F число активных водородных связей, приходящихся на один ион замещения, должно быть в 4 раза меньше, чем в растворах аммиака и фтороводорода. Отсюда следует, что крутизна спадающей зависимости $\varepsilon'(c)$ у раствора NH_4F должна быть больше, чем у растворов NH_3 и HF также в 4 раза. Действительно, сравнение экспериментальных данных дает ожидаемое отношение $\Delta\varepsilon(NH_4F)/\Delta\varepsilon(NH_3) = \Delta\varepsilon(NH_4F)/\Delta\varepsilon(HF) \approx 4$ (при $c \le 1$ моль/л).

У остальных галогенов тетраэдрическая электронная структура выражена существенно слабее. Поэтому растворение NH_4Hal в воде сопровождается разрушением водного каркаса в узлах внедрения анионов галогенов, что приводит к дополнительному уменьшению числа "активных" водородных связей по сравнению с раствором NH_4F и соответственно к еще более быстрому падению зависимости $\varepsilon'(c)$.

Некоторое различие в крутизне у зависимостей $\varepsilon'(c)$ растворов хлорида, бромида и иодида аммония можно объяснить различием у этих растворов плотности составляющих их микрочастиц (при заданной концентрации), различием ионной поляризуемости у ионов Cl^-, Br^- и I^-, а также различием чисел гидратации этих анионов (обусловленных различием их геометрических размеров). Подтверждением тому могут служить аналогичные зависимости $\varepsilon'(c)$ для водных растворов хлоридов щелочных металлов [5]. Они расходятся веерообразно, хотя и с меньшим углом наклона (в связи с меньшими величинами ионных поляризуемостей катионов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и несколько меньшими геометрическими размерами этих катионов). Приблизительно одинаковая крутизна зависимостей $\varepsilon'(c)$ растворов NH_4Hal может свидетельствовать об одинаковом механизме растворения анионов галогенидов в воде (кроме иона F^-), что является следствием новых данных по действительной составляющей ДП, имеющих в настоящее время наибольшую точность.

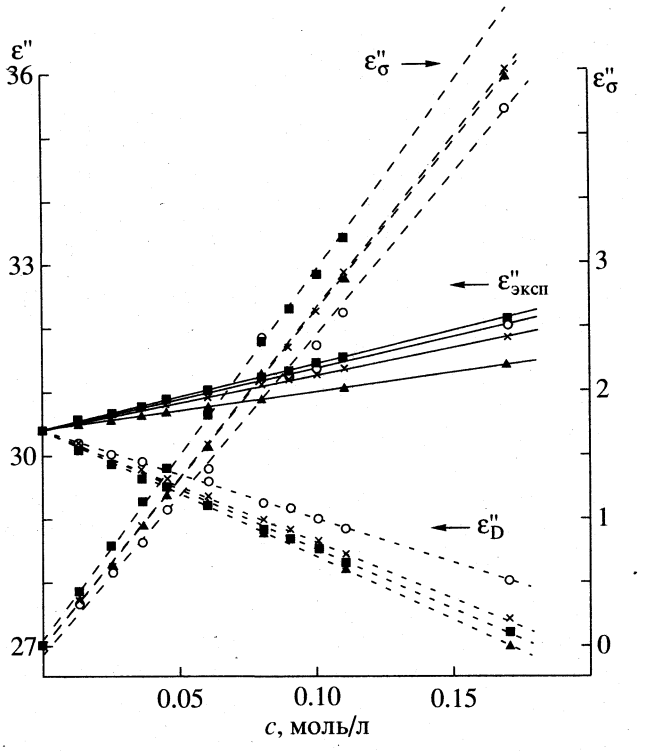


Рис. 4. Зависимости $\varepsilon''(c)$, $\varepsilon''_\sigma(c)$ и $\varepsilon''_D(c)$ водных растворов галогенидов аммония в области бесконечного разбавления. Обозначения такие же, как на рис. 1.

Настоящий вывод хорошо согласуется с общепринятыми представлениями о процессах растворения в водных растворах электролитов, сопровождаемых разрушением водного каркаса и образованием ионных атмосфер.

При концентрациях $c \ge 1$ моль/л (рис. 1) зависимости $\varepsilon'(c)$ водных растворов NH_4Hal начинают отклоняться от линейных зависимостей $\varepsilon'(c)$, что можно объяснить началом действия эффекта перекрывания ионных атмосфер. Различие размеров анионов галогенидов определяет различие в прочности их ионных атмосфер, а следовательно, и различие в степени их взаимодействия, что собственно и приводит к наблюдаемому неединообразному поведению зависимостей $\varepsilon'(c)$ в данной области. Из рис. 1 следует, что энергия взаимодействия между ионными атмосферами ослабляется по мере увеличения размеров анионов, так как при этом напряженность электрического поля иона уменьшается. Что касается более плавного поведения зависимости $\varepsilon'(c)$ фторида аммония, то это можно связывать с неразрушающим характером встраивания анионов F^- в "узлы" водной решетки и относительно слабым взаимодействием "элементарных ячеек", формируемых на основе аниона F^-, друг с другом (наподобие взаимодействия между ионными атмосферами).

Третья область зависимости $\varepsilon'(c)$ характеризуется своим "насыщением"; оно особенно выражено у растворов NH_4Cl и NH_4Br в области концентраций $c \geq 2.5$ моль/л (рис. 1). Такое поведение можно объяснить, исходя из представлений о структуре раствора в виде некоторой матрицы (водного каркаса) с включениями в ее узлах ионных атмосфер. При концентрациях $c \geq 2.5$ моль/л раствор становится "однокомпонентным", состоящим только из ионных атмосфер (представляющих собой гидратированные ионы).

У раствора NH_4I эффект насыщения проявляется не так сильно как у растворов NH_4Cl и NH_4Br; судя по зависимости $\varepsilon'(c)$ при концентрациях $c \geq 2.5$ моль/л деформационная поляризуемость ионных атмосфер продолжает уменьшаться, что свидетельствует о продолжающейся стабилизации раствора NH_4I.

На рис. 2 и 4 приведены концентрационные зависимости мнимой составляющей ДП (коэффициента диэлектрических потерь) ε'' растворов, а также зависимости $\varepsilon''_\sigma(c)$, построенные по данным удельной электропроводности σ [9, 10], причем потери на "сквозную" проводимость задаются соотношением: $\varepsilon''_\sigma = \sigma/\varepsilon_0\omega$, где ε_0 – электрическая постоянная, ω – круговая частота. На рис. 2 и 4 нанесены также зависимости величины $\varepsilon''_D = \varepsilon'' - \varepsilon''_\sigma$, которая представляет собой диэлектрические потери ε''_D на переориентацию молекул в процессе их поляризации. Из рис. 2 следует, что все точки ε''_D (кроме NH_4F) ложатся на одну кривую (здесь величина ε''_σ раствора NH_4Br по [9] скорректирована по более достоверным данным проводимости ионов Br^- и ее температурному коэффициенту [11]). В целом поведение зависимости $\varepsilon''_D(c)$ отражает процесс разрушения водной структуры. Можно предположить, что наблюдаемое поведение описывается релаксационной теорией Дебая [6], согласно которой величины приращений $\Delta\varepsilon'(c)$ и $\Delta\varepsilon''(c)$ связаны между собой соотношением $\Delta\varepsilon''_D/\Delta\varepsilon' = \omega\tau_D$, где $\omega = 2\pi f$, f – рабочая частота, τ_D – время диэлектрической релаксации. Рассчитанное по нему время релаксации для всех растворов в области бесконечного разбавления равно $\tau_{DP} \approx 10$ пс. Это означает, что энергия разрушения водного каркаса для всех растворов в области бесконечного разбавления приблизительно одинакова и равна [12]: $U = RT\ln(\tau_{DP}/\tau_{DB})$, где τ_{DB} – время диэлектрической релаксации воды (равное 8 пс). Подстановка в это соотношение величин $T = 293$ K, $\tau_{DP} \approx 10$ пс, $\tau_{DB} \approx 8$ пс дает $U \approx$ ≈ 0.5 ккал/моль. Это энергия, затрачиваемая на разрушение водного каркаса.

В области средних концентраций время релаксации изменяется так: $\tau_D(Cl) > \tau_D(Br) > \tau_D(I)$; причем сами значения τ_{DP} увеличиваются по мере повышения концентрации растворов, отражая факт перехода в растворе от водородных связей к более сильным ион-дипольным взаимодействиям, формирующим ионные атмосферы. Увеличение времени релаксации в ряду Cl–Br–I является следствием большей жесткости ионных атмосфер у растворов NH_4Cl по сравнению с раствором NH_4Br и тем более с раствором NH_4I.

При более высоких концентрациях оставшиеся молекулы воды идут на формирование ионных атмосфер, которые образуют "гомогенный" раствор. Изоморфность ионных структур предполагает приблизительно одинаковый механизм поляризации и соответствующий вклад диэлектрических потерь ε''_D и объясняет наблюдаемое поведение зависимостей $\varepsilon''(c)$.

В области средних и больших концентраций поведение зависимости $\varepsilon''(c)$ водного раствора фторида аммония, так же как и зависимости $\varepsilon'(c)$, выпадает из общей для всех остальных растворов галогенидов аммония кривой $\varepsilon''(c)$. Из рис. 1 и 2 видно, что наклон зависимости $\varepsilon''(c)$ по мере увеличения концентрации уменьшается при почти неизменном наклоне зависимости $\varepsilon'(c)$. Это означает, что при увеличении концентрации раствора время релаксации τ_{DP} уменьшается, что, в свою очередь, приводит к уменьшению энергии растворения молекулы NH_4F и соответственно к уменьшению энергии связи анионов F^- с молекулами воды, образующими водный каркас. Это и понятно, поскольку при внедрении аниона F^- в решетку воды в растворе освобождается по две водородных связи на каждый анион F^-.

Таким образом, идет неразрушающее замещение молекул воды в гексагональной структуре водной решетки катионами NH_4^+, сопровождаемое потерей "активных" носителей поляризации (вследствие потери подвижных протонов на линии водородной связи); это приводит к соответствующему уменьшению ДП водного раствора. И одновременно, анионы галогенов Cl^-, Br^-, I^- при своем растворении разрушают водный каркас, что приводит не только к разрушению водородных связей, но и к переходу от протонного типа поляризации молекул водного каркаса к обычному ориентационно-деформационному типу поляризации. Первый тип поляризации характеризуется высокой протонно-активационной поляризуемостью, обеспечивающей высокую ДП воды и водных систем (систем с водородными связями). Второй тип поляризации обусловлен ориентационной поляризуемостью слабо связанных молекул воды (она приблизительно в три раза меньше протонно-активационной поляризуемости) и пре-

имущественно деформационной поляризуемостью ионных атмосфер (которая меньше даже ориентационной поляризуемости).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Потапов А.А., Пархоменко И.Ю.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 4. С. 570.
2. *Потапов А.А., Пархоменко И.Ю.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 1985.
3. *Потапов А.А., Пархоменко И.Ю.* // Там же. 1998. Т. 72. № 9. С. 1929.
4. *Потапов А.А.* // Приборы и техника эксперимента. 1993. № 5. С. 170.
5. *Потапов А.А., Зорина И.Ю., Ливанцова С.А., Черняк А.С.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 10. С. 1593.
6. *Потапов А.А.* Молекулярная диэлькометрия. Новосибирск: Наука, 1994. С. 265.
7. *Кириленко И.А., Иванов А.А., Кудинов И.Б.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 9. С. 1563.
8. *Потапов А.А.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 7. С. 1461.
9. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 488.
10. *Зинюк Р.Ю., Позин М.Е., Куприянова И.Н.* // Исследования в области неорганической технологии. Л.: Наука, 1972. С. 192.
11. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.
12. *Лященко А.А., Коковина Г.В., Лилеев А.С.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 88.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1220–1226

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49

ВЛИЯНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ МАГНЕТИТА В ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

© 1999 г. А. И. Горичев*, Б. Е. Зайцев*, А. Д. Изотов**

*Российский университет дружбы народов, Москва

**Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Поступила в редакцию 18.05.98 г.

Изучено влияние концентрации хлороводородной кислоты и неводных растворителей на кинетику растворения магнетита. Предложены методы расчета кинетических постоянных на основе использования принципов гетерогенной и электрохимической кинетики. Обсуждена модель механизма растворения магнетита, учитывающая кислотно-основные и адсорбционные характеристики магнетита. Найдено, что стимулирующие эффекты влияния неводных растворителей на кинетические процессы объясняются изменением величины потенциала на границе оксид/электролит.

Многочисленные исследования влияния различных факторов на кинетику растворения оксидов железа в растворах электролитов были направлены на проверку соответствия различных модельных представлений гетерогенной и электрохимической кинетики [1–11]. Потребность в реальных моделях определяется необходимостью регулирования кинетических процессов растворения оксидов железа с целью оптимизации технологических процессов выщелачивания руд, промывок теплообменного оборудования [12]. В ряде работ [3, 13–15] развиты представления о строении двойного электрического слоя на границе оксиды железа–электролит. Применимость этих теорий позволила детализировать ряд стадий адсорбционного механизма растворения оксидов железа и обосновать, что процесс растворения оксидов определяется электрохимической кинетикой. Предложен ряд электрохимических моделей сопряженного перехода ионов железа в раствор и из раствора ионов H^+ [16–19]. Эти модели позволили выявить и обосновать ряд особенностей растворения оксидов железа. Однако влияние неводных растворителей на кинетику растворения изучено слабо и неизвестен механизм их воздействия.

Цель данной работы – изучить кинетические закономерности влияния концентрации хлороводородной кислоты и неводных растворителей на скорость растворения магнетита и других оксидов железа с целью выявления природы лимитирующей стадии процесса растворения с позиций гетерогенной и электрохимической кинетики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли закись-окись железа магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3). Для предотвращения внутренней диффузии выбиралась беспористая фракция размером $(0.8–1.0) \times 10^{-2}$ см. Навеску оксида (0.231 г) вводили в термостатированный реактор ($V = 500$ мл), содержащий хлороводородную кислоту и добавки неводных растворителей различных концентраций и температур. Для снятия внешнедиффузионных затруднений растворение проводили при интенсивном перемешивании ($500 < \omega < 800$, об/мин). Основные результаты по кинетике процесса были получены при $T = 295$ K. За кинетикой процесса следили по суммарной концентрации ионов железа, определяемой в пробе фильтрата, отбираемой через определенные промежутки времени, спектрофотометрическим методом при помощи *о*-фенантролина по методике, описанной в [20]. Для электрохимических исследований использовали потенциостатические и потенциодинамические методы на магнетитовом электроде. Образцы магнетита изготовляли в виде стержней диаметром 3–4 мм и закрепляли эпоксидной смолой в стеклянных трубках. Контакт с оксидом осуществляли через ртуть. Полированные электроды магнетита помещали в раствор с различным содержанием фона KCl и неводных растворителей. Значение pH поддерживали хлороводородной кислотой. Электродный потенциал магнетита измеряли относительно хлорсеребряного электрода ($E_{хл} = 0.203$ В) и пересчитывали на водородную шкалу.

Концентрированные растворы неводных растворителей, содержащих хлористый водород, готовили путем насыщения "условно безводных" растворителей (ацетон, диоксан, этиленгликоль, метиловый, этиловый и другие спирты) газооб-

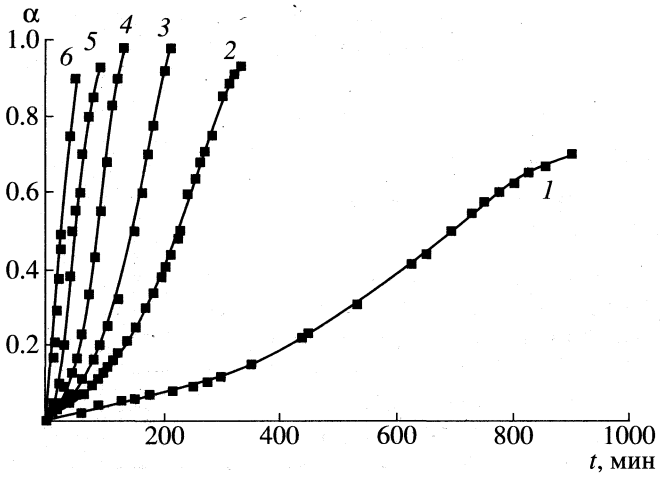


Рис. 1. Зависимости доли растворенного магнетита (α) от времени (*t*) при различных концентрациях хлороводородной кислоты (*T* = 295 K): *1* – 1.87, *2* – 3.75, *3* – 3.96, *4* – 4.98, *5* – 5.56, *6* – 5.96 моль/л.

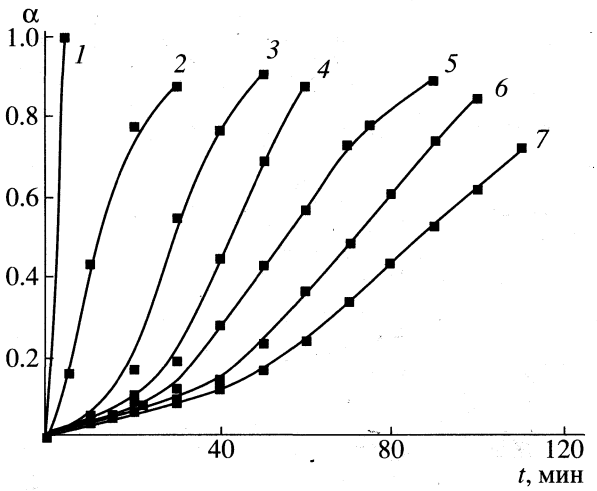


Рис. 2. Зависимости доли растворенного магнетита (α) от времени (*t*) при растворении в 5 М растворе HCl, содержащем добавки этиленгликоля различной концентрации (*T* = 295 K): *1* – 96, *2* – 50, *3* – 40, *4* – 20, *5* – 10, *6* – 5.0, *7* – 0 об. %.

разным хлористым водородом. По изменению оптической плотности проб фильтрата рассчитывали долю растворенного оксида (α) в определенный промежуток времени (*t*)

$$\alpha = D_\tau/D_\infty,$$

где D_τ и D_∞ – оптическая плотность фильтрата в момент времени τ и τ_∞.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью определения порядков скорости растворения по различным компонентам раствора, а также расчета эффективной энергии активации была определена постоянная скорости растворения (*W*).

Анализ кинетических данных по взаимодействию магнетита в растворах хлороводородной кислоты. На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные результаты влияния концентрации хлороводородной кислоты и этиленгликоля на зависимость α–*t*. Кривые имеют *S*-образный вид, что указывает на увеличение скорости растворения в начальный момент времени. Это связано как с растравливанием поверхности, так и автокатализом ионами Fe^{2+}, накапливающимися в растворе в процессе растворения. Максимум скорости растворения приходится на $\alpha = 0.45 \pm 0.05$. Дальнейшее падение скорости связано с уменьшением размера частиц. Анализ экспериментальных результатов начинался с построения кинетических данных в координатах α–$t/t_{0.5}$, где $t_{0.5}$ – время растворения 50% навески. Все кинетические данные ложатся на одну кривую, независимо от концентрации кислоты, температуры, добавок ионов Fe^{2+} и растворителей, что указывает на независимость механизма от различных экспериментальных факторов (pH, *T* и др.) [21–23]. С целью выбора модельных уравнений гетерогенной кинетики, описывающих кинетические кривые, экспериментальные данные в координатах α–$t/t_{0.5}$ сопоставлялись с различными теоретическими закономерностями [21–23]. Были рассмотрены следующие математические зависимости α–*t* различных моделей.

1) Уравнения, описывающие процессы дислокационного травления оксидов [21],

$$-\ln(1-\alpha) = A\,\mathrm{sh}(Wt),$$
$$\partial\alpha/\partial t = W(1-\alpha)(A^2 + \ln^2(1-\alpha))^{1/2}, \quad (1)$$

где *W*, *A* – кинетические постоянные.

2) Уравнение мгновенного зародышеобразования и последующего растворения объема частиц по активным центрам (с поверхностной концентрацией ν_0) [21]

$$\alpha = 1-(1-\tau)^d - d\int_0^\tau (1-\xi)^{(d-1)} \exp\left(-B\frac{\tau^2-\xi^2}{(1-\xi)^{(d-1)/2}}\right)d\xi, \quad (2)$$

где *d* – фрактальная размерность растворяющегося объема (сфера *d* = 3, боковая поверхность цилиндра *d* = 2, торец цилиндра *d* = 1), $\tau = Wt/R_0$ – приведенное время, $\xi = x/R_0$ – относительное уменьшение радиуса.

3) Уравнение растворения частиц с фрактальной размерностью *d* объемного пространства

$$1-(1-\alpha)^{1/d} = Wt/R_0. \quad (3)$$

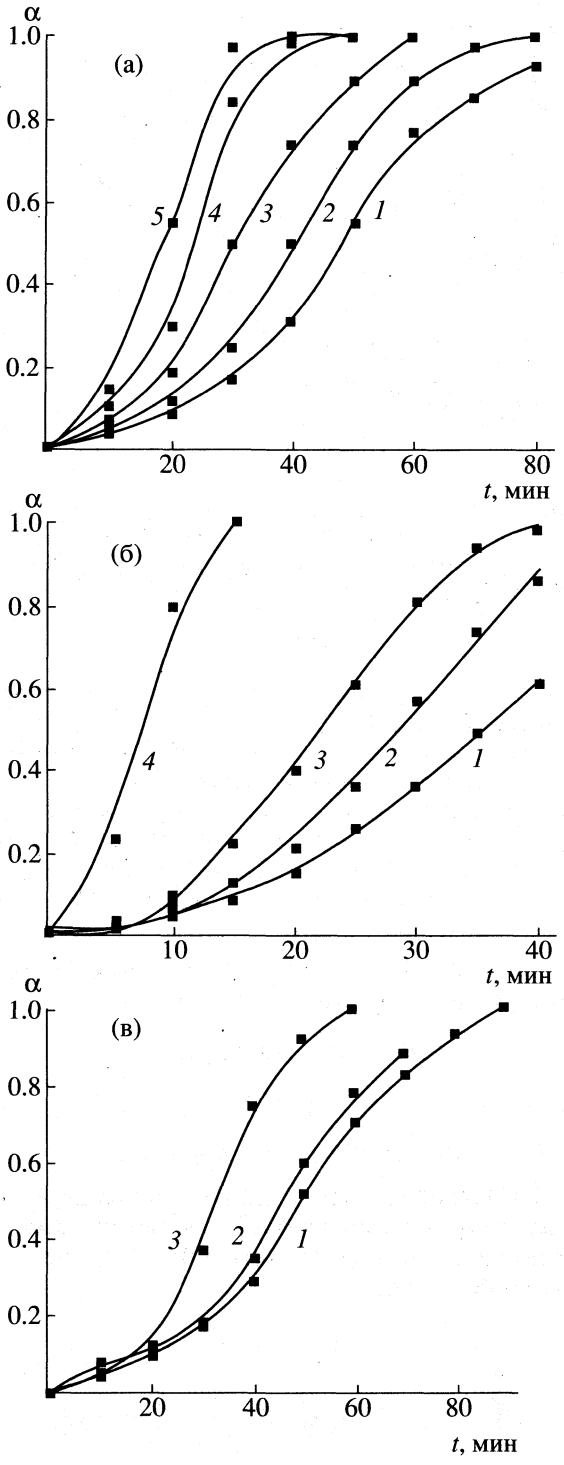


Рис. 3. Зависимости доли растворенного магнетита (α) от времени (*t*) при растворении магнетита в 5 М растворе HCl, (*T* = 295 K), содержащем добавки растворителей (в об. %): а – ацетон, *1* – 0, *2* – 5.0, *3* – 7.0, *4* – 10.0, *5* – 15.0; б – метиловый спирт, *1* – 0, *2* – 10.0, *3* – 20.0, *4* – 40.0; в – ацетилацетон, *1* – 0, *2* – 5.0; *3* – 10.0.

4) Уравнение "сжимающейся сферы"

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = W(t-t_1)/R_0, \qquad (4)$$

где t_1 – время индукционного периода.

Расчет постоянных скорости растворения (W) для любой модели осуществляется по уравнению

$$W = \tau_{0.5}/t_{0.5}. \qquad (5)$$

Постоянная $\tau_{0.5}$ находилась для уравнений (1)–(4) при $\alpha = 0.5$ и экспериментально найденных значений A и B.

Из анализа зависимостей постоянной скорости растворения от концентрации хлористоводородной кислоты следует, что, несмотря на различие моделей, они одинаковым образом отражают зависимость $\lg W$ от $\lg[HCl]$. В результате проведенного анализа были найдены порядки скорости растворения по различным компонентам. Установлено, что порядок по ионам $[H^+]$ равен 0.5, по хлорид-ионам 1.5 и по HCl = 2.2. Энергия активации составляет ~85 кДж/моль. Порядки по ионам Fe^{2+} равны ~0.5. Таким образом, было найдено, что в хлороводородной кислоте зависимость скорости растворения от концентрации описывается эмпирическим уравнением

$$W = W_0[H^+]^{0.5}[Cl^-]^{1.8}[Fe^{2+}]^{0.5} = W_0[HCl]^{2.2}[Fe^{2+}]^{0.5}. \qquad (6)$$

Влияние добавок этиленгликоля и других неводных растворителей на скорость растворения магнетита в хлороводородной кислоте. На рис. 2 и рис. 3 представлены результаты влияния добавок этиленгликоля и других растворителей на зависимость доли растворенного оксида в 0.5 М растворе HCl. Из анализа данных следует, что увеличение концентрации этиленгликоля резко повышает скорость растворения магнетита. Экспериментальные данные, представленные в координатах α–$t/t_{0.5}$, совпадают с контрольными кривыми для хлороводородной кислоты без растворителя. Инвариантность кинетических данных от концентрации этиленгликоля указывает, что механизм не изменяется, т.е. последовательность стадий механизма растворения при их добавлении остается прежней. Аналогичные результаты были получены и для других спиртов. На рис. 4 представлены результаты исследования влияния структуры спиртов на кинетику растворения магнетитов в 5.5 М растворе HCl. Из анализа данных рис. 4 следует, что наибольшим эффектом обладает метиловый спирт. Однако наиболее технологичен этиленгликоль, так как имеет более высокую температуру кипения и позволяет проводить растворения при более высоких температурах (до ~400 K). Построив данные в координатах $\lg(W - W_{HCl})$–$\lg c_{сп}$, было найдено, что порядок скорости растворения по этиленгликолю и другим растворителям для магнетита в HCl составляет $n_{сп} = 2$. Зависимость скорости растворения от концентрации неводных

растворителей описывается эмпирическим уравнением

$$W = W_1[\mathrm{HCl}]^{2.2} + W_2[\mathrm{cn}]^{2.0}, \qquad (7)$$

где W_1, W_2 – кинетические постоянные. Следует обратить внимание на то, что ускоряющее действие растворителей наблюдается в основном для хлороводородной кислоты. В серной кислоте добавки спиртов не влияют на скорость растворения магнетита.

С целью идентификации лимитирующей стадии и выбора механизма растворения магнетита в растворах хлороводородной кислоты, содержащих добавки неводных растворителей, были изучены электрохимические и адсорбционные характеристики железо-оксидных фаз.

Влияние катодной поляризации и различных добавок на электрохимическое поведение магнетита в процессе его растворения. При изучении влияния катодной поляризации показано, что при смещении потенциала в катодную область наблюдается увеличение тока растворения [17–24]. Зависимость ток–потенциал проходит через максимум, который зависит от pH раствора. Как видно из рис. 5, вблизи стационарного потенциала на кривых, представленных в координатах $\lg i$–E наблюдается тафелевский участок с тангенсом угла наклона $\partial E/\partial \lg i = -0.12$ В и порядком скорости по ионам H^+, равном единице. Параметры максимума характеризуются зависимостями [24]

$$E_{\max} = 0.32 - 0.090\mathrm{pH}, \quad \partial \lg i/\partial \mathrm{pH} = -0.5,$$
$$\partial E_m/\partial \mathrm{pH} \sim 0.09; \quad \beta_1 = 0.5.$$

Зависимость тока от потенциала после максимума характеризуется параметрами

$$\partial E/\partial \lg i \sim 0.19, \quad \partial \lg i/\partial \mathrm{pH} = 0, \quad \beta_2 = 0.32.$$

Таким образом, скорость электрохимического растворения увеличивается с уменьшением величины потенциала и ростом концентрации ионов водорода. Зависимость тока растворения от величины потенциала описывается уравнением [3, 4, 16]

$$I = I_{\max}/\left[\exp\left(+\frac{0.5F}{RT}\eta\right) + \exp\left(-\frac{0.32F}{RT}\eta\right)\right], \qquad (8)$$

где $I_{\max} = K[\mathrm{H}^+]^{0.5}[A^-]^1\exp(E_MF/RT)$, $E_M = 0.320 - 0.09\mathrm{pH}$, $\eta = (E_\text{п} - E_M)$ – перенапряжение, $E_\text{п}$ – потенциал поляризации.

Рост скорости растворения при катодной поляризации подтверждает факт, что скорость процесса лимитируется переходом ионов водорода из раствора на поверхность оксида, а не выходом ионов металла в раствор, так как в этом случае должно наблюдаться ускорение за счет анодной поляризации. Таким образом, зависимость скорости растворения определяется переходом протона и приближенно может быть описана уравнением [3]

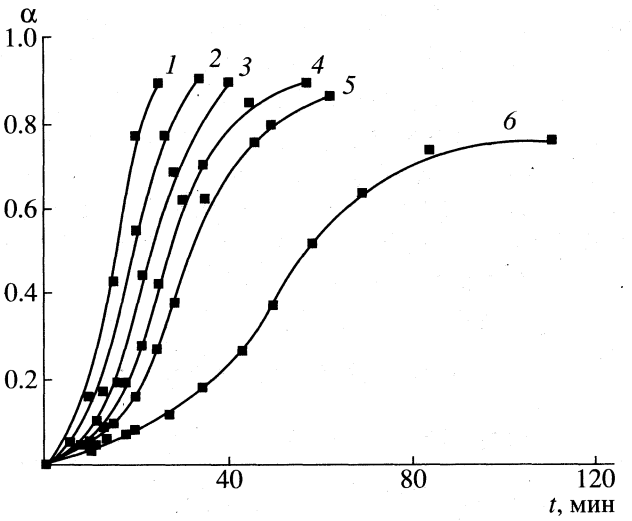


Рис. 4. Влияние структуры спиртов на зависимость доли растворенного магнетита (α) от времени (t) в 5 М растворе HCl, содержащем добавки 50 об. % спиртов: *1* – CH_3OH, *2* – CH_3CH_2OH; *3* – $CH_3CH(CH_3)OH$, *4* – $(CH_2OH)_2$, *5* – $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$, *6* – контроль.

$$W = \frac{\partial \alpha}{\partial t} = k a_{\mathrm{H}^+}^{0.5} \exp\left(-\frac{(1-\beta_1)z_+F}{RT}E\right), \qquad (9)$$

где β_1 – коэффициент переноса, R = = 8.314 Дж/(моль К), F = 96485 Кл/моль, T – температура, E – потенциал растворения на границе оксид/раствор. При добавлении неводных растворителей в первом приближении меняется только стационарная величина скачка потенциала, а зависимость тока катодной поляризации от потенциала сохраняется и описывается уравнением (8). Добавление ионов Fe(II) смещает стационарное значение потенциала на границе оксид/электролит и увеличивает ток катодного процесса (величины $I_{\max}$ и k). Общая зависимость тока от потенциала остается прежней (см. уравнение (8)).

Из анализа электрохимического поведения магнетитового электрода следует, что скорость растворения определяется величиной потенциала на границе оксид/электролит [1–4, 11, 16–19]. Влияние внешних факторов на величину потенциала на границе магнетит/электролит изучалось в большом числе работ [25, 26]. Было найдено, что в сильно кислых средах величина потенциала зависит от $\lg([\mathrm{Fe}^{3+}]/[\mathrm{Fe}^{2+}])$, pH, $\lg[\mathrm{Fe}^{2+}]$, $\lg[\mathrm{Cl}^-]$ и описывается полуэмпирическим уравнением

$$E_{\frac{\mathrm{Fe(III)}}{\mathrm{Fe(II)}}} = E^0 - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln\frac{[\mathrm{Fe(II)}]^2[\mathrm{H}^+]}{([\mathrm{Fe(III)}] + K[\mathrm{Fe}^{2+}]/[\mathrm{H}^+])}, \qquad (10)$$

которое при $\lg([Fe(II)]/[Fe(III)]) = 4$ преобразуется в $E = E^0 - 0.04\lg[Fe^{2+}] - 0.08pH$, а при $\lg([Fe(II)]/[Fe(III)]) = 0$ в $E = E^0 - 0.04\lg([Fe(II)]/[Fe(III)]) - 0.04pH - 0.04\lg[Fe(II)]$.

Хлорид-ионы участвуют в процессе комплексообразования, что приводит к сдвигу потенциала в катодную область. Суммарные концентрации ионов железа(II) и (III) будут равны

$$\begin{aligned} c_{Fe(III)} &= [Fe^{3+}] + [FeCl^{2+}] + [FeCl_2^+] + [FeCl_3] + \\ &+ [FeCl_4^-] = [Fe^{3+}]\{1 + K_1^{ox}[Cl^-] + \\ &+ K_1^{ox}K_2^{ox}[Cl^-]^2 + K_1^{ox}K_2^{ox}K_3^{ox}[Cl^-]^3 + \\ &+ K_1^{ox}K_2^{ox}K_3^{ox}K_4^{ox}[Cl^-]^4\}, \\ c_{Fe(II)} &= [Fe^{2+}] + [FeCl^+] + [FeCl_2] = \\ &= [Fe^{2+}]\{1 + K_1^{red}[Cl^-] + K_1^{red}K_2^{red}[Cl^-]^2\}, \end{aligned} \quad (11)$$

где K_i^{ox} и K_i^{red} – константы образования хлоридных комплексов ионов железа (III) и железа (II). Учитывая зависимости (11), найдено, что вид слагаемого $\ln([Fe(III)]/[Fe(II)])$ определяется уравнением

$$\ln\frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} = \ln\frac{\sum_{n=0}^{n=4} K_n^{ox}[Cl^-]^n}{\sum_{m=0}^{m=2} K_n^{red}[Cl^-]^m}$$

и смещает потенциал на границе магнетит в катодную область с ростом концентрации хлорид ионов. Сдвиг потенциала связан с образованием более прочных хлоридных комплексов Fe(III), чем Fe(II).

Из анализа величины потенциала магнетитового электрода следует, что в сильно кислых средах его величина определяется в основном потенциал-определяющей реакцией вида

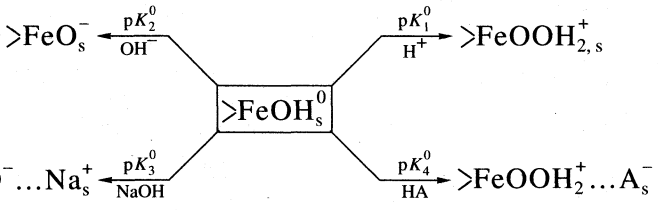
$$Fe(III)L + e = Fe(II)L. \quad (12)$$

Теоретическое обоснование сдвига потенциала за счет комплексообразования и влияние неводных сред дано в работах [27–30]. В случае простых ионов, когда катион высокой степени окисления имеет более низкий заряд, чем восстановленная форма, то при добавлении растворителей с меньшей диэлектрической проницаемостью происходит уменьшение энергии сольватации ионов, причем сильнее уменьшается энергия сольватации ионов более низкой степени окисления, что вызывает сдвиг потенциала в катодную область. Теоретические закономерности по влиянию неводных растворителей подтверждаются при изучении величины потенциала окислительно-восстановительной реакции (12). Потенциал реакции (12) уменьшается при добавлении неводного растворителя (рис. 6). Зависимость электродного потенциала $E_{Fe(III)/Fe(II)}$ от концентрации добавленного ацетона в 1 М раствор HCl при Fe(III)/Fe(II) = 10^{-2}:

Ацетон, об. %	0	12.5	25.0	37.5	50	62.5	70
E_h, В	0.55	0.498	0.489	0.481	0.452	0.320	0.200

Полученные экспериментальные зависимости позволяют предложить принципиальную схему механизма растворения оксидов, включающую стадии как адсорбции ионов, так и их переход в раствор.

Механизм адсорбции ионов на поверхности магнетита в хлороводородной кислоте и влияние неводных сред. Особенности растворения магнетита могут быть объяснены с использованием представлений о строении двойного электрического слоя на границе оксид/раствор [13–15]. Согласно кислотно-основной теории при контакте оксида с раствором электролита на межфазовой границе происходит образование поверхностных ассоциатов (поверхностных состояний) $[FeOH_{2,s}^+]$, $[-FeOH_2^+ \ldots A_s^-]$, $[>FeO^-]_s$, $[-FeO^- \ldots K_s^+]$ и устанавливаются равновесия, которые можно представить схемой:



Наличие таких равновесий на межфазной границе подтверждается изучением поверхности оксида железа различными методами: ИК-спектроскопией, методами потенциометрического титрования, а также измерением зависимости ξ (электрокинетического потенциала) от pH. Нами экспериментально проанализирована зависимость величины ξ-потенциала частиц магнетита в электрическом поле. Было найдено, что его величина в зависимости от pH изменяет знак с плюса на минус при

pH 6.7 [3]. Анализ данных потенциометрического титрования суспензий показывает, что на поверхности магнетита имеются центры, на которых происходит адсорбция или десорбция ионов водорода. Нами по методике, описанной в [3], было найдено, что границу раздела оксид/электролит можно охарактеризовать четырьмя константами равновесия. В сильно кислых растворах происходит процесс диспропорционирования по схеме

$$2FeOOH \cdot Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons FeOOH + Fe^{2+} + H_2O,$$

что доказывается измерением отношения Fe(III)/Fe(II) в растворе, которое изменяется в процессе растворения.

Механизм растворения магнетита в хлороводородной кислоте. Из анализа данных по влиянию концентрации HCl следует, что растворение магнетита связано с адсорбцией ионов H^+ и Cl^-. В этом случае процесс растворения можно представить схемой

$$-FeOH_s^0 + H^+ + Cl^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [-FeOH_2^+ \ldots Cl_s^-] \downarrow \text{продукты растворения}$$

Используя метод стационарных концентраций, описанный в [3, 22, 29, 30], было найдено, что скорость растворения определяется уравнением

$$W = W_{max}\frac{[H^+][Cl^-]^3}{[H^+][Cl^-]^1 + K_\alpha}, \qquad (13)$$

где $K_\alpha = k_{-1}/k_1$, $W_{max} = k_2\{[-FeOH_s^0] + [FeOH_2^+ \ldots Cl_s^-]\}$. Уравнение (13) соответствует эмпирическому уравнению (6).

Влияние концентрации ионов Fe^{2+}, хлороводородной кислоты, неводных растворителей связано с тем, что константы W_M и K_α зависят от величины потенциала на границе оксид/электролит. Согласно уравнению (9), величина W описывается уравнением

$$W_M = W_M^0 \exp\left(-\frac{(1-\beta)zF}{RT}E\right),$$

а зависимость

$$K_a = K_a^0\left(\exp\frac{F}{RT}E\right). \qquad (14)$$

Величина E в первом приближении выражается уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}.$$

Найденные закономерности позволяют объяснить причину ускоряющего влияния неводных сред. Добавки этиленгликоля, как и ацетона,

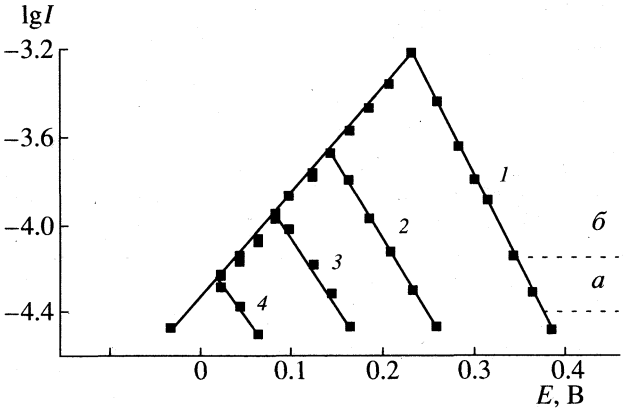


Рис. 5. Зависимости тока растворения (I) магнетитового электрода от потенциала (E) при его катодной поляризации в хлороводородной кислоте при различных pH (а) с добавкой этиленгликоля (б). (T = 295 K).

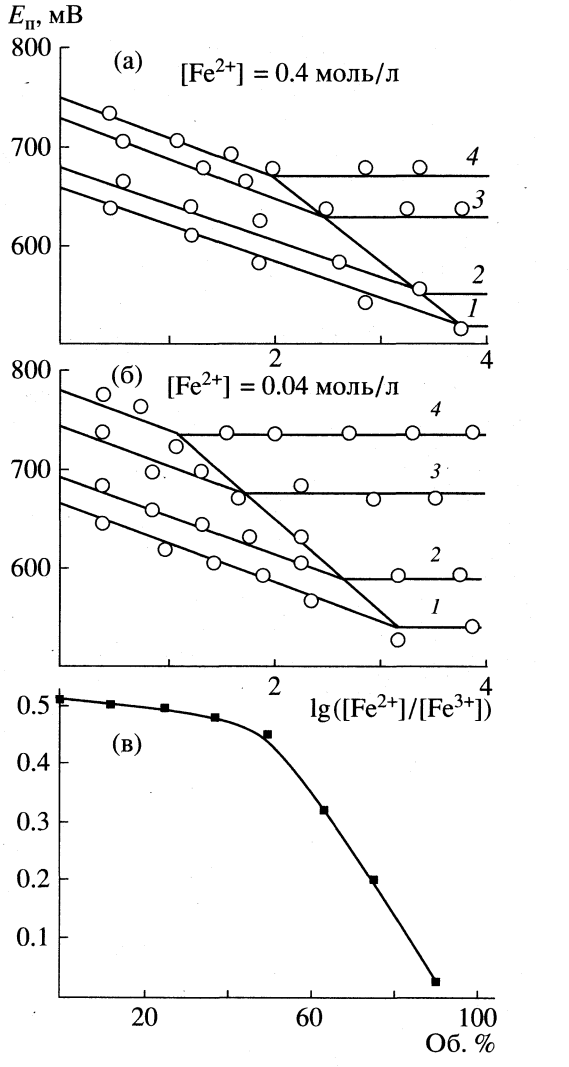


Рис. 6. Зависимости величины стационарного потенциала магнетита от lg(Fe^{3+}/Fe^{2+}) при различных значениях pH (*1* – 1.5, *2* – 1.0, *3* – 0.0, *4* – (–0.5)) и зависимость ($E_п$) от концентрации ацетона (об. %) в 1 М растворе HCl (в).

сдвигают потенциал в катодную область, что вызывает резкое ускорение растворения оксидов железа. Кроме этого, следует отметить влияние неводных растворителей на повышение активности протонов в этих растворах за счет его пересольватации и увеличение растворимости хлоридных комплексных соединений железа в виде $H[FeCl_4]$ или Fe_2Cl_6, которые имеют нейтральный заряд и хорошо растворимы в неводных средах.

Таким образом, стимулирующий эффект влияния неводных растворителей в хлороводородной кислоте связан со смещением потенциала на границе оксид/электролит в катодную область.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33433) и Программы "Российские Университеты–Фундаментальные Исследования" (грант 98-1205).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blesa M.A., Maroto A.J.O.* // J. Chim. Phys. 1986. V. 83. № 11/12. P. 757.
2. *Горичев Н.Г., Киприянов Н.А.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1790.
3. *Батраков В.В., Горичев Н.Г., Киприянов Н.А.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 444.
4. *Bruyere V.I.E., Blesa M.A.* // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 182. P. 141.
5. *Azuma K., Kametani H.* // Trans. Metal. Soc. AIME. 1964. V. 230. P. 853.
6. *Kametani H., Azuma K.* // Ibid. 1968. V. 242. P. 1025.
7. *Surana V.S., Warren I.H.* // Trans Just. Min. Metall. Sect. C. 1968. V. 78. P. 133.
8. *Горичев Н.Г., Киприянов Н.А.* // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 3. С. 503.
9. *Горичев Н.Г., Киприянов Н.А.* // Там же. 1979. Т. 52. № 3. С. 503.
10. *Горичев Н.Г., Горшенева В.Ф., Болтовская Н.Г.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 9. С. 2272.
11. *Segal M.O., Sellers R.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. V. 78. P. 1149.
12. *Дятлова Н.М., Горичев Н.Г.* // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 1. С. 3.
13. *Davis J.A., Leckie J.O.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 74. № 1. P. 33.
14. *Westall J., Hohl H.* // Advance Colloid Interface Sci. 1980. № 12. P. 265.
15. *Barrow N.J., Bowden J.W.* // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 119. № 1. P. 236.
16. *Vermilia D.A.* // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 117. P. 1179.
17. *Haruyama S., Masamura K.* // Corrosion. Sci. 1978. V. 18. P. 263.
18. *Allen P.D., Hampson N.A.* // Electroanal. Chem. 1979. V. 99. P. 299.
19. *Allen P.D., Hampson N.A.* // Surface Technology. 1981. V. 12. P. 199.
20. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
21. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 555 с.
22. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. 324 с.
23. *Браун М., Доллимор Д., Гальвей А.* Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.
24. *Горичев Н.Г., Михальченко Н.С.* // Защита металлов. 1989. Т. 25. С. 577.
25. *Кравцов В.И.* Равновесие и кинетика электродных реакций комплексонов. Л.: Химия, 1985. 208 с.
26. *Захарьевский М.С.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
27. *Борин Л.Л., Карелин А.И.* Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актиноидов. М.: Атомиздат, 1977. 232 с.
28. *Хомутов Н.Е.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 40. № 10. С. 2223.
29. *Шмид Р., Сатунов В.И.* Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. М.: Мир, 1985. 264 с.
30. *Безденежных А.А.* Инженерные методы составления уравнений скоростей химических реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия, 1973. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1227–1232

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.18.053+532.73+615.453.2

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АСПИРИНА НА КИНЕТИКУ ЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ

© 1999 г. В. А. Полубояров*, З. А. Коротаева*, С. Н. Киселевич*, Ю. Д. Панкратьев**, В. Ф. Сысоев*, О. В. Андрюшкова***

Российская академия наук, Сибирское отделение,
** Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск*
*** Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*
**** Новосибирский медицинский институт*

Поступила в редакцию 26.05.98 г.

Показано, что скорость достижения максимальной концентрации насыщенного в течение двадцати минут раствора в воде от времени механической обработки совпадает со скоростью накопления энергии в аспирине, возрастающей от времени его механической обработки. Методом pH-метрии определено, что константы диссоциации мономерной формы механически обработанного аспирина в воде в три–десять раз больше, чем мономерной формы исходного аспирина; это свидетельствует об образовании под воздействием механической обработки другой конформации мономера аспирина. Методом ЯМР C^{13} показано, что молекулы аспирина образуют самоассоциаты, а также обнаружено в насыщенных растворах механически активированного аспирина появление новых конформаций самоассоциатов по сравнению с насыщенным раствором исходного аспирина. По нашему мнению, этим объяснены большие концентрации насыщенных растворов механически обработанного аспирина по сравнению с концентрацией насыщенных растворов исходного аспирина. Обнаружено, что механическая энергия аккумулируется в твердом аспирине не с постоянной скоростью, а после накопления некоторого количества разорванных межмолекулярных связей происходит релаксация этой энергии вследствие образования других межмолекулярных связей.

Хорошо известно [1], что возрастание внешней поверхности твердого вещества приводит к ускорению его растворения. Например, в работе [1] показано, что скорость растворения аппатита возрастает при увеличении его внешней поверхности. Однако механическая обработка твердых веществ приводит не только к возрастанию внешней поверхности, но и к накоплению избыточной энергии за счет образования в них различных дефектов. Во многих случаях показано [1–4], что именно структурная неупорядоченность является решающим фактором, определяющим ускорение растворения даже при уменьшении внешней поверхности в процессе механической обработки.

С ростом степени разупорядоченности твердого вещества его равновесная растворимость может меняться [1, 2] и может возрасти на несколько порядков [1, 4]. Однако данные о конкретных структурных изменениях, появляющихся в результате механической обработки твердых тел и приводящих к увеличению растворимости, в литературе практически отсутствуют. Поэтому в данной работе на примере ацетилсалициловой кислоты (аспирина) рассмотрим влияние механической обработки на изменение ее реакционной способности взаимодействия с водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался кристаллический порошок фармацевтической ацетилсалициловой кислоты с удельной поверхностью 0.1 $м^2/г$. Измерения удельной поверхности порошков проводили методом тепловой десорбции аргона. Механическую обработку (МО) образцов проводили в планетарно-центробежной мельнице ЭИ-150 × 2 в корундовых барабанах корундовыми шарами при ускорении $20g$. При этом мощность, вводимая шарами, составляла 5 Вт/г. Сепарацию порошков проводили на воздушно-центробежном классификаторе. Концентрацию растворов аспирина определяли спектрофотометрически на приборе "Shimadzu UV-240" по оптической плотности максимума полосы поглощения при $\lambda = 275$ нм. Концентрацию салициловой кислоты определяли фотокалориметрически по полосе поглощения $\lambda = 540$ нм, относящейся к полосе комплекса с переносом заряда салициловой кислоты с катионом Fe^{3+} в $FeCl_3$. Измерения pH регистрировали pH-метром с погрешностью ±0.002 pH, состыкованным с персональным компьютером, со скоростью три точки в секунду. Константы диссоциации K_D мономерной формы аспирина определялись с ис-

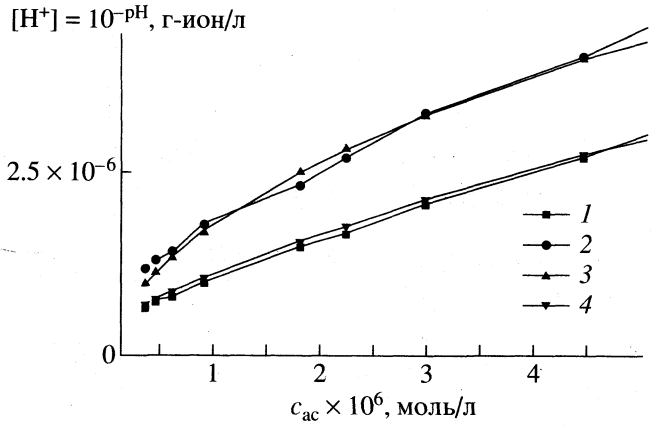


Рис. 1. Изменение концентрации протонов от концентрации аспирина в воде при 30°С: *1* – исходный аспирин, *2* – 40 с МО, *3* – график функции $[H^+] = 0.5((1 + 4c_{ac}/K_D)^{0.5} - 1)$ при $K_D = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, *4* – график функции $[H^+] = 0.5((1 + 4c_{ac}/K_D)^{0.5} - 1)$ при $K_D = 0.5 \times 10^{-6}$ моль/л.

пользованием метода разбавления по зависимости $[H^+](c_{ac})$, подбором величины K_D в уравнении

$$[H^+] = 0.5K_D((1 + 4c_{ac}/K_D)^{0.5} - 1)$$

до совпадения экспериментальной зависимости $[H^+](c_{ac})$ с графиком этого уравнения (рис. 1), где $[H^+] = 10^{-pH}$ – концентрация протонов, а c_{ac} – концентрация водного раствора аспирина. Минимальная концентрация аспирина $c_{ac} = 8 \times 10^{-7}$ моль/л.

Теплоты растворения аспирина в воде определяли на калориметре типа "Кальве" при температуре 35°С 0.2 г аспирина в 120 мл воды при полном растворении аспирина и 1.7 г аспирина в 120 мл воды в условиях неполного растворения аспирина. Теплоты смачивания и другие тепловые эффекты определялись при взаимодействии аспирина с его насыщенным водным раствором. Скорости достижения минимальных значений pH после 300 с взаимодействия с водой, теплот растворения, максимальных концентраций аспирина в воде после 300 с взаимодействия исходного и механически обработанных образцов аспирина [5] определялись при соотношении: 0.1 г аспирина на 60 мл воды при полном растворении аспирина, а также при соотношении: 0.85 г аспирина на 60 мл воды, когда полного растворения аспирина не достигалось. Спектры ЯМР C^{13} регистрировались на приборе "Bruker-CXI-300" в растворе $CHCl_3$. Насыщенные растворы готовили с заведомо большим количеством аспирина с последующей фильтрацией раствора от нерастворимого остатка. ИК-спектры регистрировали на приборе "Specord IR-75" в таблетках KBr. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на приборе "Raman 100/S" фирмы "BRUKER".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены тепловые эффекты, наблюдаемые в калориметре при растворении в воде исходного и механически обработанного аспирина при соотношении 0.1 г аспирина + 60 мл воды при 35°С, когда заведомо происходит полное растворение (скорость перемешивания 800 об/мин) и при соотношении 0.85 г аспирина + 60 мл воды при 35°С, когда заведомо невозможно полное растворение (скорость перемешивания 800 об/мин). Из рисунка видно, что тепловые эффекты прекращаются в течение пяти минут.

На рис. 3 приведены данные по изменению концентрации протонов от времени растворения в воде исходного и механически обработанного аспирина при соотношении 0.85 г аспирина + 60 мл воды при 25°С, когда заведомо невозможно полное растворение (скорость перемешивания 800 об/мин). Из этого рисунка следует, что максимальная концентрация протонов достигается за время порядка двадцати минут растворения. Поэтому в данной работе нами определялась концентрация насыщенного водного раствора аспирина при соотношении 0.85 г аспирина + 60 мл воды при 25°С, когда заведомо невозможно полное растворение (скорость перемешивания 800 об/мин), которая достигалась за двадцать минут растворения.

На рис. 4 (кривая *1*) приведены изменения концентрации насыщенного водного раствора аспирина при соотношении 0.85 г аспирина + 60 мл воды при 25°С, когда заведомо невозможно полное растворение (скорость перемешивания 800 об/мин), которая достигалась за двадцать минут растворения от времени его механической обработки. Для сравнения здесь же приведены изменения избыточных по отношению к исходному аспирину теплот растворения аспирина в воде при 35°С при том же соотношении аспирин + вода от времени механической обработки (рис. 4, кривая *3*), а также изменение удельной поверхности аспирина от времени его механической обработки (рис. 4, кривая *2*). Полагая, что удельная поверхность, концентрация насыщенного в течение 20 мин водного раствора и теплота растворения аспирина меняются по кинетике первого порядка от времени механической обработки аспирина, можно найти скорости достижения их максимальных величин [5]. Скорость достижения максимальной удельной поверхности аспирина от времени его механической обработки оказалась равна: $v_s = 0.023 \pm 0.005$ $с^{-1}$. Скорость достижения максимальной концентрации насыщенного в течение 20 мин при 25°С водного раствора аспирина от времени его механической обработки оказалась равна $v_c = 0.100 \pm 0.005$ $с^{-1}$, а скорость достижения максимальной теплоты растворения аспирина от времени его механической обработки оказалась равна $v_c = 0.095 \pm 0.005$ $с^{-1}$.

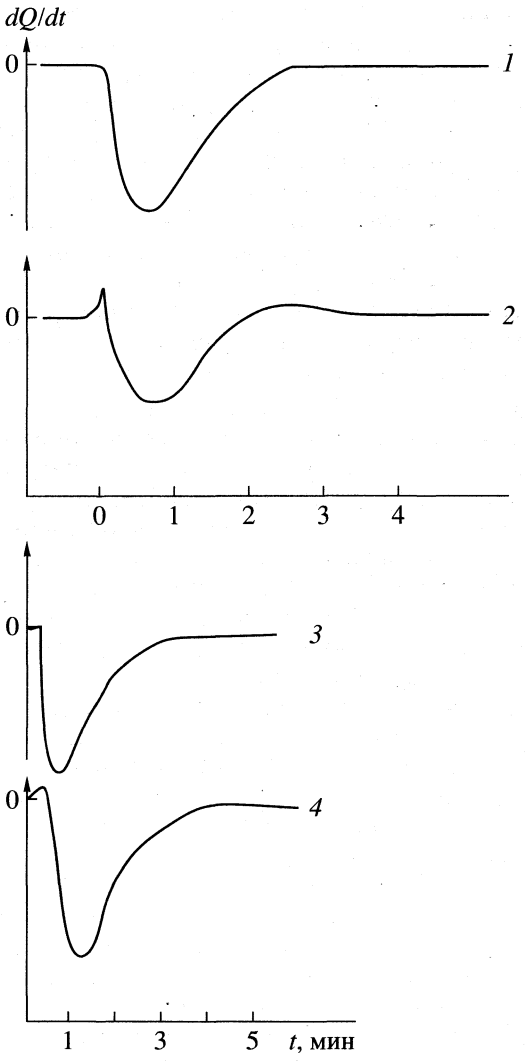


Рис. 2. Тепловые эффекты растворения аспирина в воде при 35°C: *1* – исходный аспирин, при соотношении 0.1 г аспирина + 60 мл воды, *2* – после механической обработки 40 с, при соотношении 0.1 г аспирина + + 60 мл воды, *3* – исходный аспирин, при соотношении 0.85 г аспирина + 60 мл воды, *4* – после механической обработки 40 с, при соотношении 0.85 г аспирина + + 60 мл воды.

Из этих данных видно, что скорость накопления энергии в аспирине при механической обработке коррелирует со скоростью достижения максимальной концентрации аспирина в воде. Скорость же роста поверхности существенно меньше. Из табл. 1 следует, что время механической обработки аспирина существенно влияет на его реакционную способность взаимодействия с водой: наблюдается не только увеличение концентрации его насыщенного раствора в воде, но и значительно увеличивается способность аспирина разлагаться на уксусную и салициловую кислоты.

Таким образом, из приведенных данных следует, что скорость достижения максимальной концентрации насыщенного в течение 20 мин водного раствора аспирина от времени механической обработки близка к скорости достижения максимальной теплоты растворения аспирина в воде от времени механической обработки и существенно отличается от скорости достижения максимальной поверхности от времени механической обработки.

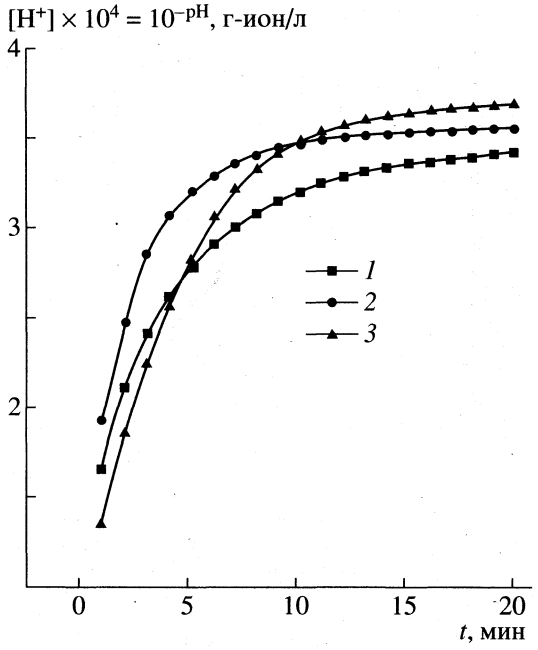


Рис. 3. Изменение концентрации протонов от времени растворения аспирина в воде при соотношении 0.85 г аспирина + 60 мл воды при 25°C: *1* – исходный аспирин; *2* – 10 с механической обработки при вводимой шарами мощности 5 Вт/г; *3* – 30 с механической обработки при вводимой шарами мощности 5 Вт/г.

Увеличение концентрации протонов в насыщенных в течение 20 мин водных растворах аспирина от времени механической обработки аспирина наблюдается даже в случае полного растворения образцов аспирина, полученного при соотношении 0.1 г аспирина + 60 мл воды при 25°C, когда заведомо происходит полное растворение (скорость перемешивания 800 об/мин), за двадцать минут растворения. Этот факт нельзя объяснить разложением аспирина в результате механической обработки на салициловую и уксусную кислоты, так как после механической обработки в аспирине не обнаружено даже следов салициловой кислоты, а в образцах аспирина, выделенных из этих растворов обезвоживанием в вакууме, обнаружено одно и то же количество салициловой кислоты ~0.3% (см. табл. 1). Для выяснения причины этого явления были исследованы зависимости pH от концентраций механически обработанного аспирина в области концентраций 10^{-8}–10^{-5} моль/л, когда аспирин находится пре-

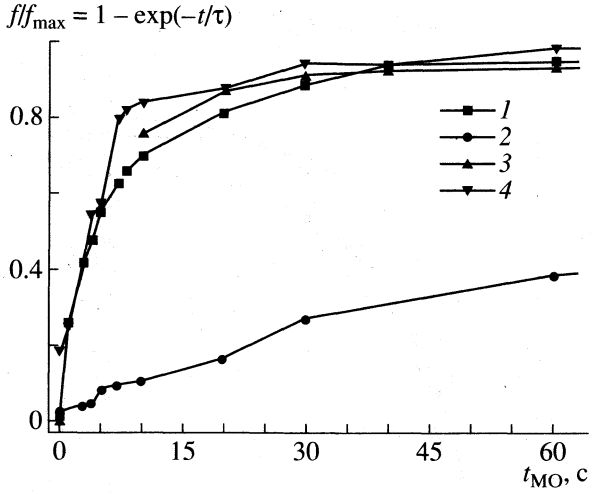


Рис. 4. Изменения физико-химических характеристик аспирина от времени его механической обработки. *1* – изменение концентрации насыщенного водного раствора аспирина после 20 мин его растворения при 25°С от времени его механической обработки при соотношении 0.85 г аспирина + 60 мл воды, число оборотов мешалки 800 об/мин, мощность, вводимая шарами, 5 Вт/г (концентрации определялись взвешиванием сухих остатков аспирина после удаления воды из растворов при 25°С в течение 15 мин, скорость достижения максимальной концентрации от времени механической обработки равна 0.1 $с^{-1}$); *2* – изменение удельной поверхности аспирина от времени его механической обработки (скорость достижения максимальной удельной поверхности аспирина от времени механической обработки равна 0.023 $с^{-1}$); *3* – изменение теплот растворения аспирина в воде при 35°С от времени его механической обработки при соотношении 0.85 г аспирина + 60 мл воды (скорость достижения максимальной теплоты растворения от времени механической обработки равна 0.095 $с^{-1}$); *4* – изменение концентрации салициловой кислоты в сухом остатке аспирина после высушивания насыщенных аспириновых водных растворов при 55°С в течение 36 ч от времени МО аспирина (скорость достижения максимальной концентрации салициловой кислоты от времени механической обработки равна 0.1 $с^{-1}$).

имущественно в мономерной форме (рис. 1). По этим зависимостям определены константы диссоциации (табл. 2).

Оказалось, что механическая обработка аспирина приводит к увеличению констант диссоциации в 3–5 раз. Этот результат можно объяснить тем, что даже мономерная форма аспирина под воздействием механической обработки подвергается структурно-конформационным изменениям.

Изменение избыточных (по сравнению с теплотой растворения исходного аспирина) теплот растворения от времени его механической обработки при соотношении 0.1 г аспирина + 60 мл воды, когда происходит полное растворение аспирина, представлено в табл. 3. Из этих данных следует, что энергия, накапливаемая при механической обработке аспирина, растет не монотонно, а меняется периодически. Исходя из литературных данных о растворимости механически активированного аппатита [1, 4], можно предположить, что пересыщение водных растворов механически обработанного аспирина по сравнению с исходным связано с падением энергии активации растворения из-за энергии, накопленной в виде каких-то дефектов в твердом аспирине. Но накопление этой энергии происходит не монотонно, в отличие от аппатита, а сопровождается релаксационными процессами: например, сначала происходит разрушение исходных межмолекулярных связей, а затем происходит релаксация за счет образования других межмолекулярных связей.

Действительно, на рис. 2 приведены данные по тепловыделению при растворении аспирина в воде. Если при растворении исходного аспирина наблюдается только поглощение тепла, то после механической обработки аспирина в течение 60 с в начальные моменты времени растворения наблюдается тепловыделение и лишь затем поглощение тепла. Это свидетельствует о том, что механическая обработка привела к достаточному количеству мономеров на поверхности частиц аспирина, взаимодействие которых с водой приводит к тепловыделению. После растворения мономеров с поверхности частиц тепло опять начинает поглощаться, так как для растворения молекул аспирина, связанных межмолекулярными связями, необходима дополнительная энергия для их разрушения. Поэтому, если увеличение концентрации протонов от времени механической обработки растворяемого аспирина в воде можно объяснить образованием новых конформаций мономеров аспирина под воздействием механической обработки, то увеличение максимальной, по сравнению с исходной, концентрации механической обработанного аспирина в воде можно объяснить появлением в водном растворе механически обработанного аспирина других конформаций полимерных ассоциатов.

По данным протонного магнитного резонанса известно [6], что фенол, растворенный в инертном растворителе, только при очень низких концентрациях находится в мономерной форме. В гексане эта концентрация равна 0.01 моль/л [7, 8]. При увеличении же концентрации молекулы фенола образуют самоассоциаты (димеры, тримеры и т.д.). Поэтому при некотором числе молекул фенола в самоассоциате и определенной его конформации этот самоассоциат выпадает в осадок. Хорошо известно [9], что изменение конформации полимера приводит к изменению его донорно-акцепторных свойств. Это обстоятельство может приводить к изменению его растворимости. Таким образом, если молекулы растворителя не образуют донорно-акцепторные комплексы с фенолом, то молекулы фенола самоассоциируются, что приводит к более низкой растворимости фенола в инертных растворителях.

Таблица 1. Изменения физико-химических свойств аспирина под воздействием механической обработки*

$t_{МО}$, с	$S \pm 0.1$, м^2/г	$c_{max} \pm 0.1$, г/л	c_c', %	$(Q \pm 4) \times 10^{-2}$, ккал/моль	c_c'', %
0	0.1	3.30	0.3	–3.0	9
1	–	3.55	0.3	–	12.3
3	0.19	3.70	0.3	–	21
4	0.22	3.76	0.3	–	28
5	0.4	3.83	0.3	–	39
7	0.47	3.90	0.3	–	41
8	–	3.93	0.3	–	42
10	1.0	3.97	0.3	–1.79	43
20	1.5	4.08	0.35	–1.61	46
30	2.0	4.15	0.35	–1.54	46
40	2.4	4.20	0.4	–1.52	47
60	3.0	4.21	0.45	–1.51	48
300	4.0	4.25	0.5	–1.50	50

Примечание. Вводимая шарами мощность – 5 Вт/г; состав смеси: 0.85 г аспирина + 60 мл воды; скорость перемешивания 800 об/мин; $t_{МО}$ – время МО, S – удельная поверхность, c_{max} – максимальная концентрация водного раствора аспирина при 25°C, c_c' и c_c'' – концентрация салициловой кислоты в сухом остатке аспирина после удаления воды при 25°C в течение 15 мин и при 55°C в течение 36 ч, Q – теплота растворения аспирина.

Из справочных данных [10] по растворимости фенола в различных растворителях видно, что вода как для фенола, так и для аспирина является самым инертным растворителем из рассматриваемых.

Критерием величины самоассоциации молекул фенола является изменение величины химического сдвига протона в ОН-группировке в спектрах протонного магнитного резонанса от его концентрации в растворителе [7, 8]. Ширина сигнала протона СООН-группировки аспирина в спектрах протонного магнитного резонанса слишком велика, чтобы использовать изменения химического сдвига этого сигнала от концентрации аспирина в качестве критерия самоассоциации молекул аспирина. Поэтому для доказательства существования самоассоциации аспирина в растворах в данной работе была использована спектроскопия ЯМР C^{13}.

В спектре ЯМР C^{13} насыщенного раствора исходного аспирина в $CHCl_3$ химический сдвиг полосы поглощения углерода в группировке СООН составляет 170.189 миллионных долей, а химический сдвиг полосы поглощения углерода в ацильной группировке, связанного двумя атомами кислорода, равен 170.557 миллионных долей. Разбавление этого раствора в шесть раз приводит к изменению химических сдвигов полос поглощения этих углеродов до значений 168.717 и 170.498 миллионных долей соответственно. В спектре ЯМР C^{13} насыщенного раствора аспирина, подвергнутого механической обработке 40 с, в $CHCl_3$ химический сдвиг полосы поглощения углерода в группировке СООН составляет 170.574 миллионных долей, а химический сдвиг полосы поглощения углерода в ацильной груп-

Таблица 2. Изменение константы диссоциации мономерной формы аспирина в зависимости от времени механической обработки при 30°C (H – энтальпия диссоциации мономера аспирина)

$t_{МО}$, с	$K_D \times 10^{-6}$, моль/л	H, кал/моль
0	0.5	14.1
10	2.0	10.4
20	3.0	6.6
30	4.0	2.9
40	5.0	2.5
60	7.0	1.9
300	10.0	1.5

Таблица 3. Изменения теплоты растворения аспирина в воде при 35°C от времени его механической обработки

$t_{МО}$, с	$-Q \pm 0.1$, ккал/моль	$t_{МО}$, с	$-Q \pm 0.1$, ккал/моль
0	6.1	40	3.9
10	4.1	60	2.9
20	4.3	300	4.9
30	5.1		

Примечание. Вводимая шарами мощность – 5 Вт/г; состав обрабатываемой смеси 0.1 г аспирина + 60 мл воды.

пировке, связанного двумя атомами кислорода, равен 170.288 миллионных долей.

Таким образом, эти данные свидетельствуют об образовании самоассоциатов аспирина в концентрированных растворах. Причем разница в химических сдвигах атомов углерода в группировке СООН и углерода в ацильной группировке, связанного двумя атомами кислорода, больше для насыщенного раствора исходного аспирина, чем для насыщенного раствора механически обработанного аспирина; это свидетельствует о том, что в насыщенном растворе механически обработанного аспирина его концентрация больше и молекулярные самоассоциирующиеся образования крупнее, чем в насыщенном растворе исходного аспирина. Данное явление объясняется появлением в спектре ЯМР C^{13} насыщенного раствора механически обработанного аспирина новых конформаций этих самоассоциатов, которые проявляют себя в этом спектре большими интенсивностями полос поглощения в области ароматических углеродов с химическими сдвигами 135.487, 131.610, 120.141 и 118.421 миллионных долей, которые исчезают при разбавлении этого раствора в шесть раз и которые имеют существенно меньшие интенсивности в спектре ЯМР C^{13} насыщенного раствора исходного аспирина.

В спектрах комбинационного рассеяния механически обработанного аспирина не наблюдается никаких отличий от исходного аспирина кроме некоторого изменения частот с максимумами поглощения в районах 119.4 и 130.6 $см^{-1}$. Так как область частот 0–150 $см^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния соответствует колебаниям межмолекулярных связей, то изменения, наблюдаемые в этой области частот, соответствуют изменениям межмолекулярных связей [11]. В спектрах комбинационного рассеяния наиболее плотной и крупной фракции механически обработанного 5 мин аспирина при вводимой шарами мощности 5 Вт/г, выделенной на воздушно-центробежном классификаторе, наблюдаются не только изменения интенсивностей полос поглощения, но и смещение их в более низкочастотную область (с 119.4 до 115.7 $см^{-1}$, с 130.6 до 126.7 $см^{-1}$, с 102 до 98 $см^{-1}$), а также наблюдается появление новой полосы с максимумом поглощения в районе 65 $см^{-1}$. Эти данные свидетельствуют об уменьшении межмолекулярных коэффициентов жесткости [11], т.е. о разрыве межмолекулярных связей, а появление новой полосы поглощения свидетельствует об образовании новой межмолекулярной связи. Спектр комбинационного рассеяния наиболее мелкой фракции аспирина аналогичен спектру аспирина после механической обработки, не подвергнутого разделению на фракции, т.е. можно сказать, что реакционная зона находится в агрегатах аспирина.

По данным ИК-спектроскопии [5] при механической обработке аспирина интенсивность полосы с максимумом поглощения 1695 $см^{-1}$, по литературным данным относящейся к димерам молекул аспирина, падает, и появляется полоса поглощения с максимумом 1710 $см^{-1}$, относящейся к мономерам, интенсивность которой растет.

Таким образом, показано, что появление избыточной концентрации в насыщенном растворе механически обработанного аспирина по сравнению с насыщенным раствором исходного аспирина обусловлена возникновением новых конформаций самоассоциированных межмолекулярных образований молекул аспирина, образующихся под воздействием механической обработки.

Найдено, что избыточная концентрация протонов в ненасыщенном растворе механически обработанного аспирина в воде по сравнению с ненасыщенным раствором исходного аспирина той же концентрации, вероятно, обусловлена появлением других конформаций молекул аспирина.

Обнаружено, что механическая энергия аккумулируется в твердом аспирине не с постоянной скоростью, а после накопления некоторого количества разорванных межмолекулярных связей происходит релаксация этой энергии из-за образования других межмолекулярных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хайнике.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. 582 с.
2. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 308 с.
3. *Годес О.М., Себало В.А., Гольцикер А.Д.* Массовая кристаллизация из растворов. Л.: Химия, 1984. 232 с.
4. *Гаранцова М.И., Чайкина М.В., Колосов А.С., Болдырев В.В.* // Изв. СО АН СССР. 1979. № 2. С. 45.
5. *Полубояров В.А., Паули И.А., Шепотько М.Л., Болдырев В.В.* // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 4. С. 491.
6. *Бродский А.И., Походенко В.Д., Куц В.С.* // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 753.
7. *Богачев Ю.С.* Исследование образования межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
8. *Васянина Л.К.* Применение метода ЯМР для исследования межмолекулярной ассоциации некоторых молекулярных систем: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1973.
9. *Огородников В.Д.* Особенности термодинамики комплексообразования поли-N-винилкарбазола с некоторыми π-акцепторами электронов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1980.
10. Справочник химика. Т. II. Основные свойства неорганических и органических соединений, М.; Л.: Химия, 1965. 1168 с.
11. *Блейкмор Дж.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1988. 608 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1233–1238

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135.2

ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И ИОНОВ Li^+, F^-, Al^{3+} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ LiCl, KF И $Al(NO_3)_3$

© 1999 г. В. А. Севрюгин*, А. Р. Буданов*, Н. Е. Журавлева*, В. М. Загайнов**, С. И. Алексеева**

* Казанский государственный университет

** Марийский государственный педагогический институт, Йошкар-Ола

Поступила в редакцию 30.06.98 г.

Обсуждены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды, ионов F^-, Li^+ и ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ как целого, измеренных в водных растворах LiCl, KF и $Al(NO_3)_3$. На основании анализа совокупности полученных результатов сделан вывод, что трансляционная подвижность молекул воды в растворах электролитов определяется в основном параметрами степени гидратации ионов и практически не зависит от их трансляционной подвижности; трансляционная подвижность самих ионов определяется характеристиками структуры гидратных оболочек ионов и структуры окружающей воды.

При обсуждении концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды в водных растворах 1–1-электролитов в [1, 2] было показано, что в разбавленных растворах экспериментальные концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды $D_{aq}(n)$ хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями вида

$$D_{aq}(n) = D_0 \exp(K_{aq} n), \quad (1)$$

в которых D_0 – коэффициент самодиффузии молекул чистой воды; K_{aq} – интегральный параметр гидратации компонентов раствора; n – концентрация раствора. В [2, 3] экспериментально показано, что интегральный параметр K_{aq} определяется суммой независимых парциальных гидратационных параметров k_i отдельных компонентов раствора, и выражение (1) может быть записано в виде

$$D_{aq}(n) = D_0 \exp\left(\sum_i k_i n_i\right), \quad (2)$$

где n_i – отношение молей i-го компонента к числу молей воды раствора. В [1] для величины k_i ионов было предложено выражение

$$k_i = \sum_j \left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_{ij}} - 1\right) z_{ij}\right], \quad (3)$$

где τ_0/τ_{ij} – отношение корреляционных времен трансляционной подвижности молекул воды в структуре чистого растворителя (τ_0) и в j-й гидратной оболочке i-го ионного компонента (τ_{ij}), z_{ij} – число молекул воды в j-й гидратной оболочке i-го ионного компонента. При выводе выражения (3) в [1] полагалось, что корреляционное время τ_{ij} трансляционной подвижности молекул воды в гидратных оболочках определяется временем пребывания ("жизни") τ_R молекул воды в этих оболочках. При этом полагалось, что корреляционная длина диффузионного скачка такая же, как и в структуре чистой воды. Однако указанные положения не анализировались в связи с трансляционной подвижностью ионов.

В данной работе предпринята попытка совместного обсуждения концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды и ионов Li^+, F^-, Al^{3+} в водных растворах LiCl, KF и $Al(NO_3)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение коэффициентов самодиффузии молекул воды, ионов Li^+ и F^- в водных растворах LiCl и KF проводили методом ЯМР со стационарным градиентом магнитного поля (ЯМР-СГМП) с максимальной величиной градиента $g_{max} = 7 \times 10^{-2}$ Тл/м на частоте резонанса ^1H (18.9 МГц), ^7Li (7.34 МГц) и ^{19}F (17.78 МГц).

Исследование трансляционной подвижности в водных растворах $Al(NO_3)_3$ проводили методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР-ИГМП) на частоте резонанса ^1H (64 МГц) с максимальной величиной импульсного градиента магнитного поля 216 Тл/м.

Все исследуемые растворы готовили методом последовательного разбавления первичных растворов, концентрацию которых определяли по их плотности. В растворах $Al(NO_3)_3$ добавлением HNO_3 поддерживали постоянную величину pH, равную 0.4. Измерения проводили при 303 K.

Методика эксперимента ЯМР-СГМП

Коэффициент самодиффузии в методе ЯМР-СГМП определяли из диффузионных затуханий сигнала спинового эха $A(g^2)$, получаемых в двухимпульсной последовательности Хана с варьированием величины градиента магнитного поля g. Схематично эта последовательность представлена на рис. 1. Во всех случаях использования нами метода ЯМР-СГМП диффузионные затухания $A(g^2)$ являлись экспоненциальной функцией квадрата величины градиента магнитного поля g и аппроксимировались выражением

$$A(g^2) = A\left(\frac{2\tau}{T_2}\right)\exp\left(-\frac{2}{3}\gamma^2 g^2 D\tau^3\right). \qquad (4)$$

Здесь γ – гиромагнитное отношение резонирующих ядер, T_2 – время спин-спиновой релаксации, D – коэффициент самодиффузии, τ – временной интервал между зондирующими радиочастотными импульсами последовательности Хана. Величину интервала времени τ выбирали из соображений оптимальности параметров эксперимента (10–20 мс).

Для получения стационарного градиента магнитного поля использовали источник постоянного тока, создающий в катушках Гельмгольца (градиентные катушки датчика ЯМР) постоянные токи в пределах $0–3 \times 10^{-2}$ А. Градуировку блока градиента магнитного поля производили по форме спада

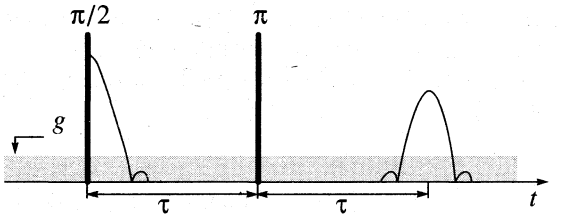


Рис. 1. Двухимпульсная последовательность (π/2–τ–π) Хана формирования сигнала спинового эха $A(g)$ со стационарным градиентом магнитного поля величиной g.

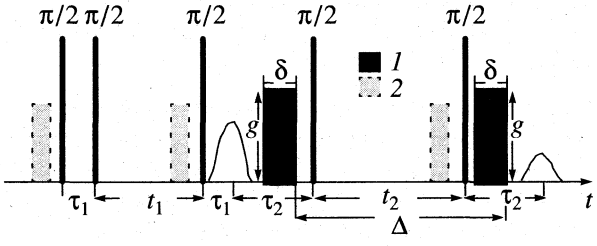


Рис. 2. Последовательность модифицированного "стимулированного эха" с возможностью фиксации времени протекания процессов спин-решеточной ядерной магнитной релаксации $t_1 + t_2 = \text{const}$; *1* – основные импульсы градиента магнитного поля величиной g и длительностью δ, *2* – дополнительные градиентные импульсы, симметризирующие условия приложения радиочастотных импульсов.

свободной индукции от образца цилиндрической формы и образца квадратного сечения, а также методом "биений" с использованием образца в виде двух параллельных капилляров. Контрольные измерения коэффициентов самодиффузии молекул воды в специально приготовленном эталонном образце воды показали значение коэффициента самодиффузии 2.84×10^{-9} м^2/с при 303 K. Специально проведенные измерения коэффициентов самодиффузии ионов Li^+ в водном растворе LiCl и ионов F^- в растворах KF при 303 K показали (экстраполированные к нулевым концентрациям растворов) значения: 1.56×10^{-9} м^2/с для ионов Li^+ и 2.56×10^{-9} м^2/с для ионов F^-.

Методика эксперимента ЯМР-ИГМП

На рис. 2 схематично представлена последовательность радиочастотных и градиентных импульсов используемой нами импульсной методики ЯМР-ИГМП. Измерения коэффициентов самодиффузии молекул воды в водных растворах LiCl и KF, проведенные этой методикой, показали результаты, идентичные полученным методом ЯМР-СГМП. Коэффициенты самодиффузии молекул воды в этих растворах определяли из диффузионных затуханий сигнала спинового эха

$$\Psi(G^2) = A(G^2)/A_{G=0},$$

которые в диапазоне 3–4 десятичных порядков затухания величины сигнала спинового эха уверенно аппроксимировались экспоненциальными зависимостями вида

$$\Psi(G^2) = \exp(-\gamma^2 G^2 Dt), \qquad (5)$$

где $G = g\delta$ – действующее значение импульсного градиента магнитного поля величиной g и длительностью δ; $t = \Delta - \delta/3$ – время регистрации трансляционных перемещений (время диффузии), определяющееся величиной временного интервала Δ между импульсами градиента магнитного поля.

В отличие от диффузионных затуханий, полученных в растворах LiCl и KF, диффузионные затухания $\Psi(G^2)$ в растворах $Al(NO_3)_3$ оказались неэкспоненциальной, зависящей от времени диффузии t, формы. В [4] представлены результаты исследований и анализа особенностей этих диффузионных затуханий. Там показано, что неэкспоненциальность формы диффузионных затуханий $\Psi(t, G^2)$ в водных растворах $Al(NO_3)_3$, проявляющаяся в диапазоне 3–4 десятичных порядков подавления сигнала эха, обусловлена различием трансляционной подвижности ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ как целого, с характерным коэффициентом самодиффузии D_{Al}, и трансляционной подвижности молекул воды раствора, с коэффициентом самодиффузии D_{aq}, не включенных в эти комплексы. Данный вывод согласу-

ется с известными оценками (0.6–6с) характерных времен жизни молекул воды первой гидратной оболочки ионов Al^{3+} и априорным положением о зависимости трансляционной подвижности частиц от их молекулярно-массовых и структурных параметров.

Зависимость формы диффузионных затуханий $\Psi(t, G^2)$ от времени диффузии в [4] объясняется наличием протонного обмена с характерным временем 8.6×10^{-3} с между молекулами воды ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ и прочими молекулами воды раствора. Этот вывод согласуется с известной оценкой (8×10^{-3} с [5]) характерного времени обменного процесса, исследованного авторами [5] методом ЯМР-спектроскопии в водном растворе $Al(NO_3)_3$, и также отнесенного ими к протонному обмену. На основании этого, как было показано в [4], получаемые в растворах $Al(NO_3)_3$ диффузионные затухания могут быть описаны выражением

$$\Psi(t, G) = P_{aq}(t)\exp(-\gamma^2 G^2 D_{aq} t) + \\ + P_{gAl}(t)\exp(-\gamma^2 G^2 D_{Al} t) + \phi(t). \quad (6)$$

В этом выражении $P_{gAl}(t)$ представляет собой зависящую от времени диффузии t величину вклада в диффузионное затухание сигнала спинового эха протонов молекул воды ион-гидратного комплекса $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, а $P_{aq}(t)$ – вклад протонов прочих молекул воды раствора, также зависящий от времени диффузии. Член $\phi(t)$ в (6) соответствует доле протонов, принявших участие в обменном процессе в интервале времени t. На основании такой аппроксимации диффузионных затуханий были определены коэффициенты самодиффузии D_{aq} молекул воды раствора, не включенных в комплексы $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, и коэффициенты самодиффузии D_{Al} ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, которые опосредованно можно интерпретировать как коэффициенты самодиффузии ионов Al^{3+}.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При построении концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды $D_{aq}(n)$ в водных растворах LiCl и KF можно воспользоваться непосредственно выражением (2), которое в этих случаях может быть записано в виде

$$D_{aq}(n) = D_0\exp[(k_+ + k_-)N_s/N_{aq}], \quad (7)$$

где N_s/N_{aq} – мольное отношение количества растворенной соли к количеству воды раствора. В качестве концентрации для концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии ионов $D_{Li}(n)$ и $D_F(n)$ в растворах LiCl и KF мы используем ту же величину N_s/N_{aq}, имеющую при этом смысл величины, обратной числу молекул воды раствора, приходящихся на соответствующий ион.

Выбор шкалы концентраций для построения концентрационных зависимостей $D_{aq}(n)$ и $D_{Al}(n)$ в растворах $Al(NO_3)_3$ более сложен, поскольку, как уже отмечалось в [4], исходя из полного состава растворов $Al(NO_3)_3$, с учетом добавленной в эти растворы HNO_3, выражение (2) следует записать в виде

$$D_{aq}(n) = D_0\exp(k_{Al}n_{Al} + k_{NO_3}n_{NO_3} + k_H n_H). \quad (8)$$

В выражении (8) сумма в скобках представляет собой сумму парциальных гидратационных вкладов в концентрационную зависимость $D_{aq}(n)$ ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, нитрат-ионов NO_3^- и протонов H^+.

В результате исследования самодиффузии в водных растворах HNO_3 [6] показано, что вкладами в концентрационную зависимость $D_{aq}(n)$ от нитрат-ионов в этих растворах при 303 K можно пренебречь. Используя это и учитывая, что величина n_H в исследуемых растворах $Al(NO_3)_3$ невелика и постоянна, выражение (8) можно переписать в виде

$$D_{aq}(n) = D_0\exp(k_{Al}n_{Al}), \quad (9)$$

где k_{Al} – параметр гидратации, а $n_{Al} = N_{Al}/(N_{aq} + 6N_{Al})$ – концентрация ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды, ионов Li^+ и F^- в растворах LiCl и KF. На том же рисунке представлены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии $D_{aq}(n_{Al})$ и $D_{Al}(n_{Al})$ в растворах $Al(NO_3)_3$. Видно, что во всем исследованном интервале концентраций концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды $D_{aq}(n)$ в растворах LiCl и KF являются экспоненциальными зависимостями вида (1). Аналогичными экспоненциальными зависимостями при концентрациях растворов $n_{Al} < 0.035$ могут быть аппроксимированы и зависимости $D_{aq}(n_{Al})$ в растворах $Al(NO_3)_3$. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии ионов $D_{Li}(n)$ и $D_F(n)$, представленные на рис. 3, а также зависимость $D_{Al}(n_{Al})$ при $n_{Al} < 0.035$ могут быть аппроксимированы зависимостями вида

$$D_i(n) = D_{i0}\exp(q_i n), \quad (10)$$

где коэффициенты D_{i0} ионов имеют тот же смысл, что и D_0 для молекул воды в выражении (1), а q_i – некоторый параметр, характерный для каждого иона. Сплошными линиями на рис. 3 показаны аппроксимации экспериментальных зависимостей $D_{aq}(n)$, $D_i(n)$ и $D_{Al}(n_{Al})$, зависимостями, соответствующими выражениям (7), (9) и (10), при

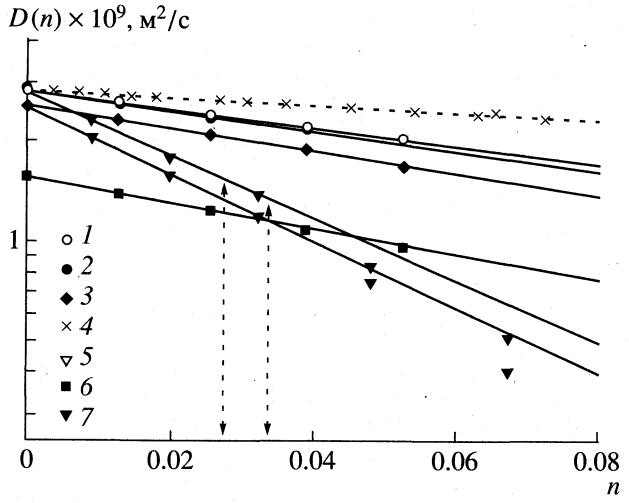


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды (D_{aq}) в водных растворах KF (*1*), LiCl (*2*) и $Al(NO_3)_3$ (*3*) при 303 K, в водных растворах HNO_3 при 308 K (*4*) и коэффициентов самодиффузии D_F ионов F^- (*5*), D_{Li} ионов Li^+ (*6*) и D_{Al} ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ (*7*); стрелками показана область возможных значений характеристической концентрации n' для водного раствора $Al(NO_3)_3$.

значениях D_0, D_{i0}, K_{aq} и q_i, представленных в таблице.

В качестве еще одного экспериментального результата следует отметить симбатность концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды и ионов в соответствующих растворах. Следует отметить также и то, что область концентраций, соответствующая состоянию разбавленных растворов, ограниченная со стороны больших концентраций характеристической концентрацией свободной гидратации N' [1], для растворов $Al(NO_3)_3$ ($N' = 0.035$) заметно уже, чем для растворов LiCl и KF ($N' \approx 0.06$ [1]).

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворах LiCl *и* KF

В соответствии с выражениями (1)–(3) и (7), для концентрационных зависимостей $D_{aq}(n)$ коэффициентов самодиффузии молекул воды в разбавленных растворах LiCl и KF можно записать выражение

$$D_{aq}(n) = D_0 \exp\left[\sum_i \sum_j \left(\frac{\tau_0}{\tau_{ij}} - 1\right) z_{ij} \frac{N_s}{N_{aq}}\right], \qquad (11)$$

в котором N_s/N_{aq}, как и в (7), – мольное отношение количества растворенной соли к количеству воды раствора, совпадающее по величине с мольным отношением N_i/N_{aq} числа анионов (или катионов) к числу молекул воды в растворе, а остальные обозначения соответствуют введенным в (1) и (3).

Согласно (11), и учитывая, что влиянием ионов K^+ и Cl^- на трансляционную подвижность молекул воды в растворах при 303 K можно пренебречь ($k_K = k_{Cl} = 0$) [7], полученные нами в растворах LiCl и KF концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды можно рассматривать как проявление гидратационных свойств только ионов Li^+ и F^- и описать (с учетом первой и второй гидратных оболочек) выражением [1]

$$D_{aq}(n) = D_0 \exp\left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_1} - 1\right)\left(z_1 + \frac{1}{2} z_2\right)\frac{N_i}{N_{aq}}\right], \qquad (12)$$

где τ_1 – корреляционное время трансляционной подвижности в первой гидратной оболочке иона, z_1 и z_2 – характерные для рассматриваемого иона числа молекул воды первой и второй гидратной оболочек соответственно. Отсюда для концентрационных зависимостей $D_{aq}(n)$ молекул воды в растворах LiCl и KF параметр K_{aq} в эмпирическом выражении (1) может быть представлен выражением

$$K_{aq} = [(\tau_0/\tau_1 - 1)(z_1 + z_2/2)]. \qquad (13)$$

Из выражения (13), при значениях K_{aq} и D_0 из таблицы, принимая z_1 равным 4 для иона Li^+ и 6 для иона F^- и полагая $z_2 = 2z_1$ [1], легко определить отношения τ_0/τ_1, которые оценены нами как 0.15 в растворах LiCl и 0.48 в растворах KF. Из этих значений τ_0/τ_1 при известном коэффициенте самодиффузии D_0, используя соотношение $D_0 = l_0^2/6\tau_0$ и принимая за характеристическую величину транс-

Параметры D_0, D_{i0}, K_{aq} и q_i аппроксимационных выражений (7), (9) и (10) для концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды и ионов в растворах LiCl, KF и $Al(NO_3)_3$ при 303 K

H_2O в растворе	$D_0 \times 10^9$, м^2/с	$-K_{aq}$	Ион	$D_{i0} \times 10^9$, м^2/с	$-q_i$	τ_1, с
LiCl	2.85	6.8	Li^+	1.56	8.8	2.8×10^{-11}
KF	2.85	6.2	F^-	2.56	7.8	8.9×10^{-12}
$Al(NO_3)_3$	2.80	21.5	Al^{3+}	2.50	23	0.6–6 [7]

Примечание. τ_1 и τ_2 – рассчитанные величины корреляционных времен трансляционной подвижности в первой и второй гидратных оболочках ионов; для Al^{3+} значение $\tau_2 = 4.1 \times 10^{-11}$ с.

ляционного скачка l_0 молекулы воды в структуре чистой воды ее диаметр (2.7×10^{-10} м), легко определить величины τ_1 времен корреляции трансляционной подвижности молекул воды в гидратных оболочках ионов, которые оказались равны 2.8×10^{-11} с – для молекул воды в гидратной оболочке иона Li^+ в растворах LiCl и 8.9×10^{-12} с – в гидратной оболочке иона F^- в растворах KF. Следует отметить, что полученное нами значение τ_1 для иона Li^+ хорошо согласуется с измеренным ранее (3×10^{-11} с [8]). Для величины τ_1 иона F^- нам известна только верхняя граница $\tau_1 < 10^{-10}$ с, что не противоречит полученному нами значению 8.9×10^{-12} с.

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворах $Al(NO_3)_3$

Как видно из рис. 3, особенностью концентрационной зависимости $D_{aq}(n_{Al})$ коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворах $Al(NO_3)_3$ является то, что по сравнению с аналогичными зависимостями $D_{aq}(n)$ в растворах LiCl и KF она существенно сильнее. При $n_{Al} < 0.035$ зависимость $D_{aq}(n_{Al})$ в растворах $Al(NO_3)_3$ можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью вида

$$D_{aq}(n_{Al}) = D_0 \exp(-21.5 n_{Al}). \qquad (14)$$

В соответствии с такой аппроксимацией и выражением (9) величину –21.5, выступающую в качестве параметра в выражении (14), следует интерпретировать как величину гидратационного параметра k_{Al} ион-гидратного комплекса $[Al^{3+}(H_2O)_6]$. Здесь еще раз следует подчеркнуть, что коэффициенты самодиффузии $D_{aq}(n_{Al})$, в соответствии с используемой нами методикой измерений [4], характеризуют трансляционную подвижность молекул воды раствора $Al(NO_3)_3$, не входящих в ион-гидратные комплексы $[Al^{3+}(H_2O)_6]$. Но поскольку молекулы воды ион-гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$ являются молекулами первых гидратных оболочек ионов Al^{3+}, то используя выражение (3), для гидратационного параметра k_{Al} следует рассматривать соответственно вторую и третью гидратные оболочки иона Al^{3+} и записать выражение (3) для k_{Al} в виде

$$k_{Al} = (\tau_0/\tau_2 - 1)(z_2 + z_3/2), \qquad (15)$$

где τ_2 – корреляционное время трансляционной подвижности во второй гидратной оболочке, а z_2 и z_3 – количество молекул воды во второй и третьей гидратных оболочках Al^{3+} соответственно. Полагая, что условие $z_j = 2z_{j-1}$ справедливо не только для первых двух гидратных оболочек ионов [1], величины z_2 и z_3 можно определить, используя значение $z_1 = 6$, и получить $z_2 + z_3/2 = 24$, $z_2 + z_3 = 36$.

С другой стороны, величину $z_2 + z_3$ можно оценить из экспериментально найденного значения n' граничной концентрации N' – "концентрации свободной гидратации", области разбавленных растворов, которая в данном случае определится соотношением $N' = 1/(z_2 + z_3)$. В [1] предложено величину N' экспериментально определять как значение концентрации n', соответствующей той, при которой обнаруживается отклонение экспериментально полученной зависимости $D_{aq}(n_{Al})$ от экспоненциальной, аппроксимирующей зависимости вида (14). На зависимости $D_{aq}(n_{Al})$ интервал возможных значений концентрации n' отмечен стрелками и лежит в окрестности $n' = 0.027$–0.033, что соответствует значениям $z_2 + z_3 = 37$–30. Как видим, получается вполне приемлемое согласие между рассчитанной $N' = 0.028$ и экспериментально определенной n' величинами характеристической концентрации. Отсюда величина $z_2 + z_3/2$ может быть принята равной 24, а значит, отношение времен $\tau_0/\tau_2 \approx 0.1$. Воспользовавшись значением D_0 молекул воды в растворах $Al(NO_3)_3$ из таблицы, для величины $\tau_2 = l_0^2/(0.1 \times 6D_0)$ получим 4.1×10^{-11} с.

Таким образом, используя представления, развитые в [1], удалось из концентрационных зависимостей $D_{aq}(n)$, как в растворах 1–1-электролитов, так и в растворах с трехзарядными ионами Al^{3+}, определить значения τ_1, которые представлены в таблице.

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии ионов Li^+, F^- *и* Al^{3+} *в разбавленном растворе*

При сравнении представленных на рис. 3 концентрационных зависимостей $D_i(n)$ ионов и $D_{aq}(n)$ молекул воды можно отметить, что при заметном различии в коэффициентах самодиффузии ионов Li^+ и F^- коэффициенты самодиффузии молекул воды в соответствующих им растворах практически не различаются. Отсюда можно полагать, что трансляционная подвижность молекул воды в растворах LiCl и KF не определяется трансляционной подвижностью ионов Li^+ и F^-. С другой стороны, хотя оба рассматриваемых иона при любых реальных температурах гидратированы положительно [9], ион фтора с гидратной оболочкой из шести молекул воды имеет коэффициенты самодиффузии в 1.6 раза большие, чем ион лития с числом гидратации 4. Здесь следует отметить, что времена τ_1, определенные для молекул воды гидратных оболочек этих ионов, различаются в 3.15 раза.

По сравнению с концентрационными зависимостями $D_i(n)$ ионов Li^+ и F^- концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии ион-

гидратных комплексов $[Al^{3+}(H_2O)_6]$, а как мы полагаем, и ионов Al^{3+}, значительно сильнее и характеризуется параметром q_{Al} аппроксимирующего выражения (9), равным –24 (при –8.8 и –7.8 для ионов Li^+ и F^- соответственно). При этом значения коэффициентов самодиффузии D_{Al} с возрастанием концентрации раствора изменяются в диапазоне от D_F в предельно разбавленных, до значений, меньших D_{Li} в концентрированных растворах. Следует отметить, что близость значений D_{i0} ионов Al^{3+} и F^-, содержащих в первых гидратных оболочках шесть молекул воды, при огромном различии (1с и 8.9×10^{-12} с) времен жизни молекул воды в них, является еще одним удивительным фактом. Все это является для нас неожиданным и, по-видимому, не может иметь тривиального объяснения.

С другой стороны, как уже отмечалось выше, характеристическое время τ_j трансляционной подвижности молекул "гидратной" воды нами интерпретируется как время "жизни" τ_R молекул воды в j-й гидратной оболочке. В этом случае следует предполагать, что, по крайней мере, в течение указанного времени ион с гидратной оболочкой неподвижны, т.е. корреляционное время τ_i трансляционной подвижности ионов не меньше τ_1. Принимая величину τ_1 за нижнюю оценку величин τ_i ионов, можно, воспользовавшись выражением

$$\langle r^2 \rangle = 6D_i(n)\tau_1, \qquad (16)$$

определить (тоже как нижнюю оценку) корреляционные расстояния r трансляционных перемещений ионов при различных концентрациях растворов. При этом, поскольку мы обсуждаем только разбавленные растворы, величины τ_1 не зависят от концентрации [1]. Рассчитанные в пределе нулевой концентрации раствора ($n = 0$) по выражению (16) величины r_{i0}, равны 3.8×10^{-10} м для ионов F^-; 5.1×10^{-10} м для ионов Li^+ и 7.8×10^{-10} м для ионов Al^{3+}. Полученные значения r_{i0} довольно сложно увязать с имеющимися представлениями о структуре воды и разбавленного раствора.

Одно из возможных объяснений наблюдаемой (рис. 3) симбатности концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул воды и ионов в соответствующих растворах, может быть получено в предположении, что трансляционная подвижность ионов определяется не столько числом молекул воды гидратных оболочек, сколько, и, по-видимому, в основном, структурной организацией молекул воды их ближнего окружения. Это предположение аналогично представлениям о структуроукрепляющих и структуроразрушающих проявлениях гидратации ионов. Отсюда трансляционную подвижность ионов можно попытаться объяснить, принимая, что она обусловлена динамикой флуктуационной структуры воды, окружающей ион-гидратный комплекс, т.е. трансляционное смещение ионов происходит совместно с обновлением (перестройкой) их гидратных оболочек.

Отсюда, по-видимому, более высокая (по сравнению с ионами лития) подвижность ионов фтора и ион-гидратного комплекса алюминия обусловлена тем, что структурная организация молекул воды вокруг анионов фтора и ион-гидратного комплекса катионов алюминия менее устойчива по сравнению с порождаемой ионами Li^+. Мерой устойчивости структуры в этом случае следует понимать характерное время ее обновления. Аргументом в пользу этого может служить известное [7] представление о том, что координационное число иона лития (4) позволяет его гидратной оболочке, а точнее ион-гидратному комплексу $[Li^+(H_2O)_4]$ более прочно (по сравнению с гидратной оболочкой иона фтора и алюминия) встраиваться в тетраэдрическую квазикристаллическую решетку воды и являться как бы "зародышем" более устойчивой структуры по сравнению со структурой, порождаемой ионами F^- и Al^{3+}.

Таким образом, можно полагать, что если трансляционная подвижность молекул воды в разбавленных растворах электролитов определяется в основном параметрами степени гидратации ионов и практически не зависит от их трансляционной подвижности в растворе, то трансляционная подвижность самих ионов, скорее всего, определяется характеристиками структуры их гидратных оболочек и порождаемой ими структурой окружающей воды.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32668а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Севрюгин В.А., Загайнов В.М., Каширин Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1412.
2. *Загайнов В.М., Севрюгин В.А., Алексеева С.И., Емельянов М.И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 4. С. 1071.
3. *Загайнов В.М., Алексеева С.И., Севрюгин В.А.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Ч. 3. // Йошкар-Ола: Изд. МарГТУ, 1997. С. 14–18.
4. *Севрюгин В.А., Буданов А.Р., Скирда В.Д., Журавлева Н.Е.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 485.
5. *Sholery J.N., Alder B.* // J. Chem. Phys. 1955. № 23. P. 805.
6. *Севрюгин С.В., Буданов А.Р., Виноградов А.Г.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Ч. 3. // Йошкар-Ола: Изд. МарГТУ, 1997. С. 28–32.
7. *Ohtaki H., Radnai T.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 1157.
8. *Hertz H.G.* // Water – A Comprehensive Treatise. / Ed. by F. Franks. N. Y.: Plenum Press, 1973. V. 6. P. 301.
9. *Загайнов В.М., Алексеева С.И., Севрюгин В.А.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Ч. 3. // Йошкар-Ола: Изд. МарГТУ, 1997. С. 18–22.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1239–1243

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.783

ВЛИЯНИЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НЕМАТИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

© 1999 г. **В. В. Александрийский, В. В. Волков, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман**

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 09.02.98 г.

Для жидкокристаллических смесей 4-гексилоксибензилиден-4'-толуидина с 4-этоксибензилиден-4'-бутиланилином изучены концентрационные зависимости объемных, рефрактометрических и диэлектрических характеристик. Обнаружены отклонения от аддитивного поведения температур просветления, плотности молекулярной упаковки, диэлектрической и оптической анизотропии смесей. Сделаны предположения о характере диполь-дипольной корреляции и ее влиянии на свойства слабополярных мезогенов. Рассчитаны параметры ориентационного порядка и корреляционные факторы Кирквуда, анализ которых подтверждает значительную роль межмолекулярной ассоциации в поведении смешанных композиций.

Использование смесей жидких кристаллов (ЖК) позволяет улучшить физико-химические характеристики тех или иных технических устройств [1]. Однако при выборе компонентов мезоморфных композиций приходится считаться с рядом побочных эффектов, к которым можно отнести образование так называемых "индуцированных" мезофаз (смектических, реентрантных), а также аномальные физические параметры – вязкоупругие, диэлектрические, ориентационные и некоторые другие [1–7]. Причины этих отклонений от аддитивного поведения заключаются, как правило, в специфике межмолекулярных взаимодействий, влияние которых на свойства мезофазы интенсивно изучается [1]. Как правило, такого рода эффекты возникают при смешении ЖК с различной полярностью [2, 3] или способных к сильным специфическим взаимодействиям [1]. Между тем, на наш взгляд, возможна ситуация, когда в системах, состоящих из относительно слабополярных мезогенов, могут проявляться эффекты молекулярной упаковки за счет асимметрии молекулярной структуры компонентов.

В данной работе изучены подобные смеси двух нематических ЖК – оснований Шиффа (ОШ): 4-гексилоксибензилиден-4'-толуидина (ГОБТ) и 4-этоксибензилиден-4'-бутиланилина (ЭББА), близких по геометрической анизотропии, но отличающихся длиной терминальных заместителей в "альдегидном" и "анилиновом" кольцах молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкие кристаллы очищали многократной перекристаллизацией из этанола с последующим вакуумированием до постоянства температур фазовых переходов, которые составили для ГОБТ: $T_{KN} = 57°C$, $T_{NI} = 73.5°C$ и для ЭББА соответственно 37 и 79.2°C. Температуры просветления смесей, приготовленных гравиметрически, измеряли визуальным методом с точностью ±0.1 K при скорости подъема температуры 2 K/ч, а также контролировали при измерении физических параметров.

Плотность измеряли дилатометрическим способом [8] с точностью ±0.0005 г/см^3.

Коэффициенты преломления (n) получали рефрактометрическим методом (λ = 589 нм) с точностью ±0.0002 [9].

Диэлектрическую проницаемость (ε) измеряли мостовым методом на частоте 1 кГц в плоской ячейке с толщиной слоя жидкого кристалла, равной 0.25 мм, который располагался параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля (2000 Гс). Напряжение измерения составляло 1.2 В. Погрешность определения величин ε не превышала 2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одним из основных параметров ЖК-материала является его термостабильность, которую принято характеризовать интервалом мезофазы $\Delta T = T_{NI} - T_{KN}$ или величиной температуры просветления T_{NI}, связанных с особенностями молекулярной структуры и характером межмолекулярных взаимодействий [1, 10]. На рис. 1а показан фрагмент фазовой диаграммы системы ГОБТ–ЭББА, относящийся к нематико-изотропному переходу. Для бинарных смесей ЖК идеальное поведение величины $T_{ид}$ может быть описано соотношением

$$T_{ид} = (x_1\Delta H_1 + x_2\Delta H_2)/(x_1\Delta S_1 + x_2\Delta S_2), \quad (1)$$

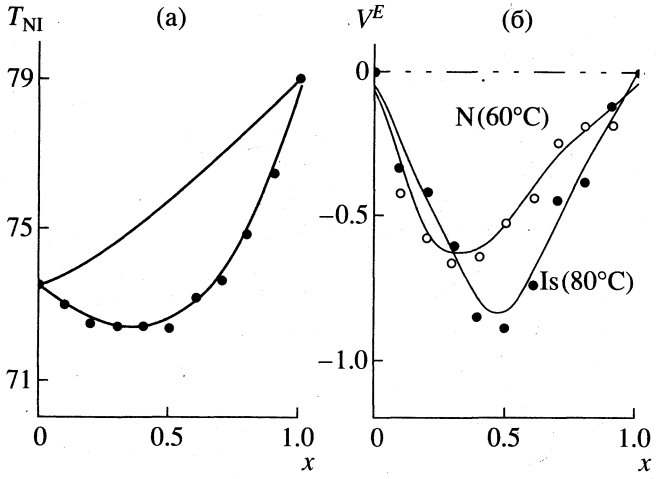


Рис. 1. Концентрационные зависимости (x, мол. доли ЭББА) температур просветления T_{NI} (а) и избыточного мольного объема V^E (б) для смесей ЭББА–ГОБТ.

где x_1, x_2 – мольные доли, ΔH_1, ΔH_2 энтальпии, ΔS_1, ΔS_2 – энтропии фазового перехода N–I компонентов. Анализ полученных данных показывает (рис. 1), что наблюдается отклонение от идеального поведения в сторону уменьшения, достигающее ~3K для состава смеси 0.6 мол. доли ЭББА. В то же время для смесей ОШ одного гомологического ряда МББА–ЭББА [1] и ГОБТ–4-октилоксибензилиден-4-толуидин отклонения не превышали 1 K [11]. Между тем, для систем двух ди-*n*-(*н*-алкилоксизамещенных азоксибензолов с $н = 1$ и $н = 5$) $\Delta T = T_{ид} - T_{NI}$ достигает 6 K [12]. Указанные нематические смеси отличаются от рассматриваемой нами системы только соотношением длины терминальных заместителей и очевидно, что этот фактор является определяющим для температур просветления, связанных в свою очередь с молекулярной упаковкой, это подтверждается и объемными свойствами смесей ГОБТ–ЭББА [13]. Особенно наглядно эти отклонения проявляются в изотермах концентрационных зависимостей молярного избыточного объема

$$V^E = V_m - V_{ид} = V_m - (V_1x_1 + V_2x_2), \qquad (2)$$

представленных на рис. 2. В обеих фазах избыточный объем имеет отрицательные значения, а зависимости V^E от x – экстремальный характер.

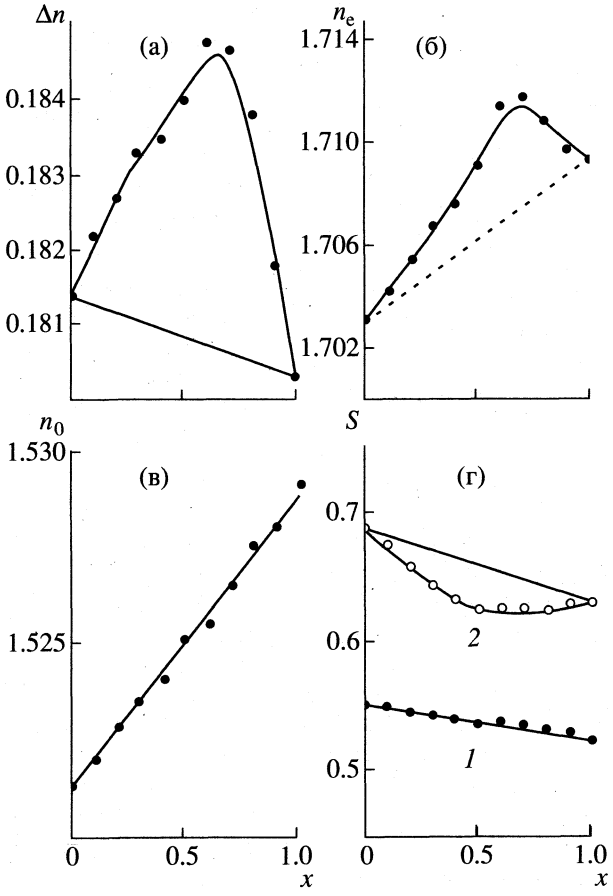
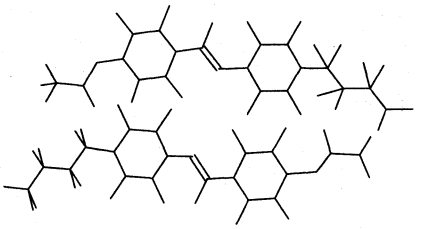


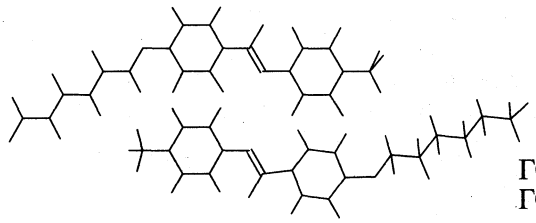
Рис. 2. Концентрационные зависимости при $T - T_{NI} = -9$ K: а – двулучепреломления; б – индекса рефракции вдоль длинной оси молекулы; в – индекса рефракции в поперечном направлении; г – параметра порядка (*1* – расчет по модели Вукса, *2* – по модели Аверьянова).

Аналогичные эффекты для ЖК-систем с полярным и неполярным компонентами связаны, как правило, с характером ассоциативного состояния, определяемым как ван-дер-ваальсовыми, так и диполь-дипольными взаимодействиями. Наблюдаемые при этом сильные отклонения от идеального поведения различных параметров, в том числе T_{NI} и V^E, объясняют изменением степени ассоциации полярного компонента [1].

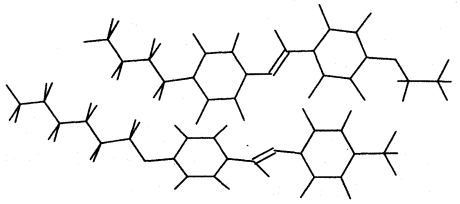
На наш взгляд, в исследуемых смесях ОШ, несмотря на их небольшой дипольный момент (1.5–2 D), процесс образования диполь-дипольных ассоциатов не может быть проигнорирован. Рассматривая возможные молекулярные ассоциаты для данной системы



ЭББА–ЭББА (I),



ГОБТ–ГОБТ (II),



ГОБТ–ЭББА (III),

можно сделать предположение, что, по-видимому, именно образование смешанных димеров III и вносит основное возмущение в систему, приводящее к термодинамическим и надмолекулярным эффектам. Для подтверждения этого были исследованы анизотропные характеристики, определяющие большинство практических возможностей ЖК – двулучепреломление и диэлектрическая проницаемость.

На рис. 2а представлена зависимость анизотропии двулучепреломления $\Delta n = n_e - n_0$ от состава смеси при одной и той же приведенной температуре ($T_{пр} = t - t_{NI} = -9$ K). Обнаружено отклонение величин Δn для смесей от аддитивных значений. Анализ концентрационных зависимостей индексов рефракции вдоль оптической оси мезогена n_e (рис. 2б) и в поперечном направлении n_0 (рис. 2в) показывает, что возрастание анизотропии вызвано увеличением параллельной компоненты. Поскольку индексы рефракции отражают реакцию вещества на действие электрического поля и связаны с электронной поляризуемостью молекул, по-видимому, отклонения величин n и Δn вызваны некоторым увеличением анизотропии эффективной поляризуемости за счет эффектов ориентации молекул.

Известно, что температурные зависимости анизотропии двулучепреломления отражают ход параметра порядка ЖК (S) [10], в связи с чем мы ожидали возрастания упорядоченности в смесях ЭББА–ГОБТ. Между тем, расчеты величин S из оптических данных с использованием модели Вукса для изотропного внутреннего поля [10] и модели Аверьянова, учитывающей анизотропию формы молекул и внутреннего поля [14], показали (рис. 2г), что концентрационные зависимости параметра порядка имеют практически аддитивный характер. Это согласуется с ранее опубликованными работами для смесей слабополярных веществ [1]. Отклонение параметра порядка смесей, рассчитанного по модели Аверьянова, не превышает погрешности определения величин S из двулучепреломления, составляющей ≈5%. Отметим, однако, что подобное уменьшение упорядоченности в смесях слабо- и сильнополярных мезогенов показано в работе [4], причем минимум на зависимости параметра S от концентрации совпадал с нелинейными эффектами для вязкоупругих свойств и объяснен авторами образованием ассоциатов.

Эффекты отклонения от аддитивного поведения проявились также и при исследовании диэлектрических свойств смесей ЭББА–ГОБТ (рис. 3а, 3б). Анализ концентрационной зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ показал, что увеличение (по модулю) $\Delta\varepsilon$ происходит за счет возрастания диэлектрической проницаемости в поперечном относительно длинной оси молекул направлении и уменьшения продольной составляющей. Согласно теоретическим представлениям диэлектрическая анизотропия определяется в основном поляризуемостью молекул и эффектом ориентации диполей [1]

$$\Delta\varepsilon = (4\pi N\rho/M)hF[\Delta\alpha - F\dot{\mu}^2/2kT(1 - 3\cos\beta^2)]S, \quad (3)$$

где $h = 3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)$, $F = (1 - \alpha f)$, $f = 4\pi N\rho(2\varepsilon - 2)/3M(2\varepsilon + 1)$; N – число Авогадро, ρ – плотность, M – молекулярная масса, μ –дипольный момент молекулы, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, β – угол между направлением дипольного момента и длинной осью молекулы, ε – средняя проницаемость α – средняя поляризуемость, S – параметр порядка.

Поскольку поведение параметра порядка аддитивно, а изменение анизотропии молекулярной по-

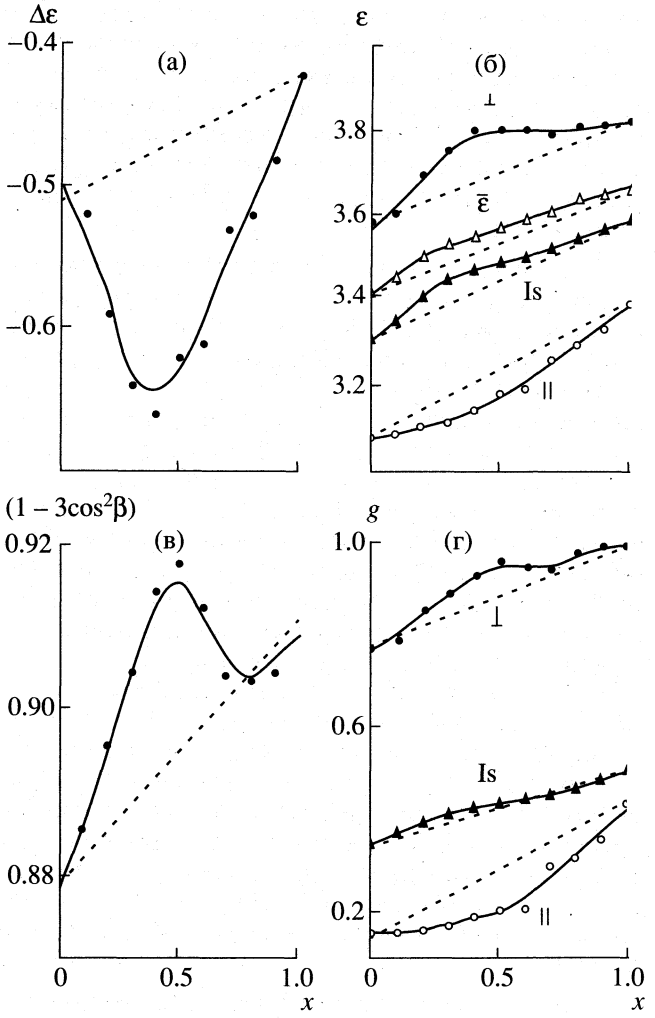


Рис. 3. Концентрационные зависимости: а – диэлектрической анизотропии, б – ее составляющих $\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$, средней проницаемости мезофазы ε и изотропножидкой фазы ε_{Is}, в – фактора угловой корреляции, г – коэффициента корреляции Кирквуда в нематической (||, ⊥) и изотропножидкой (Is) фазах (в мезофазе при $(T - T_{NI}) = -9$ K, в изотропной фазе при $T = T_{NI}$).

ляризуемости в смесях незначительно, очевидно, что основной вклад в отклонение Δε вносит угловая корреляция диполей, что отражено на зависимости фактора угловой корреляции $(1 - 3\cos^2\beta)$ от концентрации (рис. 3в).

Подтверждением наличия такого рода корреляций может также служить отклонение средних величин диэлектрической проницаемости (ε) от экстраполированных из изотропной фазы значений (ε_{ext}). Для всех исследованных образцов ($\delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_{ext}$) составляет порядка 0.08, что превышает погрешность эксперимента. Аналогичные отклонения ранее были обнаружены для ряда полярных мезогенов, характеризующихся антипараллельной ассоциацией молекул [10].

Учет короткодействующих взаимодействий дает теория Кирквуда–Фрелиха [10], использующая так называемый фактор корреляции

$$g = \mu_{эф}^2/\mu^2, \qquad (4)$$

где $\mu_{эф}$ – эффективный дипольный момент образца, рассчитываемый на основании теории Онсагера [3, 10] для изотропной фазы

$$(\mu_i^{эф})^2 = (9kT/4\pi N) \times \times \{(\varepsilon_i - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_i + \varepsilon_\infty)/\varepsilon_i(\varepsilon_\infty + 2)^2\}, \qquad (5)$$

где $\varepsilon_\infty = 1.05\ n_i^2$, индекс i – изотропная фаза.

В случае нематической фазы нами были использованы выражения Бордевижка-Де Же [10, 15], основанные на сфероидальной модели и учитывающие анизотропию диэлектрической проницаемости и формы молекул

$$(\mu_\gamma^{эф})^2 = (9kT/4\pi N) \times \times \{(\varepsilon_\gamma - n_\gamma^2)[\varepsilon_\gamma + (n_\gamma^2 - \varepsilon_\gamma)\Omega_\gamma]\}/\varepsilon_\gamma(n^2 + 2)^2\}, \qquad (6)$$

где $\gamma = \parallel, \perp$, а Ω – фактор формы молекулярного сфероида [10].

Компоненты молекулярного дипольного момента $\mu_\parallel$, $\mu_\perp$ рассчитывали из выражений [10]

$$\mu_\parallel^2 = (1/3)\mu^2[1 - (1 - 3\cos^2\beta)S],$$

$$\mu_\perp = (1/3)\mu^2[1 + 1/2(1 - 3\cos^2\beta)S].$$

На рис. 3г представлены концентрационные зависимости коэффициентов корреляции Кирквуда (g_i, $g_\parallel$, $g_\perp$), рассчитанных на основании выражений (4)–(6).

В изотропножидкой фазе величины параметра g_i для ЭББА и ГОБТ равны соответственно 0.508 и 0.346, что доказывает сделанное предположение об антипараллельной ассоциации молекул. Значения коэффициентов корреляции в нематической фазе ($g_\parallel$, $g_\perp$) можно сравнить с аналогичными для алкилцианобифенилов (например, для 5ОСВ $g_\parallel = 0.27$, $g_\perp = 0.56$), характеризующихся сильной диполь-дипольной корреляцией [15]. В результате этих корреляций в смесях ЭББА–ГОБТ эффективный дипольный момент в поперечном направлении усиливается, в то время как вдоль длинной оси дипольный момент убывает [16]. Это свидетельствует об усилении влияния ассоциативных процессов. Причем, максимальное отклонение от идеального поведения приходится на состав смеси примерно 1 : 1 для всех рассмотренных в данном сообщении физико-химических параметров. На наш взгляд, это подтверждает сделанные предположения о существенной роли образования смешанных ассоциатов ЭББА–ГОБТ и значительном влиянии диполь-дипольных взаи-

модействий на поведение мезоморфных смесей нематических оснований Шиффа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. *Osman M.A., Schad Hp., Zeller H.R.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 906.
3. *Schad Hp., Osman M.A.* // Ibid. 1983. V. 79. P. 5710.
4. *Корзан О.А.* // Кристаллография. 1985. Т.30. № 4. С. 750.
5. *Беляев В.В., Гребенкин М.Ф.* // Там же. 1984. Т. 29. № 4. С. 815.
6. *Береснев Г.А., Гребенкин М.Ф.* // Там же. 1983. Т. 28. № 5. С. 998.
7. *Беляев В.В., Гребенкин М.Ф., Петров В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 963.
8. *Bachadur B.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 73. № 3. P. 255.
9. *Александрийский В.В., Волков В.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. № 5. С. 98.
10. *В. де Же.* Физические свойства жидкокристаллических материалов. М.: Мир, 1982. 152 с.
11. *Phaovibul O., Chantanasmit K., Tang I.M.* // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 71. P. 233.
12. *Phaovibul O., Pongthana-Ananta J.* // Ibid. 1980. V. 62. P. 25.
13. *Александрийский В.В., Волков В.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. № 10–12. С. 86.
14. *Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 2. С. 320.
15. *Dunmur et al.* // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1978. V. 45. P. 127.
16. *Александрийский В.В., Волков В.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 1. С. 81.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1244–1248

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.23:537.226.5

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ N-ОКТАДЕЦИЛ-3,4 : 9,10-ПЕРИЛЕН-*бис*-(ДИКАРБОКСИДИИМИДА)

© 1999 г. Г. К. Жавнерко*, Т. А. Кучук*, В. Е. Агабеков*, М. О. Галлямов, И. В. Яминский****

**Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск*
***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет*

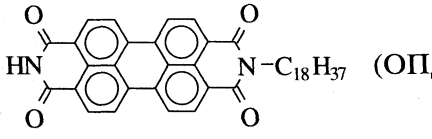
Поступила в редакцию 23.06.98 г.

С помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ), эллипсометрии и пьезокварцевого микровзвешивания исследованы особенности монослоев N-октадецил-3,4 : 9,10-перилен-*бис*-дикарбоксидиимида в зависимости от условий выделения и природы подложки. Установлено, что пленки Ленгмюра–Блоджетт из исследованных соединений имеют агрегационную структуру, причем характеристики качества пленки (однородность, бездефектность) максимальны при формировании монослоев по X-типу нанесения пленки на гидрофильную поверхность. Показано, что при анализе толщины мономолекулярных слоев производных перилентетракарбоновой кислоты методом АСМ необходимо учитывать влияние упругой деформации пленки под воздействием зонда микроскопа в процессе сканирования.

В течение последних двух десятилетий значительное внимание уделяется исследованию структуры и свойств тонких пленок на основе производных диангидрида перилентетракарбоновой кислоты (ПТК), которые характеризуются оптической нелинейностью, оптической и термической стабильностью [1]. Данные пленки применяются в таких высокотехнологичных областях как производство солнечных элементов [2], сверхбыстрых оптических переключателей и элементов оптической памяти [3].

Микроминиатюризация электронных устройств и поиск более эффективных тонкопленочных систем на основе производных ПТК диктует необходимость контроля структуры пленок на молекулярном уровне. Технология Ленгмюра–Блоджетт [4] представляет собой уникальный метод получения ультратонких упорядоченных слоев, свойствами и структурой которых можно легко управлять в процессе формирования пленок, изменяя структуру химического соединения и условия их выделения.

Ранее нами были исследованы ленгмюровские пленки на основе N,N'-диоктадецил-3,4 : 9,10-перилен-*бис*-дикарбоксидиимида (ДОПДК) [5]. Цель данной работы состояла в изучении структуры пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе монозамещенного диимида перилентетракарбоновой кислоты:



(ОПДК),

а также влияния условий формирования пленок на их качество.

Топология поверхности монослоев ОПДК была исследована с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), которая в течение последних лет стала мощным инструментом изучения поверхности твердых тел и, в частности, пленок ЛБ [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОПДК был синтезирован из диангидрида 3,4 : 9,10-перилентетракарбоновой кислоты и октадециламина при кипячении в диоксане по методике [7]. Структура исследованного соединения была подтверждена данными элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии.

Поверхностно-активные свойства ОПДК изучали по данным изотерм поверхностное давление–площадь на молекулу (π–A) аналогично работе [8]. Монослой ОПДК формировали при нанесении его из раствора в хлороформе (1×10^{-3} М) на поверхность дистиллированной воды. Скорость поджатия монослоя варьировали в пределах 2–30 Å^2/(молек. мин). Пленки ЛБ выделяли по X-, Z- и Y-типу вертикальным методом [4] при поверхностном давлении $\pi = 20$ мН/м и скорости перемещения подложки 1 см/мин.

В качестве подложек использовали пластины из кремния (100), плавленого кварца и слюды. Перед выделением подложки кремния и кварца очищали кипячением в толуоле, а затем подвергали гидрофобизации [9] (для выделения пленок Y- или X-типа) или гидрофилизации [10] (для вы-

деления пленок X-, Y- и Z-типа). Чистую, атомарно-гладкую поверхность слюды (гидрофильная подложка) получали путем снятия верхнего слоя слюды с помощью липкой ленты.

Коэффициент сжимаемости пленок (k_s) вычисляли по формуле [11]

$$k_s^{-1} = -A_0(d\pi/dA),$$

где A_0 – предельная молекулярная площадь, получаемая при экстраполяции прямолинейного участка изотермы конденсированной пленки до пересечения с осью абсцисс ($\pi = 0$).

Изображения поверхности пленок получали с помощью микроскопа Nanoscope-IIIa (Digital Instruments), используя стандартные кантилеверы Si_3N_4 длиной 100 и 200 мкм (константы упругости – 0.06, 0.12, 0.38 и 0.58 Н/м; Nanoprobes, Digital Instruments). Скорость сканирования выбирали в диапазоне 2–12 Гц, при этом плотность информации составляла 512 × 512 точек на кадр. Величину силы воздействия зонда на образец в процессе сканирования минимизировали до значения 10^{-9} Н. Толщину пленки определяли с помощью АСМ по глубине рельефа дефекта пленки, образующегося в результате предварительного сканирования заданного участка поверхности при нагрузке иглы микроскопа с увеличенной силой $(0.5–1.0) \times 10^{-7}$ Н) и медленной (1 Гц) скорости сканирования.

Параметры пленок ЛБ на гидрофильном кремнии определяли методом отражательной эллипсометрии [12] с использованием стандартного эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda_{пад} = 6328$ Å). В расчетах комплексного показателя преломления ($n - ik$) и толщины пленки (d) 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. При нахождении n, k и d для органической пленки на гидрофильном кремнии из независимых измерений учитывали наличие переходного слоя SiO_2 аналогично [13].

Для количественного изучения процесса переноса монослоев с водной поверхности на твердые подложки использовали метод кварцевого микровзвешивания. Массу (Δm_f) выделившейся на резонатор ЛБ-пленки определяли по формуле [14]:

$$\Delta m_f = (\Delta f N_f \rho_q s)/f_0^2,$$

где f_0 – номинальная частота кварцевого резонатора, Δf – изменение частоты резонатора за счет массы выделенной на его поверхность пленки, N_f – частотная константа ($N_f = 1.67 \times 10^{-5}$ Гц см), ρ_q – плотность кварца ($\rho_q = 2.648$ г/см^3), s – площадь поверхности резонатора.

Спектры поглощения пленок и растворов записывали на однолучевом спектрометре KSWU-23.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что ОПДК образует на водной поверхности прочные твердые монослои, выдерживающие поверхностное давление до 40 мН/м (рис. 1). Предельная площадь, приходящаяся на молекулу ОПДК в плотноупакованном слое, составляет 42 Å^2 при скорости сжатия 2–4 Å^2/(молек. мин) и несколько увеличивается до 47 Å^2 при скорости сжатия 28 Å^2/(молек. мин) (рис. 1). Таким образом, при медленном сжатии достигается более плотная упаковка молекул ОПДК. Коэффициент сжимаемости мономолекулярных пленок ОПДК несколько больше аналогичной величины для ДОПДК [5] и составляет 1.4×10^{-2} м/мН, что свидетельствует об эластичности пленки ОПДК. Полученные значения предельной площади значительно меньше расчетной площади периленового фрагмента $A = 75$ Å^2 [15]. В то же время площадь проекции этого фрагмента на водную поверхность в случае, когда он расположен на самой короткой грани перпендикулярно поверхности, составляет 29 Å^2 [16]. Следовательно, можно предположить, что молекулы ОПДК в монослое ориентированы преимущественно вертикально и имеют, по-видимому, лишь небольшой угол между нормалью к подложке и длинной осью молекулы (этот вывод оправдан при условии, что не формируется трехмерная агрегационная пленка).

С помощью АСМ-метода было установлено (рис. 2), что в результате переноса монослоя на поверхность слюды образуется равномерная мо-

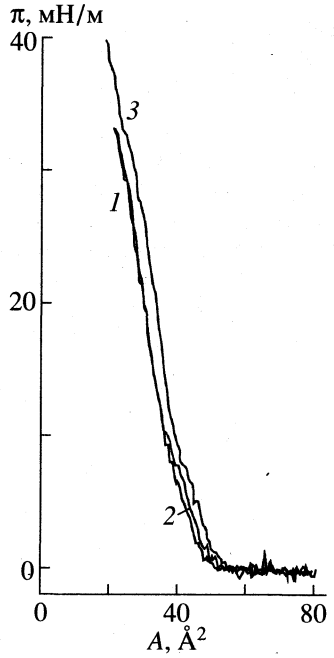


Рис. 1. Изотермы поверхностное давление (π)–площадь (A) для монослоя ОПДК на водной поверхности при скоростях сжатия 2 (*1*), 4 (*2*) и 28 (*3*) Å^2/(молек. мин).

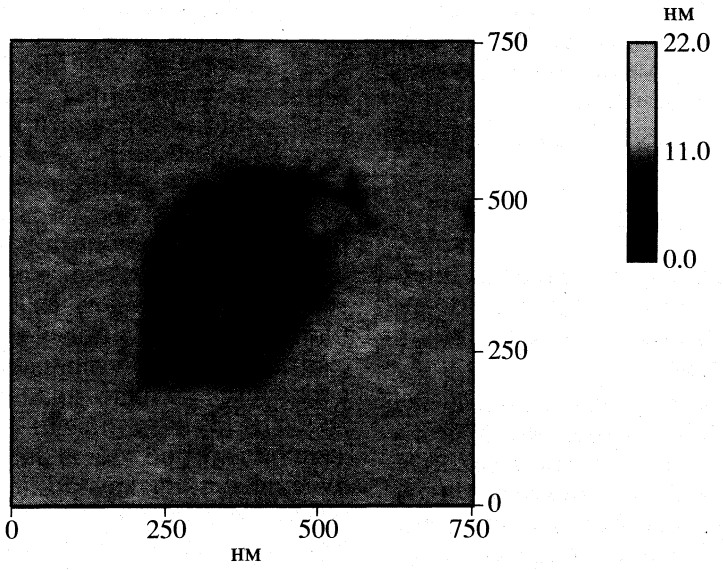


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности монослоя X-типа, выделенного на слюду при поверхностном давлении 20 мН/м. В центре – участок пленки, разрушенный зондом микроскопа при предварительном сканировании с увеличенной силой воздействия (1×10^{-7} Н).

номолекулярная пленка с небольшим числом дефектов (дыр) в структуре пленки. Такая картина типична для пленок ЛБ при нанесении их на поверхность вертикальным методом [17]. В центре изображения (рис. 2) отчетливо видна область предварительного сканирования участка поверхности 400 × 400 нм при увеличенной силе воздействия зонда на образец (1×10^{-7} Н), в результате чего материал пленки был удален с этого участка. В целом же было установлено, что пленка достаточно однородна. Это облегчает интерпретацию результатов ее исследования другими физико-химическими методами.

Как следует из данных эллипсометрии и кварцевого микровзвешивания, при переносе пленок ОПДК на твердые подложки происходит линейный рост толщины и массы выделяющейся пленки, что свидетельствует о воспроизводимости процесса переноса. Было установлено (таблица), что наибольший прирост толщины и массы пленки

Сравнительное сопоставление параметров пленки ОПДК, выделенной на гидрофильный кремний

Тип пленки	$\Delta m_f \times 10^{-7}$, г	d_1, Å	d_2, Å
Y	1.66	31	15
X	2.0	24	18
Z	1.43	22	15

Обозначения: Δm_f – масса пленки, d_1 и d_2 – толщина пленки (на цикл выделения), определенная методами эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии соответственно (для пленки типа Y приведено значение d_2 в случае выделения на слюду).

происходит при выделении пленки по X-типу. Так, толщина пленки X- и Z-типа, приходящаяся на монослой, определенная с помощью эллипсометрии, составляет 24 и 22 Å соответственно (таблица), что несколько меньше максимальной длины молекулы ОПДК (~29 Å), оцененной с помощью молекулярной механики (Alchemy-II) для максимально вытянутой конформации молекулы. Это подтверждает вывод о том, что молекулы ОПДК в пленке ориентированы под небольшим углом относительно нормали к поверхности.

В случае выделения пленки ОПДК по Y-типу перенос вещества на подложку должен происходить как при ее погружении, так и при подъеме. Однако масса слоя Y-типа даже меньше, чем для монослоя X-типа (таблица). Наблюдаемый факт можно объяснить разрушением уже сформированной пленки X-типа при подъеме подложки сквозь монослой. Следовательно, мономолекулярные пленки на основе ОПДК достаточно пластичны, лабильны и склонны к структурным перестройкам.

Сопоставление сечений рельефа поверхностей (рис. 3) пленок, сформированных на различных поверхностях, подтверждают этот вывод. Действительно, пленки X- и Y-типа, сформированные на гидрофильной поверхности, достаточно однородны и стабильны (рис. 3а, 3б), в то время как на поверхности гидрофобного кремния формируется островковая агрегационная пленка (рис. 3в). На рис. 3а, 3б видны также профили окна сканирования пленки иглой микроскопа с увеличенной силой воздействия, по высоте профиля можно определить толщину пленки [18]. Отсутствие на кра-

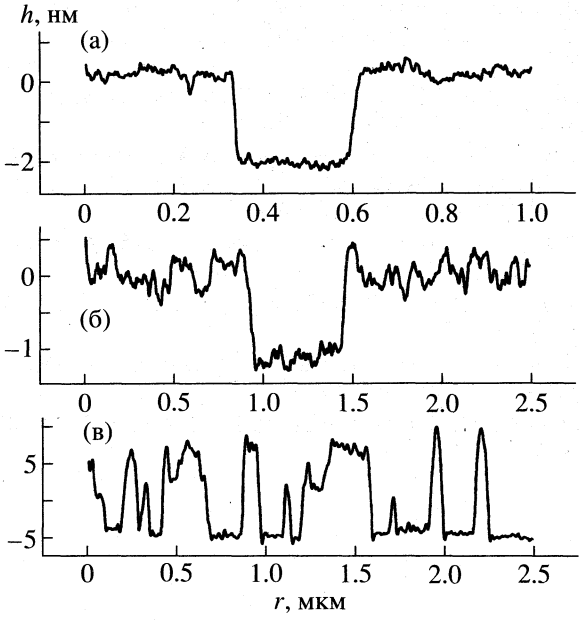


Рис. 3. Профиль сечения участка поверхности пленки ОПДК, выделенной на гидрофильный (а, б) и гидрофобный (в) кремний по X- (а) и Y- (б, в) типам выделения (h – высота профиля, r – длина сечения).

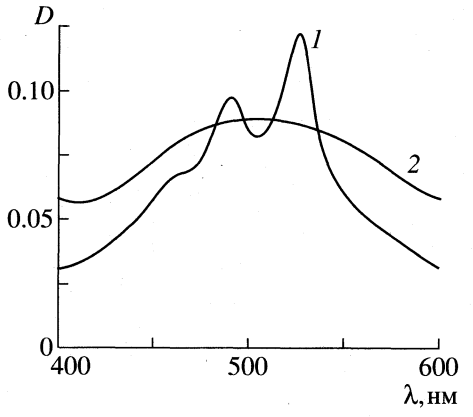


Рис. 4. Спектры поглощения раствора ОПДК в хлороформе (*1*) и ЛБ-пленки из 10 слоев Y-типа (*2*).

ях окна сканирования материала пленки (рис. 2), удаленного из области предварительного воздействия увеличенной силой, по-видимому, связано с его адсорбцией на зонде микроскопа. Отклонение формы окна сканирования от квадратной (рис. 2) подтверждает вывод о пластичном поведении материала в пленке и лабильности молекул ОПДК.

Установлено также, что толщина монослоя ОПДК, определенная с помощью АСМ (таблица), на 25–30% меньше полученной с помощью эллипсометрии. По-видимому, толщина монослоя в первом случае занижена, о чем свидетельствует реальная длина молекулы и данные π–A-изотерм, предполагающие ориентацию амфифильных молекул в монослое близкой к вертикальной. Это, очевидно, связано с деформацией материала пленки во время сканирования, обусловленной давлением со стороны зонда. Несмотря на то, что величину силового воздействия зонда на образец в процессе сканирования минимизовали до значения 10^{-9} Н, давление в области контакта могло быть значительным (это обусловлено небольшим радиусом кривизны кончика зонда сканирующего микроскопа – ~10 нм). Действительно, результаты расчетов эластичной механической деформации амфифильных молекул в слое, связанные с изменением угла наклона молекул пленки и их конформационными перестройками [19], приводят к уменьшению толщины слоя в процессе сканирования (при стандартных параметрах) до 25%.

Сильные взаимодействия реализуются, по-видимому, между плоскостями периленовых фрагментов. Действительно, в спектре поглощения пленки ЛБ из ОПДК присутствует лишь широкая полоса поглощения в отличие от спектра раствора ОПДК, в котором четко видны три полосы поглощения с максимумами на 457, 490 и 525 нм (рис. 4), характерные для производных перилентетракарбоновой кислоты в молекулярно дисперсном состоянии [20]. В пленке же вполне возможно образование ассоциатов молекул, связанных межмолекулярными водородными связями между амидным водородом одной молекулы и карбонильными группами другой [21].

Таким образом, ОПДК образует на водной поверхности прочные конденсированные монослои, из которых получаются наиболее качественные пленки при переносе монослоя на гидрофильную поверхность по X-типу нанесения.

Выражаем признательность Г.Н. Бажиной за синтез N-(октадецил)-перилен-3,4 : 9,10-тетракарбоксидиимида.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32778а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Loutfy R.O., Hor A.M., Kazmaler P., Tam M.* // J. Imaging Sci. 1989. V. 33. № 5. P. 151.
2. *Cheng C.L., Forrest S.R., Kaplan M.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. № 11. P. 1217.
3. *Aizawa M., Matsuzawa M., Shinohara H.* // Thin Solid Films. 1988. V. 160. P. 477.
4. *Блинов Л.М.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1263.
5. *Кучук Т.А., Жавнерко Г.К., Агабеков В.Е. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1116.
6. *DeRose J.A., Leblanc R.M.* // Surf. sci. reports. 1995. V. 22. № 3. P. 73.

7. *Langhals H.* // Heterocycles. 1995. V. 40. № 1. P. 477.
8. *Жавнерко Г.К., Кучук Т.А., Агабеков В.Е.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1505.
9. *Gains G.L.Jr.* // J. Colloid and Interface Sci. 1977. V. 59. № 3. P. 438.
10. *De Palma V., Tillman N.* // Langmuir. 1989. V. 5. № 3. P. 868.
11. *Zsako J., Neagu V., Tomoaia-Cotisel M., Chifu E.* // Revue Roumaine de Chimie. 1987. T. 32. № 8. P. 739.
12. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* Ellipsometry and Polarized Light. Noth Holland. Amsterdam, 1977.
13. *Zhavnerko G.K., Filippov V.V., Severin F.M. et al.* // J. Colloid and Interface Sci. 1997. V. 193. № 1. P. 1.
14. *Sauerbrey G.* // Z. Phys. 1959. B. 155. № 2. S. 206.
15. *Aroca R., Guhathakurta-Ghosh U., Loutfy R.O., Nagao Y.* // Spectrochim. Acta. 1990. V. 46(A). № 5. P. 717.
16. *Warren J.G., Cresswell J.P., Petty M.C. et al.* // Thin Solid Films. 1989. V. 179. P. 515.
17. *Zasadzinski J.A., Viswanathan R., Schwartz D.K. et al.* // Colloids and Surfaces. A. Physicochemical and engineering aspects. 1994. V. 93. P. 305.
18. *Tukruk V.V., Reneker D.H.* // Polymer. 1995. V. 36. № 9. P. 1791.
19. *Siepmann J.I., McDonald I.R.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 453.
20. *Klebe G., Grazer F., Hadicke E., Berndt J.* // Acta Cryst. 1989. V. 45(B). Pt. 1. P. 69.
21. *Johnson E., Aroca R.* // Appl. Spectrosc. 1995. V. 49. № 4. P. 472.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1249–1255

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193/539.196.3/541.12

НЕЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОСТЕЙШИХ АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОДА–ЦЕОЛИТ: ОБРАЗОВАНИЕ ПОДВИЖНОГО ПРОТОНА

© 1999 г. Т. М. Домрачева, Ю. В. Новаковская, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов

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

Поступила в редакцию 02.07.98 г.

В приближении Хартри–Фока и с учетом поправок к энергии во втором порядке теории возмущений Меллера–Плессе оптимизированы конфигурации и оценены частоты нормальных колебаний комплексов молекул воды с циклическими модельными фрагментами цеолитов, образованными тремя и четырьмя кремне- и алюмокислородными тетраэдрами. Возможный механизм образования подвижного протона без привлечения гипотезы о полной диссоциации воды и образовании так называемого мостикового протона проиллюстрирован результатами расчетов.

Цеолиты в настоящее время являются наиболее широко исследуемым классом кислотных катализаторов. Согласно современным представлениям, кислотность цеолитов связана с изоморфным замещением атомов кремния на атомы алюминия в кислородных тетраэдрах кристаллической решетки. Возникающий при этом избыточный отрицательный заряд компенсируется в декатионированных цеолитах протоном у мостикового атома кислорода (см. например [1]). Такие цеолитные структуры неустойчивы к воздействию высоких температур. Их стабилизация достигается за счет разрушения кислотных центров в процессе дегидроксилирования, однако, при этом утрачивается каталитическая активность. При адсорбции воды на прокаленных цеолитах возникают новые активные центры [2]. Их появление обычно объясняют взаимодействием молекул воды с образующимися при прокаливании структурами, содержащими атомы алюминия в координационно ненасыщенном состоянии. Простейшим таким центром является трехкоординированный атом алюминия, включенный в кремнекислородный каркас. Несмотря на богатый экспериментальный материал, накопленный в этой области, механизм образования новых каталитических центров до сих пор не ясен, в основном, из-за невозможности получения прямой экспериментальной информации об их структуре. В связи с этим особую важность приобретает использование методов квантовой химии.

Настоящая работа посвящена исследованию неэмпирическими методами структуры и свойств адсорбционных комплексов, образуемых молекулами воды с фрагментами цеолитных структур, содержащими трехкоординированный атом алюминия.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Полная оптимизация фрагментов цеолитной структуры, моделирующих активный центр, и их комплексов с молекулами воды (адсорбционных комплексов) проводилась с помощью пакета GAMESS [3] в приближении Хартри–Фока (ХФ) и с учетом электронной корреляции по теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (МП2). В расчетах использован базисный набор 6-31ГФ, дополненный поляризационными функциями на атомах с тетраэдрическим окружением (Al, Si). Все оптимизированные структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии, что подтверждено результатами полного колебательного анализа, выполненного в гармоническом приближении. Для оценки устойчивости комплексов были рассчитаны вертикальные и адиабатические энергии их диссоциации на цеолитный фрагмент и молекулы воды. Вертикальные энергии диссоциации, не учитывающие релаксацию структуры фрагментов, включают поправку на суперпозиционную ошибку базисного набора. В адиабатические оценки не включено различие энергий нулевых колебательных уровней.

Для моделирования активного центра, содержащего трехкоординированный атом алюминия, использовали структуры, состоящие из трех или четырех тетраэдрических субъединиц SiO_4 и AlO_4, три из которых образуют почти плоское кольцо (Z3 и Z4, рис. 1, табл. 1). Трехчленные (по числу тетраэдрических атомов) кольца отсутствуют в правильной цеолитной структуре, однако, могут существовать как дефекты в реальных цеолитах, прошедших высокотемпературную обработку. Плоская конфигурация кольца и близость валентных углов и межъядерных расстояний в

Таблица 1. Результаты полной оптимизации геометрии модельных фрагментов

Характеристики	Z3		Z4
	ХФ	МП2	ХФ
Длины связей (нм) и углы (град)			
внутри кольца			
R(Al O_1), R(Si O_1), R(Si O_2)	0.170, 0.163, 0.164	0.173, 0.166, 0.166	0.170, 0.163, 0.164
φ(O_1 Al O_3), φ(O_1 Si O_2)	107.1, 104.2	111.2, 106.3	107.7, 103.8
φ(Al O Si), φ(Si O Si)	131.9, 139.4	127.1, 137.6	131.5, 139.9
вне кольца			
R(Al O_4), R(Si O_4)	–	–	0.167, 0.162
φ(Al O_4 Si)	–	–	171.9
концевые ОН-группы			
R(Si O), R(Al O)	0.162, 0.164	0.165, 0.168	0.162, –
φ(H O Si), φ(H O Al)	129.1, 179.7	123.7, 141.2	129.1, –
Заряды, а. е.			
q(Al) по Левдину	0.600	0.451	0.643
q(Al) по Малликену	1.347	1.047	1.301

нем к экспериментальным параметрам цеолитной структуры свидетельствуют о корректности модели. Для насыщения свободных валентностей тетраэдрических атомов использованы ОН-группы, что позволяет достаточно корректно описать ближайшее окружение этих атомов. Однако концевые ОН-группы могут взаимодействовать между собой и образовывать дополнительные водородные связи [4], искажающие модель. Преимуществом циклической структуры является то, что она содержит меньше гидроксильных групп по сравнению с цепочечной, а жесткость кольца исключает дополнительные внутримолекулярные взаимодействия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структуры адсорбционных комплексов

Исследование взаимодействия молекул воды с цеолитными кластерами проводилось путем сравнения оптимизированных структур модельных фрагментов и их комплексов с одной или двумя молекулами воды. В соответствии с поставленной задачей рассматривались конфигурации, в которых одна из молекул воды непосредственно взаимодействует с атомом алюминия. Такая ориентация является предпочтительной в анализируемых комплексах.

Комплексы с одной молекулой воды Z3–H_2O-1 и Z4-H_2O (рис. 2, табл. 2) похожи: расположенная над кольцом молекула воды (R(AlO_w) = 0.190 нм) взаимодействует с концевой ОН-группой одного из атомов кремния (R(O_wO) = 0.268 нм). Увеличение кластера на один кремнекислородный тетраэдр не оказывает заметного влияния на свойства моделируемого активного центра. Тем не менее, только на поверхности потенциальной энергии кластера Z3–H_2O найден еще один минимум (Z3–H_2O-2, рис. 2, табл. 2), отвечающий структуре, в которой молекула воды образует две водородные связи с

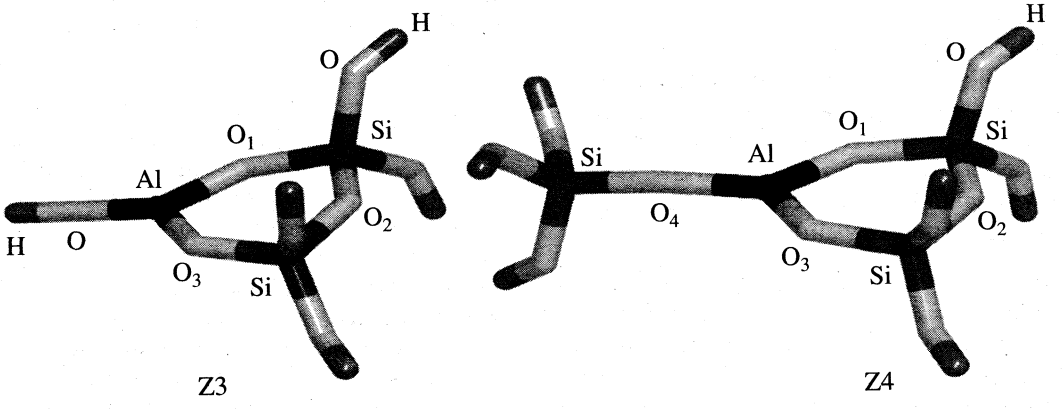


Рис. 1. Равновесные конфигурации модельных фрагментов. Геометрические параметры см. в табл. 1.

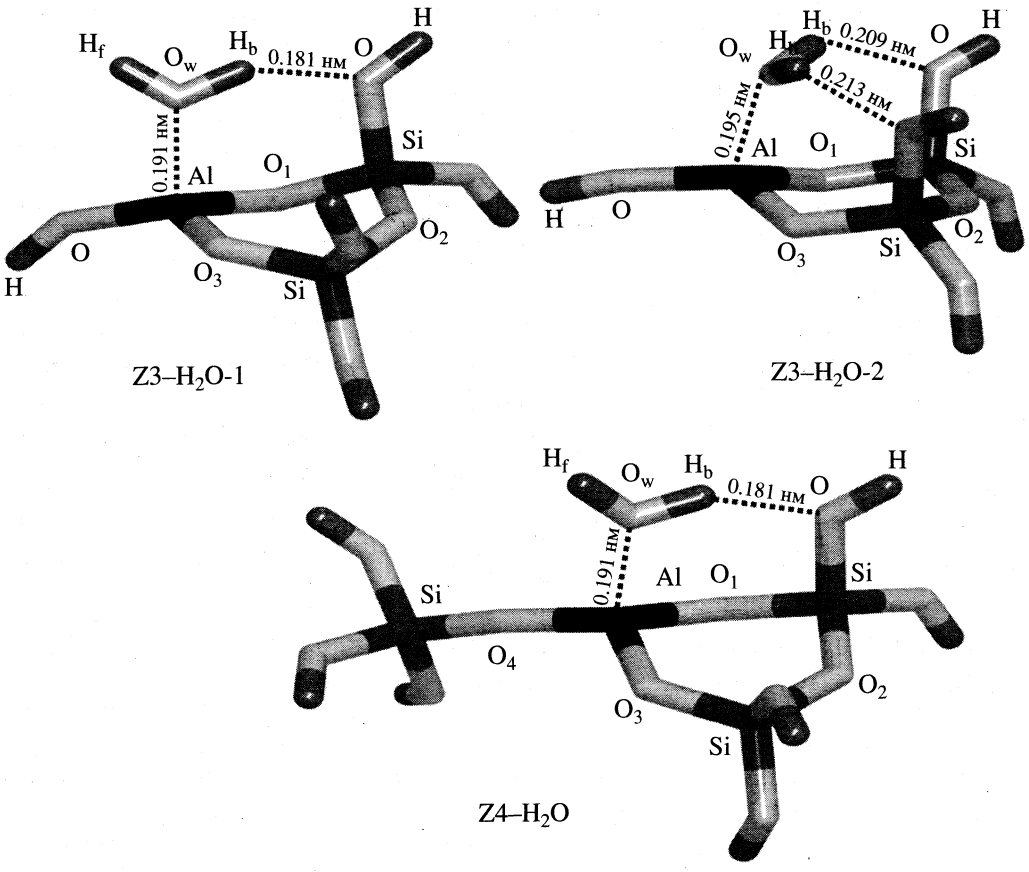


Рис. 2. Равновесные структуры модельных комплексов с одной молекулой воды. Межъядерные расстояния получены методом Хартри–Фока (см. табл. 2).

концевыми гидроксильными группами обоих атомов кремния ($R(O_wO)$ = 0.290 нм). Этот минимум практически не отличается от первого по энергии: различие полных энергий комплексов составляет 5.5 кДж/моль, а с учетом энергии нулевых колебаний – лишь 4.5 кДж/моль. Наличие двух водородных связей в комплексе Z3–H_2O-2 не приводит к дополнительной стабилизации струк-

Таблица 2. Характеристики адсорбционных комплексов Z3–H_2O и Z4–H_2O

Характеристики	Z3–H_2O-1		Z4–H_2O-1	Z3–H_2O-2
	ХФ	МП2	ХФ	ХФ
Энергия диссоциации на фрагменты, кДж/моль				
вертикальная	205.0	206.6	207.5	202.6
адиабатическая	168.6	188.9	173.8	163.3
Длины связей (нм) и углы (град)				
$R(O_w, H_f)$, $R(O_w, H_b)$	0.095, 0.097	0.097, 0.100	0.095, 0.098	96, 96
φ(H O H)	117.7	117.5	116.9	112.3
R(Al O_w)	0.191	0.191	0.191	0.195
R(Al O_1), R(Si O_1)	0.175, 0.160	0.178, 0.163	0.175, 0.161	0.175, 0.161
φ(Al O_1 Si), φ(Al O_3 Si)	122.2, 133.0	118.6, 129.2	122.2, 133.7	124.1, 124.4
φ(O_3 Al O_1), φ(O_1 Si O_2)	102.4, 107.1	104.3, 109.1	103.3, 107.0	103.2, 106.2
Заряды, а. е.				
$q(H_2O)$ по Левдину	0.337	0.348	0.342	0.366
$q(H_2O)$ по Малликену	0.128	0.152	0.128	0.136

Таблица 3. Характеристики адсорбционных комплексов Z3–$(H_2O)_2$ и Z4–$(H_2O)_2$

Характеристики	Z3–$(H_2O)_2$		Z4–$(H_2O)_2$
	ХФ	МП2	ХФ
Энергия диссоциации на фрагменты, кДж/моль			
вертикальная	287.1	288.0	309.8
адиабатическая	238.8	260.8	267.6
Длины связей (нм) и углы (град)			
$R(O_{w1}\,H_{f1})$, $R(O_{w1}\,H_{b1})$, $\varphi(H_{f1}\,O_{w1}\,H_{b1})$	0.095, 0.099, 117.6	0.097, 0.103, 117.3	0.097, 0.098, 119.4
$R(O_{w2}\,H_{f2})$, $R(O_{w2}\,H_{b2})$, $\varphi(H_{f2}\,O_{w2}\,H_{b2})$	0.095, 0.097, 113.4	0.097, 0.100, 111.8	0.095, 0.097, 113.3
$R(H_{b1}\,O_{w2})$, $R(O_{w1}\,O_{w2})$, $\varphi(O_{w1}\,H_{b1}\,O_{w2})$	0.156, 0.253, 166.2	0.151, 0.253, 167.4	0.160, 0.256, 163.2
$R(Al\,O_{w1})$	0.187	0.187	0.186
$R(Al\,O_1)$, $R(Si\,O_1)$	0.174, 0.160	0.177, 0.162	0.174, 0.160
$\varphi(Al\,O_1\,Si)$, $\varphi(Al\,O_3\,Si)$	133.2, 134.3	131.0, 129.7	132.1, 133.8
$\varphi(O_3\,Al\,O_1)$, $\varphi(O_1\,Si\,O_2)$	102.2, 106.5	104.3, 108.5	103.2, 106.3
Заряды, а. е.			
$q(H_{f1}\,O_{w1}\,H_{b1})$, $q(H_{f2}\,O_{w2}\,H_{b2})$ по Левдину	0.331, 0.058	0.332, 0.076	0.321, 0.052
$q(H_{f1}\,O_{w1}\,H_{b1})$, $q(H_{f2}\,O_{w2}\,H_{b2})$ по Малликену	0.147, 0.033	0.164, 0.056	0.149, 0.030

туры, по-видимому, вследствие сильного искажения геометрии молекулы воды и цеолитного фрагмента и увеличения расстояния AlO_w.

Добавление к описанным комплексам второй молекулы воды приводит к образованию димера (рис. 3, табл. 3), который расположен относительно активного центра так же, как молекула воды в комплексе Z3–H_2O-1. Одна молекула ($H_{f1}O_{w1}H_{b1}$) координируется атомом алюминия и выступает в роли донора протона при образовании водородной связи в димере. Вторая молекула ($H_{f2}O_{w2}H_{b2}$) – акцептор протона в димере – одновременно является донором протона в водородной связи с концевой гидроксильной группой фрагмента. Хотя в комплексе Z4–$(H_2O)_2$ димер взаимодействует с атомом кислорода бокового кремнекислородного тетраэдра, комплексы Z3–$(H_2O)_2$ и Z4–$(H_2O)_2$ очень похожи.

"Адсорбированный" димер воды геометрически сильно искажен по сравнению со свободным димером, расчет которого для сравнения был выполнен в том же приближении. Образующаяся в комплексах связь между молекулами воды несколько короче ($R(O_{w1}O_{w2})$ = 0.253 нм), а расстояния OH_b больше ($R(O_{w1}H_{b1})$ = 0.099 нм), чем в димере в газовой фазе (R(OO) = 0.284 нм, $R(OH_b)$ =

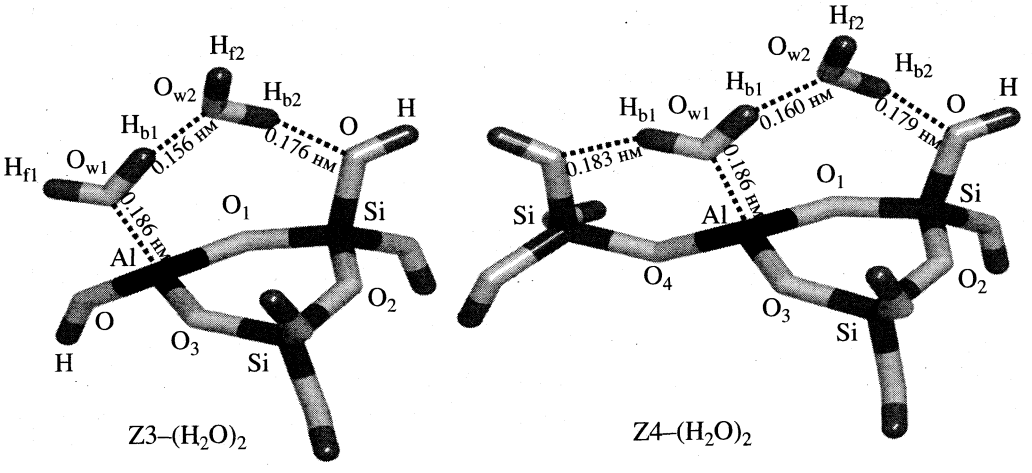


Рис. 3. Равновесные структуры модельных комплексов с димером воды. Межъядерные расстояния получены методом Хартри–Фока (см. табл. 3).

Таблица 4. Частоты гармонических колебаний молекул воды в адсорбционных комплексах ($см^{-1}$)

ν_i	Z3–H_2O-1		Z3–H_2O-2	Z3–$(H_2O)_2$			
	ХФ	МП2	ХФ	ХФ(I)	ХФ(II)	МП2(I)	МП2(II)
ν_1	4112	3830	3923	4099	4121	3819	3816
ν_2	3602	3179	3824	3186	3676	2707	3304
ν_3	1791	1711	1848	1842	1827	1741	1765

Примечание. Данные I относятся к молекуле воды – донору, II – к акцептору.

= 0.096 нм). Соответственно заряд на мостиковом протоне (H_{b1}) становится на 0.01 а. е.[1] больше, чем в свободном димере. На 7.5 кДж/моль уменьшается энергия взаимодействия между молекулами воды в комплексе, оцененная как разность вертикальных энергий димера и составляющих его молекул воды с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора.

В результате димер, взаимодействующий с цеолитным фрагментом, приобретает некоторое сходство с ионом $H_5O_2^+$ (роль пятого протона играет атом алюминия): в симметричной структуре $H_5O_2^+$ центральный атом водорода равноудален от атомов кислорода (R(OO) = 0.237 нм, $R(OH_b)$ = 0.119 нм) и имеет заряд 0.44 а. е. Таким образом, геометрия и распределение электронной плотности адсорбированного димера являются промежуточными между соответствующими характеристиками свободного димера воды и иона $H_5O_2^+$.

При образовании комплексов изменяется и геометрия цеолитных фрагментов. Атом алюминия выходит из плоскости трех окружающих его атомов кислорода, что заметнее в комплексах с димером воды, где расстояние AlO_w меньше. Кроме того, вследствие образования водородной связи соответствующий угол Al–O–Si уменьшается в среднем на 10 град.

Все комплексы устойчивы к диссоциации на модельный фрагмент цеолита и молекулы воды. Вертикальные энергии диссоциации заметно превышают соответствующие адиабатические величины (табл. 2, 3), которые, судя по всему, можно рассматривать как теоретические оценки начальных теплот адсорбции воды.

Учет электронной корреляции в случае однотипных комплексов Z3–H_2O-1 и Z3–$(H_2O)_2$ приводит к усилению всех описанных эффектов (табл. 2, 3). Молекула воды еще больше сближается с активным центром, укорачивается водородная связь в димере. Эти изменения в структуре не влияют на вертикальные энергии диссоциации комплексов, однако, адиабатические оценки увеличиваются на 20 кДж/моль.

Колебания молекулы воды в адсорбционных комплексах

Современные представления о природе, структуре и свойствах активных центров в цеолитах базируются в основном на данных ИК-спектроскопии (см. например [5]). В ИК-спектрах адсорбированной цеолитом воды появляется большее число полос по сравнению со спектрами паров воды [6], что связано с существованием в цеолитах различных активных центров и с тем, что молекулы воды могут образовывать водородные связи как с атомами кислорода каркаса, так и друг с другом. В этом разделе рассмотрены колебания молекулы воды в комплексах, полученные в результате полного колебательного анализа в гармоническом приближении для структур, оптимизированных методом Хартри–Фока. Внутримолекулярные колебания фрагмента H_2O характеристичны по форме и хорошо отделяются от валентных колебаний концевых гидроксильных групп, даже если последние образуют водородные связи. Рассчитанные частоты внутримолекулярных колебаний молекул воды в адсорбционных комплексах Z3–вода приведены без масштабирования в табл. 4.

К особенностям колебательного спектра адсорбированной воды можно отнести красный сдвиг частоты валентного колебания (ν_1, ν_2) и синий сдвиг частоты деформационного колебания (ν_3), обусловленные ее взаимодействием с гидроксильными группами кластера и атомом алюминия. Известно, что участие молекулы воды в образовании водородной связи в роли донора протона практически не меняет частоты деформационного колебания [7]. Следовательно, в адсорбционных комплексах величина синего сдвига этой частоты должна коррелировать с расстоянием между молекулой воды и активным центром. Другими словами, чем меньше в комплексе межъядерное расстояние AlO_w, тем заметнее должен быть соответствующий сдвиг в спектре. Од-

[1] Обсуждаемые в тексте заряды на атомах получены в рамках анализа заселенностей по Левдину. В таблицах для сравнения приведены также часто цитируемые в теоретических работах заряды по Малликену, которые являются, однако, завышенными по абсолютной величине.

нако в комплексе Z3–H_2O-1 при расстоянии AlO_w, равном 0.191 нм, деформационному колебанию соответствует частота 1791 $см^{-1}$, а в комплексе Z3–H_2O-2 при расстоянии AlO_w, равном 0.195 нм, частота увеличивается до 1848 $см^{-1}$. Причина этого в особенностях взаимодействия молекулы воды с цеолитным фрагментом в комплексе Z3–H_2O-2: она не только координирована атомом алюминия, но и как донор протона образует две водородные связи с ОН-группами обоих атомов кремния. Это делает конфигурацию молекулы воды более жесткой и соответственно приводит к заметному увеличению частоты деформационного колебания. Таким образом, искажение геометрии молекулы воды вследствие взаимодействия с атомами кислорода модельного кластера тоже может вносить заметный вклад в увеличение частоты ее деформационного колебания. И хотя подобные взаимодействия возможны лишь на поверхности цеолита или в полостях небольшого размера, их, по-видимому, необходимо учитывать при анализе экспериментальных ИК-спектров.

Образование водородных связей наиболее четко проявляется в красном сдвиге частоты валентного колебания H_2O. Валентные колебания молекулы воды в комплексе Z3–H_2O-1, стабилизированном одной водородной связью, разделены и могут быть однозначно интерпретированы как колебания ее "мостиковой" (3602 $см^{-1}$) и "свободной" (4112 $см^{-1}$) ОН-групп. При образовании двух водородных связей в комплексе Z3–H_2O-2 соответствующие частоты понижаются, а сами движения по форме представляют собой симметричное (3824 $см^{-1}$) и антисимметричное (3923 $см^{-1}$) колебания, как в свободной молекуле воды.

Ассоциация молекул воды, взаимодействующих с активным центром, еще больше усложняет колебательный спектр. Укорочение водородной связи в димере ($R(O_{w1}O_{w2})$ = 0.253 нм) и одновременное увеличение расстояния $O_{w1}H_{b1}$ проявляются в спектре в заметном понижении частоты валентного колебания группы $O_{w1}H_{b1}$ (3186 $см^{-1}$). Частота валентного колебания ОН-группы, образующей водородную связь с гидроксильной группой цеолитного фрагмента ($R(O_{w2}O)$ = 0.271 нм), значительно выше (3670 $см^{-1}$). В обоих случаях существенно смещаются относительно равновесного положения только соответствующие пары атомов (О и Н). Следовательно, появление сравнительно низкочастотного валентного колебания в спектре адсорбированной воды обусловлено именно ассоциацией молекул воды на активном центре, а не взаимодействием с атомами кислорода решетки.

Валентные колебания, в которых участвуют атомы ОН-групп, не образующих водородные связи, во всех комплексах имеют локальный характер. В комплексе Z3–H_2O-1 такому колебанию соответствует ν_1 = 4112 $см^{-1}$, а в комплексе Z3–$(H_2O)_2$ – 4099 и 4121 $см^{-1}$. Последние величины близки к частотам валентных *син-* и *анти*-фазных колебаний четырех свободных ОН-групп иона $H_5O_2^+$: 3951 и 3962 $см^{-1}$.

С ассоциацией молекул воды на активном центре обычно связывают небольшое увеличение частоты деформационного колебания по сравнению с наблюдаемой в спектрах при мономолекулярной адсорбции воды на цеолитах [6]. Согласно результатам расчетов, в свободном димере деформационные колебания молекул воды являются локальными и имеют частоты 1748 и 1780 $см^{-1}$. В результате взаимодействия с цеолитным фрагментом деформационные колебания приобретают характер *син-* и *анти*-фазного изменения валентных углов молекул, а соответствующие частоты увеличиваются: 1827 и 1842 $см^{-1}$. Частота деформационного колебания молекулы $H_{f1}O_{w1}H_{b1}$ коррелирует с расстоянием между ее атомом кислорода и атомом алюминия, играющим роль активного центра. Частота колебания молекулы $H_{f2}O_{w2}H_{b2}$ увеличивается с укорочением водородной связи в димере.

Как было отмечено при обсуждении особенностей конфигурации и распределения электронной плотности, именно уменьшение расстояния $O_{w1}O_{w2}$ и одновременное увеличение расстояния $O_{w1}H_{b1}$, сопровождаемые увеличением положительного заряда на атоме H_{b1}, делают адсорбированный димер похожим на ион $H_5O_2^+$. Это предположение подтверждается результатами колебательного анализа. В ионе $H_5O_2^+$ наблюдается *син-* и *анти*-фазное изменение валентных углов Н–О–Н, в которое не вовлечен, в силу симметрии, центральный атом водорода. Частоты этих колебаний: 1836 и 1883 $см^{-1}$. Следовательно, и по форме, и по частоте деформационные колебания адсорбированного димера ближе к колебаниям иона $H_5O_2^+$, чем к колебаниям свободного димера $(H_2O)_2$.

Таким образом, проведенный анализ позволяет выделить две особенности колебательного спектра адсорбированной воды, связанные с ее ассоциацией на поверхности: увеличение сдвига частоты деформационного колебания и заметное понижение частоты валентного колебания. Необходимо заметить, что аналогично геометрическим характеристикам все качественные особенности колебаний молекул воды в комплексах сохраняются при переходе к расчету поверхности потенциальной энергии в рамках теории возмущений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ структуры и колебаний комплексов одной и двух молекул воды с фрагментами цеолитов, содержащими трехкоординированный атом алюминия, позволяет сделать следующий вывод. Во всех комплексах молекула воды непосредственно взаимодействует с атомом алюминия, координационное число которого становится равным четырем. Его кислородное окружение несколько отклоняется от тетраэдрического, так как межъядерное расстояние AlO_w больше по сравнению с расстояниями AlO фрагмента. Степень искажения координационного полиэдра зависит от количества молекул воды в комплексе. В однотипных комплексах Z3–вода расстояние AlO_w уменьшается от 0.191 до 0.186 нм при введении второй молекулы воды. В результате в комплексе $Z3–(H_2O)_2$, с одной стороны, окружение атома алюминия приближается к тетраэдрическому, а, с другой стороны, усиливается влияние активного центра на димер воды. Изменение параметров водородной связи в димере и перераспределение электронной плотности, наряду с изменением форм и частот нормальных колебаний, свидетельствуют об увеличении подвижности протона, вовлеченного в образование водородной связи.

Итак, появление подвижного протона может быть следствием ассоциации молекул воды на активном центре. Это объясняет кислотность адсорбционных комплексов без привлечения гипотезы о полной диссоциации воды на активном центре с образованием протона, локализованного у мостикового атома кислорода цеолитного фрагмента. В связи с этим интересно рассмотреть аналогичные эффекты в других комплексах, например, при одновременном взаимодействии с активным центром молекул воды и аммиака. Такие адсорбционные комплексы имеют особое значение для изучения природы активных центров цеолитов методами ИК-спектроскопии [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32343а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
2. *Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты: кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства. М.: Химия, 1981. С. 95–99.
3. *Schmidt M.W., Daldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
4. *Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P. 2095.
5. *Паукштис Е.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. С. 106–125.
6. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. С. 370–393.
7. *Honegger E., Leutwyler S.J.* // Chem. Phys. 1988. V. 88. № 4. P. 2582.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1256–1261

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:547.979.7

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ОТ ХЛОРОФИЛЛА *b* НА ХЛОРОФИЛЛ *a* В АДСОРБЦИОННОЙ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

© 1999 г. Н. А. Мамлеева*, Т. Н. Кропачева, А. Н. Митрофанова*, А. Н. Пряхин***

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

*** Удмуртский государственный университет, Ижевск*

Поступила в редакцию 06.08.97 г.

Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы адсорбционные слои хлорофилла *a* (Хл *a*), хлорофилла *b* (Хл *b*), а также смешанные слои Хл *a*–Хл *b* на поверхности кремнезема с привитыми аминопропилсилильными радикалами. На основании результатов разложения спектров флуоресценции адсорбатов Хл *a*, Хл *b* и их смеси на индивидуальные гауссовы компоненты сделан вывод, что при средних межмолекулярных расстояниях ~45 Å в смешанных слоях происходит перенос энергии от мономеров Хл *b* на мономеры и некоторые ассоциаты Хл *a*. Установлено, что в адсорбционных слоях Хл *a* осуществляется эффективная миграция энергии при участии ряда форм пигмента, характерных для светособирающего комплекса высших растений.

Исследование миграции энергии от хлорофилла *b* (Хл *b*) на хлорофилл *a* (Хл *a*) в искусственных системах существенно для понимания функционирования фотосинтетического светособирающего комплекса зеленых растений.

Перенос энергии электромагнитного возбуждения (ЭВ) от Хл *b* на Хл *a* наблюдали в различных модельных системах – растворах [1], полимерных пленках [2, 3] и адсорбционных слоях пигмента [4, 5]. Были изучены адсорбционные системы, моделирующие различные типы взаимодействия Хл с полипептидами антенны [4–8]. Результаты исследований показали наличие взаимосвязи между структурой адсорбционного слоя и эффективностью переноса энергии ЭВ между адсорбированными молекулами [4–8].

В работах [4, 5] отмечено, что образование координационных комплексов Хл с азотсодержащими лигандами создает необходимые предпосылки для эффективной миграции энергии в адсорбционной модели. Было установлено [5], что в смешанных слоях Хл *a* и Хл *b* на поверхности аминированного кремнезема при высоких концентрациях пигментов наблюдается сенсибилизированная флуоресценция Хл *a*.

В данной работе продолжено изучение переноса энергии ЭВ в системе, содержащей Хл *a* и Хл *b*, адсорбированных на поверхности кремнезема с химически привитыми аминопропилсилильными радикалами. Цель исследования – установить, как энергия, поглощенная Хл *b*, распределена между различными формами адсорбированного Хл *a*. Для решения этой задачи в работе проведено разложение спектров флуоресценции адсорбатов пигментов на индивидуальные гауссовы компоненты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбционные слои Хл *a*, Хл *b*, а также смешанные слои пигментов были получены по методикам, описанным ранее [5]. В качестве адсорбента использовали Диасорб-Амин (ДА) фирмы "БиоХимМак". Адсорбент представляет собой кремнезем с химически привитыми аминопропилсилильными радикалами ($S_{уд}$ = 130 м^2/г, $d_{эф}$ = 250 Å), плотность привитых групп составила 2 радикала $NH_2(CH_2)_3Si(OH)_2^-$ на 100 Å^2. Исследовали индивидуальные слои пигментов, а также смешанные слои Хл *a*–Хл *b* (Хл *a* : Хл *b* = 2.0) на поверхности ДА.

Измерение спектров поглощения растворов и спектров диффузного отражения (ДО) адсорбатов пигментов проводили на спектрофотометре "Specord M-40". Спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре "Perkin Elmer LS 50B". Полученные спектры флуоресценции скорректированы с учетом спектральной чувствительности детектора. Спектры флуоресценции пигментов были аппроксимированы суммой индивидуальных компонент. Для разложения было использовано гауссово распределение интенсивности как функция длины волны

$$I_i = I_{0i}\{\exp[-(\lambda - \lambda_i)^2/2\delta_i^2]\},$$

где I_i – интенсивность компоненты при длине волны λ_i; λ_i, δ_i, I_{0i} – положение максимума, полуширина и максимальная интенсивность i-той компоненты. При проведении разложения спектров флуоресценции адсорбатов пигментов на гауссовы компоненты варьировалось число компонент, их положение, полуширина и интенсивность. Одним из критериев, которым руководствовались при проведении разложения спектра, было ис-

Таблица 1. Положения максимумов (λ_i), полуширина (δ_i) и относительный вклад (f_i) гауссовых компонент разложения спектров флуоресценции адсорбатов Хл *a* на поверхности ДА ($\lambda_{возб}$ = 436 нм)

Параметр	Компоненты разложения							
	$\Gamma_a = 0.07 \times 10^{-8}$ М/м^2							
λ_i, нм	656	670	683	–	704	723	–	744
δ_i, нм	9.93	9.43	9.84	–	9.43	9.84	–	9.84
f_i	0.06	0.54	0.20	–	0.07	0.07	–	0.04
	$\Gamma_a = 0.14 \times 10^{-8}$ М/м^2							
λ_i, нм	656	671	683	–	706	725	–	744
δ_i, нм	9.51	9.01	9.84	–	9.84	9.84	–	9.84
f_i	0.10	0.51	0.21	–	0.09	0.08	–	0.04
	$\Gamma_a = 0.70 \times 10^{-8}$ М/м^2							
λ_i, нм	656	673	683	695	708	721	735	744
δ_i, нм	9.37	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23	9.64
f_i	0.08	0.32	0.26	0.09	0.07	0.07	0.06	0.03
	$\Gamma_a = 3.10 \times 10^{-8}$ М/м^2							
λ_i, нм	656	673	683	695	708	723	735	748
δ_i, нм	9.22	9.22	9.47	9.22	9.64	9.64	9.64	10.06
f_i	0.06	0.18	0.26	0.17	0.08	0.11	0.07	0.06

пользование минимального числа компонент, обеспечивающих удовлетворительную аппроксимацию экспериментального спектра. Программа позволяла проводить разложение спектра не более, чем на восемь компонент. Математической обработке экспериментальных спектров предшествовали процедуры полиномиального сглаживания и дифференцирования. Вторая производная спектра позволяла определить положения максимумов индивидуальных компонент разложения и оценить их ширину. Ширина гауссовой компоненты разложения в соответствии с программой равна полной ширине на половине высоты индивидуальной компоненты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение спектров ДО адсорбированных Хл *a*, Хл *b* и их смеси показали, что красные максимумы поглощения пигментов находятся при 668, 654 и 666 нм соответственно. Образцы Хл *a*–Хл *b* характеризуются наличием полос в областях, типичных для обоих пигментов. Увеличение поверхностной концентрации пигментов сопровождается изменением спектров ДО: максимум поглощения смещается до 675 нм (Хл *a*) и 658 нм (Хл *b*), наблюдается небольшое расширение спектра в длинноволновую область, что свидетельствует об образовании ассоциатов этих пигментов. Изменение красного максимума спектра ДО смесей пигментов, наблюдающееся при увеличении концентрации (Γ_{ab}), аналогичны изменениям спектров ДО адсорбатов Хл *a*.

Спектры флуоресценции адсорбатов Хл *a*–Хл *b*, разложение их на компоненты, а также вторая производная, соответствующая спектру образца $\Gamma_{ab} = 2.6 \times 10^{-8}$ М/м^2, представлены на рис. 1, 2. Результаты моделирования спектров флуоресценции адсорбатов Хл *a* ($\lambda_{возб}$ = 436 нм), Хл *b* ($\lambda_{возб}$ = = 436 нм), а также смеси Хл *a* – Хл *b* ($\lambda_{возб}$ = 465 нм) с помощью суммы гауссовых компонент приведе-

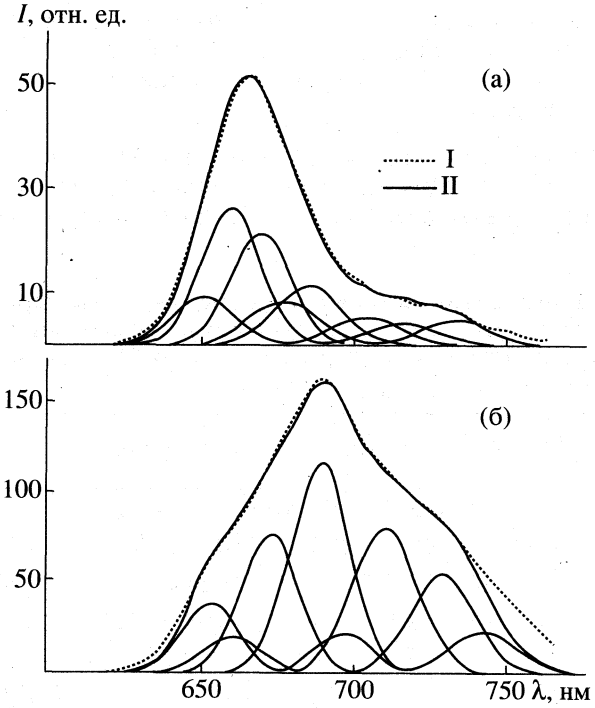


Рис. 1. Спектры флуоресценции (I – экспериментальный спектр, II – теоретическая кривая) образцов Хл *a*–Хл *b* ($\lambda_{возб}$ = 465 нм) и разложение спектра на индивидуальные гауссовы компоненты: *а* – $\Gamma_{ab} = 0.12 \times$ $\times 10^{-8}$ М/м^2, компоненты разложения с максимумами при 650, 660, 669, 677, 684, 703, 714, 732 нм; *б* – Γ_{ab} = $= 2.6 \times 10^{-8}$ М/м^2, компоненты разложения с максимумами при 654, 660, 673, 686, 696, 708, 730, 742 нм.

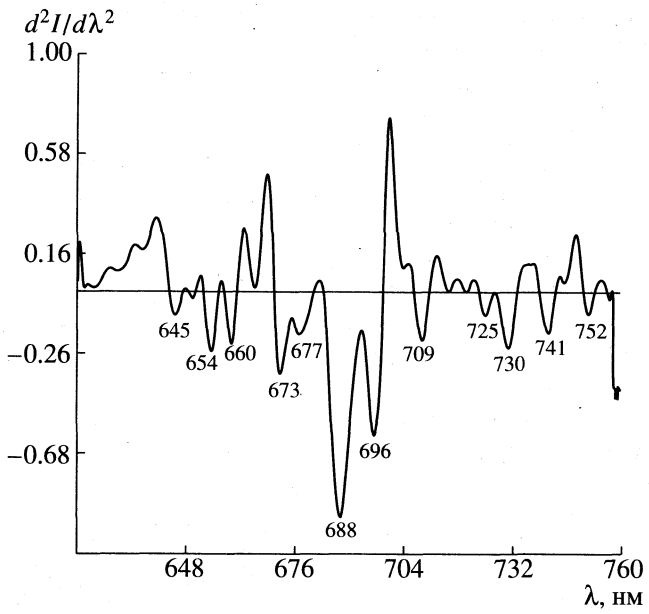


Рис. 2. Вторая производная спектра флуоресценции образца при $\Gamma_{ab} = 2.6 \times 10^{-8}$ М/м^2.

ны в табл. 1–3. Было показано [5], что в области изучаемых поверхностных концентраций адсорбция пигментов осуществляется в пределах монослоя. Поэтому, исходя из площадей, приходящихся на молекулу, нами были рассчитаны средние межмолекулярные расстояния (R). В табл. 2 приведены значения R, соответствующие некоторым значениям Γ_b.

Для Хл *a*, адсорбированного на ДА, при $\Gamma_a \leq$ $\leq 0.14 \times 10^{-8}$ М/м^2 все спектры (табл. 1) представлены суммой компонент со следующим положением максимумов (656, 670–673, 683, 704–708, 723–725, 744–748 нм). Ширина всех компонент разложения составила 21–24 нм. С ростом величины Γ_a появляются компоненты с максимумами 695 и 735 нм, а также меняется относительная интенсивность индивидуальной компоненты (f_i)

$$f_i = S(G_i)/S\left(\sum_{i=1}^{n} G_i\right),$$

где $S(G_i)$ и $S(\sum_{i=1}^{n} G_i)$ – площадь i-той гауссовой компоненты (G_i) и суммарная площадь всех компонент разложения данного спектра соответственно.

Таблица 2. Положения максимумов (λ_i), полуширина δ_i и относительный вклад (f_i) гауссовых компонент разложения спектров флуоресценции адсорбатов Хл *b* на поверхности ДА ($\lambda_{возб}$ = 436 нм)

Параметр	Компоненты разложения					
$\Gamma_b = 0.09 \times 10^{-8}$ М/м^2, R = 240 Å						
λ_i, нм	642	659	678	700	714	729
δ_i, нм	8.71	9.15	9.66	10.18	9.15	9.66
f_i	0.14	0.53	0.18	0.07	0.04	0.05
$\Gamma_b = 1.05 \times 10^{-8}$ М/м^2, R = 70 Å						
λ_i, нм	643	661	678	700	714	729
δ_i, нм	8.71	9.15	9.66	9.66	9.15	9.66
f_i	0.11	0.44	0.23	0.10	0.05	0.06
$\Gamma_b = 2.60 \times 10^{-8}$ М/м^2, R = 45 Å						
λ_i, нм	645	663	678	700	715	729
δ_i, нм	9.23	9.15	9.15	9.66	9.66	9.66
f_i	0.12	0.35	0.25	0.13	0.08	0.07

Разложение спектров флуоресценции Хл *a* на несколько гауссовых полос проводили ранее в работах [8–10]. Для Хл *a*, адсорбированного на поверхности полиэтилена в присутствии диметилмиристамида (ДММА), компоненты разложения спектров флуоресценции Хл *a* с максимумом около 670–674 нм относили к свечению мономеров Хл *a* [8]. В работе [9] компоненту с максимумом флуоресценции 669 нм (поглощение – 661 нм), характерную для комплексов Хл *a* с казеином, относили к пигмент-лигандным взаимодействиям Хл с функциональными группами белка.

Из табл. 1 видно, что при низких значениях Γ_a ($<0.14 \times 10^{-8}$ М/м^2) основной вклад во флуоресценцию пигмента дают мономеры Хл *a*. Высокое содержание мономеров пигмента на поверхности ДА мы ранее [5, 7] объясняли образованием координационных комплексов Хл *a* с азотом привитых NH_2-групп ДА.

Для всех образцов Хл *a* значителен вклад компоненты с максимумом флуоресценции при 683 нм. Следует отметить, что форма, которая является источником эмиссии при 683 нм, поглощает в области длин волн, типичной для нефлуоресцирующих димеров и олигомеров. В настоящее время природа форм Хл *a*, флуоресцирующих в области 683–695 нм, неизвестна. Эти формы наблюдали в искусственном хлорофилл-белковом комплексе, в адсорбционных слоях Хл с поверхностно-активными веществами (ПАВ) [8], в комплексах Хл *a* со спиртами в неполярных средах [11]. Предполагают, например, что координация молекулы спирта с олигомером Хл *a* может быть причиной перестроек этой структуры, вызывая ее флуоресценцию [11]. В работе [8] флуоресценцию при 681 нм ($\lambda_{погл}$ = 674 нм) приписывают димерам Хл *a*, образованным при связывании молекул пигмента молекулами ДММА.

В рассматриваемой системе достаточно близкое расположение двух мономеров Хл *a* может быть достигнуто за счет фиксации пигмента на адсорбционных центрах $(NH_2(CH_2)_3Si(OH)_2$- и

Таблица 3. Положения максимумов (λ_i), полуширина (δ_i) и относительный вклад (f_i) гауссовых компонент разложения спектров флуоресценции адсорбатов Хл *a*–Хл *b* на поверхности ДА ($\lambda_{возб}$ = 465 нм)

Параметр	Компоненты разложения									
	$\Gamma_{ab} = 0.12 \times 10^{-8}$ М/м^2									
λ_i, нм	650	660	669	677	684	–	703	714	732	–
δ_i, нм	9.34	9.54	9.53	10.50	10.50	–	11.7	10.99	10.50	–
f_i	0.09	0.28	0.22	0.10	0.13	–	0.07	0.05	0.05	–
	$\Gamma_{ab} = 0.87 \times 10^{-8}$ М/м^2									
λ_i, нм	649	660	671	679	688	–	703	713	727	–
δ_i, нм	9.54	9.54	9.54	9.05	9.05	–	10.02	9.53	10.02	–
f_i	0.09	0.13	0.16	0.15	0.16	–	0.11	0.06	0.11	–
	$\Gamma_{ab} = 2.6 \times 10^{-8}$ М/м^2									
λ_i, нм	654	660	673	–	688	696	708	–	730	742
δ_i, нм	9.54	9.54	9.54	–	9.05	9.05	10.02	–	10.02	10.02
f_i	0.09	0.03	0.16	–	0.23	0.04	0.20	–	0.13	0.05

ОН-группах) ДА. Возможно, следствием этого является появление формы с эмиссией при 683 нм.

Рост величины Γ_a приводит к более сильным взаимодействиям между адсорбционно-закрепленными молекулами Хл *a*, это вызывает появление флуоресценции при 695 нм. В работе [8] ассоциатам Хл *a* с ДММА с $\lambda_{фл}$ = 695 нм соответствует поглощение в области 689 нм.

В области 725–735 нм обычно наблюдается колебательная структура флуоресценции мономера Хл *a*. Однако следует отметить, что в этой области флуоресцируют и агрегаты пигмента с сильно сближенными макроциклами. Условия для такого сближения достигаются либо ковалентным связыванием пары молекул Хл *a* [12], либо образованием прочных комплексов в неполярной среде при участии молекул воды [11, 13]. Значительный вклад ассоциатов Хл *a* с флуоресценцией 725–735 нм наблюдали и в искусственных хлорофилл-белковых комплексах [9, 10].

В данном случае дополнительное взаимодействие Хл при участии мостиков из молекул воды может способствовать усилению взаимодействий макроциклов адсорбированных молекул. С увеличением Γ_a в три раза падает доля свечения мономера Хл *a*, а доля различных агрегированных форм, особенно 683, 695 и 723 нм, постепенно возрастает (табл. 1). Различие во взаимной ориентации и расстояниях между макроциклами молекул в ассоциатах обусловливает различные положения максимумов соответствующих им компонент разложения.

Практически постоянным остается вклад компоненты с флуоресценцией 656 нм, которая, по нашему мнению, относится к молекулам Хл *a*, вступившим в химическое взаимодействие с аминогруппами адсорбента. В работе [14] было показано, что при взаимодействии Хл *a* с первичными и вторичными аминами в растворе образуется хлорин-6-амид с $\lambda_{погл}$ = 640 нм. Как показали наши опыты, образование этого соединения на поверхности ДА происходит очень медленно и характеризуется полосами поглощения 645 и 420 нм, в спектре флуоресценции появляется плечо при 650 нм ($\lambda_{возб}$ = 436 нм).

Для адсорбатов Хл *b* при их длительном хранении (50 сут) наблюдали усиление поглощения при 625 и 425 нм и уменьшение поглощения при 652 нм. При этом возрастала флуоресценция при 640 нм ($\lambda_{возб}$ = 436 нм). Эти данные свидетельствуют о медленном превращении пигмента на поверхности ДА, в котором, по данным [14], могут участвовать и альдегидная группа и кетогруппы C_9=O Хл *b*. Из данных по разложению спектров флуоресценции Хл *b* видно, что практически постоянным (11–13%) при различных значениях Γ_b является вклад компоненты ($\lambda_{фл}$ = 642–645 нм), которая относится к эмиссии продукта взаимодействия пигмента с аминогруппами ДА (табл. 2).

Компоненту, соответствующую 659–663 нм, логично отнести к флуоресценции мономерного Хл *b*, так как во многих системах флуоресценцию мономеров пигмента наблюдали при этих длинах волн [1–6]. Другие формы – 678, 699–700, 714–715, 729 нм, очевидно, относятся к агрегированным формам Хл *b*. Вследствие отсутствия литературных данных по разложению спектров поглощения и флуоресценции этого пигмента на гауссовы компоненты, отнесение этих форм к каким-либо определенным структурам Хл *b* в настоящее время невозможно. Из данных табл. 2 следует, что рост поверхностной концентрации Хл *b* вызывает снижение доли флуоресценции мономера Хл *b* всего в 1.5 раза; столь же незначительно возрастает доля интенсивности свечения различных ассоциатов пигмента.

Рассмотрим смешанные слои Хл *a*–Хл *b* на поверхности ДА. На рис. 1, 2 приведены спектры

флуоресценции и их разложение на индивидуальные компоненты, а в табл. 3 представлены положения максимумов компонент разложения, их полуширина и относительные интенсивности компонент разложения для образцов с различными значениями Γ_{ab}. Компоненты 649–654 нм, по-видимому, представляют собой сочетание компонент 642–645 нм и 656 нм, соответствующие химически превращенным Хл *b* и Хл *a* на поверхности ДА. Доля их не превышает 10% от общей интенсивности флуоресценции. За исключением компоненты 649–654 нм, при разложении спектров флуоресценции образцов Хл *a*–Хл *b* не наблюдалось никаких иных форм, кроме тех, что были отмечены выше в индивидуальных слоях пигментов.

Образцы Хл *a*–Хл *b* возбуждались длиной волны 465 нм, где поглощение Хл *b* значительно превышает поглощение Хл *a*. В предварительных опытах было установлено, что нормированные спектры флуоресценции Хл *a* ($\Gamma_a < 0.14 \times 10^{-8}$ М/м^2), независимо от длины волны возбуждения (436 или 465 нм), практически совпадают, однако их интенсивности различаются в ~ 5 раз. Из табл. 3 видно, что при $\Gamma_{ab} = 0.12 \times 10^{-8}$ М/м^2 наблюдается компонента 660 нм (мономеры Хл *b*), 671 нм (мономеры Хл *a*), 684, 703, 732 нм (ассоциаты Хл *a*), 677, 714 нм (ассоциаты Хл *b*). Обращают на себя внимание близкие значения вкладов индивидуальных компонент, принадлежащих мономерам Хл *a* и Хл *b*, что в данном случае можно объяснить значительно более высоким содержанием Хл *a* в слое. Этим же объясняется и немного больший вклад ассоциатов Хл *a*. При повышении Γ_{ab} до 0.87×10^{-8} М/м^2 в принципе сохраняются те же формы, но относительный вклад мономеров Хл *a* и Хл *b* немного уменьшается, сохраняя близкие значения. Общая доля ассоциатов обоих пигментов в этом случае оставляет около 60%.

При $\Gamma_{ab} = 2.6 \times 10^{-8}$ М/м^2 основной вклад во флуоресценцию обеспечивается компонентами разложения, которые относятся к различным формам адсорбированного Хл *a*. Из табл. 3 видно, что почти в девять раз по сравнению с первоначальной величиной падает вклад мономерного Хл *b* (660 нм), существенно возрастает вклад форм 688 нм (23%), 708 нм (21%), 730 (14%) и весьма значительной (16%) остается доля свечения мономера Хл *a*. Эти факты можно объяснить миграцией синглетной энергии от мономера Хл *b*, возбужденного при λ = 465 нм, на достаточно близко расположенные различные формы адсорбированного Хл *a*. Так, при $\Gamma_{ab} = 2.6 \times 10^{-8}$ М/м^2 величина R составляет 45 Å. Это значение близко к приведенной в [3] величине радиуса Ферстера для пары Хл *b*–Хл *a* (52 Å).

Полученные результаты, несомненно, служат доказательством межмолекулярного переноса энергии в данной системе. Однако следует подчеркнуть, что наблюдаемое возрастание f_i некоторых индивидуальных полос при высоких значениях Γ_{ab} вследствие возможности непосредственного возбуждения соответствующих им форм Хл *a* при освещении λ = 465 нм, не может объясняться исключительно миграционными процессами.

Как видно из табл. 3, ассоциированные формы Хл *b* в роли акцепторов синглетной энергии в области межмолекулярных расстояний, когда возможен перенос энергии по механизму индуктивного резонанса, не проявляются. Это можно предположительно объяснить низким содержанием этих форм и (или) их низким квантовым выходом. Следует отметить, что в условиях нашего эксперимента в смешанных слоях Хл *a*–Хл *b* на поверхности ДА содержание Хл *a* в 2 раза больше, чем Хл *b*. Кроме того, возможно, содержание флуоресцирующих ассоциатов Хл *b* на поверхности ДА ниже также вследствие особенностей взаимодействия этого пигмента с поверхностью, что, как показано в [5], обусловливает более низкое значение константы димеризации Хл *b* в этой системе по сравнению с Хл *a*.

В табл. 3 приведены только восемь наиболее интенсивных индивидуальных компонент разложения спектров флуоресценции. Поэтому менее интенсивные (в том числе принадлежащие различным формам Хл *b*) при высоких значениях Γ_{ab} не удается учесть. Кроме того, как видно из табл. 1–3, компоненты 696–700 нм, а также 729–732 нм могут принадлежать обоим пигментам.

Дополнительное представление о соотношении интенсивностей различных компонент разложения дает рис. 2, на котором приведена вторая производная спектра флуоресценции образца $\Gamma_{ab} = 2.6 \times 10^{-8}$ М/м^2. Видно, что, помимо восьми наиболее интенсивных компонент, представленных на рис. 1б и в табл. 3, спектр флуоресценции этого образца характеризуется и другими, существенно менее интенсивными формами, в частности теми, которые могут быть приписаны ассоциатам Хл *b*. Принимая это во внимание, можно заключить, что вследствие ограниченности выбора числа компонент разложения данные рисунков 1а, 1б и табл. 3, хотя и дают огрубленное представление о структуре спектров флуоресценции адсорбатов Хл *a*–Хл *b*, тем не менее, позволяют выявить основные тенденции их изменений, обусловленных ростом значений Γ_{ab}.

Преимущественная эмиссия энергии различными формами Хл *a*, отмеченная выше, согласуется с результатом, приведенным нами в [5]. На кривых концентрационного тушения для области свечения Хл *a* (660–740 нм) относительный квантовый выход слоев Хл *a*–Хл *b* существенно превышает квантовые выходы индивидуальных слоев Хл *b*, если R приближается к 40 Å [5].

По сравнению с другими адсорбционными моделями в этой системе в области исследованных степеней заполнения длинноволновые флуоресцирующие ассоциаты (720–740 нм) имеют низкую

интенсивность. Это является существенным отличием адсорбционных слоев Хл *a*, Хл *b*, а также Хл *a*–Хл *b* на поверхности ДА от ряда адсорбционных систем, содержащих ассоциаты Хл с ПАВ [4, 6, 8]. Интенсивную флуоресценцию в области 720–740 нм in vitro наблюдали в системах, где Хл *a*, находящийся в неполярной среде, взаимодействует с полярными функциональными группами (–OH, –NH, –SH и др.), образуя мостиковые структуры [8–11, 13]. Отмечается, что молекулы Хл *a* в этих системах обладают заметной подвижностью [8]. В отличие от этих моделей молекулы Хл *a*, связанные с поверхностью ДА за счет координационного взаимодействия с азотом привитых $NH_2(CH_2)_3Si(OH)_2$-радикалов, находятся в полярной среде, а возможности возникновения мостиковых структур при участии воды весьма ограничены из-за низкой подвижности привитых радикалов.

Данные табл. 1–3 позволяют сопоставить три системы с точки зрения осуществления в них миграционных процессов. Из табл. 2 видно, что сближение адсорбированных молекул Хл *b* до расстояния 45 Å мало сказывается на соотношении интенсивностей флуоресценции мономера и ассоциатов пигмента. Так как R_0 по теории Ферстера для пары Хл *b*–Хл *b* составляет 63 Å [1], то в рассматриваемом случае перенос энергии осуществляется между мономерами Хл *b*. Миграция энергии на флуоресцирующие ассоциаты Хл *b*, возможно, вследствие их малой концентрации в системе малоэффективна.

Присутствие в адсорбционном слое одновременно Хл *b* и Хл *a* существенно изменяет условия для переноса энергии с донора энергии – мономера Хл *b*. Энергия ЭВ мигрирует на мономеры Хл *a* и различные ассоциаты этого пигмента, среди которых наиболее вероятными акцепторами энергии представляются ассоциаты Хл *a*, соответствующие компонентам разложения 684 и 708 нм. Так как положения максимумов индивидуальных компонент разложения спектров флуоресценции находятся довольно близко друг от друга, это позволяет считать, что в данном случае существует достаточно сильное перекрывание полосы флуоресценции донора энергии с полосой поглощения акцептора. Таким образом, в смешанных слоях при межмолекулярных расстояниях 45 Å существуют условия для переноса энергии по механизму индуктивного резонанса.

Так как для пары Хл *a*–Хл *a* величина R_0 значительно больше, чем для пары Хл *b*–Хл *a*, и составляет 81 Å [1], то можно предположить, что в индивидуальных слоях Хл *a* при расстояниях 43 Å миграционные процессы должны идти достаточно эффективно. В этом случае только 18% энергии эмитируется мономером Хл *a* и 43% энергии – формами Хл *a*, соответствующими компонентам разложения 683, 695 и 11%-формой 723 нм. Этот факт представляет интерес, так как при исследовании флуоресценции препаратов хлоропластов эмиссию в области 685–695 нм обычно приписывали формам Хл *a*, связанным с фотосистемой II фотосинтетического аппарата [15, 16]. Интенсивные индивидуальные компоненты флуоресценции 685, 695 нм наблюдали также в работе [17] в препаратах хлорофилл-антенны высших растений.

Результаты разложения спектров флуоресценции адсорбатов Хл *a*–Хл *b* на индивидуальные гауссовы компоненты дали убедительные доказательства переноса энергии от Хл *b* на определенные формы Хл *a* на поверхности аминированного кремнезема. Полученные данные позволили также сделать вывод о наличии эффективной миграции энергии в индивидуальных адсорбционных слоях Хл *a*, причем межмолекулярный перенос энергии осуществляется с участием форм Хл *a*, характерных для светособирающего пигментного комплекса высших растений.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант NBM 000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лосев А.П., Зенькевич Э.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 9. С. 144.
2. *Wrobel D., Van Zandwoort M.A.M.J., Lettinga P., van Ginkel G., Levine Y.K.* // Photochem. Photobiol. 1995. V. 62. № 2. P. 680.
3. *Siffel F., Vavrinec E.* // Photosynthetica. 1980. V. 14. № 4. P. 477.
4. *Кропачева Т.Н., Мамлеева Н.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 680.
5. *Мамлеева Н.А., Митрофанова А.Н., Кропачева Т.Н.* // Там же, 1997. Т. 71. № 6. С. 1127.
6. *Мамлеева Н.А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 3. С. 593.
7. *Комлева И.Л., Митрофанова А.Н., Некрасов Л.И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 7. С. 1861.
8. *Seely G.R., Rutkoski A.M., Kusumoto Y. et al.* // Photochem. Photobiol. 1982. V. 36. № 5. P. 630.
9. *Гиллер Ю.Е.* // Молекуляр. биология. 1980. Т. 14. № 5. С. 1057.
10. *Uehara K., Mimuro M., Tanaka M.* // Photochem. Photobiol. 1991. V. 53. № 3. P. 371.
11. *Yuen M.J., Shipman L.L., Katz J.J., Hindman J.C.* // Ibid. 1982. V. 36. № 1. C. 211.
12. *Hindman J.C., Kugel R., Wasilewski M.R., Katz J.J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1978. V. 75. P. 2076.
13. *Fong F.K., Koester V.I., Pulles J.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 6406.
14. *Pennington P.C., Boyd S.D., Horton H., Taylor S.W. et al.* // Ibid. 1967. V. 89. № 15. P. 3871.
15. *Searle G.F.W., Barber J., Harris L. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 1977. V. 459. № 1. P. 390.
16. *Kitajima M., Butler W.L.* // Ibid. 1975. V. 408. № 1. P. 297.
17. *Стадничук И.Н., Шутилова Н.И.* // Биофизика. 1980. Т. 25. № 5. С. 781.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1262–1266

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИИ CO_2 И C_2H_6 НА ЦЕОЛИТЕ NaX

© 1999 г. Е. А. Устинов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 14.04.98 г.

Разработанный на основе модели статистической термодинамики подход использован для совместной обработки экспериментальных данных по адсорбционному равновесию чистых компонентов и дифференциальным теплотам адсорбции. На примере систем CO_2–NaX и C_2H_6–NaX показаны результаты определения термодинамических функций, относящихся к отдельной полости цеолита и зависящим от числа молекул в этой полости. Сопоставлены зависимости энтропии и внутренней энергии от заполнения полости, обнаружена существенная роль короткодействующего ион-квадрупольного взаимодействия молекул диоксида углерода с катионами Na^+. Показано, что неоднородность адсорбционного поля приводит к возрастанию внутренней энергии молекул CO_2 с заполнением полости, тогда как для неполярных молекул этана рост плотности сопровождается уменьшением внутренней энергии за счет взаимодействия молекул друг с другом. Установлено, что с ростом числа молекул в полости удельная энтропия этана резко уменьшается, указывая на постепенное образование упорядоченной структуры, в противоположность этому удельная энтропия диоксида углерода с заполнением полости почти неизменна, это может свидетельствовать о возникновении упорядоченной структуры под действием неоднородного поля даже для очень малого числа молекул в полости. Показана возможность использования предложенной методики и компьютерных программ для детального анализа взаимодействий адсорбированных молекул друг с другом и адсорбентом в различных системах.

Закономерности адсорбции чистых компонентов на основе статистической теормодинамики в теоретическом плане рассмотрены нами в предыдущем сообщении [1]. Как и в более ранних публикациях других авторов (например, Бакаева [2] и Рутвена [3]), модель использует предположение о статистической независимости отдельных полостей и метод ансамблей Гиббса. Одна из особенностей предложенного подхода состоит во введении функции распределения состояний в каноническом ансамбле по потенциальной энергии в форме нормального непрерывного распределения (в качестве первого приближения). Это позволило выразить внутреннюю энергию, энтропию и энергию Гельмгольца совокупности некоторого числа молекул в полости через потенциальную энергию в максимуме функции распределения и дисперсию относительно этого значения (1-й и 2-й центральные моменты). Энергия Гельмгольца и внутренняя энергия для фиксированного числа молекул при этом оказались линейными функциями обратной температуры. Вторая особенность предложенного подхода состоит в реализации алгоритма одновременной обработки экспериментальных данных по адсорбционному равновесию и калориметрических измерений дифференциальных теплот адсорбции. Такая методика позволяет существенно повысить надежность определения термодинамических функций, поскольку каждая из этих групп экспериментов дополняет другую.

В последнее время опубликованы работа [4–6], в которых приведены подробные и точные результаты экспериментов по одновременному измерению калориметрических теплот адсорбции и изотерм. Для этих целей был создан стенд, объединяющий калориметр Тиана–Кальве и волюмометрическую аппаратуру. В частности, авторам удалось отладить методику определения теплот адсорбции индивидуальных компонентов из смеси. Рассмотрены закономерности адсорбции различных газов на разных типах цеолитов.

В настоящем сообщении по данным авторов [5] обсуждены особенности равновесной адсорбции цеолитом NaX двух существенно отличающихся друг от друга газов – диоксида углерода, молекулы которого обладают значительным квадрупольным моментом, и неполярного этана. По размерам молекулы этих веществ также заметно различаются. Опыты проведены на коммерческом образце цеолита NaX (Линде) с соотношением Si/Al, равным 1.23, и формулой элементарной ячейки $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$. Расчетное значение удельного числа больших полостей a_0 составляет 0.596 моль/кг. Приведенные авторами таблицы экспериментальных данных содержат три столбца со значениями давления, величины сорбции и дифференциальной теплоты

сорбции, пересчитанной на изостерическую теплоту сорбции.

Исходная система уравнений, использованная для обработки экспериментальных данных ([1]), имеет следующий вид:

$$a = a_0\left[\frac{\sum_i ip^i\exp(-i\Delta\bar{F}_i/RT)}{\sum_i p^i\exp(-i\Delta\bar{F}_i/RT)}\right], \quad (1)$$

$$q_{st} = RT - \left[\sum_i i(i - a/a_0)\Delta\bar{U}_i p^i \times \right.$$

$$\times \exp(-i\Delta\bar{F}_i/RT)/\sum_i i(i - a/a_0)p^i \times \quad (2)$$

$$\left. \times \exp(-i\Delta\bar{F}_i/RT)\right],$$

$$\Delta\bar{F}_i = RT_i^{-1}\ln(i!) + RT\ln(k_Б T/\nu_0) +$$

$$+ \bar{U}_i^\circ - i\bar{\delta}_i^2/(2RT),$$

$$\Delta\bar{U}_i = \bar{U}_i^\circ - i\bar{\delta}_i^2/(RT), \quad (3)$$

$$\Delta\bar{S}_i = -RT_i^{-1}\ln(i!) - RT\ln(k_Б T/\nu_0) -$$

$$- i\bar{\delta}_i^2/(2RT^2).$$

Здесь a – величина сорбции, моль/кг; a_0 – число полостей в единице массы цеолита, деленное на число Авогадро N_A, моль/кг; p – давление адсорбтива в газовой фазе, Па; q_{st} – изостерическая теплота сорбции, кДж/моль; $\Delta\bar{F}_i$ – изменение энергии Гельмгольца i молекул в полости, отнесенное к одному молю (деленное на iN_A), кДж/моль; $\Delta\bar{U}_i$ – изменение удельной внутренней энергии для i молекул в полости, кДж/моль; $\Delta\bar{S}_i$ – изменение удельной энтропии для i молекул в полости, кДж/(моль К); T – температура, К; R = = 0.00831 кДж/(моль К); $k_Б$ – константа Больцмана; ν_0 – объем одной полости, м^3; $\bar{U}_i^\circ$, $\bar{\delta}_i$ – параметры нормального распределения состояний совокупности i молекул в отдельной полости по потенциальной энергии, кДж/моль.

Уравнение (1) является уравнением адсорбционного равновесия, связывающего величину сорбции с давлением и температурой. Выражение (2) определяет изостерическую теплоту сорбции как функцию давления, а с учетом уравнения (1) – и как функцию величины сорбции. Система уравнений (3) позволяет вычислить энергию Гельмгольца, внутреннюю энергию и энтропию для любого заданного числа молекул в отдельной полости. За стандартное значение энергии Гельмгольца из соображений компактности математических выражений принят стандартный химический потенциал $\mu^\circ(T)$. Для удельной внутренней энергии в качестве стандартного значения принята внутренняя энергия одного моля газовой фазы при той же температуре. Отсюда стандартное значение энтропии равно $C_V - \mu^\circ(T)/T$, где C_V – теплоемкость газовой фазы при постоянном объеме, кДж/(моль К).

Функция распределения состояний для фиксированного числа молекул в полости цеолита по потенциальной энергии не зависит от температуры и отражает относительные доли конфигураций молекул, при которых их суммарная потенциальная энергия равна выбранному значению. Так, если возможна единственная конфигурация с определенной энергией, то дисперсия функции распределения $\bar{\delta}_i^2$ очевидно равна нулю. В реальных системах существует большой набор состояний, каждому из которых соответствует своя потенциальная энергия. Обсуждаемая функция распределения тесно связана с параметрами парного потенциала взаимодействия молекул адсорбата друг с другом и атомами адсорбента и отображает зависимость числа способов расположения молекул внутри полости, обеспечивающих определенное значение потенциальной энергии от самой величины этой энергии. Принятый в качестве первого приближения нормальный закон для этой функции строго приводит к системе уравнений (3), причем $\bar{U}_i^\circ$ – удельная потенциальная энергия для максимума функции, а $\bar{\delta}_i^2$ – дисперсия. Стоит упомянуть, что обсуждаемая функция не совпадает с действительной функцией распределения совокупности молекул в полости по потенциальной энергии (за исключением случая $T \longrightarrow \infty$), которая, конечно, зависит от температуры. Это, очевидно, связано с большей вероятностью реализации конфигураций, соответствующих меньшей величине потенциальной энергии. Детали математической связи величин $\bar{U}_i^\circ$ и $\bar{\delta}_i^2$ со статистической суммой и термодинамическими функциями подробно обсуждены в предыдущем сообщении [1].

Таким образом, численное решение поставленной задачи сводится лишь к определению зависимости $\bar{U}_i^\circ$ и $\bar{\delta}_i^2$ от числа молекул в полости цеолита. Нами использована аппроксимация полиномами вида:

$$\bar{U}_i^\circ = \sum_{k=0}^{n_1} b_k i^k, \quad \bar{\delta}_i^2 = \sum_{k=0}^{n_2} c_k i^k. \quad (4)$$

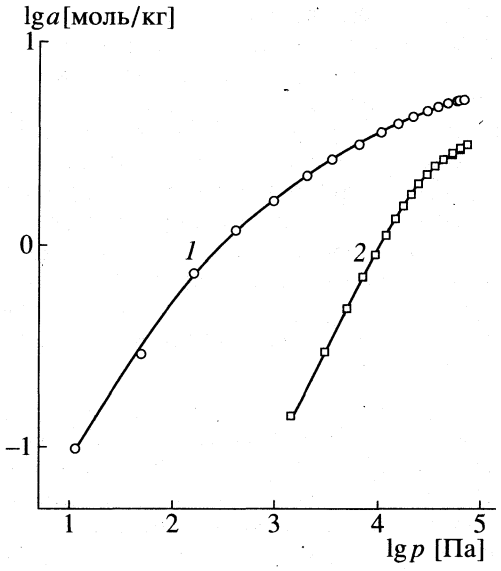


Рис. 1. Изотермы адсорбции CO_2 (*1*) при $T = 31.4$°C и C_2H_6 (*2*) при $T = 32.4$°C на цеолите NaX. Сплошные линии – расчет по уравнению (1).

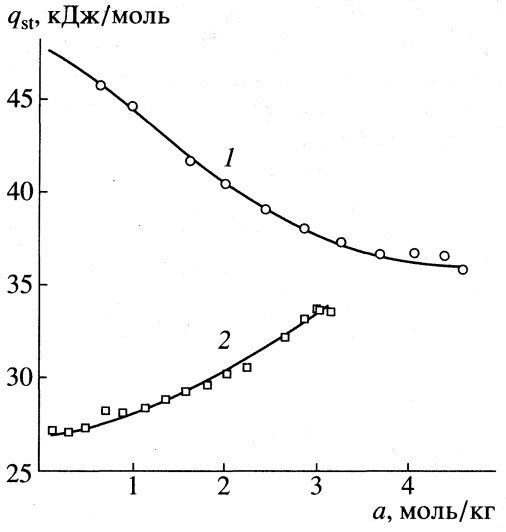


Рис. 2. Изостерические теплоты адсорбции CO_2 (*1*) и C_2H_6 (*2*) в зависимости от величины сорбции на цеолите NaX. Сплошные линии – расчет по уравнению (2).

В рассматриваемом случае степени полиномов n_1 и n_2 были выбраны равными соответственно 4 и 3. Задача сводится к нахождению коэффициентов этих полиномов методом наименьших квадратов, причем для минимизации выбран следующий функционал:

$$\sum_{n=1}^{m} [(\ln p_n - \ln p_n^{exp})^2 + (q_n/q_n^{exp} - 1)^2].$$

Здесь n – номер экспериментальной точки; верхний индекс "exp" обозначает, что значение переменной является экспериментальной величиной. Общее число искомых параметров равно 9. В отношении верхнего предела суммирования в уравнениях (1) и (2) было обнаружено, что, начиная с некоторого значения, дальнейшее его увеличение практически не сказывается на результатах расчета. Это связано с возрастанием энергии Гельмгольца по мере увеличения числа молекул в полости, так что вероятность пребывания в ней сразу слишком большого числа молекул становится пренебрежимо малой. Поэтому формально верхний предел суммирования можно задать сколь угодно большим, что совершенно не принципиально. Во всяком случае, этот предел не является еще одним искомым параметром. Что касается реальной величины предельного числа молекул в полости, то мы принимали некоторое пороговое значение, начиная с которого результаты расчета уже не менялись. Таким путем было найдено, что предельное числа молекул для CO_2 и C_2H_6 соответственно равны 10 и 7.

Исходная экспериментальная информация представлена на рис. 1, 2. Так, на рис. 1 показаны изотермы сорбции диоксида углерода и этана на цеолите NaX в логарифмических координатах. На рис. 2 изображены зависимости изостерических теплот адсорбции от заполнения. Сплошные кривые на обоих рисунках – результат расчета по уравнениям (1), (2) для найденных методом наименьших квадратов коэффициентов полиномов (4). Согласие расчетных кривых с экспериментальными данными, как можно видеть, очень хорошее.

Зависимости удельной внутренней энергии диоксида углерода и этана от числа молекул в полости показаны на рис. 3. С ростом заполнения удельная внутренняя энергия CO_2 увеличивается. В случае адсорбции этана удельная внутренняя энергия, наоборот, уменьшается по мере заполнения полости. Рассмотрим причину этого различия. Потенциал взаимодействия неполярных молекул этана с адсорбционным полем относительно слабо меняется по объему отдельной полости цеолита. Поэтому уменьшение средней энергии, приходящейся на одну молекулу, с добавлением каждой последующей можно объяснить возрастанием взаимодействия между молекулами. Это же обстоятельство объясняет и рост дифференциальной теплоты сорбции этана с заполнением. При адсорбции CO_2 этот фактор, по-видимому, сохраняется, но одновременно появляется другая тенденция. Взаимодействие квадруполя CO_2 с катионом Na^+ очень быстро ослабевает по мере их удаления друг от друга. Поэтому первые адсорбированные молекулы занимают места вблизи ка-

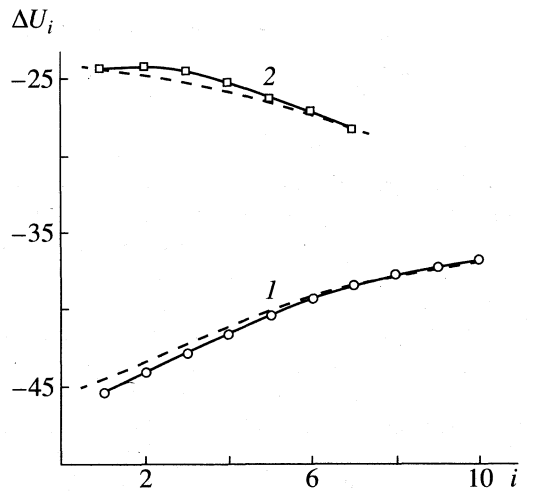


Рис. 3. Зависимости удельной внутренней энергии (кДж/моль) CO_2 (*1*) и C_2H_6 (*2*) от числа молекул в полости цеолита NaX. Сплошные линии – расчет по уравнению (3), пунктирные линии – расчет по уравнению (6), пояснения в тексте.

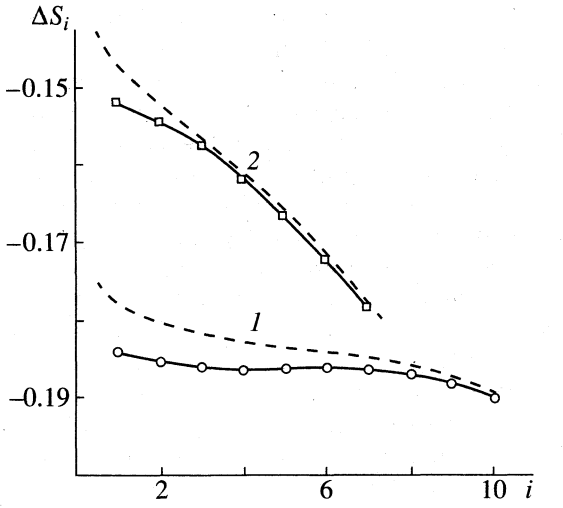


Рис. 4. Зависимости удельной энтропии (кДж/(моль K)) CO_2 (*1*) и C_2H_6 (*2*) от числа молекул в полости цеолита NaX. Сплошные линии – расчет по уравнению (3), пунктирные линии – расчет по уравнению (6), пояснения в тексте.

тионов. Адсорбция последующих молекул происходит в оставшемся объеме, и их потенциал взаимодействия с адсорбционным полем ослабевает в большей степени, чем возрастает по абсолютной величине энергия связи с предыдущими молекулами. Поэтому общий потенциал, приходящийся на одну молекулу CO_2, по мере заполнения полости возрастает, а по абсолютной величине убывает, что согласуется с характером зависимости дифференциальной теплоты сорбции от заполнения.

На рис. 4 приведены зависимости удельной энтропии чистых компонентов от числа молекул в полости. Резкое уменьшение удельной энтропии этана с заполнением свидетельствует о возникновении упорядоченной структуры при высоких плотностях адсорбата, что вполне естественно. Удельная энтропия CO_2, как видно из рисунка, по мере увеличения числа молекул в полости остается почти на одном и том же уровне. Это может служить признаком того, что упорядоченная структура в рассматриваемом случае возникает даже при очень малых заполнениях. Причиной возникновения такой упорядоченности может быть только сильное взаимодействие адсорбированных молекул с катионами, что не характерно для неполярных молекул этана.

Рассматривая не отдельные полости цеолита, а всю адсорбционную фазу как макроскопическую систему, также можно найти все термодинамические функции. В частности, для удельной энергии Геольмгольца получим

$$\bar{F} = a^{-1}\int_0^a \mu da, \quad \Delta\bar{F} = a^{-1}\int_0^a RT\ln p da. \qquad (5)$$

Аналогично для удельной внутренней энергии и энтропии будем иметь

$$\Delta\bar{U} = RT - a^{-1}\int_0^a q_{st} da, \quad \Delta\bar{S} = T^{-1}(\Delta\bar{U} - \Delta\bar{F}). \qquad (6)$$

Определенные выражениями (5), (6) удельные термодинамические величины можно рассматривать как функции a/a_0, т.е. среднего числа молекул, приходящихся на одну полость. Такие зави-

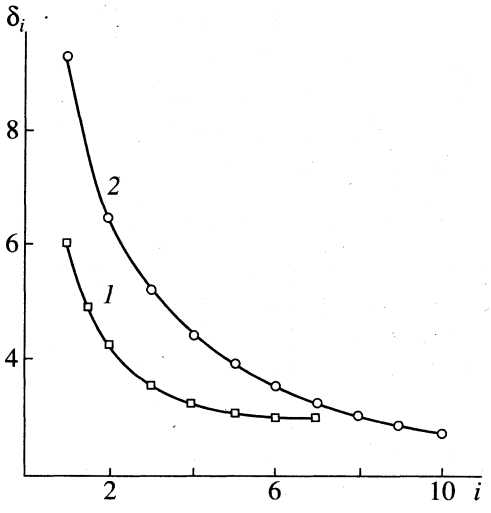


Рис. 5. Зависимости параметра нормального распределения числа состояний по потенциальной энергии $\bar{\delta}_i$ (кДж/моль) от числа молекул i в полости цеолита ($\bar{\delta}_i^2$ – дисперсия): *1* – CO_2, *2* – C_2H_6.

симости для внутренней энергии и энтропии представлены на рис. 3, 4 пунктирными линиями. Для этих кривых величина i, отложенная на оси абсцисс означает среднее число молекул в полости. Отклонения пунктирных кривых от сплошных характеризуют принципиальное различие рассмотрения равновесных систем на макроскопическом и микроскопическом уровнях. С ростом заполнения это различие, как и следовало ожидать, уменьшается. Из рис. 4 видно, что удельная энтропия, определенная для адсорбционной фазы, как макроскопической системы, больше удельной энтропии в отдельной полости, внутри которой находится ровно столько же молекул, сколько в среднем приходится на полость. Причина этого явления состоит в том, что при переходе от рассмотрения отдельных полостей к их ансамблю необходимо учесть дополнительный вклад в энтропию, связанный с неопределенностью информации о числе молекул в различных полостях.

На рис. 5 показана зависимость параметра $\bar{\delta}_i$ для диоксида углерода и этана от числа молекул внутри полости цеолита. Как было отмечено выше, квадрат этой величины равен дисперсии функции распределения числа состояний по потенциальной энергии. Весьма характерно, что кривая для CO_2 расположена выше, чем для C_2H_6. Это прямое следствие более высокой степени неоднородности адсорбционного поля по отношению к молекулам CO_2. Для $i = 1$, т.е. в случае, когда в полости находится только одна молекула, дисперсия связана исключительно с взаимодействием молекулы с полем адсорбента. В случае совершенно однородного адсорбционного поля параметр $\bar{\delta}_1$ был бы равен нулю. Действительная величина $\bar{\delta}_1$ характеризует энергетическую неоднородность объема отдельной полости. Отношение значений дисперсии для CO_2 и C_2H_6 при $i = 1$ равно 2.35. Это большое различие, однако, и для этана разброс потенциала его взаимодействия с цеолитом довольно велик. Интересно, что вблизи насыщения параметр $\bar{\delta}_i$ стабилизируется. Роль энергетической неоднородности при больших значениях плотности упаковки молекул в полости становится пренебрежимо малой, и параметр $\bar{\delta}_i$ характеризует в основном взаимодействие молекул друг с другом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный на основе статистической термодинамики подход, алгоритм расчета и компьютерные программы, реализующие метод наименьших квадратов, позволили проанализировать зависимость термодинамических функций от числа молекул в отдельной полости цеолита при адсорбции диоксида углерода и этана на цеолите NaX, причем использована информация как об адсорбционном равновесии, так и дифференциальных теплотах адсорбции. Сравнительный анализ показал, что на адсорбцию CO_2 существенное влияние оказывает ион-квадрупольное взаимодействие, приводящее к росту удельной внутренней энергии с заполнением из-за энергетической неоднородности объема полости. Удельная внутренняя энергия адсорбированного этана с ростом заполнения уменьшается вследствие преобладания межмолекулярных взаимодействий. Под влиянием неоднородного адсорбционного поля молекулы CO_2 организуются в упорядоченную структуру даже при малых степенях заполнения, о чем свидетельствует незначительное уменьшение удельной энтропии с ростом числа молекул в полости. Удельная энтропия этана резко уменьшается по мере возрастания плотности, указывая на постепенное образование упорядоченной структуры.

Рассмотренные закономерности имеют большое значение и в адсорбции смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Устинов Е.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1078.
2. *Бакаев В.А.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 2. С. 369.
3. *Ruthven D.M., Loughlin K.F., Holbarow K.A.* // Chem. Eng. Sci. 1973. V. 28. P. 701.
4. *Dunne J.A., Mariwala R., Rao M. et al.* // Langmiur. 1996. V. 12. P. 5888.
5. *Dunne J.A., Rao M., Sircar S. et al.* // Ibid. 1996. V. 12. P. 5896.
6. *Dunne J.A., Rao M., Sircar S. et al.* // Ibid. 1997. V. 13. P. 4333.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1267–1270

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ ОНО–КОНДО ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

© 1999 г. А. М. Толмачев*, Ф. Стекли**, О. И. Трубников*, Т. А. Кузнецова*

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

** Институт химии, Университет г. Нойхатель, Швейцария

Поступила в редакцию 07.05.98 г.

На основании простой молекулярной модели Оно – Кондо получена система уравнений для описания изотерм избыточной адсорбции паров на активных углях с неоднородной микропористой структурой. Показано, что во всем интервале относительных давлений полученные уравнения количественно описывают экспериментальные изотермы с физически достоверными значениями параметров и определением распределения микропор по их ширинам, совпадающего с найденным независимыми методами. Рассмотрена возможность описания температурной зависимости адсорбции.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что система уравнений, полученных на основе простой молекулярной модели Оно – Кондо, количественно описывает изотермы избыточной адсорбции паров на однородно микропористых активных углях с физически достоверными значениями параметров, и на основании данных о теплотах адсорбции соответствующих адсорбатов на графитированной саже позволяет определять число слоев адсорбата в микропорах.

В данной работе рассмотрены возможности использования этой модели для описания избыточных изотерм адсорбции паров (при не слишком больших давлениях они практически совпадают с изотермами "абсолютной" адсорбции, рассчитываемыми в рамках метода "полного содержания"), их температурной зависимости и оценки распределения микропор по их ширинам (числу слоев адсорбата в них) для углеродных адсорбентов с неоднородной структурой микропор.

В рамках рассматриваемой решеточной модели адсорбция индивидуальных паров соответствует адсорбции бинарного раствора пар(1)–вакансии(2). При этом энергии парных взаимодействий (ε_{ii}) и взаимодействий адсорбат – адсорбент (ε_{0i}) определяются соотношениями

$$\varepsilon_{02}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{22} = 0, \quad \Delta = -\varepsilon_{11}, \tag{1}$$

и система уравнений для различных номеров (n) слоев может быть представлена в виде

$$\ln\frac{N_1(n)[1-N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1-N_1(n)]} + L(n)\frac{\varepsilon_{01}}{kT} - \frac{\varepsilon_{11}}{kT}[z_1N_1(n) + z_2N_1(n-1) + z_2N_1(n+1) - z_0N_1(\infty)] = 0, \tag{2}$$

$$a_1 = x_1a_{1,\mathrm{m}}[N_1(1) - N_1(\infty)] + x_2a_{1,\mathrm{m}}\sum_{n=1}^{2}[N_1(n) - N_1(\infty)] + x_3a_{1,\mathrm{m}}\sum_{n=1}^{3}[N_1(n) - N_1(\infty)], \tag{3}$$

где a_1, $N_1(\infty)$, $N_1(n)$ – избыточная адсорбция (моль/кг) и мольные доли первого компонента в объемной фазе и n-ном слое адсорбционного раствора; $a_{1,\mathrm{m}}$ – емкость монослоя; n – номер слоя; x_n – доля пор с одним, двумя и тремя слоями адсорбата; z_1, z_2 – числа связей данной молекулы в слое и с молекулами в соседних слоях; z_0 – общее координационное число. В наших работах принято $z_1 = 6$, $z_2 = 3$, $z_0 = 12$.

Поскольку ширины микропор изменяются в пределах от 4 до 20 нм, "толщина" слоя в пределах 4–6 нм, а ε_{0i} уменьшается с номером слоя как n^3 [2], то необходимо использовать:

для однослойной модели – одно уравнение (2) с $L(n) = 2$, $z_2 = 0$;

для двуслойной модели – два уравнения (2) с $L(n) = 1.12$ (в результате симметрии $N_1(1) = N_1(2)$), $N_1(n-1) = 0$, $N_1(n+1) = N_1(2) = N_1(1)$; для трехслойной модели – два уравнения (2) с $L(n) = 1.04$ (поскольку $(N_1(1) = N_1(3))$, $N_1(n-1) = 0$, $N_1(n+1) = N_1(2)$ и одно уравнение (2) с $L(n = 2) = 0.24$. Очевидно, что в случае однороднопористых моделей в уравнении (3) остается одна сумма при $x_n = 1$.

Система уравнений (2)–(3) позволяет рассчитывать температурную зависимость адсорбции, поскольку ε_{ii}, ε_{0i} не зависят от T, а зависимость $a_{1,\mathrm{m}}(T)$ рассчитывается по данным о коэффициен-

Таблица 1. Сравнение параметров и средних квадратичных ошибок (q), полученных по данным при T_1(А) и пересчитанных к T_1(Б) по данным при T_2: CH_4 – 120K, C_3F_8 – 216K, C_6H_6 – 303K, CCl_4 – 318K [5, 6]

Система	А, Б	a_0	$-\varepsilon_{01}/kT$	$-\varepsilon_{11}/kT$	$q \times 10^2$
CH_4–ПАУ-10,	А	11.45	11.7	0.70	0.15
T_1 = 150 K	Б	11.47	12.6	0.82	0.19
C_3F_8–ПАУ-10,	А	3.51	12.8	0.5	0.21
T_1 = 295 K	Б	3.48	13.1	0.37	0.22
C_6H_6–АУ-1,	А	4.51	14.0	0.75	0.75
T_1 = 338 K	Б	4.53	14.8	0.87	0.95
CCl_4–АУ-1,	А	3.90	15.5	0.82	0.45
T_1 = 303 K	Б	3.92	15.4	0.70	0.57

те термического расширения жидкого адсорбтива [3].

Уравнения (2) являются трансцендентными, однако при небольших значениях n их решение легко может быть получено численными методами. При этом концентрации адсорбтива в объемной фазе даже при давлении, равном давлению его насыщенного пара (p_s), много меньше концентрации вакансий, которая, в свою очередь, может быть найдена, как концентрация соответствующего жидкого адсорбтива [1, 4]. В соответствии с этим, $N_1(\infty)$ изменяется в пределах 0–0.01 и может быть для любого равновесного давления (p) рассчитана по соотношению

$$N_1(\infty) = (\rho_п/\rho_ж)(p/p_s), \qquad (4)$$

где $\rho_п$ и $\rho_ж$ – плотности пара и жидкого адсорбтива.

Компьютерная программа для решения системы уравнений (2)–(3) была разработана в двух вариантах. При расчетах температурной зависимости адсорбции на адсорбентах с однородной структурой микропор использовался вариант программы [1], позволяющий методом последовательных приближений находить параметры (ε_{ii}, ε_{0i}, $a_{1,m}$) на основе минимизации различий рассчитываемых и экспериментальных значений a_1. Рассчитанные параметры сравнивались с "экспериментальными", найденными независимо из теплот испарения жидких адсорбтивов (ε_{ii}), теплот адсорбции на графитированной саже (ε_{0i}) и по уравнению Дубинина–Радушкевича ($a_{1,m}\sum_1^n n x_n = a_0$) [3].

В табл. 1, 2 приведены результаты таких расчетов для адсорбции на ПАУ-10 метана при T_1 = 150 K и T_2 = 120 K и фреона C_3F_8 при T_1 = 295 K и T_2 = 216 K, а также для адсорбции на АУ-1 бензола при T_1 = 338 K и T_2 = 303 K и CCl_4 при T_1 = 303 K и T_2 = 318 K. Во всех случаях на основании согласования рассчитанных и "экспериментальных" значений параметров [1] использовалась бислойная модель адсорбата. В табл. 1 значения параметров, рассчитанные по данным при температуре T_1 (строки А), сравниваются с пересчитанными к T_1 из параметров, найденных по данным при T_2 (строки Б). В табл. 2 приведены относительные ошибки расчетов величин a_1 при T_1, полученные при использовании параметров, найденных при $T_1(\Delta_1)$ и пересчитанных из параметров для $T_2(\Delta_2)$. Как видно из приведенных данных, расчет температурной зависимости адсорбции дает удовлетворительные результаты, как по основным параметрам уравнений, так и по значениям a_1, хотя относительные ошибки расчетов несколько возрастают, особенно в области малых значений a_1.

Исключением являются рассчитываемые значения ε_{ii}, которые вследствие структуры уравнений (2) не могут быть надежно рассчитаны при достаточно больших значениях ε_{0i} [1], что и имеет место в рассмотренных системах. Здесь необходимо также отметить, что несовпадение "экспе-

Таблица 2. Сравнение относительных ошибок расчета a_1 при T_1 по данным при T_1 (Δ_1) и по данным при $T_2(\Delta_2)$ [5, 6]

C_3F_8–ПАУ-10, T_1 = 295 K, T_2 = 216 K			C_6H_6–АУ-1, T_1 = 338 K, T_2 = 303 K			CCl_4–АУ-1, T_1 = 303 K, T_2 = 318 K		
a_1	Δ_1	Δ_2	a_1	Δ_1	Δ_2	a_1	Δ_1	Δ_2
0.14	10.4	6.6	0.27	0.86	−0.86	0.62	6.1	8.9
0.35	7.4	−3.7	0.46	2.5	−1.8	1.03	−6.0	−4.7
0.57	−6.2	−6.6	0.81	1.5	−2.1	1.39	−5.1	−0.75
0.76	−9.2	−9.8	1.61	−5.6	−8.6	1.76	−2.0	1.1
1.34	−6.4	−7.8	3.7	1.1	0.24	2.17	2.9	4.1
2.03	−0.45	−0.55	4.01	0.76	0.56	2.65	1.9	2.7
2.13	0.22	0.25	4.12	0.35	0.35	2.96	3.2	1.7
2.42	1.8	2.0	4.21	0.03	0.12	3.23	0.6	0.2
3.02	1.3	1.5	4.24	−0.62	−0.50	3.50	−1.1	−1.5
3.15	−0.59	−1.1	4.29	−0.15	−0.02	3.85	1.0	0.7

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и рассчитанных распределений микропор для адсорбции бензола на различных активных углях [8–10]

Система	Распределение пор [8–10], %	Распределение пор (расчет), %	Параметр	Опыт	Расчет (1 + 2) L
	1L–60	1L–58	a_0	8.0	8.2
АУ-Z	2L–40	2L–42	ε_{11}/kT	–1.98	–1.7
293 K			ε_{01}/kT	–16.4	–12.4
	1L–75	1L–70	a_0	4.3	4.9
АУ-2	2L–25	2L–30	ε_{11}/kT	–1.98	–1.4
293 K			ε_{01}/kT	–16.4*	–11.9
	1L–40	1L–40	a_0	6.0	6.0
АУ-М	2L–60	2L–60	ε_{11}/kT	–1.98	–1.5
293 K			ε_{01}/kT	–16.4	–13.5
	1L–72	1L–70	a_0	3.9	3.9
АД-4	2L–28	2L–30	ε_{11}/kT	–2.00	–0.93
289 K			ε_{01}/kT	–16.6	–11.6
	1L–56	1L–58	a_0	7.9	7.9
ФАС	2L–44	2L–42	ε_{11}/kT	–2.00	–1.2
289 K			ε_{01}/kT	–16.6	–13.6
	1L–28	1L–25	a_0	6.8	6.4
АУ-F	2L–72	2L–75	ε_{11}/kT	–1.98	–0.9
293 K			ε_{01}/kT	–16.4	–15.0

* Экспериментальное значение, найденное из теплоты адсорбции на угле АУ = 2, равно –12.1.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и рассчитанных распределений микропор по размерам для различных систем [7]

Система	Распределение пор [7], %	Распределение пор (расчет), %	Параметр	Опыт	Расчет (1 + 2 +3) L
C_6H_6–CMS, 293 K	1L–6	1L–8	a_0	2.9	3.1
	2L–62	2L–58	ε_{11}/kT	–1.98	–0.8
	3L–32	3L–34	ε_{01}/kT	–16.4	–17.2
CH_2Cl_2–CMS, 293 K	1L–10	1L–11	a_0	1.06	1.1
	2L–60	2L–59	ε_{11}/kT	–1.92	–0.5
	3L–30	3L–30	ε_{01}/kT	–14.6	–14.6
C_6H_6–XC-72, 293 K	1L–10	1L–12	a_0	0.97	1.3
	2L–60	2L–60	ε_{11}/kT	–1.98	–1.1
	3L–30	3L–28	ε_{01}/kT	–16.4	–17.2
N_2–XC-72, 77 K	1L–15	1L–15	a_0	2.3	2.4
	2L–53	2L–53	ε_{11}/kT	–1.46	–1.4
	3L–32	3L–32	ε_{01}/kT	–19.0	–19.0

риментальных" и рассчитанных значений ε_{ii} связаны, конечно, и с различием строения объемных и адсорбированных фаз [1]. При этом для небольших молекул (N_2) значения ε_{ii} близки, а для других адсорбтивов в грубом приближении

$$\varepsilon_{ii}(\text{эксп}) \approx (1.5\text{–}2.0)\varepsilon_{ii}(\text{расч}). \quad (5)$$

В случае активных углей с неоднородной структурой микропор количество варьируемых параметров увеличивалось (ε_{ii}, ε_{0i}, $a_{1,\,m}$, x_1, x_2). Поэтому для ускорения расчетов и исключения нахождения ложных минимумов при варьировании всех параметров на первом этапе использовались "экспериментальные" значения ε_{ii}, ε_{0i}, $a_{1,\,m}$, а затем допускалась возможность варьирования ε_{ii}, ε_{0i}, $x_1(x_2)$ для минимизации различий рассчитываемых и экспериментальных значений a_1. Рассчитываемые распределения микропор по их шири-

нам (числу слоев адсорбата) сравнивались с найденными независимо по двучленному уравнению Дубинина – Изотовой [3] (для бимодального распределения микропор – 1 + 2 слоя) или в общем случае по уравнению Дубинина–Стекли [7] (при этом непрерывное распределение заменялось на гистограмму (1 + 2 + 3 слоя) с учетом "толщины" (слоя адсорбата).

Как видно из данных, приведенных в табл. 3 и 4, во всех случаях наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и "экспериментальных" распределений микропор по числу слоев адсорбата при удовлетворительном согласии основных параметров. Здесь важно подчеркнуть, что небольшие различия "экспериментальных" и рассчитанных значений ε_{0i} несущественны при выборе одно- или двуслойных моделей в случае однороднопористых адсорбентов [1]. Однако при расчетах распределения пор по их ширинам такие различия уже важны и использование данных на саже может существенно исказить значения x_n. Интересно отметить, что в тех случаях, когда "экспериментальные" значения ε_{0i} могли быть найдены непосредственно из теплот адсорбции на данном адсорбенте (с учетом "экспериментального" распределения пор по ширинам), наблюдалось практически количественное их совпадение с рассчитанными по уравнениям (2), (3) (см. примечание к табл. 3). Этого и следовало ожидать, поскольку энергии взаимодействия адсорбата с поверхностями графитированной сажи и микропор в активном угле могут быть различными из-за различия в свойствах таких поверхностей. Это обстоятельство делает возможным расчет теплот адсорбции на данном активном угле по найденным значениям ε_{0i} и x_n.

Полученные результаты существенно дополняют опубликованные ранее [1] и показывают, что простой решеточной модели оказывается достаточно для количественного описания равновесия адсорбции паров на активных углях с однородной и неоднородной структурой микропор, расчета температурной зависимости адсорбции и распределения пор по их ширинам. Рассчитываемые при этом параметры в сочетании с характеристиками, получаемыми в рамках теории объемного заполнения микропор [3, 5], существенно расширяют наши представления о структурных и энергетических характеристиках таких систем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32066).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Толмачев А.М., Трубников О.И.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 72. № 7. С. 1278.
2. *Аранович Г.Л.* // Там же. 1994. Т. 61. № 2. С. 447.
3. *Dubinin M.M.* // Progress in Surfase and Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1.
4. *Аранович Г.Л., Дроб Л.А., Толмачев А.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1994. Т. 35. № 3. С. 231.
5. *Фомкин А.А.* // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1993.
6. *Ларионов О.Г.* // Дис. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
7. *Stoeckli H.F.* // Porosity in Carbon. Characterization and Applications / Ed. by J.W. Patrick. L., 1992. P. 67.
8. *Dubinin M.M.* // Carbon. 1987. V. 25. № 5. P. 593.
9. *Дубинин М.М., Поляков Н.С., Устинов Е.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2680.
10. *Поляков Н.С., Петухова Г.А.* // Российский хим. журн. 1995. Т. 39. № 6. С. 7.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1271–1277

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.216.2:541.183

АГРЕГИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ 7-АМИНОКУМАРИНА В ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНКАХ

© 1999 г. А. С. Алексеев*, Х. Лемметюйнен**, А. А. Никитенко*, Й. Пелтонен***, В. А. Миляев*

* Российская академия наук, Институт общей физики, Москва
** Институт химии материалов, Технологический университет г. Тампере, Финляндия
*** Факультет физической химии, Университет Або Академи г. Турку, Финляндия

Поступила в редакцию 18.05.98 г.

Изучены процессы формирования монослоя молекул красителя 7-аминокумарина на поверхности жидкой субфазы. Измерены гистерезис изотерм сжатия (π–A-диаграмм), спектры поглощения формируемых монослоев, их упругость и вязкость, которые свидетельствуют об образовании на поверхности воды монослоя молекул 7-аминокумарина с Н-агрегированными областями. При исследовании зависимости вязкости и упругости слоя от величины поверхностного давления и данных рефлектометрии под углом Брюстера определены фазово-структурные изменения в монослое в процессе его формирования (с гораздо большей точностью, чем при изучении π–A-диаграмм). Агрегированные пленки красителя на твердых подложках изучены с помощью атомно-силовой микроскопии.

Процессы формирования ленгмюровских монослоев на поверхности жидкой субфазы, сопровождающиеся возникновением различных молекулярных ассоциатов, а также структурные изменения, происходящие в пленках при их переносе на твердые подложки, а настоящее время изучены недостаточно. Однако образование агрегатов молекул в мономолекулярных пленках может существенно изменять их структурные и оптические свойства [1].

Бóльшая часть научных работ, посвященных изучению агрегатов в пленках красителей, основывается на оптических измерениях спектров поглощения. Значительная часть исследований в пленках проводилась на спиропиранах, цианинах и азокрасителях [2, 3]. В то же время практически отсутствуют данные по агрегированным монослоям для хорошо известного класса красителей – кумаринов.

В данной работе нами исследовались молекулы 7-аминокумарина – производной красителя кумарин 102 (рис. 1), специально синтезированные для создания ленгмюровских пленок и структур Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [4]. Оптические и фотофизические свойства кумариновых красителей с аминогруппой активно изучались в растворах [5–7]. В то же время структура молекул аминокумарина позволяет предположить возможность образования сложных агрегатов в твердом состоянии. В статье обобщаются данные, полученные нами на разных стадиях изучения процесса агрегирования молекул красителя 7-аминокумарина на поверхности жидкой субфазы и на твердых подложках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по изучению процесса формирования монослоев и их переносу на твердые подложки проводили на установках KSV 5000 LB Center и KSV 2000 (KSV Instruments Ltd., Финляндия).

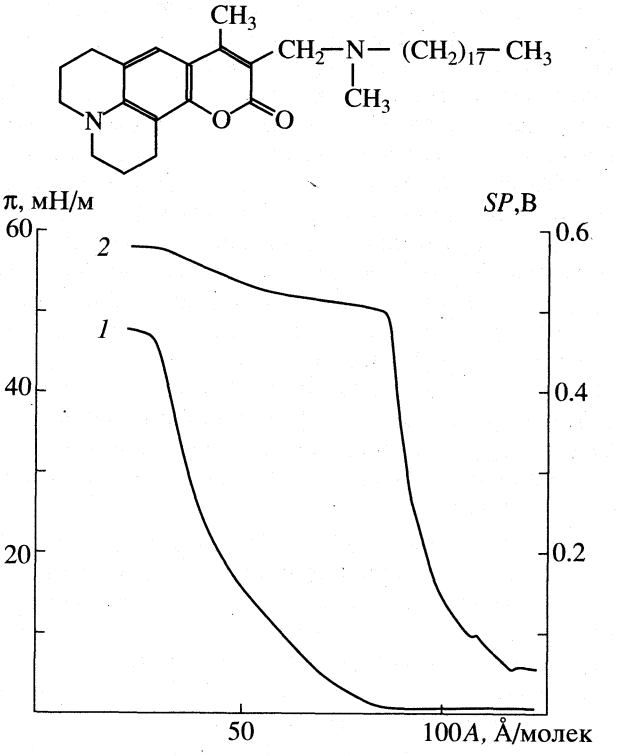


Рис. 1. Структурная схема молекулы производной кумарина 7-аминокумарин; *1* – π–A-изотерма, *2* – изотерма поверхностного потенциала *SP* (температура субфазы 21.3°C) .

Молекулы кумарина наносились на водную поверхность в растворе хлороформа (0.5–1.0 мг/мл). Вода для субфазы предварительно очищалась на установке "Millipore Milli-Q filtering system" (Millipore Corp., США). Величина pH воды находилась в диапазоне 5.6–6.0, что было наиболее подходящим для формирования монослоя. Температура субфазы во время экспериментов составляла 21.3 ± 0.2°C или 20.3 ± 0.2°C.

Спектры поглощения, так же как и спектры флуоресценции и возбуждения ЛБ-пленок, были получены с помощью спектрофотометра "Shimadzu MPS-2000" (Япония) и спектрофлуориметра "Shimadzu RF-2000" соответственно.

Измерение спектров поглощения формируемого на поверхности воды монослоя проводилось с помощью спектрофотометра "Photal MCPD-100" (Япония). Свет от источника в диапазоне от ультрафиолетового до видимого направлялся через световод на границу раздела сред воздух–вода под углом 45°C, отражался от зеркала, расположенного на дне ленгмюровской ванны, и с помощью другого световода поступал на обрабатывающий блок установки. Поглощение в формируемом монослое измерялось одновременно с измерением π–A-изотермы в прямом и обратном направлениях (гистерезиса).

Поверхностный потенциал измерялся методом вибрирующего электрода [8].

Для определения динамической упругости пленки применялся метод осциллирующего барьера [9]. С помощью барьера изменялась площадь поверхности мономолекулярной пленки (ΔA) периодическими (синусоидальными) циклами "растяжение – сжатие" с малой амплитудой и одновременно измерялось изменение поверхностного давления ($\Delta\Pi$). Модуль упругости монослоя тогда может быть записан как $E = -A(\Delta\Pi/\Delta A)$, где A – площадь, приходящаяся на одну молекулу. Тефлоновый барьер осциллировал по заданной программе с частотой 40 мГц и амплитудой 0.5–1% от общей площади слоя. Упругость монослоя определялась при разных поверхностных давлениях. Для каждого последующего измерения монослой наносился заново. Поэтому с особой тщательностью во время эксперимента поддерживались постоянными все экспериментальные и технологические параметры.

Вязкость монослоя на поверхности раздела воздух–вода измерялась при прохождении молекул пленки через узкий канал в барьере за счет разности величин поверхностного давления слева и справа от барьера, при этом давление в монослое поддерживалось постоянным [10]. В эксперименте непосредственно измерялась скорость изменения площади, занимаемой монослоем, Q. Величина вязкости монослоя вычислялась по формуле [11].

$$\eta_s = (\Delta\Pi W^3/12LQ) - (W\eta/\pi),$$

где $\Delta\Pi$ – разность поверхностных давлений слева и справа от барьера, W – ширина канала, L – длина канала, η – поверхностная вязкость субфазы. Величина Q измерялась через 1–2 мин, прошедшие с момента открытия канала в барьере.

Метод рефлектометрии под углом Брюстера использовался для изучения структурных изменений в монослое в процессе его формирования на поверхности водной субфазы [12]. Поверхность воды освещалась под углом Брюстера лазерным пучком аргонового лазера (P = 10 мВт) в p-поляризацией. Интенсивность отраженного от мономолекулярной пленки света регистрировалась как функция от поверхностного давления.

Структура поверхности ЛБ-пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) модели Nanoscope II (Digital Instruments Inc., США). Ленгмюровские пленки переносились на твердые подложки при разных поверхностных давлениях – от 15 до 32 мН/м. Экспериментальные параметры были такие же, как в [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существование H-агрегатов в ЛБ-пленках молекул 7-аминокумарина было обнаружено при изучении спектра поглощения, флуоресценции и кинетики флуоресценции многослойных структур X-, Y- и Z-типа [14]. Наличие H-агрегатов в моно- и мультислоях подтверждалось "голубым" сдвигом спектра поглощения и "красным" сдвигом спектра флуоресценции по сравнению с теми же спектрами раствора красителя в хлороформе, а также большим стоксовым сдвигом спектра флуоресценции в пленке, характерным для H-агрегатов, по сравнению, например, со случаем J-агрегатов. Кроме того, при УФ-облучении образцов спектры поглощения всех типов структур еще более сдвигались в коротковолновую область, а положение их максимумов достигало единого значения (350 нм). Спектры флуоресценции при этом были уширенными, что свидетельствовало о сосуществовании нескольких типов ассоциатов в ЛБ-пленках. В то же время отсутствовали какие-либо данные о кинетике формирования монослоя на поверхности жидкой субфазы, его структурных изменениях как в процессе образования, так и после переноса пленки на твердую подложку.

Измеренная π–A-изотерма и данные по изменению поверхностного потенциала монослоя красителя (рис. 1) не дали достаточной информации [15]. Тщательное изучение изотермы показало несколько незначительных изменений в наклоне кривой. Эти изменения происходили при поверхностных давлениях 2, 12 и 19 мН/м, причем при 19 мН/м оно было наиболее резко выраженным. Необходимо отметить, что нанести пленку

на твердую подложку оказалось возможным и при достаточно низком давлении – 15 мН/м. Это означает, что при данном поверхностном давлении монослой, скорее всего, достигал жидкокристаллического состояния. Крутой подъем кривой поверхностного потенциала при малых давлениях, близких к нулевому, свидетельствовал о том, что гидрофобные хвосты молекул становились определенным образом ориентированными относительно нормали к поверхности при средней площади, приходящейся на одну молекулу, ~85 Å^2. При дальнейшем сжатии монослоя ориентация молекулярных диполей менялась незначительно.

Особый интерес представляли спектроскопические исследования монослоя на поверхности воды как в процессе формирования пленки, так и при измерении гистерезиса изотермы. Эксперименты показали, что заметной разницы между спектрами поглощения раствора молекул красителя в хлороформе и на поверхности водной субфазы до начала сжатия, т.е. при "нулевом" поверхностном давлении, нет. На рис. 2 показаны спектры поглощения формируемого монослоя при разных поверхностных давлениях. Максимум поглощения сдвигался от 390 к 360 нм при сжатии молекул от "нулевого" давления до 19 мН/м. В диапазоне поверхностных давлений 12–18 мН/м величина поглощения не менялась. При давлении 19 мН/м поглощение внезапно увеличивалось, а затем оставалось постоянным в диапазоне 19–30 мН/м. При приближении к области коллапса монослоя поглощение возрастало, а максимум спектральной линии сдвигался до значения 355 нм.

Одновременные измерения спектра поглощения и гистерезиса изотермы показали, что "голубой" сдвиг максимума поглощения, возникающий при возрастании поверхностного давления, оставался практически таким же при последующем уменьшении давления от достигнутой величины до первоначального значения (рис. 3). Второй цикл сжатия–растяжения вызывал смещение кривой гистерезиса в область меньших площадей, приходящихся на одну молекулу, что указывало на остаточную организацию молекул после первого сжатия.

Наиболее важные и интересные результаты были получены в процессе измерений динамической упругости и вязкости монослоя (рис. 4). Коэффициент упругости возрастал ступенчато при увеличении поверхностного давления, что указывало на последовательные изменения фазового состояния монослоя. При поверхностном давлении вблизи 19 мН/м (температура субфазы 21.3°C) величина коэффициента упругости резко падала до значения 1/10 от предшествовавшего, что могло быть результатом внезапного и значительного изменения в межмолекулярных взаимодействиях вследствие структурной реорганизации

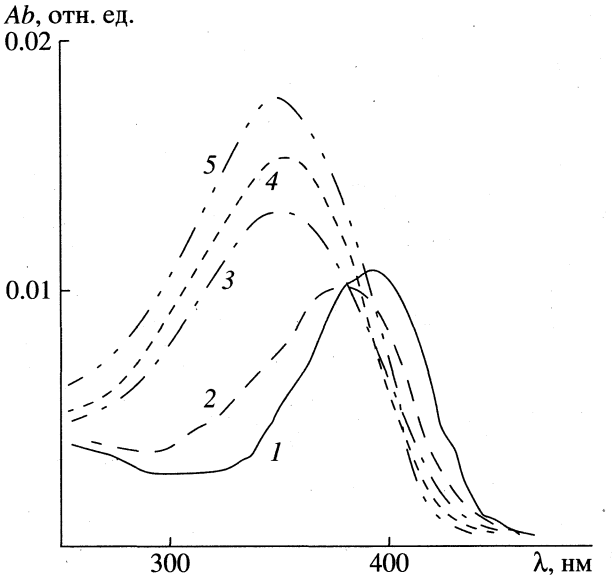


Рис. 2. Спектры поглощения формируемого монослоя молекул 7-аминокумарина на поверхности водной субфазы при следующих поверхностных давлениях: *1* – 0.4, *2* – 1.2, *3* – 12–18, *4* – 19–30, *5* – 40 мН/м.

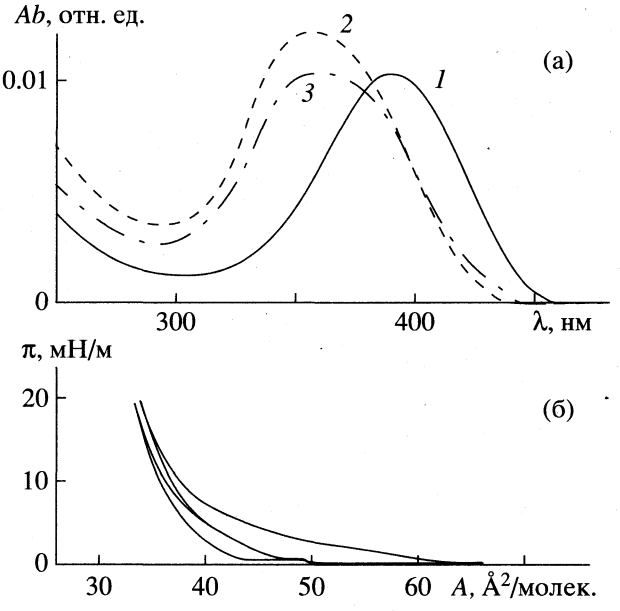


Рис. 3. Спектры поглощения (а) формируемого монослоя молекул 7-аминокумарина при измерениях гистерезиса π–*A*-изотермы для различных поверхностных давлений (*1* – 0.2 (↑), *2* – 18.0 (↑), *3* – 2.0 (↓) мН/м) и гистерезис π–*A*-изотермы (б) молекул 7-аминокумарина для максимального поверхностного давления 20 мН/м.

в слое. При больших давлениях упругость оставалась невысокой.

Измерения вязкости пленки проводились при тех же самых экспериментальных условиях. Зависимость величины вязкости от поверхностного

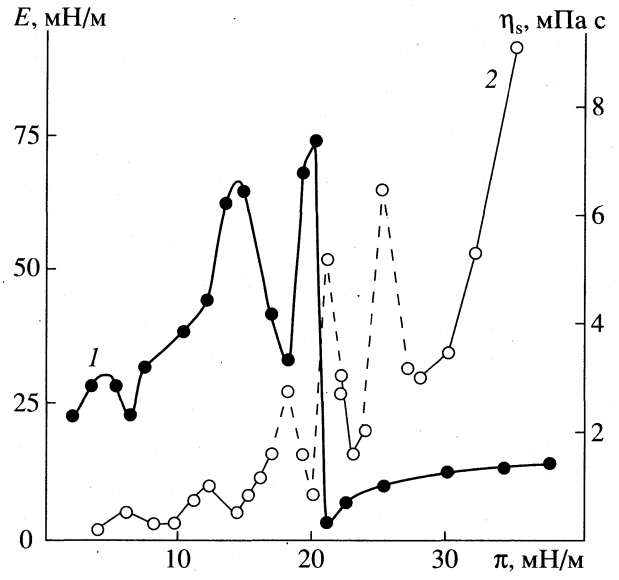


Рис. 4. Поверхностная упругость E (*1*) и вязкость η_s (*2*) как функции поверхностного давления для монослоя молекул 7-аминокумарина (температура субфазы 21.3°C).

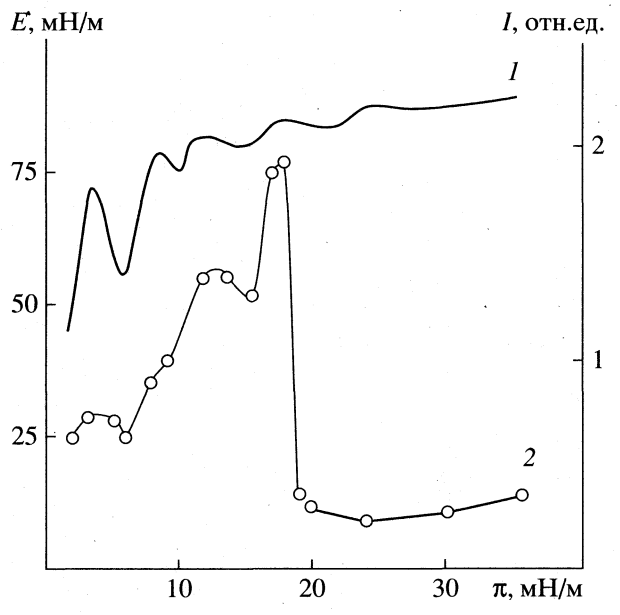


Рис. 5. Интенсивность отраженного под углом Брюстера света I с p-поляризацией (*1*) и упругость монослоя E (*2*) как функции поверхностного давления для формируемого монослоя молекул 7-аминокумарина (температура субфазы 20.3°C).

давления имела несколько пиков (рис. 4). При сравнении кривых упругости и вязкости мономолекулярного слоя 7-аминокумарина хорошо видно, что максимумы кривой вязкости соответствуют минимумам кривой упругости и указывают на структурные изменения в слое при увеличении поверхностного давления. Исключение составляет только область поверхностных давлений больше 20 мН/м, когда величины упругости слишком малы по причине, обсуждаемой ниже.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, отчетливо демонстрируют преимущество динамических методов измерения упругости и вязкости молекул в формируемом монослое при определении фазово-структурных изменений в нем по сравнению с традиционным измерением π–A-изотермы.

Еще одним наглядным методом регистрации таких изменений оказался метод рефлектометрии под углом Брюстера [12]. На рис. 5 (кривая *1*) представлена зависимость интенсивности отраженного от поверхности субфазы под углом Брюстера излучения аргонового лазера с p-поляризацией от величины давления в формируемом монослое молекул 7-аминокумарина. На том же рисунке для сравнения показана зависимость упругости монослоя от поверхностного давления (кривая *2*). Совпадение особенностей в поведении обеих кривых, обусловленных фазово-структурными переходами в монослоях, очевидны. При этом необходимо отметить, что в отличие от метода измерения динамической упругости, изменение интенсивности отраженного под углом Брюстера света измеряется в процессе формирования монослоя. Зависимости на рис. 5 были получены при температуре 20.3°C. Сравнение кривых упругости от поверхностного давления, представленных на рис. 4 и 5, указывает на значительную температурную зависимость положения характерных минимумов.

Обобщение представленных выше данных, полученных при изучении упругости, вязкости, отражения света под углом Брюстера и спектров поглощения формируемого монослоя на поверхности жидкой субфазы, указывает на их полное согласие с результатам экспериментов с ЛБ-пленками того же красителя [14], когда впервые наблюдался переход от мономерного состояния молекул 7-аминокумарина к Н-агрегированному. Сдвиг полосы поглощения в "голубую" область спектра, а флуоресценции в "красную" указывал на образование Н-агрегатов, когда протяженные оси хромофоров в монослое становились параллельными друг другу и возникало взаимодействие "бок о бок" [16].

При формировании монослоя на поверхности жидкой субфазы наблюдалось постепенное увеличение интенсивности поглощения при росте поверхностного давления от 1 до 12 мН/м (рис. 2). В то же время в областях давлений от 12 до 18 мН/м и от 19 до 30 мН/м величины поглощения оставались постоянными в пределах ошибки эксперимента. В узком интервале изменения поверхностного давления от 18 до 19 мН/м наблюдалось

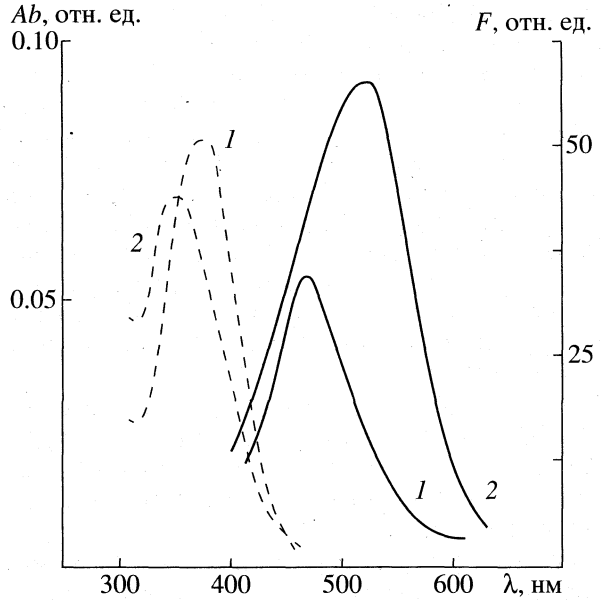


Рис. 6. Спектры поглощения *Ab* (штриховая линия) и флуоресценции *F* (сплошная линия) ЛБ-структур 7-аминокумарина (*Z*-тип, 9 слоев, нанесение при 15 мН/м) до (*1*) и после (*2*) УФ-облучения.

резкое увеличение поглощения в монослое. Предполагается, что рост поглощения в области малых давлений был обусловлен уплотнением монослоя и образованием молекулярных ассоциатов.

Согласно данным об изменении поверхностного потенциала (рис. 1), ориентация диполей на поверхности субфазы от горизонтального положения до наклонного происходила, в основном, при очень малых поверхностных давлениях, близких к нулевому. В интервале давлений 2–18 мН/м ориентация изменялась слабо. В то же время наклон хромофоров оказался достаточным, чтобы обеспечить их параллельное скольжение друг относительно друга. Этот процесс проявился в заметных изменениях величин упругости, поверхностной вязкости монослоя, интенсивности отраженного под углом Брюстера света и "голубом" сдвиге полосы поглощения во время сжатия монослоя. И наконец, резкое уменьшение модуля упругости при 19 мН/м (рис. 4) с одновременным прекращением дальнейшего сдвига полосы поглощения и значительным скачком ее интенсивности позволили предположить, что к этому моменту хромофоры окончательно достигли положения, при ко-

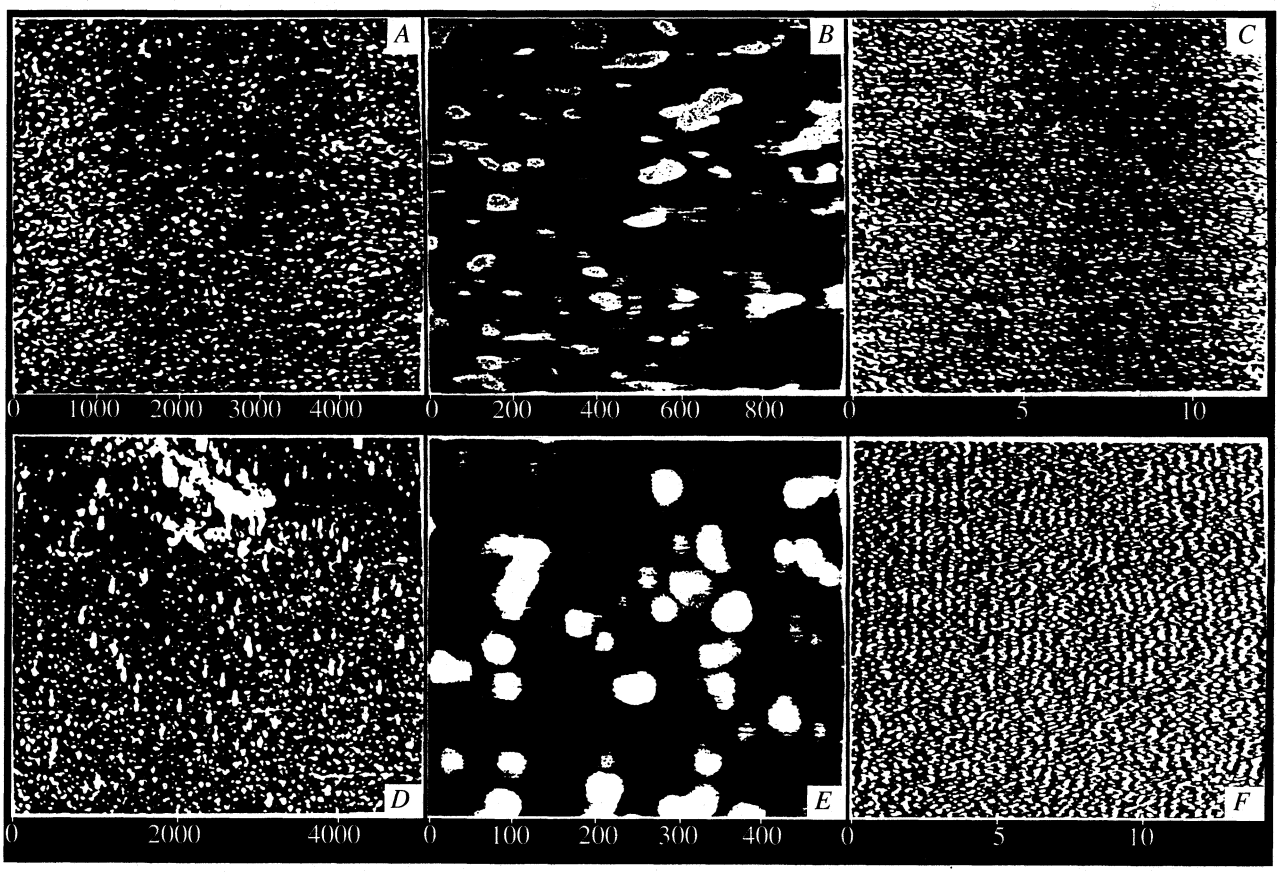


Рис. 7. АСМ-изображения ЛБ-структур 7-аминокумарина, нанесенных на стекло (*Z*-тип, 9 слоев, нанесение при 15 мН/м). Изображения *A*–*C* получены для свеженанесенных образцов; *D*–*F* – для образцов, УФ-облученных в течение 10 мин. Шкала под каждой фотографией дает размер в нанометрах. Размер по оси *Z* растет от черного цвета к белому и составляет максимально для изображения: *A*) *Z* = 30 нм *B*) *Z* = 14 нм, *C*) *Z* = 2 нм, *D*) *Z* = 30 нм, *E*) *Z* = 20 нм, *F*) *Z* = 0.1 нм.

тором в Н-агрегированном слое стало возможным их скольжение друг относительно друга.

Эксперименты на поверхности жидкой субфазы показали, что сдвиг полосы поглощения молекул в монослое соответствовал агрегированному состоянию молекул при поверхностных давлениях, превышавших 12 мН/м. Аналогичный сдвиг наблюдался и в ЛБ-пленках, переносившихся на твердые подложки при $\pi = 30$ мН/м [14]. С учетом всех вышеизложенных экспериментальных данных было интересно попытаться приготовить ЛБ-структуры при поверхностном давлении, меньшем 18 мН/м, и исследовать их спектральные и структурные характеристики. Образцы были приготовлены при $\pi = 15$ мН/м и состояли из девяти слоев *Z*-типа. На рис. 6 изображены спектры поглощения и флуоресценции этих структур сразу после переноса на кварцевые подложки (1) и после УФ-облучения (2). Из рисунков видно, что в результате переноса монослоев на подложки доля агрегированных молекул в структуре существенно уменьшилась (как в сравнении со слоем на жидкой субфазе, так и с ЛБ-структурой, приготовленной при $\pi = 30$ мН/м [14]), что отразилось на положениях максимумов и структуре спектров поглощения и флуоресценции. Однако УФ-облучение образцов привело к восстановлению Н-агрегатов и, следовательно, к изменению спектров поглощения и флуоресценции. Так, например, максимум полосы поглощения структуры занял положение, соответствующее состоянию монослоя на поверхности водной субфазы при $\pi \geq 19$ мН/м. Таким образом, при переносе слоя на твердую подложку изменялась структура пленки, которая, однако, могла быть реорганизована (с восстановлением Н-агрегатов) с помощью УФ-облучения образца.

Топография поверхности таких образцов до и после УФ-облучения изучалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Результаты исследований представлены на рис. 7. В верхнем ряду (*A*–*C*) представлены изображения свежеприготовленных ЛБ-структур в масштабе микро- и нанометров. На изображении *B* размером в 1 мкм поверхность испещрена доменами, не имеющими какой-либо специфической формы и размера. Структура одного из таких доменов представлена в нанометровом масштабе (*C*) и напоминает аморфную поверхность. Отсутствие порядка здесь было подтверждено при анализе изображения с помощью фурье-преобразования. Изображения нижнего ряда (*D*–*F*) были получены для образцов, облученных УФ-светом (ртутная УФ-лампа низкого давления мощностью 30 Вт, время облучения 10 мин). Образования в верхней части пятимикрометрового изображения (*D*) показывают, что имел место процесс частичной кристаллизации. Ни одно из изображений, полученных для свеженанесенных пленок (*A*), не имело подобных образований. Изображение в 500 нм (*E*) обнаруживает существование относительно круглых агрегатов диаметром 30–50 нм. Стоит заметить, что согласно снимку, шероховатость поверхности данного образца оказалась несколько больше, чем необлученного образца. Высота большинства "частиц" составляла 15–20 нм. Необходимо также иметь в виду, что "горизонтальный" диаметр в 30–50 нм может служить только грубой оценкой размеров агрегатов, так как изображение могло искажаться вследствие наличия конволюционного эффекта между кантеливером АСМ и изучаемым объектом.

Последний снимок (*F*) показывает структуру "частицы". Некоторый ориентационный порядок вполне очевиден. Такая упаковка молекул вполне соответствует упаковке "бок о бок" в Н-агрегированной пленке.

Образования, наблюдавшиеся на АСМ-изображениях, соответствуют Н-агрегатам, сформированным на поверхности водной субфазы. Перенесение агрегатов на твердые подложки приводит к их изменению: диффузная природа поверхности с различающимися по форме и размеру "частицами" свидетельствует об измененных или частично разрушенных агрегатах (изображения *A*–*C*). После УФ-облучения поверхность образцов выглядит гораздо более профилированной с различимыми и, главным образом, округлыми агрегатами. Возрастание шероховатости поверхности свидетельствует также, что размер и форма агрегатов меняются по сравнению с образованиями на свеженанесенных образцах, где наблюдается более гладкая поверхность. Результаты АСМ-исследований находятся в определенном соответствии с данными спектроскопии: перенесение пленок с субфазы на твердую подложку меняет структуру агрегатов в достаточной степени для изменения оптических свойств пленок. Однако свойства, характерные для плавающего монослоя, могут быть восстановлены УФ-облучением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют об образовании Н-агрегатов в монослое молекул 7-аминокумарина в процессе его формирования на поверхности водной субфазы. Процесс агрегации чувствителен к температуре и реологическим параметрам формирования пленки. "Голубой" сдвиг максимума поглощения в монослое на поверхности воды соответствует полученным ранее данным для ЛБ-пленок 7-аминокумарина. Отличия в структуре упаковки молекул для свеженанесенного и облученного ультрафиолетом образцов подтверждаются исследованиями с помощью АСМ. Полученные данные по упругости, вязкости монослоев и рефлектометрии под углом Брюстера находятся в соответствии со всеми остальны-

ми результатами данного исследования и четко определяют фазовые и структурные изменения в формируемом на поверхности субфазы монослое молекул 7-аминокумарина.

Данная работа была выполнена при частичной поддержке Финско-Российской комиссии по научно-техническому сотрудничеству и Центра развития технологий (TEKES) Финляндии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Langmuir-Blodgett Films/ Ed. by G. Roberts. N.Y.; L.: Plenum Press, 1990. P. 426.
2. *Seki T., Ichimura K.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3769.
3. *Hibino J., Morijama K., Suzuki M., Kishimoto Y.* // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. P. 562.
4. *Соколов А.В., Кирпиченок М.А., Паталака Н.С., Грандберг И.И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1991. № 11. С. 1494.
5. *Rettig W., Klock A.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1649.
6. *Jones G., Jackson W.R., Halperin A.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 72. P. 391.
7. *Drexhage K.H.* // Topics in Aplied Physics / Ed. by F.P. Shafer. B.: Springer, 1973. V. 1. P. 144.
8. *Ikonen M., Peltonen J., Vuorimaa E., Lemmetyinen H.* // Thin Solid Films. 1992. V. 213. P. 277.
9. *Blank M., Lucassen J., Van de Tempel M.* // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 33. P. 94.
10. *Joly M.* // Surface and Colloid Science / Ed. by E. Matijevic. N.Y.: Wiley-Interscience, 1972. V. 5.
11. *Naito K., Iwakiri T., Miura A., Azuma M.* // Langmuir. 1990. № 6. P. 1309.
12. *Honig D., Mobius D.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 4590.
13. *Peltonen J., He P., Rosenholm J.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 7637.
14. *Alekseev A.S., Konforkina T.V., Savransky V.V. et al.* // Langmuir. 1993. № 9. P. 376.
15. *Alekseev A., Peltonen J., Savransky V.* // Thin Solid Films. 1994. V. 247. P. 226.
16. *Hertz A.H.* // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. P. 323.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1278–1284

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.127

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 1999 г. М. В. Вигдорович*, В. И. Вигдорович**

*Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
**Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

Поступила в редакцию 26.05.98 г.

Рассмотрены процессы ионизации металла в растворах электролитов, подчеркнута роль промежуточных поверхностных адсорбционных комплексов. На основе предлагаемой модели параллельных процессов на поверхности проведены анализ и интерпретация экспериментальных данных по ионизации меди в бинарном электролите с использованием статистической модели поверхностно-конкурентной адсорбции. Полученные результаты всесторонне представляют динамику ионизации металлической поверхности.

Граница раздела металл/среда является неотъемлемой компонентой любой гетерогенной системы. Методы исследования процессов, протекающих в таких системах, часто связаны с экспериментальным определением макропараметров, характеризующих внутреннюю структуру их компонент [1, 2]. В случае статических систем следует рассматривать, по меньшей мере, свойства поверхности и растворителя. Электронные свойства металлических поверхностей весьма глубоко изучены [3], в то время как теория растворителя разработана существенно в меньшей степени [4], с чем связано появление разнообразных моделей растворителя в последнее время [5]. Изучение кинетики гетерогенных систем предполагает рассмотрение еще одной компоненты – ансамбля адсорбируемых частиц. Понимание их природы [6] основано на анализе измеряемой величины – общего порядка процесса по активности частиц. Однако теория, объединяющая свойства поверхности и адсорбируемых частиц вместе со структурой промежуточных поверхностных комплексов, определяющих кинетику необратимых процессов на границе раздела, в настоящее время отсутствует.

Предпосылки к построению такой теории существуют [7, 8], хотя истинная ситуация осложняется тем, что реальные поверхности неоднородны и в геометрическом, и в энергетическом смысле. Это приводит к протеканию различных параллельных процессов с участием одного и того же реагента [9]. Важным параметром в такой теории может являться общий порядок процесса (ОПП) по концентрации (активности) реагирующих частиц. До последнего времени его природа была неясна и иногда малообоснованно трактуема, особенно в связи с параллельными процессами на границе раздела [7]. Было показано [9, 10], что имеется взаимосвязь между ОПП и такими параметрами системы, как концентрация и заряд частиц, электростатический потенциал. Протекание параллельных процессов на границе раздела обусловлено неоднородностью ее активных центров (АЦ), адсорбирующих частицы одного типа. Это инициирует поверхностно-конкурентную адсорбцию. Под этим термином авторы подразумевают конкуренцию между поверхностными АЦ различной природы, адсорбирующими одинаковые частицы, – в отличие от обычной конкурентной адсорбции, при которой различные частицы конкурируют за одинаковые поверхностные центры.

Поверхностно-конкурентная адсорбция связана с поверхностными адсорбционными комплексами (ПАК), определяющими ионизацию металла и ответственными за нее. Рассмотрение структуры ПАК выходит за рамки настоящей работы. Важная и часто решающая роль принадлежит структуре поверхностных АЦ, на которых формируется ПАК; АЦ, в принципе, может состоять из одного или нескольких адсорбционных центров. Будем предполагать, что любой адсорбционный центр может адсорбировать только одну частицу, т.е. адсорбция в этом смысле является монослойной. В следующих после адсорбции стадиях поведение адсорбированных частиц определяется их взаимодействием с другими компонентами электролита. Например, квазиравновесная стадия ионизации меди в воде ионами Cl^- может иметь форму [11].

$$Cu + Cl^- \longleftrightarrow CuCl^-_{ads}. \qquad (1)$$

В некоторых случаях ПАК способен дополнительно адсорбировать анионы раствора в последующих стадиях:

$$CuCl^-_{ads} + Cl^- \longrightarrow CuCl^-_{2,\,ads} + e, \qquad (2а)$$

$$CuCl^-_{ads} + 2Cl^- \longrightarrow CuCl^{2-}_{3,\,ads} + e. \qquad (2б)$$

Структуры ПАК в (2а) и (2б) будут различаться, и возникнут два параллельных процесса – (1), (2а) и (1), (2б) – с общим реагентом. Процессы различаются константами скоростей и целочисленными порядками по активности поверхностно-активных анионов, и следовательно, предопределяют общий дробный порядок по активности иона Cl^- всей реакции ионизации меди [11].

Таким образом, процесс (1), (2а) протекает на АЦ, каждый из которых объединяет два адсорбционных центра, в то время как АЦ, ответственные за процесс (1), (2б), объединяют по три адсорбционных центра.

Существование АЦ по меньшей мере двух типов различающейся структуры должно приводить к параллельным процессам с общим реагентом, различающимся константами скоростей и порядками по концентрации (активности) реагента. Используемая в настоящей работе модель поверхности металла с АЦ различающихся типов изложена в Приложении 1.

Скорость ионизации y металлической компоненты в случае протекания единственного процесса ионизации равна

$$y = kn^W\theta(n),$$

где θ характеризует поверхность как реагент и соответствует активным центрам (АЦ), на которых протекает реакция ионизации с порядком W, W равен числу лигандов внутренней сферы, $n = n(r)$ – концентрация поверхностно-активных частиц в объеме среды, зависящая от координаты. Так, $W = 2$ для процесса типа (1), (2а) при условии, что этими уравнениями механизм ионизации исчерпывается. Если процесс ионизации состоит из нескольких параллельных реакций, протекающих на АЦ различной природы, скорость ионизации описывается уравнением

$$y = \sum_{j=1}^{M} k_j n^{m_j}\theta_j(n),$$

где m_j – порядки парциальных реакций по концентрации (активности) реагента. Общий порядок процесса, определяемый экспериментально, равен [7, 9]

$$W = \partial \ln y/\partial \ln n$$

и является функцией нескольких переменных (ψ_1 – потенциал внутренней плоскости Гельмгольца): $W = W(m_1, \ldots, m_M, n, \psi_1)$.

В [12] показано, что порядок W процесса, протекающего через несколько параллельных каналов (т.е. состоящего из нескольких парциальных реакций с участием одного и того же вещества), есть математическое ожидание случайной величины ξ, которая соответствует порядку парциальной реакции при случайном выборе частицей вещества данного канала процесса. В рамках предложенного выше статистического описания вероятность того, что частица избрала j-й канал (т.е. адсорбировалась на активном центре j-го типа), равна

$$P(\xi = \hat{n}^{(j)}) = N^{(j)}_{ads}/\sum_{j=1}^{M} N^{(j)}_{ads},$$

где $N^{(j)}_{ads}$ – общее число частиц, адсорбированных на всех АЦ j-го типа, $n(j)$ – число частиц, которое способен адсорбировать АЦ j-го типа. Общий порядок процесса равен

$$W = \sum_{j=1}^{M} \hat{n}^{(j)}\left(N^{(j)}_{ads}/\sum_{j=1}^{M} N^{(j)}_{ads}\right). \qquad (3)$$

Как следует из Приложения 1, при протекании, в частности, двух парциальных реакций с порядками 1 и 3 по концентрации ПАВ общее число частиц $N^{(1)}_{ads}$ и $N^{(2)}_{ads}$, адсорбированных на всех АЦ разных типов, равно ($N^{(i)}$ – количество АЦ i-го типа)

$$N^{(1)}_{ads} = N^{(1)}\theta^{(1)},$$

$$N^{(2)}_{ads} = 3N^{(2)}\theta^{(2)},$$

где доли занятых центров ($\bar{n}^{(j)}$ – среднее число частиц, расположенных внутри одной полусферы захвата j-го типа)

$$\theta^{(1)} = 1 - \exp(-\bar{n}^{(1)}), \qquad (4)$$

$$\theta^{(2)} = 1 - \exp(-\bar{n}^{(2)})(1 + \bar{n}^{(2)} + (\bar{n}^{(2)})^2/2) \qquad (5)$$

представляют собой изотермы адсорбции, соответствующие центрам данных типов, различающихся энергиями адсорбции.

Согласно уравнению (3), общий порядок процесса равен

$$W = 1 + \frac{6\theta^{(2)}}{(N^{(1)}/N^{(2)})\theta^{(1)} + \theta^{(2)}}. \qquad (6)$$

Как следует из уравнения (6), для вычисления общего порядка процесса (ОПП) нужно знать соотношение количеств АЦ различных типов.

Если составляющие силовых полей, ортогональные оси z равны нулю, то модель системы металл/среда, описанная в Приложении 1, является однородной в плоскости xy, и концентрация ча-

стиц в объеме среды будет зависеть лишь от координаты z. В этом случае для подсчета количества частиц, расположенных внутри полусфер захвата АЦ j-го типа, можно легко выполнить интегрирование по координатам x и y. При этом среднее число частиц, расположенных внутри одной полусферы захвата j-типа, оказывается равно (N_0 – число Авогадро):

$$\bar{n}^{(j)} = N_0\pi\int_0^{r^{(j)}} dzn(z)((r^{(j)})^2 - z^2), \qquad (7)$$

где $r^{(j)}$ – радиус полусферы захвата активного центра j-го типа.

Таким образом, для вычисления ОПП необходимо располагать функцией распределения концентрации поверхностно-активных частиц в направлении, ортогональном металлической поверхности, радиусами полусфер захвата АЦ и соотношением количеств АЦ разного типа. Определение всех этих величин является отдельной задачей применительно к конкретным металлическим поверхностям и прилегающим к ним средам.

Рассматривая ионизацию меди в 1,1-электролите, при выборе механизма процесса будем опираться на результаты работы [12]. Они свидетельствуют о том, что в кислых метанольных растворах в присутствии поверхностно-активных ионов Cl^- ионизация меди протекает по двум параллельным каналам[1] с порядками 1 и 3 по концентрации ионов Cl^-.

Концентрация адсорбирующихся частиц с зарядом –1 (в единицах $|e|$) в плотном слое равна [13]

$$n(z) = n_0\exp[-(\Phi - F\psi_1)/RT], \quad z \le r_0, \qquad (8)$$

где r_0 – радиус адсорбированных частиц (иначе, z – координата внутренней плоскости Гельмгольца), $\psi_1 \equiv \varphi(r_0)$ – электростатический потенциал на внутренней плоскости Гельмгольца, удовлетворяющий условию $\varphi(\infty) = 0$, Φ – потенциал специфической адсорбции, n_0 – концентрация Cl^--ионов в объеме среды (при $z \longrightarrow +\infty$), F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. В диффузном слое

$$n(z) = n_0\exp[-(\Phi - F\varphi(z))/RT], \quad z > r_0. \qquad (9)$$

Следовательно, распределение потенциала в плотном слое не влияет на концентрацию частиц в этой области. Для нелинеаризованных уравнений Пуассона–Больцмана в случае бинарного электролита потенциал в диффузном слое описывается уравнением

$$\varphi(z) = \frac{2RT}{F}\tanh^{-1}\left\{\tanh\left(\frac{F\psi_1}{2RT}\right)\times \exp\left[F\left(\frac{2n_0}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}\right)^{1/2}(r_0 - z)\right]\right\}, \quad z > r_0,$$

где ε – статическая диэлектрическая константа, ε_0 – диэлектрическая проницаемость.

Уравнение (7) в рамках рассмотренной модели с Φ = const для бинарного электролита принимает вид

$$\bar{n}^{(j)} = N_0\pi n_0(\Im_C(r_0, r^{(j)}, \psi_1) + \Im_D(r_0, r^{(j)}, n_0, \psi_1)\}, \qquad (10)$$

где слагаемые $\Im_C(r_0, r^{(j)}, \psi_1)$ и $\Im_D(r_0, r^{(j)}, n_0, \psi_1)$ представляют собой вклады плотного и диффузного слоев соответственно (см. Приложение 2). В частном случае равенстве нулю ψ_1-потенциала среднее количество частиц адсорбата в полусферах захвата оказывается пропорционально объему полусфер

$$\bar{n}^{(j)} = N_0 n_0\frac{2\pi}{3}(r^{(j)})^3.$$

По уравнениям (4)–(6) и (10) были выполнены численные расчеты степеней заполнения $\theta^{(1)}$, $\theta^{(2)}$ активных центров для каждой из парциальных реакций и общего порядка процесса W (T = 298 K, ε = 5). Поскольку в настоящий момент не представляется возможным указать точные значения параметров $r^{(1)}$, $r^{(2)}$, r_0 и соотношение АЦ различных типов для конкретных электрохимических систем, были использованы значения, представляющиеся обоснованными с точки зрения характерных размеров объектов таких систем.

На рис. 1 представлены степени заполнения АЦ при следующих значениях параметров: $r^{(1)}$ = 0.2 нм, $r^{(2)}$ = 0.7 нм, r_0 = 0.1 нм. В полусфере захвата АЦ 1-го типа, способных адсорбировать одну частицу, в среднем находится немного частиц (рис. 1а) как при отрицательном значении ψ_1-потенциала, так и при бóльших потенциалах, но малых объемных концентрациях. В соответствии с уравнением (7), изотерма адсорбции при этом близка к линейной функции. С ростом ψ_1-потенциала, особенно в области больших концентраций, становится заметным нелинейный характер изотермы. Это свидетельствует об увеличении среднего количества частиц в полусферах захвата, в большем количестве мигрирующих в электрическом поле из объема электролита к поверхности металла. Очевидно, в случае положительно заряженных поверхностно-активных частиц аналогичное поведение сопровождало бы смещение

[1] Эксперименты выполнялись с использованием электролита состава HCl + LiCl, хлорид лития вводился для поддержания постоянной ионной силы. Указанная система удобна тем, что для бинарного электролита проще рассчитать распределение потенциала и концентрацию вблизи границы раздела. Кроме того, ионы Li^+ поверхностно-неактивны,

потенциала в отрицательную область. В полусферах захвата АЦ 2-го типа (рис. 1б) находится больше частиц вследствие большего объема полусфер. Несмотря на то, что АЦ способны адсорбировать по три частицы, их полусферы захвата содержат в среднем существенно большее количество частиц, поскольку естественно предполагать, что их полусферы захвата имеют больший объем. Поэтому нелинейные эффекты в зависимости степени заполнения от концентрации проявляются при меньших концентрациях, по сравнению АЦ 1-го типа.

Семейство зависимостей ОПП от концентрации для разных значений ψ_1-потенциала представлено на рис. 2. При отрицательных ψ_1-потенциалах зависимости носят монотонный характер. При росте ψ_1-потенциала происходит образование максимума (вблизи $\psi_1 = 50$ мВ, что практически не зависит от параметров системы). Наличие максимума обусловлено вкладом слагаемого в уравнении (10), соответствующего плотному слою и доминирующего при больших ψ_1-потенциалах. При увеличении объемной концентрации в этом случае вначале эффективно работают АЦ 2-го типа, и ОПП быстро растет. При увеличении ψ_1-потенциала максимум смещается в область меньших концентраций, а его абсолютная величина увеличивается. Это обусловлено более интенсивной миграцией частиц из объема электролита. Но при определенных значениях объемной концентрации наступает их насыщение, после чего увеличивается вклад АЦ 1-го типа, вследствие чего ОПП начинает снижаться. При малых ψ_1-потенциалах (особенно в отрицательной области) насыщения АЦ 2-го типа не наступает, из-за чего зависимости остаются монотонными. Относительное увеличение АЦ какого-либо типа приводит к возрастанию вклада соответствующей парциальной реакции, и ОПП процесса смещается либо к 1 (рис. 2б), либо к 3.

Другими следствиями модели являются увеличение эффективности вклада соответствующей парциальной реакции при увеличении радиуса полусферы захвата и влияние удаленности внутренней плоскости Гельмгольца от поверхности на протекание процесса. Если при прочих равных условиях внутренняя плоскость Гельмгольца расположена дальше, то этому отвечает более интенсивная миграция анионов из объема электролита к поверхности металла, при этом число частиц вблизи границы раздела оказывается больше. Тогда вначале интенсивнее "работают" АЦ второго типа (при больших ψ_1-потенциалах максимумы больше по абсолютной величине и смещены в сторону меньших концентраций). При увеличении концентрации вклады стабилизируются.

Таким образом, полученные результаты показывают высокую чувствительность экспериментально регистрируемой величины – общего порядка процесса – к изменению таких параметров системы с границей раздела, как объемная концентрация поверхностно-активных частиц и внешний потенциал, приложенный к металлической компоненте системы. Предложенный подход позволяет связать воедино свойства поверхности, структуру поверхностных адсорбционных комплексов разного типа и свойства электролита.

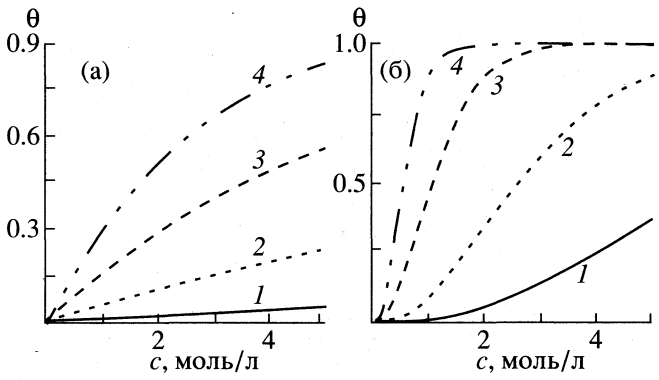


Рис. 1. Зависимости степеней заполнения поверхности от объемной концентрации поверхностно-активных частиц (радиус полусфер захвата активных центров 1-го типа 0.2 нм, 2-го типа – 0.7 нм, расстояние от поверхности металла до внутренней плоскости Гельмгольца – 0.1 нм); $\psi_1 = 0$ (*1*), 50 (*2*), 80 (*3*), 100 мВ (*4*). а – активные центры 1-го типа, б – 2-го типа.

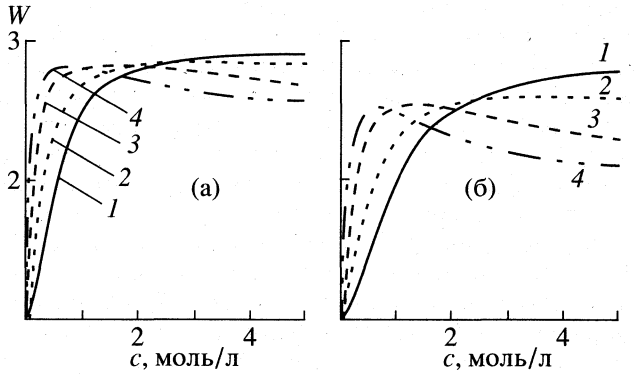


Рис. 2. Зависимости общего порядка процесса от объемной концентрации поверхностно-активных частиц при различных ψ_1-потенциалах (см. рис. 1); соотношение количеств активных центров первого и второго типов равно 1(а) и 3(б).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Рассмотрим идеально гладкую бесконечную металлическую поверхность (рис. 3), расположенную в плоскости xy (при $z = 0$) ортогональной координатной системы. Различные АЦ некоторым образом распределены по всей поверхности. К последней тесно примыкает среда электролита, содержащая вещество, частицы которого (мо-

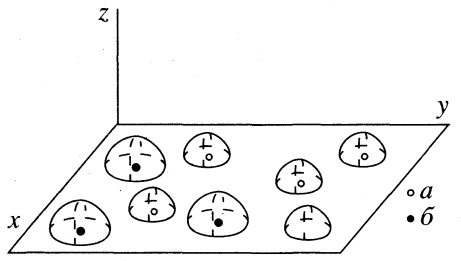


Рис. 3. Поверхность металла с активными центрами двух типов (*а* и *б*), различающихся энергиями адсорбции (полусферы захвата окружают соответствующие им центры).

лекулы, ионы, сольватированные частицы и т.д.) способны адсорбироваться на этих активных центрах. Концентрация $n(r)$ поверхностно-активного вещества является функцией координат.

Будем предполагать, что любой АЦ может захватить и адсорбировать частицу адсорбата, приблизившуюся к нему достаточно близко в результате диффузии, миграции либо конвекции. Введем понятие *полусферы захвата*, означающей границу области, окружающей АЦ. Пересечение поверхностно-активной частицей этой полусферы захвата приводит к адсорбированию частицы на центре. Этот процесс квазиравновесный, т.е. скорость адсорбции равна скорости генерации новых АЦ или скорости их восстановления после того, как они приняли в этом участие. Активные центры не взаимодействуют между собой, т.е. полусферы захвата не пересекаются, и нет никакой корреляции между частицами, расположенными внутри полусфер захвата разных АЦ. Количество частиц в полусферах захвата полностью обусловлено концентрацией вещества в приэлектродном слое.

Рассмотрим энергетически неоднородную поверхность, на которой АЦ различных типов различаются энергиями адсорбции. Физически это означает, что они адсорбируют различное количество частиц [9]. Механизм адсорбции (частица за частицей или конкурентный для всех частиц одновременно; расположение частиц на АЦ в монослое или в нескольких слоях) не будет далее рассмотрен. Будем считать, что АЦ, способный адсорбировать $\hat{n}$ частиц, адсорбирует их при условии, что его собственная полусфера захвата окружает $\hat{n}$ или более частиц. В противном случае центр остается вакантным. Таким образом, АЦ определенного типа являются базисом для парциальной реакции с порядком, который может быть однозначно указан и равен количеству частиц, адсорбированных на таком центре. Совокупность всех парциальных реакций, протекающих параллельно, определяет кооперативный процесс, общий порядок которого должен определяться, принимая во внимание особенности всех составляющих реакций и их относительные вклады.

Распределение АЦ по поверхности зависит от времени, и функция распределения $h(r)$ центров одного типа может быть записана в виде

$$h(r) = \frac{1}{N(t)}\sum_{i=1}^{N(t)}\delta(r - r_i(t)),$$

где $N(t)$ – зависящее от времени количество АЦ i-го типа, r_i – радиус-вектор i-го центра, расположенного в плоскости xy. При условии, что поверхность содержит активные центры M различных типов, полная функция распределения имеет вид

$$h(r) = \sum_{j=1}^{M}\frac{\theta_{\max}^{(j)}}{N^{(j)}(t)}\sum_{i=1}^{N^{(j)}(t)}\delta(r - r_i^{(j)}(t)),$$

где $\theta_{\max}^{(j)}$ – доля центров j-го типа среди центров всех типов; $h(r)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{j=1}^{M}\theta_{\max}^{(j)} = 1.$$

Будем далее предполагать, что все величины усреднены по времени (стационарный процесс). В частности, во всех уравнениях будет присутствовать $\langle N^j\rangle \equiv N^j$ вместо $N^j(t)$. Верхний индекс j означает тип АЦ, нижний индекс i представляет собой номер центра среди центров одного типа.

Для подсчета количества частиц $N_1^{(j)}$, расположенных внутри полусфер захвата АЦ j-го типа, необходимо проинтегрировать по объему $V^{(j)}$, заключенному внутри всех таких полусфер (N_0 – число Авогадро):

$$N_1^{(j)} = N_0\int_{V^{(j)}} n(r)dr = N_0\sum_{i=1}^{N^{(j)}}\int_{V_i^{(j)}} n(r)dr$$

Среднее число частиц, расположенных внутри одной полусферы захвата j-типа, равно

$$\bar{n}^{(j)} = N_1^{(j)}/N^{(j)}.$$

Поскольку флуктуации числа частиц соизмеримы с самим числом частиц, вероятность того, что малый объем (т.е. внутренность полусферы захвата активного центра j-го типа) содержит $n^{(j)}$ частиц, описывается формулой Пуассона [14]:

$$w(n^{(j)}) = \frac{(\bar{n}^{(j)})^{n^{(j)}}\exp(-\bar{n}^{(j)})}{n^{(j)}!}$$

Удобно ввести *функцию факта адсорбции* $R^{(j)}$. Ее значением является число частиц $\hat{n}^{(j)}$, которое способен адсорбировать АЦ j-го типа. Аргумен-

том функции $R^{(j)}$ является количество частиц, окруженных полусферой

$$R^{(j)} \equiv \hat{n}^{(j)}\Theta(n^{(j)} - \hat{n}^{(j)}),$$

где $\Theta(x)$ – функция Хевисайда. Среднее число частиц $n_{ads}^{(j)}$, адсорбированных на активном центре j-го типа, равно

$$n_{ads}^{(j)} = \sum_{n^{(j)}=0}^{\infty} R^{(j)} w(n^{(j)}) =$$

$$= \hat{n}^{(j)}\left[1 - \exp(-\bar{n}^{(j)}) \sum_{k=0}^{\hat{n}^{(j)}-1} \frac{(\bar{n}^{(j)})^k}{k!}\right].$$

Общее число частиц $N_{ads}^{(j)}$, адсорбированных на всех АЦ j-го типа, равно

$$N_{ads}^{(j)} = n_{ads}^{(j)} N^{(j)} = \hat{n}^{(j)} N^{(j)} \times$$

$$\times\left[1 - \exp(-\bar{n}^{(j)}) \sum_{k=0}^{\hat{n}^{(j)}-1} \frac{(\bar{n}^{(j)})^k}{k!}\right]. \qquad (П.1.1)$$

Выражение (П.1.1) позволяет вычислить долю занятых АЦ j-го типа

$$\theta^{(j)} = 1 - \exp(-\bar{n}^{(j)}) \sum_{k=0}^{\hat{n}^{(j)}-1} \frac{(\bar{n}^{(j)})^k}{k!}. \qquad (П.1.2)$$

Уравнение (П.1.2) представляет собой парциальное уравнение адсорбции для каждой реакции, сумма всех $\theta^{(j)}$ дает полное уравнение адсорбции для данного процесса.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Произведем оценку слагаемых, входящих в уравнение (13). Первое слагаемое, $\Im_D(r_0, c, \psi_1)$, представляет собой вклад плотного слоя в интеграл (10) на интервале от $z = 0$ до $z = r_0$. Второе слагаемое, $\Im_C(r_0, c, n_0, \psi_1)$ соответствует вкладу диффузного слоя в (10) на интервале от $z = r_0$ до $z = r^{(j)}$. Оценим вклады обоих слагаемых следующим образом.

Разумно предположить, что $r^{(1)}, r^{(2)} > r_0$, т.е. полусферы захвата пересекают внутреннюю плоскость Гельмгольца и выходят за ее пределы. Рассмотрим интеграл

$$\Im(r_0, c, n_0, \psi_1) = \int_0^c dz n(z)(c^2 - z^2) \qquad (П.2.1)$$

при $c > r_0$, где c означает радиус полусферы захвата. Не предполагая в рамках данной работы зависимости потенциала специфической адсорбции от параметров системы, будем считать его равным нулю (Φ = const сводится к некоторому эффективному "изменению" объемной концентрации поверхностно-активных частиц, как следует из уравнений (11) и (12)). Тогда уравнение (П.2.1) примет вид

$$\Im(r_0, c, n_0, \psi_1) = n_0\{\Im_C(c) + \Im_D(c)\},$$

где слагаемое

$$\Im_C(r_0, c, \psi_1) = \exp(F\psi_1/RT) r_0 (c^2 - r_0^2/3)$$

дает вклад плотного слоя, а слагаемое

$$\Im_D(r_0, c, n_0, \psi_1) = \int_{r_0}^{c} dz(c^2 - z^2) \times$$

$$\times \frac{1 + u_0 \exp((r_0 - z)/\lambda)}{1 - u_0 \exp((r_0 - z)/\lambda)}, \qquad (П.2.2)$$

в котором $u_0 = \tanh(F\psi_1/2RT)$ и $\lambda = \frac{1}{F}\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2n_0}\right)^{1/2}$ соответствуют диффузному слою. Раскладывая знаменатель в (П.2.2) в ряд, нетрудно привести (П.2.2) к виду

$$\Im_D(r_0, c, n_0, \psi_1) = \frac{2}{3}c^3 - c^2 r_0 + \frac{r_0^3}{3} + 2\sum_{k=1}^{\infty} u_0^k I_k, \qquad (П.2.3)$$

где

$$I_k(r_0, c, n_0) \equiv \int_{r_0}^{c} dz(c^2 - z^2) \exp\left(k\frac{r_0 - z}{\lambda}\right). \qquad (П.2.4)$$

После интегрирования в уравнении (П.2.4) получаем окончательную форму уравнения (П.2.3)

$$\Im_D(r_0, c, n_0, \psi_1) = \frac{2}{3}c^3 - c^2 r_0 + \frac{r_0^3}{3} +$$

$$+ 2\lambda(r_0^2 - (r^{(j)})^2)\ln(1 - u_0) +$$

$$+ 4\lambda[-\lambda_0 I^{(1)} + \lambda r^{(j)} I^{(2)} - \lambda^2 I^{(3)} + \lambda^2 I^{(4)}],$$

где

$$I^{(1)} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{u_0^k}{k^2}, \quad I^{(2)} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left[u_0 \exp\left(\frac{r_0 - c}{\lambda}\right)\right]^k}{k^2},$$

$$I^{(3)} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{u_0^k}{k^3}, \quad I^{(4)} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left[u_0 \exp\left(\frac{r_0 - c}{\lambda}\right)\right]^k}{k^3}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бродский А.М., Урбах М.И.* Электродинамика границы металл/электролит. М.: Наука, 1989. 296 с.

2. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов. М.: Мир, 1990. 272 с.
3. *Lang N.D.* // Solid State Physics. V. 28 / Ed. by Seitz, Turnbull, Ehrenreich. N.Y.; L.: Academic Press, 1973. P. 225.
4. *Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M.* // J. Molecular Liquids. 1994. V. 61. № 1. P. 103.
5. *Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Makov G., Vigdorovitch M.V.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. № 20. P. 3997, 4005.
6. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 4. С. 3.
7. *Колотыркин Я.М.* // Успехи химии. 1962. Т. 31. С. 323.
8. *Флорианович Г.М., Лазоренко-Маневич Р.М.* // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита металлов. 1990. № 6. С. 3.
9. *Vigdorovitch M.V., Vigdorovitch V.I.* // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 348. P. 399.
10. *Вигдорович М.В., Вигдорович В.И., Шель Н.В.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 1141.
11. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шарифулина И.И.* // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 11. С. 2417.
12. *Вигдорович М.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* // Электрохимия. 1998. Т. 41. № 4.
13. *Parsons R.* // Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering / Ed. by P. Delahay, Ch.W. Tobias. N.Y.: Interscience, 1961. P. 1.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1285–1289

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ ПО ИХ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

© 1999 г. Г. А. Полоцкая*, А. Е. Полоцкий**

* Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург
** Государственный научно-исследовательский институт особо чистых биопрепаратов, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 26.05.98 г.

На примере двухслойных композитных мембран с поверхностными слоями разной толщины показана принципиальная возможность использования метода диффузии газов для анализа структуры полимерных слоев. Показано, в частности, что поверхностный слой композита существенно неоднороден по толщине, и его удельное сопротивление потоку газа может на порядок превышать таковое для гомогенной пленки.

Свойства тонких слоев, образованных в композитных материалах на границе раздела полимер–полимер, могут значительно отличаться от свойств гомогенных пленок из тех же полимерных материалов [1–3]. Это объясняется тем, что в процессе формования полимерных пленок на поверхности, при наличии достаточно сильной адгезии и усадки, на границе раздела полимер находится в ориентированном состоянии, которое может распространяться в объем пленки на десятки микрон [4], причем толщина слоя ориентированного полимера зависит как от способа формирования, так и от типа поверхности.

Для изучения свойств поверхностных и переходных слоев не существует универсального подхода, позволяющего получать надежные характеристики для полимеров различного химического строения и слоев разной толщины. Одним из эффективных методов исследования ориентированных состояний в пленках является метод двойного лучепреломления [5], который, однако, применим только для оптически прозрачных сред. Вместе с тем, довольно часто приходится иметь дело с непрозрачными гетерогенными материалами, где имеются высокоразвитые поверхности раздела фаз (композитные мембраны, лакокрасочные материалы, армированные пластики и т.п.), которые нельзя изучать оптическими методами.

Мы полагаем, что в качестве универсального метода исследования переходных полимерных слоев может успешно использоваться диффузия газов, поскольку она чувствительна к структурной организации слоев. Как было обнаружено в работе [6], газопроницаемость композитных мембран с тонким селективным слоем поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) на пористой подложке уменьшается с увеличением молекулярной массы ПФО, тогда как газопроницаемость гомогенных пленок, полученных из этого же полимера, несколько увеличивается при тех же условиях. Можно было предположить, что наиболее вероятной причиной обнаруженного эффекта является формирование при адсорбции ориентированных областей в поверхностном слое композитной мембраны.

Методология настоящей работы состоит в исследовании сопротивления поверхностного полимерного слоя потоку газа при использовании данных по газопроницаемости двухслойных материалов с поверхностными слоями разной толщины, т.е., по сути, осуществляется сканирование слоев по толщине.

При проведении исследований использованы некоторые простые понятия из области транспорта молекул газа через полимерные материалы [7, 8]. Газопроницаемость полимерных материалов (Q, см^3/с) определяется их сопротивлением потоку газа (R, (с см Hg)/см^3). Эти две характеристики связаны следующим соотношением:

$$R = \Delta p/Q, \qquad (1)$$

где Δp – перепад давления между двумя сторонами исследуемого материала, см Hg.

Полезно воспользоваться понятием удельного сопротивления (r, (см^2 с см Hg)/(см^3 см)), которое в общем случае для слоя с толщиной l (см) и площадью поверхности A (см^2) равно

$$r = AdR/dl. \qquad (2)$$

Для гомогенных пленок

$$r = AR/l. \qquad (3)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления двухслойных систем использовали образцы поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) с молекулярными массами 70, 172 и 358 кД (производства г. Брно, Чешская Республика). Молекулярные массы определяли методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и вискозиметрии.

Двухслойные мембраны ПФО–УПМ (ультрафильтрационные полисульфонамидные мембраны) получали поливом раствора ПФО (1–12 г/дл) в хлороформе на поверхность пористой подложки, в качестве которой использовали УПМ производства НПО "Полимерсинтез" (г. Владимир). Избыток раствора сливали и мембрану сушили до постоянной массы.

Толщину поверхностного слоя ПФО определяли гравиметрически, взвешиванием мембраны ПФО–УПМ до и после удаления слоя ПФО путем его растворения в хлороформе. Толщину слоя l (см) рассчитывали по формуле: $l = m/A\rho$, где m – масса полимера, г; A – площадь слоя, см^2; ρ – плотность полимера г/см^3.

Композитные мембраны ПМИ–УПФО приготовлены двухстадийным методом [9]. Поверхностный слой поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида (ПМИ) получали из форполимера поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты (ПАК) каталитическим способом. В качестве катализатора имидизации использовали бензимидазол (БИ). На первой стадии получали двухслойную мембрану ПАК–УПФО путем полива 3%-ного раствора ПАК : БИ = 1 : 2 (мол.) в диметилацетамиде на поверхность пористой подложки из ПФО (УПФО), поры которой были заполнены деканом для защиты от проникновения в них молекул полимера поверхностного слоя. На второй стадии при прогреве до 150°C в течение 20 ч получали мембрану ПМИ–УПФО.

Толщину ПМИ-слоя измеряли микрометром после растворения подложки УПФО в хлороформе.

Параметры газопроницаемости измеряли на газохроматографической установке при пропускании потока воздуха (смесь O_2 и N_2) через ячейку диффузионного типа с закрепленным в ней образцом исследуемого композита диаметром 7 см при температуре 30°C и перепаде давлений 1 атм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследована газопроницаемость двухслойных мембран ПФО–УПМ с поверхностными слоями разной толщины, которые были приготовлены путем изменения концентрации раствора ПФО. На основании данных по газопроницаемости и с помощью приведенных выше уравнений рассчитаны значения сопротивления и удельного сопротивления.

На рис. 1 и 2 представлены графики зависимостей $R(l)$ и $r(l)$ для мембран ПФО–УПМ с переменной толщиной поверхностного слоя, полученного из трех образцов ПФО с молекулярной массой 70, 171.9 и 357.9 кД. График зависимости $R(l)$ отсекает на оси ординат начальный отрезок R_0, характеризующий сопротивление модифицированной пористой подложки. Далее на рис. 1 следует область резкого подъема сопротивления (R), соответствующая на рис. 2 зоне повышенного удельного сопротивления (r). По мере удаления от границы подложки удельное сопротивление стремится

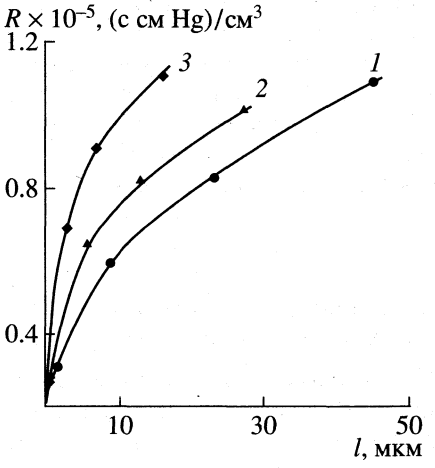


Рис. 1. Зависимости сопротивления потоку O_2 от толщины поверхностного слоя двухслойных мембран ПФО–УПМ, приготовленных с использованием ПФО различной молекулярной массы. *1* – 70, *2* – 171.9, *3* – 357.9 кД.

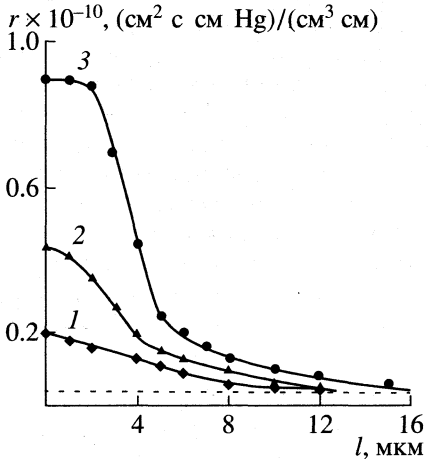


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления потоку O_2 от толщины поверхностного слоя двухслойных мембран ПФО–УПМ, приготовленных с использованием ПФО различной молекулярной массы: *1* – 70, *2* – 171.9, *3* – 357.9 кД.

к величине, характерной для гомогенных пленок (пунктирная прямая на рис. 2). Приведенные на рис. 1 и 2 результаты наглядно демонстрируют, что по сопротивлению исследуемая мембрана делится на несколько зон: зона модифицированной подложки, зона повышенного удельного сопротивления, переходная область, зона гомогенной пленки. Отметим, что в нашем случае сопротивление модифицированной подложки (R_0) практически не зависит от молекулярной массы ПФО, тогда как удельное сопротивление близлежащего к подложке слоя существенно зависит от молекулярной массы полимера. Это объясняется предпочтительной адсорбцией полимера с большей молекулярной массой, которая приводит к увеличению адсорбированной массы [10], что обеспечивает повышенное удельное сопротивление потоку газа.

Данные, приведенные на рис. 1 и 2, свидетельствуют о том, что поверхностный слой композитов далеко не однороден по своей структуре. Область, непосредственно примыкающая к подложке, характеризуется резким (на порядок и более) увеличением удельного сопротивления по сравнению с гомогенной пленкой данного полимера. По мере удаления от подложки удельное сопротивление падает до величины, характерной для гомогенной пленки. Отметим, что зона повышенного удельного сопротивления распространяется на расстояние до 10 мкм и более.

Полученные результаты могут быть объяснены с позиций явления деформационно-ориентационной упорядоченности, возникающей в процессах формования полимерных слоев на подложке. Так, в работах [11–13] показано существование областей ориентированного полимера в мембранах и пленках. Детальное исследование возникновения ориентационной упорядоченности в процессах формования пленок и пористых мембран было проведено методом двулучепреломления А.Н. Черкасовым с соавторами [4, 14]. В частности, ими было показано, что размеры ориентированных областей зависят от природы полимера и подложки и могут распространяться вглубь пленки на десятки микрон. Ориентация повышает плотность упаковки и снижает локальную подвижность полимерных цепей, что приводит к повышению сопротивления потоку газа.

Следовательно, взаимодействие полимеров поверхностного слоя и подложки оказывает существенное влияние на структуру и свойства композиционных материалов и должно учитываться как при их разработке, так и при теоретической обработке данных.

Проиллюстрируем это на примере композитных мембран. На рис. 3 приведена схема сопротивления потоку газа в мембране, состоящей из тонкого поверхностного слоя и пористой подложки. Предложенная схема может быть аналитически описана по закону последовательных сопротивлений:

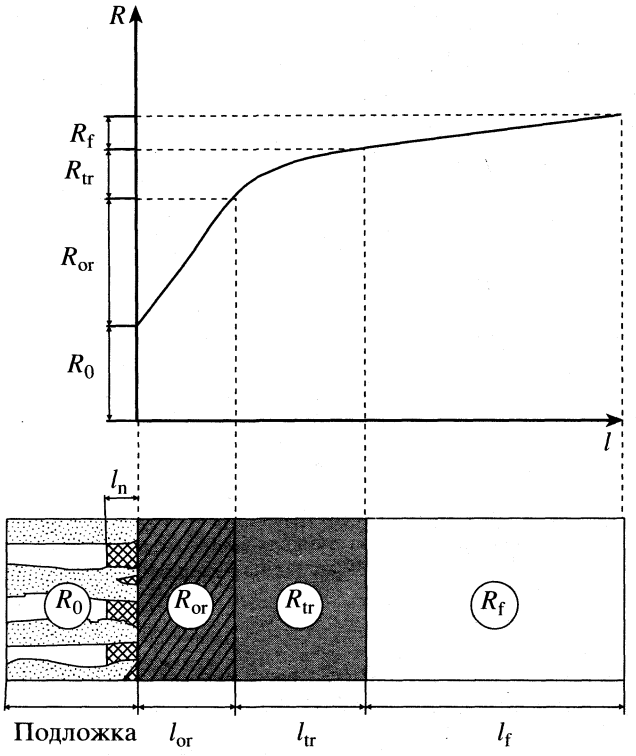


Рис. 3. Схема сопротивления потоку газа двухслойного композита.

$$R = R_0 + R_{or} + R_{tr} + R_f, \quad (4)$$

$$R_0 = R_{pol}R_{pore}/(R_{pol} + R_{pore}), \quad (5)$$

$$R_{or} = r_{or}l_{or}/A, \quad R_f = r_f l_f/A, \quad (6)$$

где R_0 – сопротивление модифицированной подложки, R_{pol} – сопротивление полимерного каркаса на поверхности подложки, R_{pore} – сопротивление пор подложки, модифицированной полимером, R_{or} – сопротивление ориентированной зоны повышенной плотности, R_{tr} – сопротивление переходной зоны и R_f – сопротивление зоны гомогенной пленки.

Общее сопротивление двухслойного материала равно сумме сопротивлений отдельных зон. График зависимости $R(l)$ дает возможность оценить вклад отдельных зон в общее сопротивление композита.

В качестве примере, демонстрирующего возможность использования предложенной схемы, проведем анализ ПМИ-слоя, приготовленного на поверхности УПФО-подложки, поры которой были защищены деканом. Первоначально был сформован поверхностный слой из форполимера ПАК, который затем при прогреве до 150°C в

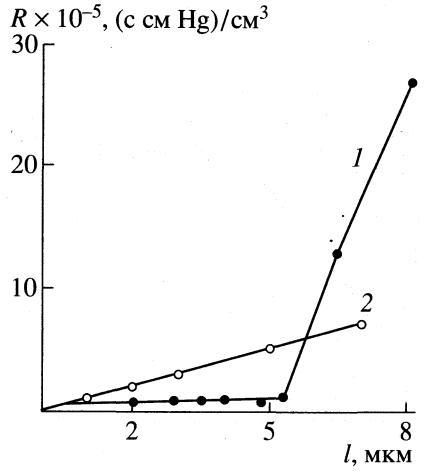


Рис. 4. Зависимости сопротивления потоку O_2 от толщины поверхностного слоя для композитной мембраны ПМИ–УПФО (*1*) и расчетные данные для идеальной ПМИ-пленки (*2*).

процессе твердофазной каталитической имидизации превращался в ПМИ [9].

На рис. 4 представлена зависимость сопротивления потоку кислорода от толщины ПМИ-слоя (кривая *1*). Здесь же (кривая *2*) для сравнения приведены расчетные данные для идеальной ПМИ-пленки с коэффициентом проницаемости кислорода, равным 0.25×10^{-10} (см^3 см)/(см^2 с см Hg) [15]. В области малых толщин (до 6 мкм) сопротивление ПМИ-слоя практически постоянно и эквивалентно сопротивлению идеальной пленки с толщиной ≈0.5 мкм. Формально это указывает на то, что сопротивление потоку газа оказывает только часть ПМИ-слоя с постоянной толщиной ≈0.5 мкм. Остальная часть слоя не оказывает активного сопротивления транспорту газа.

Это предположение подтверждается данными электронной микроскопии. Как видно из рис. 5, слой ПМИ, сформированный на поверхности пористой подложки УПФО, имеет необычную структуру. Основная часть слоя ПМИ является пористой, а плотный гомогенный скин на поверхности имеет толщину порядка 0.5 мкм. Такая структура исследуемого слоя отражает сложные процессы, происходящие при твердофазном превращении ПАК в ПМИ, которое сопровождается выделением воды, молекул катализатора, а также сжатием, вызванным образованием имидного цикла [9]. Очевидно, что в ПМИ-слое разрушена зона ориентированного полимера ($R_{or} \approx 0$), и проницаемость газа определяется, главным образом, зоной гомогенной пленки.

Причиной резкого увеличения сопротивления на рис. 4 при толщине слоя больше 6 мкм может быть наличие катализатора, выделение которого затруднено в толстых ПМИ-слоях, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Присутствие катализатора является фактором, затрудняющим диффузию газа в данном случае.

В настоящее время диффузия газов рассматривается и применяется как метод разделения и объект исследования. Однако приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что диффузия газов с успехом может использоваться и как мощный дополнительный метод исследования структуры переходных полимерных слоев. Использованный в работе подход, по существу, является методом интегрального послойного сканирования. Мы полагаем, что этот метод может быть использован для исследования структуры непрозрачных композиционных материалов, переходных слоев и других гетерогенных материалов, которые нельзя изучать широко распространенными оптическими методами.

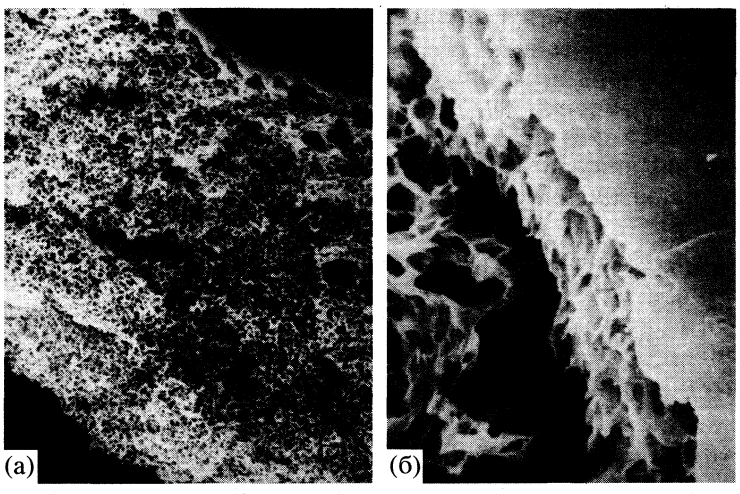


Рис. 5. Микрофотографии низкотемпературных сколов композитной мембраны ПМИ/УПФО: а – общий вид скола, б – часть скола у поверхностного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козлов П.В., Брагинский Г.И.* Химия и технология полимерных пленок. М.: Искусство, 1965. С. 161.
2. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. С. 57.
3. *Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А.* Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1988. С. 83.
4. *Грищенко А.Е., Черкасов А.Н.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
5. *Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С.* Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. С. 142.
6. *Polotskaya G.A., Agranova S.A., Gazdina N.V. et al.* // J. Appl. Polymer Sci. 1996. V. 62. P. 2215.
7. *Mulder M.* Basical principles of membrane technology. Boston: Kluwer Academic Press, 1991. P. 31.
8. *Henis J.M.S., Tripodi M.K.* // J. Membrane Sci. 1981. V. 8. P. 233.
9. *Полоцкая Г.А., Костерева Т.А., Степанов Н.Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38 Б. № 7. С. 1234.
10. *Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M. et al.* Polymers at interfaces. L.: Chapman & Hall, 1993. P. 34.
11. *Enkelman V., Wegner G.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1975. V. 16. P. 409.
12. *Suduth R.D., Rogers C.E.* // Polymer. Lett. Ed. 1973. V. 11. P. 603.
13. *Drechsel P., Hoard S.L., Long F.A.* // J. Polymer Sci. 1953. V. 10. P. 241.
14. *Черкасов А.Н., Царева С.В.* // Пласт. массы. 1986. Т. 1. С. 30.
15. *Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H.* // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1989. V. 27. P. 1887.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1290–1293

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541(6+49+183):546.562

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ АМФОТЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ НИЗКООСНОВНЫМ АНИОНИТОМ С ПОМОЩЬЮ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

© 1999 г. А. Л. Смирнов*, Н. А. Голубев**, Л. С. Молочников**

* Уральский государственный технический университет, Екатеринбург
** Уральская государственная лесотехническая академия, Екатеринбург

Поступила в редакцию 28.05.98 г.

Методом ЭПР показано, что сорбция гидроксокомплексов меди из щелочных растворов анионитом АН-31 проходит через стадию образования соединений, не дающих сигнала ЭПР, вероятнее всего, гидроксидов; впоследствии, в результате взаимодействия с функциональными группировками смолы, часть сорбированной меди формирует тетрааминные комплексы. Показана возможность применения метода парамагнитного зонда для изучения состояния диамагнитных ионов металлов в фазе ионита. Методом парамагнитного зонда установлено наличие полимеризованных форм гидроксокомплексов Al(III), Ga(III), Pb(II), Zn(II) в фазе смолы.

Сорбция гидроксокомплексов амфотерных металлов низкоосновными анионитами из щелочных растворов исследована в работах [1, 2], в которых показана возможность использования поликонденсационного анионита АН-31 и его модификаций для извлечения галлия из технологических растворов. В работе [1] высказано предположение о том, что сорбция слабоосновными анионитами в щелочных средах осуществляется за счет координации гидроксокомплексов металлов с функциональными группами анионита посредством водородных связей. Однако полученные нами новые данные о сверхэквивалентной сорбции соединений алюминия и свинца из растворов гидроксида натрия обусловили проведение подробного исследования состояния соединений металлов в фазе ионита.

Целью данной работы являлось изучение сорбционного поведения гидроксокомплексов меди(II), цинка(II), алюминия(III), галлия(III) и свинца(II) на слабоосновном анионите эпоксиполиаминного типа АН-31 с применением метода ЭПР и использованием в качестве парамагнитного зонда микроколичеств гидроксокомплексов меди(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию гидроксокомплексов металлов изучали в статических условиях. В работе использовали гранулированный анионит АН-31 в гидратной форме с величиной ПОЕ по HCl, равной 9.0 ммоль/г. Величину сорбируемости металлов определяли трилонометрически по убыли их концентрации в контактирующих с ионитом растворах.

Щелочные растворы гидроксокомплексов элементов с концентрацией 0.05 М готовили из гидроксидов соответствующих металлов. Соосаждение гидроксидов металлов и меди осуществляли из растворов их нитратов при величине pH 7. Соотношение молярных концентраций металл : медь в исходных растворах во всех случаях составляло 500 : 1. При таком же соотношении проводилась и их совместная сорбция. Спектры ЭПР регистрировались в *X*-диапазоне на ЭПР-спектрометре РЭ 1307 при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции гидроксокомплексов металлов анионитом АН-31г из 2 М раствора гидроксида натрия представлены на рис. 1. Из приведенных данных видно, что величина сорбируемости (E) гидроксокомплексов алюминия и свинца превышает ПОЕ анионита. Сверхэквивалентная сорбируемость возможна в том случае, когда активные группы ионита взаимодействуют с полимерными формами соединений ионов металлов. Однако в работах [3, 4] было установлено, что в растворах с концентрацией алюминия до 1 М по ионам металла он не образует полимерных форм гидроксокомплексов в щелочных растворах (следовательно, полимеризация происходит непосредственно в фазе анионита). Для подтверждения данного предположения нами был применен метод ЭПР с использованием парамагнитного зонда.

Спектры ЭПР и их параметры для соединений меди в 2 М растворе гидроксида натрия и в фазе анионита приведены на рис. 2 и в таблице. Сравнение полученных данных с результатами исследований, приведенных в работе [5], позволяет утверждать, что в фазе смолы в процессе сорбции

из щелочных растворов образуются комплексы тетрааминомеди, т.е. медь образует координационные связи с четырьмя аминами функциональных группировок. Таким образом, предельно возможное количество тетрааминокомплексов меди(II) должно быть равно ПОЕ/4. Однако полученные значения сорбируемости меди превышают эту величину (рис. 1), что могло бы объясняться формированием в смоле комплексов, содержащих в координационной сфере меньше четырех аминолигандов. Нами установлено, что при всех исследованных степенях заполнения ионита медью, параметры спектра ЭПР оставались постоянными; это указывает на неизменность состава комплекса в фазе анионита. Представленное на рис. 3 сопоставление сорбционных данных с количеством закомплексованной меди, определенным из спектров ЭПР, показывает, что часть сорбированных соединений металлов не вносит вклад в сигнал ЭПР.

Для решения вопроса о механизме взаимодействия гидроксокомплексов меди(II) со смолой нами было изучено изменение сигнала ЭПР системы ионит–раствор на протяжении всего процесса сорбции. Эксперимент проводили по следующей методике. Набухшая в 2 М растворе гидроксида натрия навеска смолы помещалась в ампулу и заливалась раствором гидроксокупрата натрия, после чего ампула устанавливалась в резонатор ЭПР-спектрометра. Регистрацию спектров меди(II) осуществляли через определенные промежутки времени в растворе над ионитом и в сорбенте. Полученные результаты представлены на рис. 4.

В начальный момент сорбционного процесса наблюдались спектры, характерные для гидроксокомплексов меди в водном растворе [6]. По мере перехода соединений меди из раствора в фазу ионита интенсивность этого спектра падала. Ожидалось, что по мере исчезновения спектра гидроксокомплексов будет появляться сигнал тетрааминов меди(II). Однако этого не происходило и, более того, существовал промежуток времени, в течение которого исследуемая система ионит–раствор, не давала сигнала ЭПР. Спектры, характерные для тетрааминов меди(II), начинали появляться спустя 12–14 ч после начала процесса сорбции, достигали своего максимального значения через 24 ч и в дальнейшем не изменялись.

По-видимому, сорбция тетрагидроксокупрата натрия анионитом АН-31г протекает в две стадии: на первой – поглощение меди из раствора смолой и образование в ее фазе либо полимерных форм гидроксокомплексов, либо гидроксида меди; на второй – разрушение гидроксосоединений

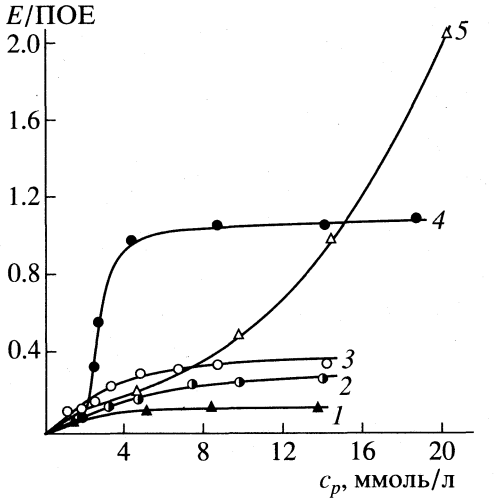


Рис. 1. Изотермы сорбции гидроксокомплексов металлов анионитом АН-31 из 2 М растворов NaOH: *1* – $Na_2[Zn(OH)_4]$; *2* – $Na_2[Cu(OH)_4]$; *3* – $Na[Ga(OH)_4]$; *4* – $Na[Al(OH)_4]$; *5* – $Na[Pb(OH)_3]$.

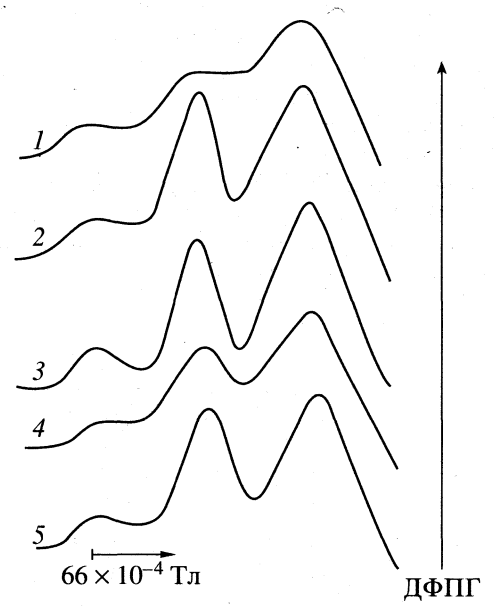


Рис. 2. Спектры ЭПР парамагнитного зонда в фазе анионита АН-31: *1* – сорбция из раствора гидроксокомплекса меди(II), а также совместная сорбция меди(II) с гидроксокомплексами: *2* – Al(III), *3* – Ga(III), *4* – Zn(II), *5* – Pb(II).

Параметры спектров ЭПР

Система	$g_\parallel \pm 0.005$	$A_\parallel \pm 5$, мТл	Система	$g_\parallel \pm 0.005$	$A_\parallel \pm 5$, мТл
$Na_2[Cu(OH)_4]$	2.242	189	$Cu(OH)_2$–$Ga(OH)_3$	2.346	141
$Na_2[Cu(OH)_4]$–АН-31	2.215	170	$Cu(OH)_2$–$Al(OH)_3$	2.342	149
Cu^{2+}–АН-31[5]	2.227	170	$Cu(OH)_2$–$Zn(OH)_2$	2.375	119

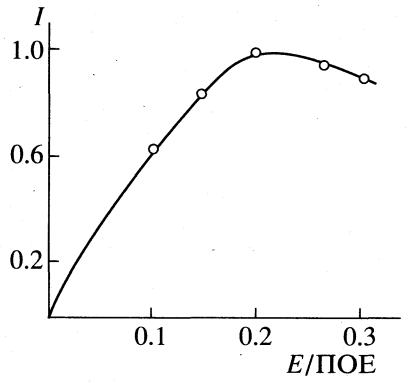


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности спектров ЭПР от величины сорбируемости Cu(II) анионитом АН-31.

под действием функциональных группировок ионита и образование тетрааминных комплексов меди(II). Известно, что для конденсированной фазы гидроксида меди(II) спектры ЭПР при комнатной температуре не наблюдаются. Расхождение в данных по количеству сорбированной меди, определяемой титриметрически, с результатами, полученными по интенсивности сигналов спектров ЭПР, является следствием того, что при степени заполнения (*E*/ПОЕ) ионита медью больше 0.2, медь в фазе смолы может находиться одновременно как в виде тетрааминных комплексов, так и в виде гидроксосоединений.

Спектры ЭПР меди(II), введенной в качестве парамагнитного зонда в растворы гидроксокомплексов алюминия(III), галлия(III), цинка(II) и свинца(II) и сорбированной совместно с соединениями этих металлов на аниоците АН-31г, представлены на рис. 2. Общий спектр представляет собой суперпозицию двух сигналов. Первый из них соответствует изолированным ионам меди(II) и его параметры характерны для тетрааминного комплекса (таблица). Второй сигнал имеет сложную форму и, в связи с наложением сигнала от тетрааминного комплекса меди, выявление его вида и отнесение были затруднены.

Как было показано выше, сорбционные данные свидетельствуют о наличие в фазе смолы АН-31г полимеризованных форм гидроксокомплексов. С нашей точки зрения, такой полимеризованной формой может быть гидроксид металла. Для проверки этого предположения и с целью интерпретации второго сигнала в спектре ЭПР меди, сорбированной совместно с другими ионами анионитом АН-31г из щелочных растворов, нами методом ЭПР было проведено изучение соосаждения гидроксида меди(II) с гидроксидами алюминия, галлия, цинка и свинца.

На рис. 5 представлены спектры ЭПР осадков, полученных в результате соосаждения гидроксидов металлов и меди. Спектры представляют собой наложение двух сигналов: анизатропного от индивидуальных ионов меди, находящихся в поле тетрагональной симметрии (I) и сигнала с трехос-

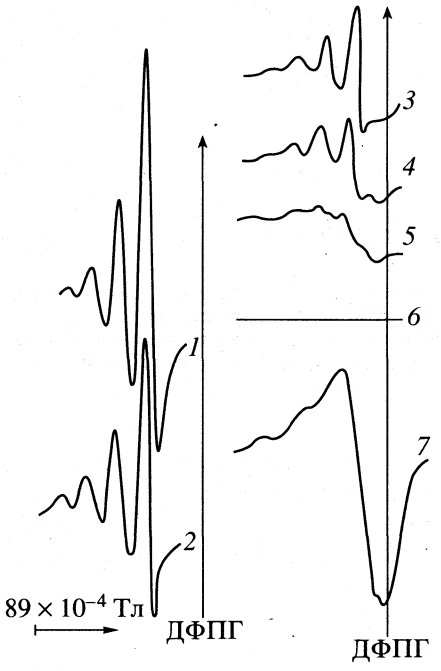


Рис. 4. Спектры ЭПР системы раствор купрата натрия–анионит АН-31 в зависимости от времени сорбции в резонаторе: *1* – 0.25, *2* – 0.5, *3* – 1.0, *4* – 1.5, *5* – 2.0, *6* – 3.0, *7* – 28 ч.

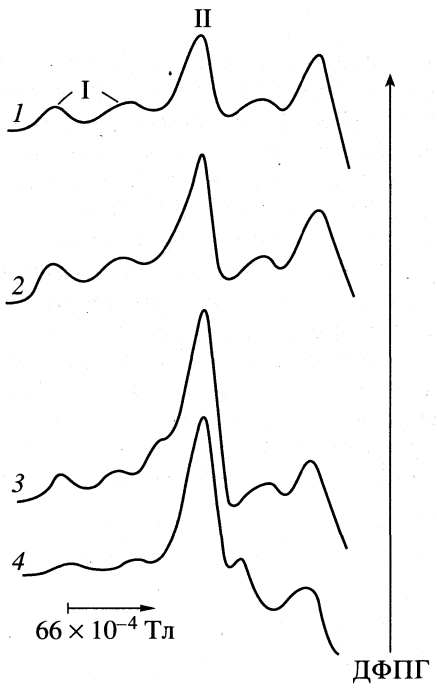


Рис. 5. Спектры ЭПР парамагнитного зонда меди(II) в гидроксидах металлов: *1* – $Al(OH)_3$, *2* – $Ga(OH)_3$, *3* – $Zn(OH)_2$, *4* – $Pb(OH)_2$.

ной анизотропией (II), уширенного за счет сильного взаимодействия близкорасположенных ионов меди. Наблюдается последовательное перераспределение интенсивностей этих сигналов в ряду гидроксидов свинца, цинка, алюминия и галлия в пользу сигнала I. В этом же ряду снижается величина pH начала осаждения гидроксидов исследованных металлов [7]: $Pb(OH)_2$ – 7.8; $Zn(OH)_2$ – 6.0; $Al(OH)_3$ – 4.2; $Ga(OH)_3$ – 3.6. Величина pH начала осаждения гидроксида меди(II) равна 5.5. По-видимому, ионы галлия(III) и алюминия(III), имеющие значение pH начала осаждения гидроксидов, ниже чем у меди(II), при осаждении вовлекают в этот процесс и ионы Cu(II), равномерно распределяя их по фазе осадка. Таким ионам меди(II) соответствует сигнал I. Однако не вся медь(II) при описанных выше условиях осаждения вовлекается ионами коллектора в совместное осаждение. Часть ионов меди (тем большая, чем выше величина начала осаждения коллектора) образует компактные образования с характерным сигналом II. Для свинца(II) значение pH начала осаждения гидроксида значительно выше, чем у меди, поэтому основным в спектре ЭПР осадка, полученного при совместном осаждении свинца(II) и меди(II), является сигнал II. Спектр ЭПР типа сигнала II дают твердые соли меди $CuCl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $(CuOH)_2CO_3$ и т.д. Но ни свежеосажденный, ни высушенный гидроксид меди(II), полученный осаждением из раствора соли $Cu(NO_3)_2$, спектра ЭПР не дают. Следовательно, сигнал II принадлежит гидроксидам меди, образующим с гидроксидами коллектора твердые растворы, как это было отмечено в работе [8].

Зависимость параметров спектров ЭПР (сигнал I) от природы коллектора (таблица) является подтверждением вхождения меди в структуру коллектора. Наблюдавшиеся нами параметры спектров ЭПР (сигнал I) меди, соосажденной с алюминием, хорошо согласуются с данными, приведенными для этой системы в работе [9], и соответствуют гидроксидам меди(II), встроенным в матрицу коллектора за счет общих OH-групп.

Сопоставление спектров ЭПР меди(II) в аниените АН-31г и в осажденных гидроксидах металлов (рис. 2, 5) доказывает идентичность вторых сигналов в них и, следовательно, подтверждает предположение о присутствии в аниените фазы гидроксидов металлов, которые образуются в процессе сорбции гидроксокомплексов из щелочных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казанцев Е.И., Смирнов А.Л., Балакин В.М., Лапин В.Г.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1974. № 4. С. 55.
2. *Казанцев Е.И., Смирнов А.Л., Степаненко Е.К. и др.* // Комплексное использование минерального сырья. 1978. № 3. С. 44.
3. III Всесоюз. совещ. Тез. докл. "Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах". Л.: Наука, 1980. С. 40.
4. *Довбыш Н.Г., Сазонов А.М., Волохов Ю.А., Миронов В.Е.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 11. С. 2736.
5. *Маров И.Н., Молочников Л.С., Казанцев Е.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 2. С. 483.
6. *Вишневская Г.П., Каримова А.Ф.* Радиоспектроскопия / Под ред. Б.М. Козырева. М.: Наука, 1973. С. 316.
7. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 191.
8. *Курмангужинова Л.К., Маров И.Н., Евтикова Г.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 9. С. 2341.
9. *Курмангужина Л.К., Маров И.Н., Евтикова Г.А. и др.* // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 144.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1294–1297

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ

© 1999 г. Г. К. Салдадзе*, В. Б. Каргман*, С. И. Ануфриева**, Ю. Н. Лосев**

* АООТ "НИИПМ с ОМЗП", Москва

** Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС), Москва

Поступила в редакцию 23.06.98 г.

Исследованы физико-химические и сорбционные свойства ряда хелатообразующих полиамфолитов с иминодиацетатными группами отечественного и зарубежного производства марок АНКБ-35, МС-50, Purolite S-930 и S-930/3001. Показана перспективность использования данных сорбентов в процессах извлечения меди из разбавленных растворов сложного солевого состава.

Хелатообразующие ионообменники с фиксированными группами представляют особый класс селективных полиамфолитов, перспективных для использования в процессах извлечения ценных металлов из бедных руд, а также для решения широкого круга задач препаративной, аналитической химии, медицины, сельского хозяйства, хроматографии и т.п. Проблемы синтеза и применения хелатообразующих смол изложены в ряде монографий [1–5].

Реакционная способность полиамфолитов с иминодиацетатными (ИДА) группами определяется особенностями их синтеза из хлорметилированного полистирола. Эти особенности обусловлены различиями способов замещения фиксированного хлора группами иминодиуксусной кислоты. В большинстве случаев наряду с иминодиуксусными группами в них содержится определенное количество фиксированных на полимерной матрице химически активных функциональных групп, также способных к комплексообразованию с ионами переходных металлов – это аминогруппы (первичные, вторичные, третичные), аминоуксусные (глициновые), карбоксильные и т.п. Однако устойчивость таких полимерных комплексов по сравнению с ИДА невысока [6]. Наличие и определенное сочетание разнотипных групп в составе сорбентов с ИДА-группами обусловливает их полифункциональность, которая способствует формированию в твердой фазе полимерных комплексов различной структуры и прочности. Вследствие этого сорбенты такого типа приобретают избирательные свойства (селективность) по отношению к извлекаемым компонентам.

Для оценки технологической перспективности, выбора наиболее эффективных модификаций ИДА-сорбентов с высокой селективностью к определенным компонентам сложного по составу раствора необходимо учитывать ряд факторов, определяющих их высокую избирательность. Во-первых, количественное соотношение между иминодиуксусными и иными функциональными группами в сетчатом полимере: чем выше степень монофункциональности по ИДА-группам, тем выше должна быть координационная активность сорбентов. Во-вторых, при проведении сорбционного процесса необходимо обеспечивать оптимальное значение pH среды, при котором сорбент существует в определенной ионной форме, обладающей наибольшей координационной активностью. А это обеспечивает проведение процесса в заданном направлении в отсутствие вторичных нежелательных взаимодействий.

Данное исследование выполнено с целью определения селективных свойств ряда ИДА-сорбентов отечественного и зарубежного производства, оценки их эффективности и взаимозаменяемости. Актуальность постановки этой задачи определяется отсутствием промышленного выпуска отечественных ионообменников типа АНКБ-35, использование которых перспективно для извлечения меди из высокоминерализованных технологических растворов [6–8]. В качестве зарубежных аналогов в работе использованы образцы марок S-930 и S-930/3001, любезно предоставленные фирмой Purolite, а также аналог зарубежного производства МС-50 (ФРГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью перевода испытуемых сорбентов в стандартную рабочую форму, позволяющую получать воспроизводимые результаты по раздельному определению катионо- и анионообменной емкости, сорбенты обрабатывали избыточным количеством соляной кислоты, затем отмывали горячей водой до нейтрального значения pH и отсутствия хлорид-ионов в промывных водах. При

такой обработке ИДА-группы переводятся во внутрисолевую (цвиттер-ионную) форму:

$$RN\overset{+}{H}\begin{matrix}\diagup CH_2COO^- \\ \diagdown CH_2COOH.\end{matrix} \quad (1)$$

Оставшиеся некарбоксилированными аминогруппы переходят в форму свободного основания, а карбоксилатные – в неионизированную форму – COOH. При контакте внутрисолевой формы ИДА-сорбента с раствором кислоты происходит взаимодействие аминогрупп с кислотой по основному типу (т.е. их протонирование), а при контакте с раствором щелочи – карбоксилатные группы переходят в ионизированное состояние (имеет место депротонирование), т.е. происходит взаимодействие только по кислотному типу. Зная величину статической обменной емкости (СОЕ) по кислоте и щелочи, рассчитывали количество амино-(некарбоксилированных) и аминокарбоксильных групп в одном грамме абсолютно сухого сорбента. Для предотвращения возможного гидролиза при определении разнотипных функциональных групп использовали более концентрированные растворы реагентов, чем для определения СОЕ обычных ионообменников (0.1 н.).

Основные физико-химические свойства испытуемых хелатообразующих сорбентов определяли по методикам ГОСТ для ионитов, так как для амфотерных ионообменников типа ИДА-смол стандартные методы испытаний отсутствуют. Определяли следующие показатели: удельное водопоглощение, влагосодержание, удельный объем, насыпную массу, СОЕ, гранулометрический состав (ГОСТ: 10896-78; 10898.1-74; 10898.2-74; 10898.4-74; 20.255.1-74). Экспериментальные исследования сорбционных свойств выполняли в соответствии с методическими рекомендациями, используемыми при проведении различных видов технологических исследований [9]. Количественное содержание меди определяли фотометрическим методом [10]. В качестве критерия сравнительной оценки сорбционных свойств испытуемых образцов использовали изотерму сорбции меди, полученную методом переменных объемов [9]. Одинаковые навески смол контактировали с различными объемами раствора, имеющего постоянную концентрацию сорбируемого элемента (Cu^{2+}). Контакт осуществляли в течение одних суток при постоянном перемешивании раствора встряхиванием. Использовали растворы двух типов: стандартный (модельный) с содержанием Cu^{2+} – 2 г/л, Na_2SO_4 – 50 г/л, pH 4.0 и технологический раствор (г/л): Cu^{2+} – 0.15, Zn^{2+} – 0.1, $Fe_{общ}$ – 0.005, CaO – 0.64, Na_2O – 0.53, Al_2O_3 – 0.9, SO_4^{2-} – 4.5, pH 3.9–4.1, сухой остаток – 6.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемые сорбенты имеют макропористую структуру и представляют собой сферические гранулы белого и светло-желтоватого цвета. В табл. 1 представлен гранулометрический состав испытуемых смол. У импортных сорбентов до 80% составляют гранулы с диаметром 0.4–0.6 мм (МС-50, S-930), а у модификации S-930/3001 более 90%-гранулы крупных размеров – 0.6–1.0 мм и более.

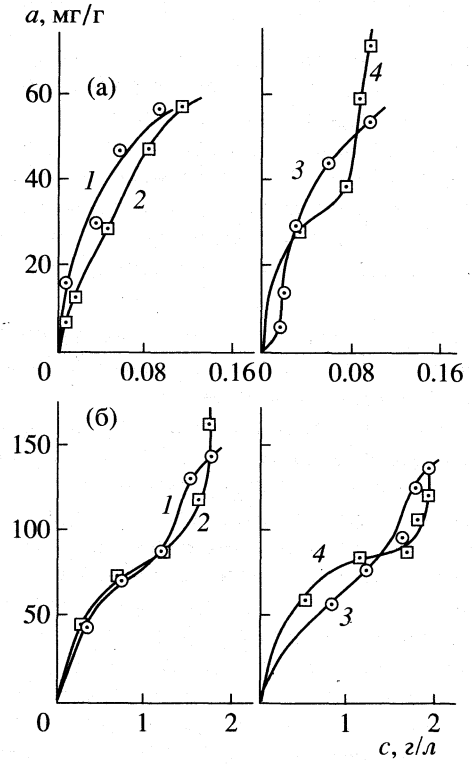
Анализ данных табл. 2 показывает, что образцы марок Purolite по величине общей обменной емкости сопоставимы с АНКБ-35 и уступают МС-50. Однако соотношение между анионо- и катионообменной емкостью (1 : 2) позволяет предположить, что по составу функциональных групп эти сорбенты монофункциональны, т.е. содержат в основном ИДА-группы. Превышение катионообменной емкости над анионообменной у АНКБ-35 и МС-50 (~1 : 3 и 1 : 5) свидетельствует о наличии избытка карбоксилатных групп, т.е. они более полифункциональны по сравнению с образцами Purolite. Эти данные позволяют прогнозировать более высокую селективность S-930 и S-930/3001 к ионам переходных металлов при их извлечении из растворов сложного солевого состава. Указанные образцы также выгодно отличаются от сравниваемых аналогов незначительным изменением удельного объема при переходе от кислых сред к щелочным, что очень важно в процессах сорбции–десорбции. Это предопределяет их осмотическую устойчивость, а, следовательно, больший ресурс эксплуатации в технологических процессах.

Данные по насыпной массе косвенно позволяют судить о характере полимерной структуры: чем меньше величина $\rho_{нас}$, тем более пористая структура должна быть у образца. Это характерно для образцов S-930 и S-930/3001, а значит, можно априори ожидать, что они будут проявлять лучшие сорбционно-кинетические свойства по сравнению с АНКБ-35 и МС-50.

Набухаемость сорбентов, т.е. их гидрофильность, характеризуется величиной удельного водопоглощения. Более высокое значение $w_{уд}$ для S-930 и S-930/3001 по сравнению с аналогами должно благоприятно повлиять на кинетические

Таблица 1. Гранулометрический состав иминодиацетатных сорбентов (%) (d – диаметр зерна)

d, мм	АНКБ-35	МС-50	S-930	S-930/3001
>1.0	27.4	0.3	13.9	57.9
0.6–1.0	44.2	14.6	54.5	41.9
0.4–0.6	24.5	80.5	31.0	0.2
0.3–0.4	3.1	4.3	0.3	–
0.2–0.3	0.8	0.3	0.2	–

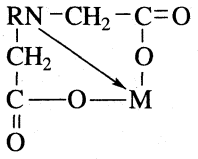


Изотермы сорбции меди на иминодиацетатных сорбентах (*1* – АНКБ-35, *2* – МС-50, *3* – S-930, *4* – S-930/3001) из технологического раствора (а) и модельного раствора (б).

и сорбционные параметры этих сорбентов в процессах сорбции–десорбции ионов металлов из технологических сред.

Таким образом, сопоставление физико-химических характеристик исследуемых смол показало преимущество сорбентов марки Purolite по их монофункциональности, пористости, гидрофильности и (косвенно) осмотической стабильности, что позволяет прогнозировать их эффективное использование в процессах сорбционного извлечения ионов металлов из сточных вод и технологических растворов.

Результаты испытаний сорбционных свойств в процессах извлечения меди из слабокислых сульфатных растворов графически представлены в виде изотерм сорбции на рисунке и в табл. 3. Для модельных растворов с высоким содержанием Cu^{2+} и солевым фоном все изотермы имеют S-образную форму, что свойственно аминокарбоксильным ионообменникам [11] и свидетельствует об образовании устойчивых полимерных комплексов хелатной структуры:



(2)

Форма изотермы сорбции и величина сорбционной емкости у S-930 (150 мг/г) коррелируют с полученными для отечественного аналога. Изотерма сорбции для того же образца, но из технологического раствора с весьма низким содержанием меди (0.15 г/л) имеет резко выраженную крутизну в начале изотермы и достигает высокой емкости по меди (60 мг/г), что соответствует концентрированию более, чем в 130 раз. Сравнение этих результатов с данными для АНКБ-35 и МС-50 свидетельствует о явно выраженной повышенной селективности S-930 к меди.

Еще в большей мере эти преимущества проявились у образца S-930/3001. Наличие четкого перегиба на изотермах, бóльшая крутизна и выпуклость первоначального отрезка кривой указывают на формирование более устойчивых полимерных комплексов меди с функциональными группами данного сорбента. Это подтверждается наиболее высоким значением сорбционной емкости по меди (72 мг/г) из технологического раствора, чем для всех сравниваемых аналогов.

Как видно из табл. 3, емкость сорбентов для модельных растворов прямо зависит от величины

Таблица 2. Физико-химические свойства иминодиацетатных сорбентов

Сорбент	OE_1	OE_2	h	$w_{уд}$	$\rho_{нас}$	v_1	v_2
S-930	1.90	3.72	52.6	1.11	0.40	3.10	3.40
S-930/3001	2.20	4.10	55.8	1.26	0.38	3.30	3.80
МС-50	1.36	7.22	39.0	0.64	0.61	2.32	3.20
АНКБ-35	1.50	5.10	47.5	0.90	0.48	2.50	3.40

Обозначения: OE_1 и OE_2 – обменная емкость в 0.3 н. HCl и NaOH соответственно, мг-экв/г сухого сорбента; h – влагосодержание; $w_{уд}$ – удельное водопоглощение, г H_2O/г сухого сорбента; $\rho_{нас}$ – насыпная масса, г/см^3; v_1 и v_2 – удельный объем сорбента в H^+- и Na^+-форме соответственно, см^3/г.

Таблица 3. Сравнительные показатели сорбционного извлечения меди из модельного и технологического растворов на иминодиацетатных сорбентах

Сорбент	$a_{мод}$	$a'_{мод}$	$a_{тех}$	$a'_{тех}$	α, %
АНКБ-35	142.5	57.0	56.5	22.6	39.6
МС-50	162.5	65.0	57.0	24.7	35.0
S-930	137.5	44.4	53.5	17.3	39.0
S-930/3001	125.0	37.9	71.0	21.5	56.8

Обозначения: $a_{мод}$ (мг/г сухого сорбента) и $a'_{мод}$ (г/л сорбента) – массовая и объемная сорбционная емкость при извлечении из модельного раствора, $a_{тех}$ и $a'_{тех}$ – из технологического раствора соответственно; $\alpha = (a_{тех}/a_{мод}) \times 100$.

СОЕ по NaOH и HCl. Чем выше СОЕ, тем больше емкость по меди. Однако показатели сорбционного извлечения меди из раствора с высоким содержанием примесных ионов характеризуются увеличением массовой емкости по меди и коэффициента α для образца S-930/3001. Эти данные свидетельствуют о высокой селективности указанного образца при сорбции ионов меди из сложного по солевому составу раствора.

Таким образом, выполненное исследование показало, что хелатообразующие сорбенты отечественного и зарубежного производства с иминодиацетатными группами перспективны для извлечения меди из бедных технологических растворов с высокой минерализацией. Наилучшие сорбционные характеристики в отношении меди имеют образцы фирмы Purolite, которые по селективным свойствам превосходят известные аналоги АНКБ-35 и МС-50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Херинг Р.* Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 297 с.
2. *Салдадзе К.М., Копылова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980.
3. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Химия, 1984.
4. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 335 с.
5. *Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б.* Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 183 с.
6. *Травкин В.Ф., Заставный А.М.* Экстракционные и сорбционные методы переработки окисленных медных руд. Обзорная информация Минцветмет СССР. М., 1980. 48 с.
7. *Вертич С.В., Сорокин Г.З., Гребенюк В.Д.* // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". Воронеж, 1991. С. 190.
8. *Голубев Н.А., Смирнов А.С.* // Там же. С. 108.
9. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов. Методические рекомендации № 15 / Под ред. Н.М. Собиняковой. М.: НСОМТИ ВИМСа, 1981. 35 с.
10. *Марченко З.А.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
11. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 490 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1298–1302

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ СЕРЕБРЯНОГО ГИДРОЗОЛЯ

© 1999 г. С. К. Донкпеган, В. В. Цветков, Н. Ю. Исаева, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 15.07.98 г.

Изучена адсорбция ионов Cl^-, Br^- и I^- на частицах серебряного гидрозоля при 295 K. На основании анализа изотерм гиббсовской адсорбции ионов обнаружено увеличение прочности адсорбционной связи в ряду Cl^-, Br^-, I^-. Из анализа спектров поглощения золей с помощью теории Ми и теории плазморезонансного поглощения найдено увеличение эффективной концентрации электронов проводимости в частицах серебра за счет смещения электронов от адсорбированных ионов к металлу и их обобществления в электронной плазме металла; степень смещения увеличивается в ряду Cl^-, Br^-, I^-.

Адсорбция ионов Cl^-, Br^- и I^- на поверхности частиц серебряного гидрозоля представляет интерес в связи со способностью этих ионов промотировать различные реакции окисления, протекающие на поверхности серебряного катализатора, а также в связи с влиянием указанных ионов на процессы, протекающие на поверхности серебряных частиц при получении черно-белых и цветных фотографических изображений [1–3].

Изменение электронного состояния серебряных частиц проявляется в спектре поглощения, обусловленном колебаниями плазмы электронов проводимости металла, по которому можно судить о характере взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью металла. В данной работе изучали влияние адсорбции галогенид-ионов на параметры, характеризующие электронное состояние серебряных частиц, которое определяли с помощью ранее использовавшегося нами метода анализа спектров поглощения золей, основанного на теории Ми и теории плазморезонансного поглощения [4, 5]. Потенциометрическим методом с помощью ионоселективных электродов были измерены равновесные концентрации ионов и определены изотермы гиббсовской адсорбции.

Цель работы состояла в сопоставлении изменений эффективной концентрации электронов проводимости металла и коэффициента затухания колебаний электронной плазмы с количеством адсорбированных ионов и интерпретации характера их взаимодействия с поверхностью металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золь серебра получали восстановлением из водного раствора нитрата серебра 0.1%-ным раствором таннина при pH 9.7. Постоянство pH достигали добавлением буферного раствора, состоящего из тетрабората натрия и гидроксида натрия. Избыток таннина при получении золя обеспечивал отсутствие ионов Ag^+ в растворе, что проверялось экспериментальным путем. О стабилизации полученного золя, которое достигалось по истечении 1 сут, судили по воспроизводимости его спектров поглощения в области 350–550 нм.

Адсорбцию ионов Cl^-, Br^- и I^- при 295 K на частицах серебряного золя изучали следующим образом. К 30 мл исследуемого коллоидного раствора добавляли различные объемы растворов солей NaCl (1 M), NaBr (0.1 M), NaI (0.1 M) с указанной исходной концентрацией. После установления адсорбционного равновесия через 3 ч определяли равновесную концентрацию этих ионов в растворе с помощью измерения потенциалов ионоселективных электродов, заранее калиброванных по соответствующим ионам.

Равновесные значения концентраций c изменялись в интервале от 10^{-4} до 10^{-3} M для Cl^- и от 10^{-6} до 10^{-4} M для Br^- и I^-. Более высокая исходная концентрации ионов Cl^- была выбрана потому, что ниже 10^{-4} M адсорбция ионов не наблюдалась. На основании этих данных рассчитывали адсорбцию по Гиббсу и строили изотермы адсорбции. Спектры поглощения исходных золей и золей после достижения адсорбционного равновесия регистрировали с помощью спектрофотометра SPECORD UV-VIS. Спектры поглощения анализировали с помощью теории Ми, учитывающей размерный параметр частиц золя, и теории плазморезонансного поглощения. Результаты экспериментов обрабатывали по специально составленной программе на ЭВМ, алгоритм которой основан на градиентном методе Давидона–Флетчера–Пауэлла [6, 7]. Указанные расчеты позволяли оценивать эффективную концентрацию электронов проводимости N_e в частицах серебряного золя, ко-

эффициент затухания колебаний электронной плазмы γ, полный объем частиц металла в единице объема раствора NV и средневзвешенный радиус частиц золя $\bar{r}$, а также изменения этих параметров в зависимости от количества адсорбированных ионов на поверхности серебряных частиц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении влияния адсорбции ионов на поверхности частиц Ag обнаружено, что во всех изученных случаях в процессе адсорбции положение максимума поглощения смещается в коротковолновую область. При этом в случае ионов I^- интенсивность поглощения закономерно уменьшается с увеличением адсорбции относительно исходного состояния гидрозоля. В случае ионов Cl^- и Br^- интенсивность поглощения с ростом исходной концентрации сначала также уменьшается, а затем увеличивается и становится больше интенсивности поглощения исходного состояния. На рис. 1 в качестве примера показаны спектр плазморезонансного поглощения исходного раствора гидрозоля серебра при pH 9.7 и его изменения после введения в раствор дозированных количеств солей и установления адсорбционного равновесия.

Одновременно с регистрацией спектров в тех же образцах растворов определяли с помощью ионоселективных электродов равновесные концентрации ионов при различных исходных значениях концентрации, на основании этих данных рассчитывали адсорбцию галогенид-ионов по Гиббсу согласно [8], используя следующую формулу:

$$\Gamma = (c_0 - c)V_p/A, \qquad (1)$$

которая в условиях данного эксперимента была записана в виде:

$$\Gamma = (c_0 - c)\bar{r}/3NV, \qquad (1')$$

где c_0 – исходная концентрация ионов, моль/см^3, c – равновесная концентрация ионов, NV – объем металлических частиц серебра в единице объема раствора, $\bar{r}$ – средневзвешенный радиус частиц Ag, $A = 3NV/\bar{r}$ – общая геометрическая поверхность частиц серебра в 1 см^3 гидрозоля. Соответствующие значения параметров для трех исходных золей серебра, использовавшихся в адсорбционных опытах, приведены ниже:

Золь	1	2	3
$NV \times 10^6$	0.58	0.59	0.58
$\bar{r}$, нм	3.5	3.5	3.5
$A = 3NV/\bar{r}$, см^2/см^3	4.97	5.05	4.97

Отметим, что величина Г в (1') рассчитывалась на 1 см^2 геометрической, а не истинной поверхности при условии, что частицы серебра обладают сферической формой.

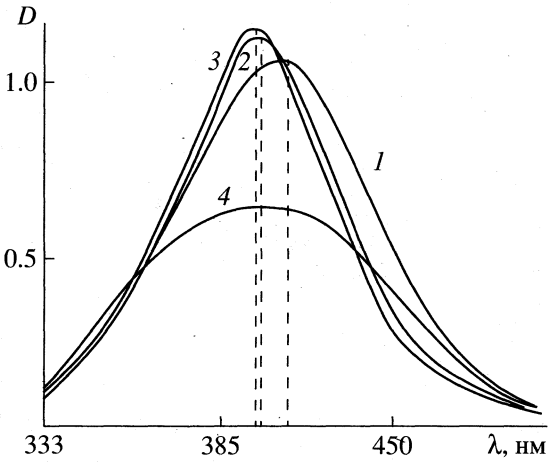


Рис. 1. Спектры поглощения исходного гидрозоля серебра (*1*) и после адсорбции ионов Cl^- (*2*), Br^- (*3*) и I^- (*4*): $c_0 = 10^{-3}$ (*2*), 10^{-4} (*3*) и 10^{-5} М (*4*).

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции ионов Cl^-, Br^- и I^- при 295 K. Видно, что адсорбция ионов хлора происходит при существенно более высоких концентрациях по сравнению с ионами Br^- и I^-. Изотермы адсорбции Cl^- и Br^- спрямляются в координатах c/Γ–c, следовательно, адсорбцию ионов можно описать уравнением, которое было выведено в [8] на основе механизма взаимного вытеснения компонентов, в предположении, что адсорбция ионов происходит путем вытеснения OH^--групп с поверхности частиц металла:

$$\Gamma = \frac{\beta\alpha_m(f-1)x(1-x)}{1+(\beta f-1)x}. \qquad (2)$$

Здесь x и Г – мольная доля и гиббсовская адсорбция ионов галогена соответственно. Вторым компонентом можно считать молекулы воды вместе со взаимодействующими с ними ионами гидроксила. В уравнении (2) величина α_m – предельное полное количество адсорбированных ионов на 1 см^2 поверхности, f – коэффициент распределения, зависящий от сил взаимодействиями между частицами компонентов в растворе на поверхности и с поверхностью адсорбена, $\beta = \omega_1/\omega_2$ – отношение площадок ионов компонентов 1 (ион галогена) и 2 (гидроксильный ион).

В наших опытах величина x очень мала (10^{-5}–10^{-8}), поэтому уравнение (2) можно представить в упрощенной форме

$$\Gamma = \frac{\beta\alpha_m(f-1)x}{1+(\beta f-1)x}. \qquad (2')$$

Поскольку $x = c/55.5 \times 10^{-3}$, где c – концентрация, моль/см^3, то формулу (2') можно представить в линейных координатах

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{55.5\times10^{-3}}{\beta\alpha_m(f-1)} + \frac{(\beta f-1)}{\beta\alpha_m(f-1)}c. \qquad (3)$$

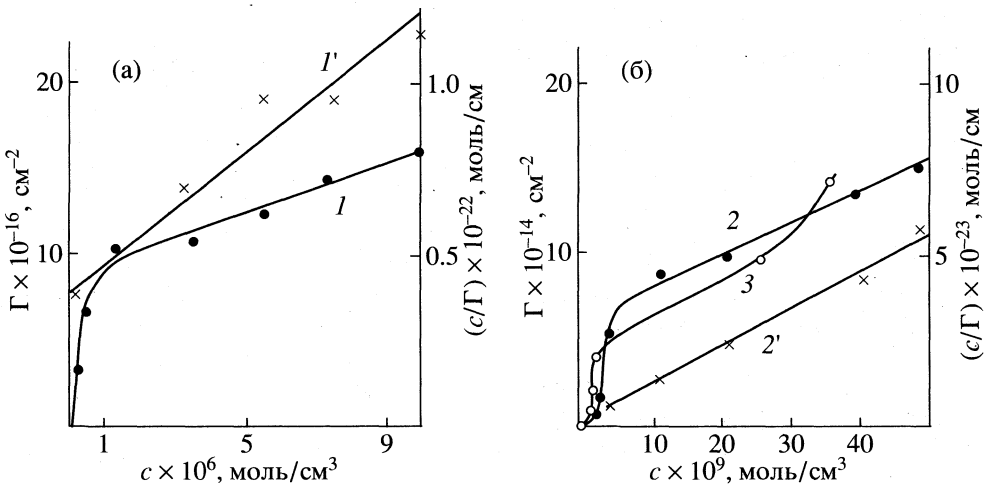


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов *1*, *1'* – Cl^-, *2*, *2'* – Br^-, *3* – I^-, *1'* и *2'* – в координатах уравнения (3).

Уравнение (3) согласуется с экспериментально наблюдаемой линейной зависимостью c/Γ от c (рис. 2) в случае ионов Cl^- и Br^-, поэтому с его помощью можно оценить параметры α_m и f. Величину β определяли с использованием значений радиусов ионов [9] и размеров гидроксильной группы согласно [10], из которых были оценены значения площадок ионов Cl^- (10.87 Å^2), Br^- (12.06 Å^2), I^- (15.2 Å^2) и $OH^- \approx$ (10.8 Å^2), отсюда следует, что $\beta_{Cl/OH} = 1$, $\beta_{Br/OH} = 1.11$, $\beta_{I/OH} = 1.39$.

Расчеты с помощью формулы (3) показали, что для pH 9.7 в случае адсорбции ионов Cl^-: $\alpha_m = 8.8 \times 10^{-8}$ моль/см^2, $f - 1 = 2.1 \times 10^4$; в случае Br^-: $\alpha_m = 8.8 \times 10^{-9}$ моль/см^2, $f - 1 = 5.7 \times 10^6$. Для Br^- величина α_m, представленная в числе ионов на 1 см^2, равна 1.77×10^{15} см$^{-2}$, а в случае Cl^- – 5.3×10^{16} см$^{-2}$. Так как реальная поверхность серебряных частиц превышает геометрическую (коэффициент шероховатости > 1), то значение α_m для ионов Br^- указывает на то, что адсорбция Br^- происходит в основном за счет вытеснения ионов OH^- с поверхности металла, напротив, в случае ионов Cl^- значение α_m слишком велико (даже с учетом коэффициента шероховатости) и не может быть связано только с вытеснением гидроксильных групп. Данную особенность иона Cl^- можно объяснить тем, что его радиус меньше, чем у Br^-, и он более прочно удерживается гидратной оболочкой, чем Br^-. По этой причине значительная часть ионов Cl^- концентрируется в поверхностном слое и в меньшей степени вытесняет с поверхности гидроксильные группы. На это указывает также и значительно более высокие концентрации Cl^-, при которых происходит адсорбция Cl^- на поверхности металла.

Из рис. 2б видно, что форма изотермы адсорбции ионов I^- отличается от формы изотермы для Cl^- и Br^- и не подчиняется уравнению (3). Начальный линейный участок изотермы при pH 9.7 имеет больший наклон, чем в случае ионов Cl^- и Br^-, что может свидетельствовать о более высоком значении константы адсорбционного равновесия. По-видимому, при $\Gamma \approx 4.19 \times 10^{14}$ см$^{-2}$ завершается образование мономолекулярного слоя за счет вытеснения ионов OH^- с поверхности серебра, а последующий рост Γ связан с формированием полимолекулярного слоя с участием гидратированных ионов иода. Если основываться на этом предположении, то в (2') вследствие низкого значения $\Gamma \approx \alpha_m$ вторым членом в знаменателе можно пренебречь и по тангенсу угла наклона (и коэффициенту β для I^-) можно оценить величину $f - 1$. Она включает в себя константу адсорбционного равновесия и характеризует прочность связи адсорбата с поверхностью металла.

Ниже сопоставлены значения тангенсов угла наклона начальных участков изотерм, величин $f - 1$, найденных из уравнения (2') для Cl^- и Br^-, а также оцененных для I^- описанным выше способом, и значения произведений растворимости Пр [9]:

Ион	Cl^-	Br^-	I^-
$(\Gamma^*/c^*) \times 10^{-12}$, см	3.25	5.0	20.9
$f - 1$	2.1×10^4	5.7×10^6	13.58×10^8
Пр, AgHal	1.8×10^{-10}	6.0×10^{-13}	1.1×10^{-16}

Из приведенных данных видна корреляция величин $f - 1$ и Γ^*/c^* со значениями произведений растворимости Пр [9], свидетельствующая об увеличении прочности связи ионов с поверхностью частиц серебра в ряду Cl^-, Br^- и I^-. Такие же данные были получены при pH 9.0, аналогичные соотношения сохраняются и для других значений pH (8.4, 10.4).

На основании расчетов по второму приближению теории Ми [7] и теории плазморезонансного поглощения [5] были найдены изменения эффективной концентрации электронов проводимости металла ΔN_e и коэффициенты затухания колебаний электронной плазмы γ при адсорбции ионов

Cl^-, Br^- и I^-. Зависимость величин $\Delta N_e = N_e^{ад} - N_e^0$ от адсорбции Г показаны на рис. 3. Из рис. 3 видно, что во всех случаях при адсорбции ионов концентрация электронов проводимости металла возрастает. Это означает, что электроны адсорбированных ионов, непосредственно взаимодействующих с поверхностью металла, после вытеснения гидроксильных групп, смещаются к металлу и обобществляются в его электронной плазме. В случае адсорбции ионов I^- изменение ΔN_e прекращается при $\Gamma \approx 2 \times 10^{14}$ см$^{-2}$, что согласуется с предположением (см. рис. 2) о насыщении монослоя ионами иода за счет вытеснения гидроксильных групп с поверхности серебра при малом значении Г. Знак ΔN_e свидетельствует о том, что смещение электронов к металлу от адсорбированной группы $OH_{(адс)}$ меньше, чем от ионов галогенов. Существенное изменение ΔN_e при адсорбции Cl^- наблюдается при гораздо больших количествах адсорбата по сравнению с ионами Br^- и I^-.

Это согласуется с приведенным выше объяснением адсорбции Cl^-, согласно которому значительная часть адсорбата концентрируется в приповерхностном слое частицы гидрозоля. Степень смещения электрона в системе Cl^-–Ag к металлу также понижена у Cl^-, по сравнению с Br^- и I^-, что можно связать с возрастанием сродства к электрону в ряду I, Br, Cl [9].

С помощью второго приближения теории Ми были рассчитаны изменения величин NV и γ, а также средневзвешенного радиуса частиц $\bar{r}$ в зависимости от количества адсорбированных ионов. Соответствующие данные приведены в таблице (pH 9.7).

Из таблицы видно, что величина γ уменьшается при адсорбции ионов, а значения NV и $\bar{r}$ при малых Г сохраняются постоянными, а затем с ростом Г (и равновесной концентрации ионов) уменьшаются. Данные таблицы показывают, что общая площадь поверхности частиц в 1 см^3 раствора $A = 3NV/\bar{r}$ мало изменяется при введении ионов. Наблюдаемое снижение общего объема металла в единице объема раствора NV можно связать с образованием более крупных частиц за счет коагулирующего действия ионов. Ранее из электронно-микроскопических данных было установлено [11], что при добавлении ионов $S_2O_3^{2-}$ к гидрозолю серебра, приготовленному в аналогичных условиях, изменяется гистограмма распределения частиц металла по их диаметрам: появляется двухцентровое распределение, возрастает доля частиц с малыми диаметрами и появляются крупные частицы с диаметрами до 30 нм. Средний радиус частиц при этом возрастает до 6.5 нм [11]. Если предположить, что действие галогенид-ионов аналогично ионам $S_2O_3^{2-}$, то используя значения NV и $\bar{r}$ из таблицы, можно показать, что доля крупных

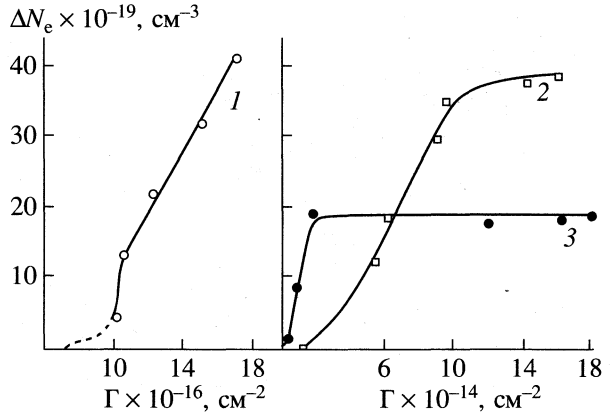


Рис. 3. Зависимости электронной плотности ΔN_e от величины адсорбции Г; *1–3* – см. рис. 2.

частиц от общего числа частиц составляет 5–6%. Под действием силы тяжести эти частицы удаляются от луча спектрофотометра, что приводит к наблюдаемому изменению спектра поглощения. Поэтому все характеристики золя, определяемые из спектра поглощения, будут определяться частицами малых размеров. Снижение величины γ можно объяснить тем, что сечение рассеяния на поверхностном дефекте уменьшается после замещения группы OH^-, адсорбированной на этом дефекте, на ион галогена, поскольку согласно [12]

$$\gamma = \gamma_0 + \sigma n_d V_f, \qquad (4)$$

Таблица

$\Gamma \times 10^{-15}$, см$^{-2}$	$\gamma \times 10^{-15}$, с$^{-1}$	$NV \times 10^6$	$\bar{r}$, нм
	Cl^-		
0.669	1.04	0.63	3.5
1.02	0.98	0.59	3.5
1.07	0.85	0.59	2.8
1.24	0.79	0.49	2.5
1.53	0.76	0.46	2.5
1.71	0.71	0.42	2.3
	Br^-		
0.35	1.0	0.60	3.5
1.22	0.97	0.59	3.5
5.47	0.86	0.54	2.8
8.90	0.75	0.46	2.3
9.60	0.70	0.44	2.0
14.7	0.68	0.43	2.0
	I^-		
0.61	1.02	0.623	3.5
1.94	1.01	0.587	3.5
4.15	1.00	0.532	3.0
9.50	0.945	0.467	3.0
14.3	0.938	0.408	3.0
18.1	0.956	0.354	3.0

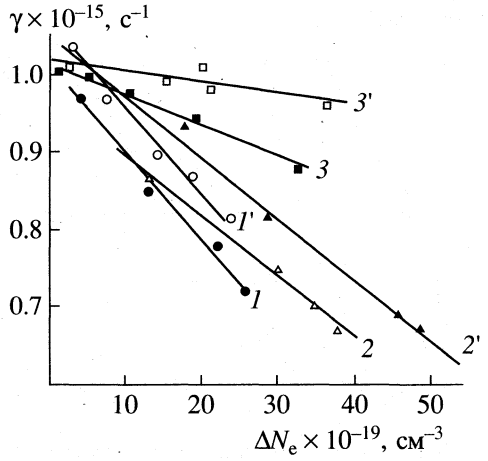


Рис. 4. Зависимости коэффициента затухания колебания электронной плазмы от изменения электронной плотности при адсорбции ΔN_e; *1, 1'* – Cl^-, *2, 2'* – Br^-, *3, 3'* – I^-; pH 9.7 (*1–3*) и 9.0 (*1'–3'*).

где σ – сечение рассеяния на поверхностном дефекте серебряных частиц, n_d – концентрация дефектов в поверхностном слое, V_f – скорость электрона на поверхности Ферми. Величина σ дефекта, в состав которого входит OH-группа, должна быть больше, чем у дефекта, содержащего ион галогена, так как в первом случае рассеяние происходит на двух ядрах – O и H. Данное объяснение подтверждается линейной зависимостью величины γ от ΔN_e с отрицательным тангенсом угла наклона (рис. 4). Согласно [13], можно записать

$$\gamma = \gamma_0 + (\bar{\sigma}_a - \bar{\sigma}_c)\Delta N_e, \qquad (5)$$

здесь $\bar{\sigma}_c$ и $\bar{\sigma}_a$ – усредненные значения сечений рассеяния на поверхности серебряных частиц до и после адсорбции соответственно.

Абсолютное значение тангенса угла наклона закономерно увеличивается от I^- к Cl^- (рис. 4), поскольку площадка, занимаемая ионом I^-, больше, чем в случае Br^- и Cl^-. Поэтому абсолютное значение $(\bar{\sigma}_a - \bar{\sigma}_c)$ определяемое по тангенсу угла наклона в координатах уравнения (5), также растет.

Если обозначить долю электрона, которая смещается при адсорбции иона OH^- к металлу и обобществляется в электронной плазме частицы через x_{OH} и галогена через x_{Hal}, то коэффициент K, характеризующий степень смещения электрона от адсорбированного иона Hal^- к металлу после вытеснения адсорбированной OH-группы, $K = x_{Hal} - x_{OH}$, можно выразить следующим образом

$$K = \Delta N_e \bar{r}/3\Gamma,$$

поскольку общее количество электронов, сместившихся к металлу, $\Delta N_e NV$ равно полному количеству адсорбированных ионов, заместивших ионы $OH^-_{(адс)}$, умноженному на K (полное количество адсорбированных ионов, согласно (1'), равно $\Gamma A = \Gamma(3NV/\bar{r})$). Из данных рис. 3 и таблицы при $\Gamma = 2 \times 10^{14}$ см$^{-2}$ получаем $K = 0.11$, 2.8×10^{-2} и 4.2×10^{-4} для I^-, Br^- и Cl^- соответственно. Хотя оценка для Cl^- менее надежна, все же отчетливо прослеживается закономерность: наибольшее смещение у I^- наименьшее – у Cl^-.

Таким образом, адсорбция ионов Cl^-, Br^- и I^- на частицах серебряного золя сопровождается увеличением эффективной электронной плотности металла за счет смещения электронов от этих ионов к металлу и их обобществления в электронной плазме металла. Формирование адсорбционного слоя происходит в результате вытеснения адсорбированных гидроксильных групп и концентрирования ионов в приповерхностной области частиц серебра, что особенно четко проявляется при адсорбции ионов хлора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марголис Л.Я.* Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. С. 166.
2. *Красный-Адмони Л.В.* Малосеребряные фотографические материалы и процессы их обработки. Л.: Химия, 1986. С. 167.
3. *Зубарев Ю.А., Кондрашева В.С., Бесперстова И.И. и др.* // Адсорбция и окисление проявляющих веществ. Процессы и материалы химико-фотографических проявителей / Сб. науч. М.: тр. ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ, 1986. С. 59.
4. *Шифрин К.С.* Рассеивание света в мутной среде. М.; Л.: ГИТТЛ, 1951. С. 288.
5. *Doremus R.H.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 8. P. 2389; 1965. V. 42. № 1. P. 414.
6. *Сальседо К.А., Цветков В.В., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3295.
7. *Авосе Д.* Влияние среды на кинетику формирования частиц серебряного золя и каталитическое образование красителя на их поверхности: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РУДН, 1994. С. 56.
8. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 250, 273.
9. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. М.: Химия. 1997. С. 22, 238.
10. *Пиментел Д., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 197.
11. *Сальседо К.А.* Роль электронных взаимодействий при адсорбции и катализе на частицах гидрозоля серебра: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РУДН, 1990. С. 70.
12. *Дулин М.Н., Емельянов А.А., Рубцов Н.А.* // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 54. № 3. С. 615.
13. *Степанов В.М.* Спектроскопическое изучение электронных взаимодействий при каталитических превращениях и адсорбции на гранулярных пленках золота и серебра. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РУДН, 1973. С. 137.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1303–1306

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:532.14

ПЛОТНОСТЬ БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1999 г. О. Б. Рудаков*, М. И. Соколов*, Л. В. Рудакова**

* Воронежская государственная технологическая академия
** Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.05.98 г.

Проанализированы зависимости плотности типичных бинарных подвижных фаз для нормально- и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии от объемной доли модификаторов. Для описания изотерм предложены параболические функции, содержащие только один эмпирический коэффициент, скомбинированный с величинами плотности исходных растворителей. Обсуждены отклонения объемных свойств подвижных фаз от аддитивности.

В монографиях [1–6], описывающих применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), приводятся, как правило, сводные таблицы физико-химических параметров индивидуальных хроматографических растворителей. Реже представлены свойства смешанных растворителей. В то же время в ВЭЖХ доминирующее распространение получили именно смешанные, чаще всего двойные растворители, позволяющие направленно изменять эффективность, селективность и другие свойства хроматографической системы. Обычно игнорируются параметры смешанных подвижных фаз, влияющие на качество механической работы хроматографа (плотность, вязкость, летучесть и т.д.). Вместе с тем, в определенных условиях они могут принимать критические значения, при которых заметно ухудшается работоспособность хроматографической системы, происходит преждевременное разрушение неподвижной фазы в колонках, износ аппаратуры.

При выборе оптимального качественного и количественного состава подвижных фаз следует учитывать, что более плотные ПФ требуют меньшей высоты напора над входом в насос, что особенно важно для микроколоночной аналитической ВЭЖХ, осуществляемой на хроматографах упрощенной конструкции со шприцевым насосом среднего давления. Отношение плотности к вязкости важно для препаративной ВЭЖХ. Из-за перепада давления в трубопроводах возможен переход от ламинарного к турбулентному режиму потока, в результате чего в системе возрастает противодавление [6]. Обработка и интерпретация многих важных для хроматографии свойств ПФ, прежде всего, рефракто- и диэлькометрических, элюирующей способности и полярности невозможны, если неизвестны объемные изменения в системе, а расчет вязкости вообще предполагает предварительное определение плотности смесей [7–9]. Цель настоящей работы – проанализировать влияние объемной доли модификаторов на плотность некоторых типичных подвижных фаз (ПФ) для ВЭЖХ и определить составы с максимальным отклонением объемных свойств от аддитивности.

В [7, 11, 12] приведены данные "состав–свойство", в которых состав выражен преимущественно в молярных или в массовых соотношениях (процентах или долях). В практике ВЭЖХ предпочтение отдают объемным соотношениям. Для того, чтобы проанализировать влияние объемной доли модификатора на то или иное свойство ПФ, необходимо пересчитать молярную или массовую долю в объемную, а для этого плотность смеси должна быть определена экспериментально. Так, пересчет из молярной доли в массовую и обратно можно осуществить по уравнениям:

$$m_2 = \{1 + [(1 - x_2)/x_2]M_1/M_2\}^{-1}, \quad (1)$$

$$x_2 = \{1 + [(1 - m_2)/m_2]M_1/M_2\}^{-1}, \quad (2)$$

где x_2, m_2 – молярная и массовая доля модификатора, а M_1 и M_2 молекулярные массы компонентов бинарной смеси. Пересчет массовой доли в объемную следует выполнять по формуле

$$\varphi_2 = m_2\rho_{12}/\rho_2, \quad (3)$$

где ρ_{12} – плотность бинарной смеси, ρ_2 – плотность модификатора.

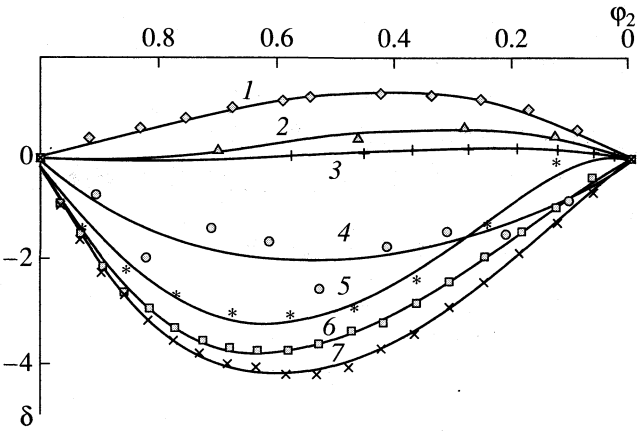


Рис. 1. Изотермы отклонения экспериментального объема от аддитивного δ–φ_2 при 298 K для систем: *1* – циклогексан–диоксан; *2* – гексан–2-пропанол; *3* – гексан–1-пропанол; *4* – вода–ацетонитрил (293 K); *5* – вода–этанол; *6* – вода–метанол; *7* – вода–ацетон.

Так как автоматическая дозировка компонентов ПФ в современных ВЭЖХ-системах осуществляется подачей в смеситель заданных объемов этих компонентов, за объемную долю модификатора принимают величину, найденную по формуле:

$$\varphi_{2,\text{адд}} = V_2/(V_1 + V_2), \qquad (4)$$

где V_1 и V_2 – смешиваемые объемы. При этом по умолчанию исходят из того, что плотность есть объемно-аддитивная функция состава, т.е.

$$\rho_{12} = \rho_2\varphi_2 + \rho_1(1 - \varphi_2). \qquad (5)$$

Фиалков, проанализировав в своих ранних работах более 100 систем, в [9] указывает на то, что в большинстве бинарных неводных смесей неидеальность систем приводит к относительным отклонениям экспериментальных значений ρ_{12} от рассчитанных по (5) порядка 1%. Причем сжатие или расширение растворов примерно равновероятно. Для водных смесей эти отклонения могут быть и больше. Но даже небольшое изменение состава ПФ, как известно, может изменить параметры удерживания сорбатов, поэтому при воспроизведении условий хроматографии необходимо точно соблюдать состав ПФ, т.е. желательно учитывать неидеальность системы. В публикациях при описании условий ВЭЖХ приводят, как правило, соотношение объемов разбавителя и модификаторов. Из них легко найти по (4) величину $\varphi_{2,\text{адд}}$. Для определения свойств ПФ по справочным данным, выраженным в x_2, значение $\varphi_{2,\text{адд}}$ можно определить по формуле

$$\varphi_{2,\text{адд}} = x_2M_2\rho_1/[x_2M_2\rho_1 + M_1\rho_2(1 - x_2)]. \qquad (6)$$

Однако для изучения и сопоставления хроматографических свойств ПФ с различным составом корректней использовать истинное значение φ_2, рассчитанное по (3).

На проблему истинного состава ПФ, способа приготовления и расчета объемной доли обратили внимание еще в [13]. Во избежание путаницы авторы предложили пользоваться взвешиванием и приводить в статьях массовые соотношения, однако этот способ в связи с техническими особенностями жидкостных хроматографов не прижился в практике.

При нахождении экспериментальных зависимостей $\rho_{12} = f(\varphi_2)$ в настоящей работе применили параболические функции, подобные описанным в [10]

$$\rho_{12} = \rho_1 + \beta\rho_1\varphi_2 + (\rho_2 - \beta\rho_1 - \rho_1)\varphi_2^2, \qquad (7)$$

где β – эмпирический коэффициент, ρ_1 и ρ_2 – плотности разбавителя и модификатора, φ_2 – объемная доля модификатора. Уравнение (7) удобнее для практических расчетов, чем полиномы третьей степени общего типа, предложенные в [12], так как содержит только один эмпирический коэффициент. Это уравнение ограничивает оптимизированную функцию при $\varphi_2 = 0$ или $\varphi_2 = 1$ значениями ρ исходных растворителей и адекватно аппроксимирует изотермы с коэффициентом корреляции R, мало отличающимся от R полинома третьей степени для рассматриваемых систем, т.е. достаточно точно отражает их неаддитивность.

В табл. 1 приведены коэффициенты β для ряда ПФ. Значения ρ_{12} были взяты из [7, 11, 12, 14], величины φ_2 рассчитаны по (1)–(3). Для систем вода–тетрагидрофуран и вода–ацетонитрил использовали собственные экспериментальные данные (см. табл. 2), полученные объемно-весовым методом с использованием микробюреток для измерения объемов. Коэффициент β коррелирует с разностью плотностей разбавителя и модификатора, но не линейно (см. рис. 1), что и следовало ожидать при систематическом отклонении объемных свойств от аддитивности ($n = 23$, $R = 0.99012$):

$$\beta = a + b\Delta\rho + c\Delta\rho^2, \qquad (8)$$

где $a = 0.06$, $b = -1.03$, $c = 0.46$. Уравнение (8) позволяет оценить коэффициент β для ПФ, не приведенных в табл. 1, по разности плотностей исходных растворителей.

В отличие от стандартных подходов, далее проанализируем не отклонения плотности от аддитивности, а более интересные для хроматографистов расхождения между величинами $\varphi_{2,\text{адд}}$ и φ_2. В табл. 3 приведены максимальные отклонения

Таблица 1. Значения эмпирических коэффициентов β уравнения (7) для изотерм плотности бинарных систем при 298 K (*n* – число систем, обсчитанных по уравнению (8), *R* – коэффициент корреляции)

Система (φ_2 = 0–1)	β	*R*	*n*	Ссылка
Гептан–диоксан	0.473 ± 0.004	0.99996	12	[7]
Циклогексан–диоксан	0.278 ± 0.003	0.99992	13	[7]
Гептан–этилацетат	0.285 ± 0.002	0.99992	21	[7]
Гексан–хлороформ	1.217 ± 0.006	0.99999	10	[7]
Гексан–1,2-дихлорэтан	0.88 ± 0.04	0.99954	9	[7]
Гексан–1-пропанол	0.214 ± 0.002	0.99994	10	[7]
Гексан–2-пропанол	0.173 ± 0.009	0.99967	6	[7]
Гексан–этанол	0.188 ± 0.002	0.99985	16	[7]
Дихлорметан–1-пропанол	–0.391 ± 0.008	0.99961	13	[7]
Хлороформ–метанол	–0.485 ± 0.018	0.99911	11	[7]
Этилацетат–метанол	–0.116 ± 0.001	0.99999	12	[7]
Диэтиловый эфир–метанол	0.160 ± 0.003	0.99887	21	[7]
Бензол–метанол	–0.101 ± 0.001	0.99999	27	[7]
Ацетонитрил–метанол	0.027 ± 0.001	0.99688	17	[7]
Тетрагидрофуран–метанол	–0.094 ± 0.002	0.99986	21	[7]
Вода–этанол (293 K)	–0.068 ± 0.007	0.9981	21	[11]
Вода–этанол	–0.071 ± 0.011	0.99849	11	[14]
Вода–метанол	–0.072 ± 0.021	0.99807	12	[14]
Вода–метанол (293 K)	–0.062 ± 0.010	0.99608	21	[12]
Вода–тетрагидрофуран (293 K)	–0.043 ± 0.006	0.99829	11	[12]
Вода–ацетон	–0.047 ± 0.011	0.99586	21	[11]
Вода–ацетонитрил (293 K)	–0.133 ± 0.009	0.99886	11	[11]
Вода–2-пропанол	–0.084 ± 0.002	0.99952	101	[12]

$\varphi_{2,\text{адд}}$ от φ_2, выраженные через δ, и указаны значения φ_2, при которых они имеют место

$$\delta = (1 - \varphi_2/\varphi_{2,\text{адд}}) \times 100. \quad (9)$$

В обращенных ПФ взаимодействия, связанные с образованием гетеромежмолекулярных ассоциатов, приводят к сжатию смеси, и в результате к отрицательным значениям δ. Положение максимального по абсолютной величине отклонения δ обусловлено в конечном итоге стехиометрией ассоциатов и конкуренцией гомо- и гетеромежмолекулярных взаимодействий двух растворителей. В нормальных ПФ, напротив, диссоциация гомомежмолекулярных ассоциатов полярного модификатора, не взаимодействующего с разбавителем, может приводить к расширению, т.е. к положительным отклонениям величины δ. Для ПФ с галогенсодержащими компонентами, характеризующихся большой разницей растворителей по плотности, наблюдаются *S*-образные изменения значений δ от объемной доли компонентов. На рис. 2 приведены примеры изотерм δ–φ_2. Как видно из табл. 3, наибольшая разница между величинами $\varphi_{2,\text{адд}}$ и φ_2 имеет место для обращенных ПФ с составами, близкими к эквиобъемному (φ_2 = = 0.4–0.6) и составляет 2–4%.

Таким образом, рассмотренные в статье эмпирические зависимости плотности от объемной доли модификатора в бинарных подвижных фазах позволяют учесть неаддитивность объемных

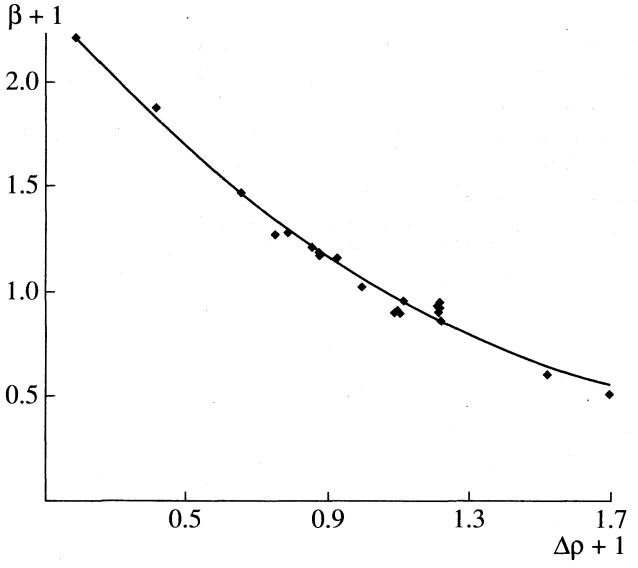


Рис. 2. Зависимость эмпирического коэффициента β от разности плотностей смешиваемых растворителей.

Таблица 2. Экспериментальные значения ρ (кг/м^3) для систем вода–тетрагидрофуран и вода–ацетонитрил при 293 K

φ_2	ρ	φ_2	ρ
вода–тетрагидрофуран		вода–ацетонитрил	
0.0000	998.5	0.0000	998.5
0.0996	991.4	0.1032	984.0
0.2077	986.4	0.2121	967.5
0.3527	976.0	0.3097	946.2
0.4093	966.5	0.4129	926.7
0.5206	962.0	0.5234	911.3
0.6124	946.8	0.6117	883.1
0.7128	934.4	0.7124	859.0
0.8130	923.0	0.8208	841.7
0.9026	903.8	0.9066	810.8
1.0000	889.7	1.0000	783.5

Таблица 3. Максимальные отклонения δ для различных бинарных систем при 298 K

Система	δ, %	φ_2
Гептан–диоксан	1.1	0.40
Циклогексан–диоксан	1.3	0.42
Гептан–этилацетат	0.9	0.40
Гексан–хлороформ	0.7	0.55
Гексан–1,2-дихлорэтан	1.3 и –1.3	0.25 и 0.80
Гексан–1-пропанол	0.2	0.25
Гексан–2-пропанол	0.6	0.30
Гексан–этанол	0.3	0.60
Дихлорметан–1-пропанол	0.3 и –0.7	0.36 и 0.83
Хлороформ–метанол	–0.3 и 1.2	0.15 и 0.75
Этилацетат–метанол	–0.1	0.48
Диэтиловый эфир–метанол	–1.2	0.40
Бензол–метанол	0.04	0.40
Ацетонитрил–метанол	–0.4	0.60
Тетрагидрофуран–метанол	–0.4	0.40
Вода–этанол (293 K)	–3.7	0.60
Вода–этанол	–3.2	0.60
Вода–метанол	–3.5	0.65
Вода–метанол (293 K)	–3.7	0.63
Вода–ацетон	–4.2	0.58
Вода–ацетонитрил	–2.0	0.55
Вода–2-пропанол	–3.4	0.50
Вода–тетрагидрофуран (293 K)	–1.7	0.55

свойств при оптимизации качественного и количественного состава, при сопоставлении и интерпретации хроматографических свойств подвижных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
2. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
3. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 172 с.
4. *Энгельгардт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М.: Мир, 1980. 245 с.
5. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам / Под ред. О. Микеша. М.: Мир, 1982. Т. 1. 400 с.
6. Препаративная жидкостная хроматография / Под ред. Б. Бидлингмейера. М.: Мир, 1990. 360 с.
7. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
8. *Фиалков Ю.Я.* Двойные жидкие системы. Киев: Техніка, 1969. 220 с.
9. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
10. *Рудаков О.Б.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2245.
11. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.
12. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969. Т. 1. 640 с.
13. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии: Пер. с англ. под ред. А. Хеншен и др. М.: Мир, 1988. 688 с.
14. *Гуськова Т.В.* Дис. ... канд. техн. наук. Воронеж: ВТИ, 1987. 198 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1307–1311

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.543.544

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ БАРБИТУРАТОВ В ИОН-ПАРНОЙ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1999 г. М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Н. Г. Кокиашвили, М. М. Рогава

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию 02.06.98 г.

Исследовано хроматографическое поведение барбитуратов в ион-парной обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Изучена зависимость фактора емкости некоторых барбитуратов от концентрации ион-парного реагента и количества органического модификатора методом математического планирования двухфакторного эксперимента второго порядка. Выбран ротатабельный план. Выведены эмпирические уравнения регрессии второго порядка, которые показывают, что зависимость удерживания от основных факторов имеет экстремальный характер, т.е. поверхности отклика значительно искривлены. Математически исследована "почти стационарная область" поверхности отклика.

Ион-парная обращенно-фазовая хроматография является превосходным методом разделения ионных соединений [1, 2]. Однако существует множество факторов, влияющих на разделение, например, тип и концентрация ион-парного реагента, концентрация противоионов, количество органического модификатора, pH подвижной фазы и т.д. [3], немаловажно и взаимодействие факторов. Поэтому исследование хроматографического поведения в ион-парных системах с применением традиционных пассивных экспериментов нецелесообразно. Для четкого выявления взаимовлияния действующих на разделение факторов более приемлемы методы планирования эксперимента, т.е. проведение активных экспериментов [4, 5].

Данные исследований хроматографических характеристик барбитуратов, как модельных соединений в обычной обращенно-фазовой, ион-парной и мицеллярной системах, часто используются для построения модели хроматографического удерживания в указанных системах [6–10].

Цель настоящей работы – исследование зависимостей фактора емкости k' барбитуратов от характеристических параметров подвижной фазы. Вывод эмпирических уравнений регрессий, связывающих фактор емкости с концентрацией ион-парного реагента и количеством органического модификатора, осуществлялся методом математического планирования двухфакторного эксперимента второго порядка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические анализы проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром-4" с автоматическим управлением и ультрафиолетовым детектором при комнатной температуре. Металлическую колонку (62 × 2 мм) наполняли стационарной фазой Сепарон-C_{18} (Лахема, Брно, Чехия). Подвижная фаза представляла 0.01 М раствор NaH_2PO_4, который модифицировали этанолом и октансульфонатом натрия (Romil Chemicals, Loughborough, Leics). Значение pH подвижной фазы доводили до 3.5 добавлением фосфорной кислоты. Расход подвижной фазы 50 мкл/мин. Мертвый объем колонки измеряли по максимуму пика метанола. В качестве модельных соединений использовали некоторые производные барбитуровой кислоты: барбитал(I), фенобарбитал(II) гексамидин(III), бензобамил(IV), нембутал(V), гексенал(VI). Образцы растворяли в метаноле. Хроматографическое поведение перечисленных выше барбитуратов изучали с девятью элюентами различного состава, предусмотренными математическим планом.

ВЫБОР ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ И ИХ УРОВНЕЙ

Для построения модели хроматографического удерживания на основе предварительных исследований в качестве основных факторов были выбраны: Z_1 – количество органического модификатора (этанол, мл/л) и Z_2 – концентрация ион-парного реагента (октансульфонат натрия, ммоль/л). Предварительные опыты показали, что зависимости удерживания барбитуратов от основных факторов Z_1 и Z_2 могут иметь экстремальный характер, поэтому было применено планирование второго прядка. Значения базисных уровней:

Таблица 1. Матрица планирования ($x_0 = +1$)

№	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2
1	−1	−1	+1	+1	+1
2	+1	−1	−1	+1	+1
3	−1	+1	−1	+1	+1
4	+1	+1	+1	+1	+1
5	$-\sqrt{2}$	0	0	+2	0
6	$+\sqrt{2}$	0	0	+2	0
7	0	$-\sqrt{2}$	0	0	+2
8	0	$+\sqrt{2}$	0	0	+2
9	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0

$Z_1^0 = 375$ мл/л, $Z_2^0 = 7$ ммоль/л; интервал варьирования: $h_1 = 75$ и $h_2 = 3$.

Известно, что в методах математического планирования используются безразмерные кодированные основные факторы x. Для перехода от концентрации органического модификатора и ион-парного реагента к соответствующим кодированным величинам применялись следующие линейные соотношения:

$$x_1 = (Z_1 - 375)/75, \quad (1)$$

$$x_2 = (Z_2 - 7)/3. \quad (2)$$

В качестве выходных параметров (откликов) Y_I–Y_{VI} были выбраны факторы емкости k' барбитуратов I–VI.

Выбранный нами план был ротатабельным. Такие планы обладают тем преимуществом, что количество информации, содержащееся в полученном уравнении регрессии зависит не от направления в факторном пространстве, а от удаления от центра плана. Соответствующая матрица планирования представлена в табл. 1. Этот план предусматривает проведение опытов в девяти точках факторного пространства, в том числе пять опытов в центре плана, где $x_1 = x_2 = 0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с указанным планом были определены факторы емкости шести барбитуратов в девяти точках факторного пространства, результаты которых приведены в табл. 2. В результате этих экспериментов можно получить уравнения регрессии второго порядка:

$$\hat{Y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2.$$

С помощью известного метода [5] были вычислены коэффициенты регрессии (b_i) для шести серий опытов. Для определения стандартных отклонений этих коэффициентов $S(b_i)$ использовались результаты опытов, проведенных в центре плана. Были вычислены соответствующие дисперсии воспроизводимости S^2, с помощью которых определялись указанные выше стандартные отклонения. Полученные значения представлены в табл. 3. С применением критерия Стьюдента осуществлялось "отсеивание" коэффициентов регрессии с доверительной вероятностью 80%. Низкое значение вероятности обусловлено срав-

Таблица 2. Результаты экспериментов

№	Y_I	Y_{II}	Y_{III}	Y_{IV}	Y_V	Y_{VI}	$\hat{Y}_I$	$\hat{Y}_{II}$	$\hat{Y}_{III}$	$\hat{Y}_{IV}$	$\hat{Y}_V$	$\hat{Y}_{VI}$
1	1.4	3.0	1.9	4.1	11.9	7.4	1.46	3.38	1.95	3.77	12.94	6.92
2	1.2	1.5	1.1	1.8	4.1	2.4	1.15	1.62	1.02	1.41	3.02	2.17
3	1.3	3.7	2.2	3.5	12.1	6.2	1.48	3.83	2.21	3.77	12.94	6.92
4	0.8	1.3	1.1	1.3	3	2.1	0.87	1.17	0.98	1.41	3.02	2.17
5	1.7	4.7	2.6	4.8	18.4	8.8	1.56	4.39	2.52	4.71	17.12	8.72
6	0.9	1.2	0.9	1.3	2.3	1.8	0.91	1.262	1.00	1.37	3.09	2.01
7	1.3	2.3	1.3	2.3	5.6	3.6	1.33	2.17	1.24	2.14	5.86	3.72
8	1.3	2.3	1.4	2.4	6.8	3.4	1.15	2.17	1.40	2.14	5.86	3.72
9	0.9	1.8	1.3	2.3	6.0	3.6	0.98	1.96	1.32	2.14	5.86	3.72
10	0.9	1.9	1.4	2.4	7.3	4.4	0.98	1.96	1.32	2.14	5.86	3.72
11	1.0	1.8	1.2	1.9	4.5	3.1	0.98	1.96	1.32	2.14	5.86	3.72
12	1.1	2.1	1.4	2.2	5.7	3.7	0.98	1.96	1.32	2.14	5.86	3.72
13	1.0	2.2	1.3	1.9	5.8	3.8	0.98	1.96	1.32	2.14	5.86	3.72

Таблица 3. Результаты математического исследования "почти стационарной" области поверхности отклика

Серия	$S(b_0)$	$S(b_1)=S(b_2)$	$S(b_{12})$	$S(b_{11})=S(b_{22})$	x_{1s}	x_{2s}	$\hat{Y}_s$	m_{11}	m_{12}	m_{21}	m_{22}	B_{11}	B_{22}
I	0.0374	0.0296	0.0418	0.0317	1.0471	0.5486	0.8428	0.7071	0.7071	–0.7071	0.7071	0.0915	0.1665
II	0.0812	0.0642	0.0907	0.0689	1.7571	1.8474	0.9883	0.2975	0.9547	–0.9547	0.2975	0.0719	0.4681
III	0.0374	0.0296	0.0418	0.0317	0.7333	–2.8515	1.0443	0.1628	0.9866	–0.9866	0.1628	–0.0062	0.2272
IV	0.1029	0.0814	0.1151	0.0878	1.3157	–	1.3629	1.0000	0	–	–	0.4489	0
V	0.4456	0.3523	0.4982	0.3779	1.1690	–	2.9616	1.0000	0	–	–	2.1208	0
VI	0.2083	0.1647	0.2329	0.1766	1.4453	–	2.0037	1.0000	0	–	–	0.8216	0

нительно большими погрешностями опытов, как видно из табл. 2 (опыты 9–13). После процедуры отсеивания получаем уравнения регрессии, содержащие только значимые коэффициенты:

$$\hat{Y}_I = 0.980 - 0.229x_1 - 0.063x_2 - 0.075x_1x_2 + 0.129x_1^2 + 0.129x_2^2, \quad (3)$$

$$\hat{Y}_{II} = 1.960 - 1.106x_1 - 0.225x_1x_2 + 0.433x_1^2 + 0.107x_2^2, \quad (4)$$

$$\hat{Y}_{III} = 1.320 - 0.538x_1 + 0.055x_2 - 0.075x_1x_2 + 0.221x_1^2, \quad (5)$$

$$\hat{Y}_{IV} = 2.140 - 1.181x_1 + 0.449x_1^2, \quad (6)$$

$$\hat{Y}_V = 5.860 - 4.959x_1 + 2.121x_1^2, \quad (7)$$

$$\hat{Y}_{VI} = 3.720 - 2.375x_1 + 0.822x_1^2. \quad (8)$$

В этих уравнениях параметры $\hat{Y}$ соответствуют эмпирическим оценкам условного математического ожидания фактора емкости. Значения этих параметров представлены в табл. 2. Путем сопоставления полученных значений соответствующим экспериментальным данным, представленным также в табл. 2, были вычислены остаточные дисперсии [5], а с помощью критерия Фишера была проверена адекватность уравнений (3)–(8). Как оказалось, на 5%-ном уровне значимости можно утверждать, что указанные уравнения адекватно описывают экспериментальные результаты.

Рассмотрение уравнений (3)–(8) показывает следующее.

1. Зависимости удерживания от основных факторов имеют экстремальный характер, поскольку квадратичные эффекты b_{22} и (или) b_{11} отличаются от нуля. Следовательно, поверхности отклика имеют так называемые "особые точки" (s). Все это указывает на существенное искривление поверхностей отклика, что в свою очередь оправдывает применение при исследованиях ион-парной системы методов планирования второго порядка.

2. Из уравнений (3)–(5) следует значительное взаимодействие основных факторов, так как $b_{12} \neq 0$. Это указывает на то, что влияние концентрации

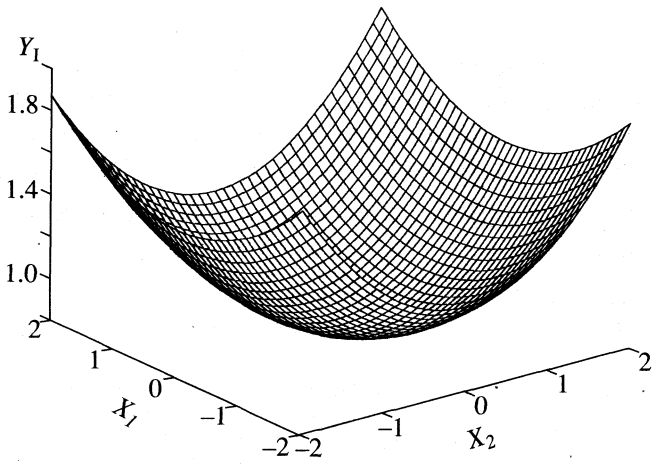


Рис. 1. Геометрический образ поверхности отклика $Y_I(X_1, X_2)$, определяемой уравнением (9) при B_{11} = = 0.0915 и B_{22} = 0.1665.

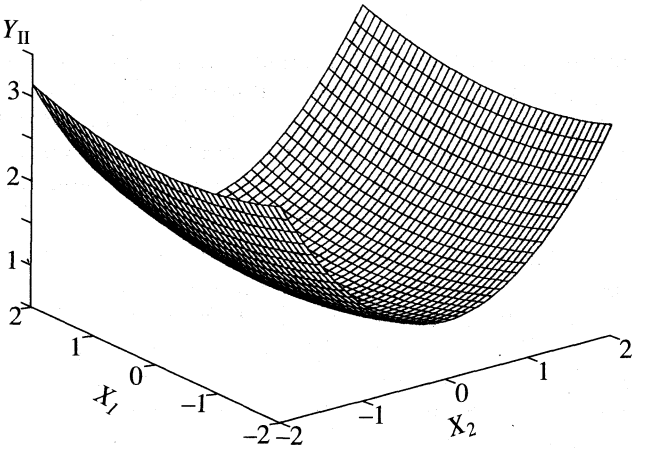


Рис. 2. Геометрический образ поверхности отклика $Y_{II}(X_1, X_2)$, определяемой уравнением (9) при B_{11} = = 0.0719 и B_{22} = 0.4681.

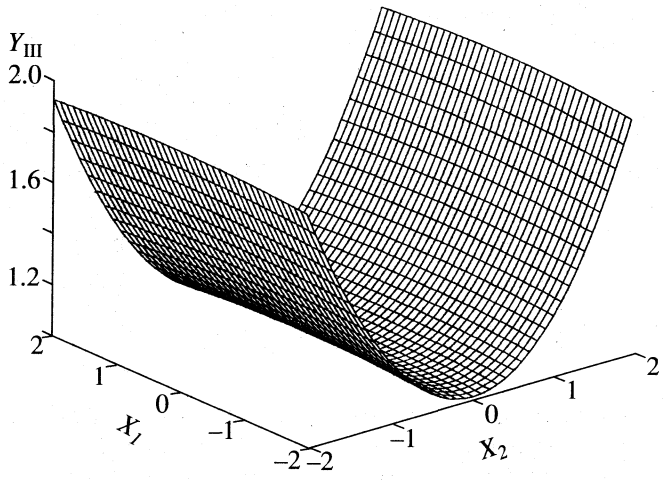


Рис. 3. Геометрический образ поверхности отклика $Y_{III}(X_1, X_2)$, определяемой уравнением (9) при B_{11} = = –0.0062 и B_{22} = 0.2272.

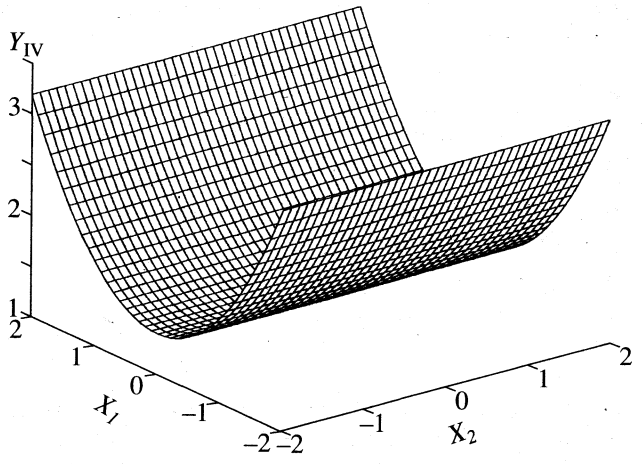


Рис. 4. Геометрический образ поверхности отклика $Y_{IV}(X_1, X_2)$, определяемой уравнением (9) при B_{11} = = 0.4489 и B_{22} = 0.

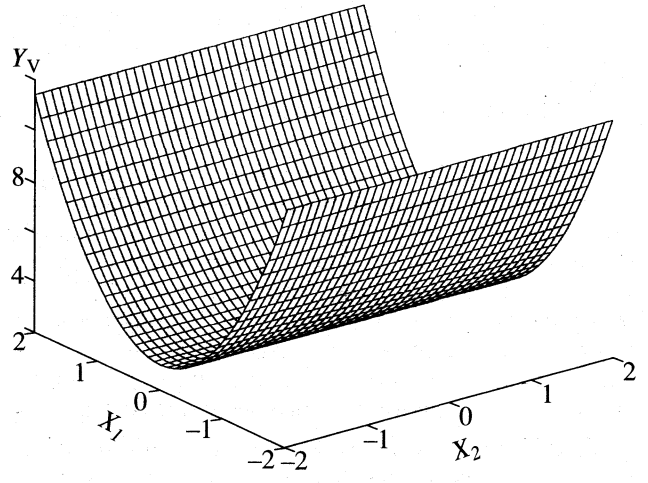


Рис. 5. Геометрический образ поверхности отклика $Y_V(X_1, X_2)$, определяемой уравнением (9) при B_{11} = = 2.1208 и B_{22} = 0.

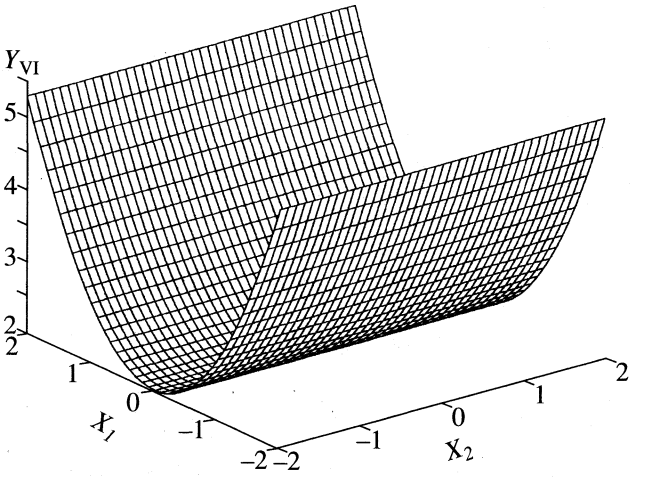


Рис. 6. Геометрический образ поверхности отклика $Y_{VI}(X_1, X_2)$, определяемой уравнением (9) при B_{11} = = 0.8216 и B_{22} = 0.

ион-парного реагента в подвижной фазе на фактор емкости существенно зависит от содержания этанола в элюенте. Поскольку все коэффициенты b_{i2} отрицательны, это приводит к уменьшению фактора емкости по сравнению с аддитивным результирующим эффектом.

3. На основе уравнений (6)–(8) можно заключить, что влияние концентрации ион-парного реагента на факторы емкости бензобамила, нембутала и гексенала незначительно и находится в пределах погрешностей наблюдений ($b_2 = b_{12} = b_{22} = 0$). Это означает, что первый фактор (содержание органического модификатора) действует на объект исследования практически независимо.

Для изучения поверхностей откликов второго порядка были составлены соответствующие канонические уравнения. С этой целью в первую очередь определялись координаты "особых точек" (s) в факторном пространстве x_{1s} и x_{2s}, а также соответствующие значения откликов в этих точках $\hat{Y}_s$. Вычисления проводились в соответствии [5]. Результаты представлены в табл. 3. Поскольку $\hat{Y}_{IV} - \hat{Y}_{VI}$ не зависят от x_2, то соответствующие координаты x_{2s} не определялись.

Для исключения линейных членов в уравнениях регрессии начала координат в факторном пространстве были перенесены в особые точки, затем координатные оси повернуты таким образом, чтобы в уравнениях исключались члены двойного взаимодействия. В результате этих преобразо-

ваний уравнения (3)–(8) были приведены к следующему каноническому виду:

$$\hat{Y} - \hat{Y}_s = B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2, \quad (9)$$

где X_1 и X_2 – новые канонические переменные, которые связаны с кодированными основными факторами (x_1, x_2) с помощью следующих линейных соотношений:

$$X_1 = m_{11}(x_1 - x_{1s}) + m_{12}(x_2 - x_{2s}),$$
$$X_2 = m_{21}(x_1 - x_{1s}) + m_{22}(x_2 - x_{2s}).$$

Численные значения коэффициентов m_{11}–m_{22} представлены в табл. 3 (по указанной выше причине коэффициенты m_{21} и m_{22} для $\hat{Y}_{IV} - \hat{Y}_{VI}$ не определялись). Параметры B_{11} и B_{22} в уравнении (9) являются каноническими коэффициентами и определяют вид соответствующих поверхностей отклика. Значения этих коэффициентов также представлены в табл. 3. Полученные данные позволяют заключить следующее.

1. В случае барбитала и фенобарбитала B_{11}, $B_{22} > 0$. Это означает, что поверхности отклика представляют эллиптические параболоиды, а особые точки "s" соответствуют минимумам этих поверхностей (рис. 1, 2). Поскольку $B_{11} < B_{22}$, то поверхности отклика растянуты вдоль оси X_1.

2. Для гексамидина канонические коэффициенты имеют противоположные знаки. Следовательно, поверхность отклика представляет гиперболический параболоид, особая точка "s" является точкой мини-макса (рис. 3). В данном случае $|B_{11}| \ll |B_{22}|$, поэтому поверхность также сильно растянута вдоль канонической оси X_1.

3. В случае бензобамила, нембутала и гексенала $B_{22} = 0$. Это означает, что поверхность отклика представляется в виде параболического цилиндра (рис. 4–6). Любая точка на оси X_2 может рассматриваться как особая точка поверхности отклика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomlinson E., Jefferies T.M., Rilley C.M.* // J. Chromatogr. 1978. V. 159. P. 315.
2. *Bidlingmeyer B.A.* // J. Chromatogr. Sci. 1980. V. 18. P. 525.
3. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.
4. *Безарашвили Г.С.* Планирование экспериментов. Тбилиси: Изд. ТГУ, 1989. 108 с.
5. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. школа, 1985. 327 с.
6. *Jandera P., Fischer J.* // J. Chromatogr. 1996. V. 728. P. 279.
7. *Fischer J., Jandera P.* // Ibid. 1996. V. 681. P. 3.
8. *Окуджава В.М., Рухадзе М.Д., Себискверадзе М.В.* // Ж. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 2098.
9. *Рухадзе М.Д., Себискверадзе М.В., Окуджава В.М., Ткешелиадзе Н.Б.* // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 121.
10. *Рухадзе М.Д., Окуджава В.М., Себискверадзе М.В., Рогава М.М.* // Там же. 1998. Т. 72. № 9. С. 1712.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1312–1315

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.183.12

ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННЫЙ ПЕРЕНОС В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ В РАМКАХ ТЕОРИИ ОБОБЩЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

© 1999 г. Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 17.03.98 г.

Предложено уравнение, обобщающее электропроводящие и диффузионные свойства ионообменных мембран, моделируемых в виде структурно-неоднородной двухфазной системы. Показано, что найденная единая математическая функция для описания электромассопереноса в неоднородной мембране позволяет выявить как аналогию между переносом заряда и массы, так и их существенные различия.

Ионообменные материалы по своему строению являются сложными гетерогенными системами. В их состав входят гелевые участки (гидратированные фиксированные группы с противоионами), участки инертного составляющего (полимерная матрица, полиэтилен, поливинилхлорид и т.п.), межгелевые промежутки, заполненные равновесным раствором. Последний обладает свойствами свободного раствора и неизбежно проникает в ионообменник в процессе его набухания [1]. Анализ явлений переноса в такой структурно-неоднородной среде может быть проведен на основании принципа обобщенной проводимости или теории эффективных сред, широко используемых для описания результирующих свойств гетерогенных систем (электропроводность, диффузия, диэлектрическая проницаемость, магнитная индукция и др.) по свойствам индивидуальных фаз [2, 3]. Однако реальные многофазные системы практически никогда не ведут себя в соответствии со строгой теорией из-за наличия характерных для той или иной конкретной системы осложняющих обстоятельств, поэтому известные из литературы уравнения [1–4] являются или эмпирическими, или теоретическими приближениями.

Идеальным объектом для проверки уравнений, связывающих между собой результирующие неаддитивные свойства механической смеси с индивидуальными свойствами компонентов и геометрическими особенностями системы, является ионообменная колонка [5]. Удельную электропроводность гранулированных ионитов можно измерять с погрешностью менее 5%, а электропроводность равновесного раствора – не более 1%. Возможность полного отделения раствора от твердофазного ионита позволяет точно измерить объемы фаз, и следовательно, их концентрации. При использовании для измерения переменного тока и для раствора, и для ионита удается полностью устранить электрохимическую поляризацию. В работе [5] система ионообменной колонки была успешно применена для экспериментальной проверки уравнений теории обобщенной проводимости и расчета результирующей электропроводности подобных систем в широком интервале значений коэффициентов наполнения.

Весьма удачным для описания процесса массопереноса в ионообменных материалах оказалось моделирование их строения в виде двухфазной системы [1, 5–8]. Группировка элементов в фазы проводится по типу проводимости: гелевая фаза с униполярной проводимостью включает в себя гелевые участки и инертный наполнитель. Межгелевый раствор с ионной проводимостью представляет собой вторую фазу. В этом случае и для диффузионной проницаемости, и для электропроводности можно записать обобщенное уравнение вида

$$L_m^\alpha = f_1 L_1^\alpha + f_2 L_2^\alpha, \qquad (1)$$

в котором L_m – обобщенная проводимость (удельная электропроводность или коэффициент диффузионной проницаемости); L_1, L_2 – проводимости индивидуальных фаз; f_1, f_2 – объемные доли фаз ($f_1 + f_2 = 1$); α – параметр, отражающий характер взаимного расположения фаз (соотношение долей последовательного и параллельного соединения проводящих участков). Индекс 1 относится к гелевой фазе, а индекс 2 – к фазе равновесного раствора. Если мембрана находится в поле действия электрического и концентрационного градиентов, вызывающих потоки заряда и массы вещества и определяющих электропроводящие и диффузионные свойства мембран, то параметры обобщенной проводимости L_1, L_2, и L_m по своему смыслу могут быть названы электродиффузионными коэффициентами.

Целью данной работы является анализ уравнения (1) для описания результирующих значений электропроводности и диффузии мембран в виде единой математической функции.

В практике электрохимических измерений для описания электропроводности ионообменных

мембран весьма удобным оказалось применение показательного выражения [8, 9]

$$\kappa^* = \kappa_{iso}^{f_1}\kappa^{f_2}, \quad (2)$$

полученного из уравнения (1) при условии $\alpha \longrightarrow 0$. В этом выражении κ^* и κ– удельная электропроводность мембраны и раствора соответственно, κ_{iso} – электропроводность в точке изоэлектропроводности, равная электропроводности гелевой фазы. Уравнение (2) позволяет достаточно корректно оценить объемные доли проводящих фаз и электропроводность гелевой фазы.

Попытка использовать подобную форму уравнения для описания диффузионной проницаемости мембран показала, что в этом случае не удается получить информацию об объемных долях проводящих фаз и нерешенным остается вопрос о том, как выразить диффузионную проницаемость гелевой фазы [8, 10, 11]. Поэтому для случая диффузии электролита применяется уравнение вида

$$P^* = [f_1\bar{P}^{\alpha} + f_2D^{\alpha}]^{1/\alpha}, \quad (3)$$

где P^*, $\bar{P}$ – коэффициенты диффузионной проницаемости соли через ионообменную мембрану и гелевую фазу; D – коэффициент диффузии соли в растворе.

В работах [12, 13] удалось охарактеризовать диффузионную проницаемость гелевой фазы с помощью комплексного параметра G и показать, что уравнение (3) можно применять для оценки геометрического параметра α. Оценки α, выполненные в [12], подтвердили "чувствительность" уравнения (3) к фактору пространственной ориентации проводящих фаз, в то время как уравнение (2) слабо зависит от величины α. Это связано с различиями в физической сущности электропроводности и диффузионной проницаемости. В высокоемких ионитах электропроводность определяется электромиграционным потоком, зависящим от подвижности и количества противоионов в мембране, при этом обе фазы вносят свой вклад. В случае же диффузии соли гелевая фаза является диффузионным барьером, лимитирующей стадией является диффузия коионов. Поэтому величина диффузионного потока существенно зависит от ориентации фаз.

Правомерность использования данного подхода, применяемого во многих работах [7, 8], по ряду причин все же вызывает сомнения. При обработке экспериментальных данных, отражающих зависимость электропроводности и диффузионной проницаемости мембран от электропроводности раствора, выраженную в билогарифмических координатах, прослеживается линейная зависимость между величинами, отвечающая соотношению (2). Строго говоря, формула (3) не соответствует соотношению (2). Кроме того, продолжает оставаться без ответа вопрос, почему в одном и том же материале – ионите для описания переноса однотипных ионных субстанций используются разные по структуре уравнения переноса? Экспериментально установлено [1], что при низких концентрациях равновесного раствора, когда электропроводность последнего стремится к нулю, электропроводность системы не снижается до нуля (как следует из формулы (2)), а устремляется к некоторой постоянной величине. Этот факт можно объяснить на основе теории проводимости гетерогенных систем, когда одна из фаз по свойствам близка к изолятору [14]. В последнем случае, к сожалению, возникает противоречие, не согласуемое с равенством (2). Степенное соотношение (3) не содержит этого недостатка и, если одна из фаз перестает обладать диффузионной проводимостью, то соответствующая диффузионная характеристика стремится к некоторому ожидаемому пределу.

Сохраним традиционное моделирование набухшей гетерогенной ионообменной мембраны в виде двухфазной системы, состоящей из фазы гелевых участков и фазы межгелевых промежутков. Как было показано в работах [12, 13], для 1,1-валентного электролита имеют место соотношения

$$L_1 = \kappa_{iso}/F^2 \text{ и } L_2 = \kappa/F^2. \quad (4)$$

Отсюда можно получить выражение для электропроводности мембраны на переменном токе:

$$\kappa^* = [f_1\kappa_{iso}^{\alpha} + f_2\kappa^{\alpha}]^{1/\alpha}. \quad (5)$$

Теперь уравнение (1) преобразуем применительно к диффузии соли. Учитывая, что, согласно [8, 11–13],

$$L_1 = \bar{D}_-\bar{c}_-/RT \text{ и } L_2 = Dc/RT, \quad (6)$$

$$P^*c = [f_1(\bar{D}_-\bar{c}_-)^{\alpha} + f_2(Dc)^{\alpha}]^{1/\alpha}, \quad (7)$$

где $\bar{D}_-$ – коэффициент диффузии коионов в геле; $\bar{c}_-$ и c – концентрации коионов в геле и концентрация раствора.

Выражение $\bar{D}_-\bar{c}_-$, содержащее только коэффициент диффузии и концентрацию коионов, полностью описывает перенос соли в гелевой части ионита, так как подавляющая концентрация противоионов, отвечающая обменной емкости ионита, по сравнению с доннановски сорбированными коионами, не тормозит процесса переноса коионов, а следовательно, и соли. Используя известное соотношение Доннана для 1,1-зарядных ионов [8]

$$\bar{c}_- = k_dc^2/Q, \quad (8)$$

а также введенное в работах [12, 13] обозначение

$$G = k_d\bar{D}_-/Q, \quad (9)$$

получим

$$\bar{D}_-\bar{c}_- = Gc^2. \quad (10)$$

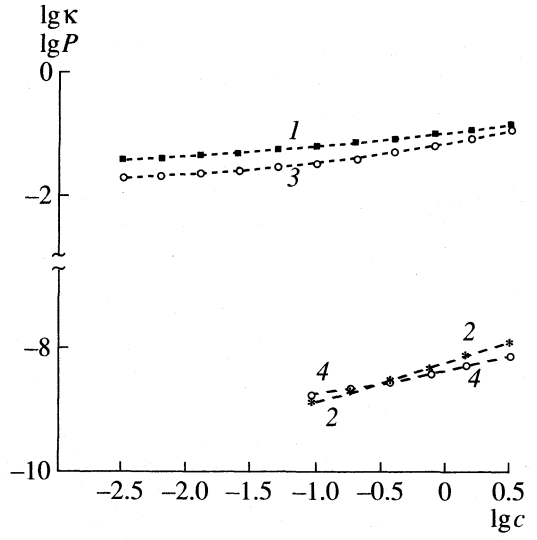


Рис. 1. Зависимости электропроводности κ*(Ом$^{-1}$ дм$^{-1}$) (*1, 3*) и диффузионной проницаемости P^*(дм^2/с) (*2, 4*) от концентрации раствора в билогарифмических координатах: *1, 2* – МК-40; *3, 4* – МА-41.

Здесь k_d – константа Доннана, Q – емкость гелевой части ионита. С физической точки зрения, параметр G (параметр Гнусина) характеризует вклад гелевой фазы ионообменного материала в кинетические процессы в мембранных системах [12, 13]. После соответствующих подстановок в уравнение (7) получаем следующее соотношение, аналогичное выражению (5), приведенному выше для электропроводности мембраны:

$$P^* = [f_1(Gc)^\alpha + f_2 D^\alpha]^{1/\alpha}. \quad (11)$$

Полученные выражения (5) и (11) характеризуют электропроводность и диффузионную проницаемость структурно-неоднородной ионообменной мембраны и являются определяющими при описании явлений переноса. Если ввести безразмерные величины, то эти уравнения можно обобщить и представить в виде

$$Y = [f_1 + f_2 X^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (12)$$

где для электропроводности

$$Y_\kappa = \kappa^*/\kappa_{iso}, \quad X_\kappa = \kappa/\kappa_{iso}, \quad (13)$$

а для диффузионной проницаемости

$$Y_P = P^*/Gc, \quad X_P = D/Gc. \quad (14)$$

Параметры ионообменных мембран

N	Мембрана	κ_{iso}, См/дм	f_1	α	$G \times 10^9$, дм^5/моль с
1	МК-40	0.064	0.80	0.15	1.98
2	МА-41	0.028	0.80	0.28	0.61

Обобщенное уравнение (12) выражает сущность, отражающую проводящие свойства гетерогенной мембраны как неоднородной системы, независимо от природы носителей потока. Независимые переменные X и Y связаны между собой параметрами f и α, которые характеризуют геометрию проводящей среды. Как видно из уравнений (13) и (14), переход к безразмерному виду достигается путем нормирования электропроводности и диффузионной проницаемости к соответствующим характеристикам гелевой фазы.

Для проверки данного подхода использованы результаты экспериментального исследования наиболее распространенных катионообменных и анионообменных гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 [15]. В таблице приведены величины параметров, формирующих, в соответствии с уравнением (10), безразмерные координаты X и Y как для случая электропроводности ионообменных мембран, так и для их диффузионной проницаемости. Параметры κ_{iso}, f_1 и α взяты из работы [8]; параметр G рассчитан по формуле (9) с использованием значений D и Q, приведенных в [8]; k_d = = 0.1; $D_{NaCl} = 1.48 \times 10^{-7}$ дм^2/с [16].

На основании приведенных параметров для этих мембран с помощью уравнения (12) рассчитаны концентрационные зависимости электропроводности и диффузионной проницаемости. Полученные результаты изображены на рис. 1 в билогарифмических координатах $\lg\kappa^* - \lg c$ и $\lg P^* - \lg c$ в виде двух серий кривых. Первая серия кривых (*1, 3*) относится к электропроводности, вторая (*2, 4*) – к коэффициенту диффузионной проницаемости. Необходимо отметить, что протяженность кривых по оси абсцисс ограничивалась зоной концентраций, в пределах которой получаются достоверные экспериментальные результаты. При измерении электропроводности эта зона находится в пределах 0.001–3 М растворов, при измерении проницаемости – 0.1–3 М растворов. Нижний и верхний пределы концентрации при этом определяли на основании экспериментальных данных, допускающих ошибку измерения, не превышающую 5%.

Приведенный материал убедительно объясняет видимую линейную зависимость электродиффузионных характеристик от концентрации в билогарифмических координатах, наблюдаемую на практике, хотя при принципиально строгом подходе противоречащую соотношению (2). Линейный регрессионный анализ точек на кривых показал, что их среднее квадратичное отклонение от прямой для мембраны МК-40 составляет всего лишь величину 3.4×10^{-3},а для мембраны МА-41 – 6.2×10^{-4}.

Безразмерное соотношение (12) можно проверить также другим способом. На рис. 2 на примере тех же образцов МК-40 и МА-41 приведены безразмерные параметры, относящиеся к элект-

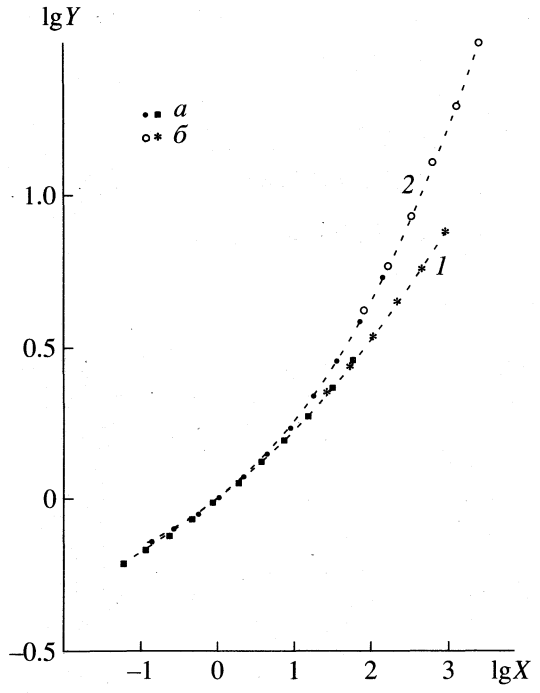


Рис. 2. Билогарифмическая зависимость безразмерных параметров Y и X для мембран МК-40 (*1*) и МА-41 (*2*) при различной концентрации раствора: *а* – данные по электропроводности; *б* – данные по диффузионной проницаемости.

ропроводности и диффузии в зависимости от концентрации раствора. Из выражений (2) и (13), относящихся к электропроводности, видно, что оба безразмерных параметра $X_к$ и $Y_к$ с увеличением концентрации раствора возрастают. В самом деле, при росте концентрации раствора растет электропроводность и раствора, и мембраны, а также возрастают связанные с ними безразмерные параметры Y и X. В случае диффузионного переноса, наоборот, безразмерные параметры Y и X с ростом концентрации уменьшаются. Это происходит в силу того, что концентрация раствора располагается в знаменателях выражений (14) для безразмерных параметров.

Форма кривых в обоих случаях зависит от свойств мембраны, в частности, от электропроводности в точке изоэлектропроводности κ_{iso} и диффузионного параметра G. Но между тем, из рис. 2 следует, что каждая из приведенных на графике кривых, относящихся к конкретной мембране, по существу, состоит из двух функций: одна относится к безразмерным параметрам, характеризующим электропроводность, а другая – к безразмерным параметрам, характеризующим коэффициент диффузионной проницаемости. Один сорт точек на кривых относится к электрическим, а другой к диффузионным безразмерным параметрам. Эти две кривые накладываются одна на другую, так как отвечают одной и той же теоретической функции (12). Как следует из формул (13) и (14), а также видно из рис. 2, все такого рода кривые в билогарифмических координатах проходят через одну и ту же точку (0, 0), отвечающую точке изопроводимости. Другие следствия, связанные с безразмерным соотношением (12), подлежат дальнейшему изучению.

Полученный результат подтверждает общность процессов переноса зарядов при протекании тока и переноса ионов при диффузии соли и демонстрирует возможность описания этих процессов одним и тем же безразмерным уравнением переноса (12). Одновременно следует отметить, что взаимно противоположное влияние роста концентрации на изменение безразмерных параметров этого уравнения в случае диффузии и в случае протекания тока свидетельствует о том, что между этими двумя явлениями не существует полной аналогии.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32780).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д.* Электрохимия гранулированных ионитов. Киев: Наук. думка, 1972. 180 с.
2. *Оделевский В.И.* // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. N 6. С. 667.
3. *Оделевский В.И.* // Там же. 1951. Т. 21. N 6. С. 679.
4. *Дульнев Г.Н., Новиков В.В.* Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
5. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Бекетова В.П., Меркулова Т.А.* // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 11. С. 1712.
6. *Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечков А.И.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. N 6. С. 1518.
7. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
8. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
9. *Гнусин Н.П., Березина Н.П.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2129.
10. *Бекетова В.П.* Влияние неоднородности ионитов на явления переноса в гетерогенных мембранах: Дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КГУ, 1977. 173 с.
11. *Заболоцкий В.И., Лебедев К.А.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. N 7. С. 905.
12. *Гнусин Н.П., Ивина О.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. N 9. С. 2461.
13. *Гнусин Н.П.* Электроперенос простой соли через структурно-неоднородные селективные (ионообменные) мембраны. Кубан. гос. ун-т. Краснодар, 1990. 10 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы. 12.02.90. N 178–хп90.
14. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Дворкина Г.А.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. N 11. С. 1342.
15. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1977. 32 с.
16. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1316–1318

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.12+543.544.5

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА С АМИНОКИСЛОТОЙ

© 1999 г. Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 14.07.98 г.

Методом изотермической кинетики определен механизм отдельных стадий процесса взаимодействия аминокислоты с сульфокатионитом КУ-2 × 8. Вычислены значения кинетических параметров этого процесса. Установлены механизм и особенности кинетики сорбции аминокислоты на катионите при различных температурах.

Химические реакции в системе, включающей хотя бы один твердый реагент, характеризуются специфическими кинетическими закономерностями, которые определяются механизмом реакции и совокупностью кинетических параметров ее отдельных стадий. Процесс взаимодействия катионита и аминокислоты можно рассматривать как простую гетерогенную реакцию, так как химическое превращение в данной системе происходит как в пределах реакционной зоны, так и на реакционной поверхности раздела взаимодействующих фаз [1]. Это подтверждается характерным видом кинетической кривой сигмоидной формы и возможностью воздействовать на каждую стадию суммарного процесса по отдельности [2]. В настоящее время число работ о кинетике сорбции аминокислот ионитами ограничено [3–5].

Цель данной работы – определение кинетических характеристик и установление механизма процесса взаимодействия аминокислоты и катионита при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетики и механизма процесса сорбции аминокислоты на катионите проводили для сульфокатионообменника КУ-2 × 8 гелевого типа, так как он обладает хорошими кинетическими свойствами, обеспечивающими в ходе процесса полное и сравнительно быстрое замещение ионов [6], и для ароматической аминокислоты – фенилаланина ($Phe^{\pm}$) в виде биполярного иона при pH 6.20. Емкость катионита КУ-2 × 8 по ионам фенилаланина составила 4.59 мг-экв/г. Исследования проводили при 287, 283 и 293 K. Использовали узкую фракцию зерен ионообменника сферической формы (0.55–0.58 мм). Сорбцию аминокислоты осуществляли в статических условиях методом ограниченного объема [7]. Для оценки механизма и кинетических параметров процесса сорбции фенилаланина применяли метод, основанный на связи степени превращения вещества и времени. Выбор функции $g(\alpha)$, описывающей механизм процесса на каждой ступени взаимодействия, осуществляли способом, описанным в [1].

Рассчитывали значения кинетических параметров: эффективного коэффициента диффузии ионов $Phe^{\pm}$ в зерне ионита ($\bar{D}_{эф}$; $см^2/с$), когда процесс лимитировался внутренней диффузией; и константу скорости химической реакции (k, $с^{-1}$), когда определяющую роль в суммарном процессе играла химическая реакция.

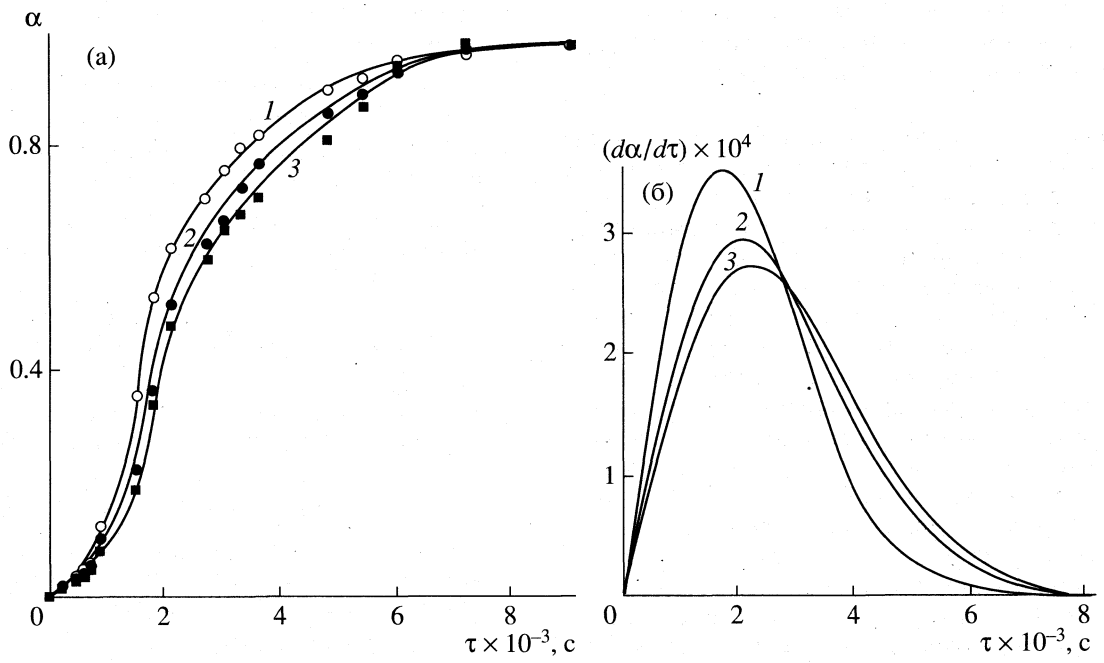
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке представлены кинетические кривые процесса сорбции цвиттер-ионов фенилаланина катионитом КУ-2 × 8 при различных температурах. *S*-образный вид кривых предполагает протекание процесса сорбции в виде последовательных этапов через ряд промежуточных состояний [8]. Для их описания следует использовать разные кинетические модели. Для каждой установленной стадии, соответствующей определенному интервалу степени превращения (α), оценивали кинетические характеристики, используя зависимость $\lg g(\alpha)$ от τ [1,8].

Функция $g(\alpha)$ описывает процесс на разных ступенях взаимодействия, в таблице представлены значения кинетических характеристик процесса при различных α и дисперсия в области линейной функции $g(\alpha)$. Как видно из таблицы, при всех исследуемых температурах на первой ступени (α = 0.02–0.53) процесс лимитируется внутридиффузионной стадией, описываемой уравнением трехмерной диффузии [1]

$$g(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2.$$

Для этой стадии можно рассчитать эффективные коэффициенты диффузии, используя асимп-



Кинетические кривые процесса сорбции цвиттер-ионов фенилаланина катионитом КУ-2 × 8 при различных температурах (*1* – 293, *2* – 283, *3* – 278 K) в координатах степень превращения α – время (а) и скорость превращения $d\alpha/d\tau$ – время (б).

тотическое выражение для начального участка кинетической кривой в случае сферического зерна [9, 10]. С понижением температуры процесса значения эффективных коэффициентов трехмерной диффузии уменьшаются: 4.23×10^{-8}, 2.07×10^{-8} и 1.74×10^{-8} см^2/с соответственно для 293, 283 и 278 K. Такое изменение $\overline{D}_{эф}$ может быть обусловлено совокупным влиянием целого ряда факторов, среди которых главным является дегидратация сорбента при поглощении аминокислоты [8].

На второй ступени взаимодействия (α = 0.53–0.82), когда химическая реакция играет определяющую роль, для катионита КУ-2 × 8, содержащего ионы фенилаланина, функция $g(\alpha)$ описывается уравнением сжимающейся сферы [11]

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}.$$

Вычисленные значения констант скорости уменьшаются с понижением температуры. Это, вероятно, объясняется образованием продукта на поверхности реакционной зоны и ограниченной глубиной каналов и пор ионита, по которым движутся ионы аминокислоты от периферии зерна к центру [9].

В области α = 0.82–0.98 (третья ступень) кинетика процесса сорбции лучше описывается уравнением зародышеобразования [12]

$$g(\alpha) = -\lg(1 - \alpha)^{1/3}.$$

Причем при понижении температуры эффект зародышеобразования проявляется ярче. Возможно, это связано с выгодностью сорбции аминокислоты на карбоксильных группах уже поглощенного амфолита, что способствует образованию ассоциатов, являющихся активными центрами при зародышеобразовании [13]. Обратно пропор-

Кинетические характеристики процесса сорбции аминокислоты ($Phe^{\pm}$) катионитом КУ-2 × 8 при различных температурах (σ – дисперсия)

α	Механизм	$k \times 10^2$, с$^{-1}$	$\sigma \times 10^3$
293 K			
0.03–0.53	I	–	1.25
0.53–0.82	II	4.93	3.10
0.82–0.98	III	6.22	2.12
283 K			
0.02–0.37	I	–	0.80
0.37–0.77	II	3.57	1.15
0.77–0.98	III	6.77	1.27
278 K			
0.02–0.34	I	–	1.87
0.34–0.71	II	3.18	2.01
0.71–0.98	III	7.55	0.59

Примечание. Механизм I – трехмерная диффузия, II – сжимающаяся сфера, III – зародышеобразования.

циональная зависимость между температурой процесса и величиной константы скорости зародышеобразования подтверждает данное предположение.

На основании исследования кинетических закономерностей процесса сорбции фенилаланина на катионите КУ-2 × 8 при различных температурах можно сделать вывод о том, что данный процесс происходит стадийно, каждая стадия описывается своей кинетической моделью. В ходе работы было определено, что при всех используемых температурах процесс проходит через одинаковые стадии. При понижении температуры значения эффективных коэффициентов диффузии, характеризующие внутридиффузионную стадию, уменьшаются так же, как и константы скорости, рассчитанные по уравнению сжимающейся сферы. Кинетические параметры, ответственные за химическую стадию зародышеобразования, наоборот, увеличиваются с понижением температуры процесса. Вероятно, такое изменение кинетических характеристик системы ионит–аминокислота связано с высокой избирательностью процесса и образованием дополнительных связей между сорбатом и сорбентом [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
2. *Продан Е.А.* Неорганическая топохимия. Минск: Наука, 1986. 238 с.
3. *Либинсон Г.С.* Сорбция органических ионов ионитами. М.: Медицина, 1979. 181 с.
4. *Martinez M., Carracio A., Casillas J.L., Aracil J.* // Ind. and Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. № 12. P. 4486.
5. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Химия, 1969. 335 с.
6. *Николаев Н.И.* Кинетика ионного обмена на смолах / Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 32–38.
7. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. С. 97–99.
8. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Кравченко Т.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1854.
9. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
10. *Туницкий Н.Н.* Диффузия и случайные процессы. Новосибирск: Наука, 1970. 116 с.
11. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
12. *Ерофеев В.В.* // Докл. АН СССР. 1946. Т. 52. № 6. С. 515.
13. *Муравьев Д.Н., Обрезков О.Н.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 398.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1319–1321

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.13

ЭЛЕКТРООКРАШИВАНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Li_2O–P_2O_5–WO_3

© 1999 г. А. А. Ходяков, В. В. Громов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 06.08.98 г.

Показано, что механизм электроокрашивания литиевовольфрамофосфатных стекол при инжекции в них электронов обусловлен компенсацией внедренного заряда ионами лития. Установлено, что возникновение центров окраски сопровождается образованием в исследованных системах со стороны катода литий-вольфрамовых бронз (Li_xWO_3). Обнаружено, что присутствующая в стекле структурно-связанная вода перемещается в объеме стекол в форме гидроксил-ионов к аноду (поэтому гидроксил-ионы не участвуют в стабилизации центров окраски).

Электроокрашивание литиевовольфрамофосфатных стекол под действием электрического поля [1, 2] во многом определяется процессами миграции в них ионов лития и протонов. Источником последних могут быть как молекулы воды адсорбционного происхождения, так и структурно-связанные в стекле. Однако до настоящего времени не выяснена роль структурно-связанной воды в процессе электроокрашивания, так как отсутствуют сведения не только о химических формах движущихся в стекле водородосодержащих частиц, поставщиком которых является вода, но также и данные о скорости их перемещения.

Для проверки роли ионов лития и структурно-связанной воды в процессе электроокрашивания стекол была выбрана система Li_2O–P_2O_5–WO_3 (табл. 1). Как следует из табл. 1, стекло I имеет более высокую электропроводность, по сравнению со стеклом II. Это определяется не только изменением соотношения основных оксидов, но и увеличением содержания захваченной (примесь) воды, которая структурно стабилизирована в сетке стекла. Содержание такой воды может достигать 1–2 мол.% [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электропроводность исследуемых стекол измеряли при постоянном напряжении с использованием двухэлектродной схемы.

Используемый источник питания (УИП-1) позволял варьировать напряжением в интервале 0–600 В. Нестабильность напряжения при нагрузке источника не превышала 1% измеряемой величины, погрешность измерений составляла ±2%. Величина проходящего через образец тока измерялась приборами В7-30 и Ф-116, позволяющими регистрировать токи в диапазоне 10^{-5}–10^{-13} А. Погрешность измерения сопротивления образцов (R) при $R \le 10^9$ Ом составляла ±5% и при 10^9 Ом – ±10%.

В качестве материалов электродов использовали платину, для улучшения токового контакта поверхность образцов стекла (плоско-параллельные пластины (0.2–0.4) × 2.0 × 2.0 см) покрывали слоем графита. Такая система контактов с охранным кольцом позволяла проводить измерения сопротивления (электропроводности) при повышенных температурах в атмосфере воздуха. Площадь контакта между образцами стекла и электродами составляла 1 $см^2$.

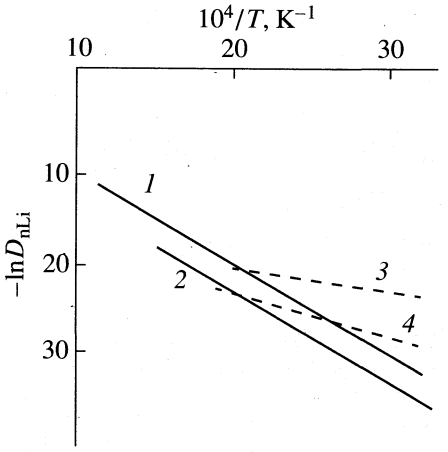
Измерения осуществляли в режиме ступенчатого нагрева (охлаждения) образцов с интервалом 25–50°С.

Исследование процесса электроокрашивания стекол проводили на спектрофотометре СФ-8 при комнатной температуре. Образцы стекла помещали в специальную ячейку, которая позволяла выполнять оптические измерения при подаче на образец электрического поля (100 В/м), направленного параллельно пучку проходящего света [4]. Эффективность электроокрашивания характеризовалась отношением изменения оптической плотности к количеству электричества (заряд), прошедшему через образец.

С целью установления роли ионов лития и протонов воды в процессе электроокрашивания в исследованных стеклах были определены коэффициенты диффузии лития (D_{Li}) и тяжелого изотопа водорода–трития (D_T). Гомогенно-распределенный в объеме изученных материалов тритий (^3H) был получен посредством облучения стекол нейтронами ($^6Li(n, \alpha)^3H$, $^7Li(n, n', \alpha)^3H$).

Таблица 1. Исследуемые образцы стекол

Стекло	Состав, мол.%			σ, См/м
	Li_2O	P_2O_5	WO_3	
(I)	40	20	40	2.8×10^{-8}
(II)	33	33	33	1.0×10^{-10}



Изменение коэффициента диффузии водородосодержащих частиц ($D_П$) в стеклах I и II (*1* и *2* соответственно), а также коэффициента диффузии лития (D_{Li}) (*3* и *4* для стекол I и II соответственно).

По кинетике выделения трития из облученных образцов находился коэффициент диффузии трития ($D_Т$). Далее по выражению (1) рассчитывались значения $D_П$

$$(D_П - D_Т)/D_Т = (M_Т/M_П)^{1/2} - 1, \qquad (1)$$

где $M_П$ и $M_Т$ – масса протий- и тритийсодержащих частиц. Коэффициент диффузии ионов лития также определялся расчетным путем [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В изучаемых образцах стекол перенос заряда осуществляется в основном катионами, мигрирующими по катионным вакансиям [1, 2]. Собственно процесс электроокрашивания стекол при этом сводится к формированию центров окраски вследствие захвата электронов (инжектируемых из электродов) катионными вакансиями. Катионы в такой модели окрашивания выполняют роль локальных компенсаторов заряда, привносимого в стекло электронами [1]. Электроокрашивание данных стекол (появление синего цвета) формируется со стороны катода и сохраняется неопределенное время. Толщина окрашенной зоны составляет несколько десятков микрон.

Таблица 2. Значение параметров, характеризующих электроокрашивание литиевовольфрамофосфатных стекол при 23°C

Образец	$D_п$, см^2 с$^{-1}$	D_{Li}, см^2 с$^{-1}$	$D_{Li}/D_п$
I	6.3×10^{-16}	5.1×10^{-12}	0.8×10^4
II	8.9×10^{-17}	2.8×10^{-14}	0.3×10^3

Примечание. Отношение эффективностей окрашивания стекло I/стекло II составляет 250.

С увеличением содержания Li_2O в сетке стекла отмечено повышение эффективности электроокрашивания (как скорости электроокрашивания, так и его интенсивности). Например, эффективность электроокрашивания (т.е. отношение изменения оптической плотности к заряду, полученному в результате инжекции электронов из катода) в стекле I составила (9–12) Кл$^{-1}$ см^2, а в стекле II ~50×10^{-3} Кл$^{-1}$ см^2. Поскольку в стекле II содержание Li составляет 33 мол.%, а в стекле I 40 мол.% (табл. 1), то, вероятнее всего, именно ионы лития определяют динамику электрохромного эффекта в исследуемых системах.

Процессы диффузии и электропереноса ионов в стеклах близки по природе, что количественно описывается соотношением Эйнштейна–Нернста

$$\sigma = Dc_i(z_ie)^2/(jkT), \qquad (2)$$

где σ – электропроводность, D – коэффициент диффузии иона, c_i – концентрация ионов в единице объема, z_i – заряд иона, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, j – число переноса иона.

Из данного выражения следует, что ион, обладающий бóльшим значением D, при прочих равных условиях дает больший вклад в изменение электропроводности и электроокрашивание стекла.

Однако, как уже упоминалось, изучаемые стекла содержат значительные количества структурно-связанных молекул воды, которые являются естественным источником ионов водорода. Поэтому для определения вкладов ионов лития и протонов в процессы, связанные с электроокрашиванием стекол, были экспериментально измерены значения D_{Li} и $D_П$ (рисунок).

Как видно из рисунка, для обоих типов стекол $D_{Li} > D_П$, что, на первый взгляд, кажется странным. Однако этот результат вполне понятен, если учесть, что массоперенос водорода в данных системах реализуется главным образом ионами OH^- (на 80–90%), а не в виде ионов H^+ [4].

В табл. 2 приведены сравнительные характеристики электроокрашивания и диффузии водородосодержащих частиц и лития.

Из сравнения значений величин, приведенных в табл. 2, следует, что увеличение подвижности лития коррелируется с ростом эффективности электроокрашивания. Так, $D_П$(стекло I)/$D_П$ (стекло II) ≃ 7, а D_{Li}(стекло I)/D_{Li}(стекло II) ≃ 180. По-видимому, рост содержания Li_2O до 40 мол. % увеличивает долю относительно свободных ионов Li, способных по катионным вакансиям мигрировать к катоду, стабилизируя центры окраски, создаваемые инжектируемыми из катода электро-

нами. Отсутствие заметного вклада протонов в процессы, связанные с электроокрашиванием стекол, обусловлено их низким, по сравнению с ионами лития, содержанием. Гидроксил-ионы, обладая меньшей, чем ионы лития, подвижностью под влиянием электрического поля перемещаются от катода вглубь образца стекла и поэтому они не участвуют в стабилизации центров окраски.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32-818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богданов В.Л., Федорушкова Е.Б., Халилев В.Д.* // Электрохромный эффект. Межвузовский сборник научных трудов. Сыктывкар: Изд. Пермского государственного университета, 1980. С. 122–126.
2. *Краевский С.Л., Евдокимова Т.Ф.* // Там же. С. 42–56.
3. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970.
4. *Ходяков А.А.* Массоперенос водорода в щелочно-боратных и щелочно-фосфатных стеклах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1995.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1322–1323

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54-185

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ОБРАЗЦАХ Pd/MgO

© 1999 г. Л. С. Кравчук, Н. И. Иващенко

Национальная академия наук Беларуси,
Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 29.06.98 г.

Изучена хемосорбция кислорода на восстановленных образцах Pd/MgO, содержащих 0.1–1.0 мас. % Pd. Показано, что при прогреве в кислороде образцов, содержащих 0.5–1.0 мас. % палладия на оксиде магния, в интервале 350–570 K стабилизируется промежуточная система металл–кислород $PdO_{0.45–0.55}$.

В литературе широко обсуждается вопрос о так называемом промежуточном окисленном состоянии палладия $PdO_{0.4–0.7}$. Кэмпбелл относил его к твердому раствору кислорода в палладии [1], Конрад и др. [2] – к поверхностному оксиду. Согласно [3], распад PdO протекает ступенчато соответственно при 420–470 и 720–770 K. В интервале 420–720 K образующаяся смесь устойчива. Этот продукт в случае поверхностной пленки соответствует стехиометрии $Pd_{0.7}$, а в случае порошкообразного образца – $PdO_{0.4}$, и, по мнению автора [3], данное промежуточное состояние представляет собой либо небольшие металлические скопления в оксидной матрице, либо оксидные скопления, внедренные в восстановленный металл. Авторы [4] не исключали возможности образования оксидов различного состава при окислении порошкообразного палладия. Как оказалось, описанное выше поведение характерно для всех благородных металлов [3, 5, 6].

На основании изложенного выше можно допустить, что характер процесса окисления палладия, нанесенного на носитель, особенно с более высоким (>0.1 мас. % Pd) содержанием металла, может быть также немонотонным, т.е. в определенном температурном интервале методом хемосорбции кислорода может быть зафиксировано переходное окисленное состояние палладия. Таких данных в литературе не найдено.

С целью выяснения этого вопроса нами методом хемосорбции кислорода было определено отношение O/Pd для Pd/MgO-образцов с различным содержанием Pd (0.1–1.0 мас. %) в интервале температур от 390 до 620–670 K.

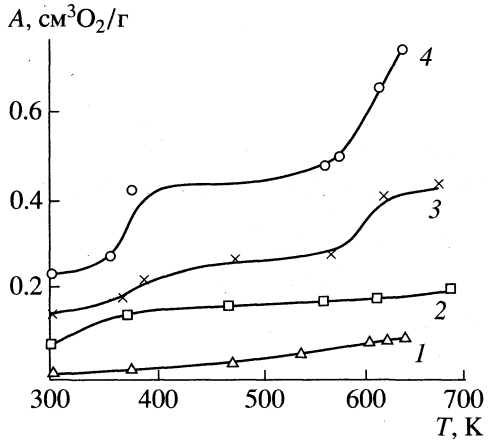
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали соосаждением гидроксидов палладия и магния. Вначале получали гидроксид магния суспензированием оксида магния в дистиллированной воде. Полученную смесь перенесили в водный раствор хлоридов палладия и магния с мольным отношением 1 : 1, нагревали 0.5 ч на водяной бане (pH смеси ~11). Осадок отфильтровывали, отмывали от ионов хлора и сушили в шкафу при 410–420 K в течение 2.5–3.0 ч, затем прокаливали при заданных температурах на воздухе. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометрах ДРОН-1 и ДРОН-3 на медном излучении с хроматором.

Изучение хемосорбции кислорода проводили на импульсной газохроматографической установке, описанной в [7]. Условия предварительной подготовки образцов для проведения хемосорбции кислорода были следующими: обработка в токе аргона при 570 K в течение 1 ч, в токе водорода – 2 ч при 570 K и в токе аргона – 1 ч при 600 K, охлаждение в токе Ar. Предварительно было найдено, что хемосорбция кислорода на MgO в условиях нашего эксперимента отсутствует (по данным [7] даже после термовакуумирования хемосорбция O_2 на MgO незначительна).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке приведены зависимости количества адсорбированного O_2 от температуры хемосорбции кислорода для Pd/MgO-образцов с различным содержанием Pd. Для образцов с 0.3, 0.5 и 1.0 мас. % Pd эта величина, а, следовательно, и отношение O/Pd сохраняется почти постоянным, начиная от комнатной температуры до 350–360 K. С ростом температуры до 370 K поглощение кислорода растет, а в интервале 370–570 K вновь становится постоянным (O/Pd = 0.45–0.55). Повышение температуры адсорбции от 570 до 620–670 K сопровождается резким возрастанием поглощения O_2 образцами, содержащими 1.0 и 0.5 мас. % Pd, а для образцов с 0.1 и 0.3 мас. % Pd такого роста не наблюдается. Образец с 0.1 мас. % Pd вообще не адсорбирует кислород при комнатной температуре.



Зависимости количества адсорбированного кислорода на образцах Pd/MgO от температуры адсорбции при различных содержаниях палладия: *1* – 0.1, *2* – 0.3, *3* – 0.5, *4* – 1.0 мас. %.

Отсутствие адсорбции кислорода у образца с 0.1 мас. % Pd вызвано тем, что практически весь палладий находится в невосстановленном состоянии (возможно, в твердом растворе с носителем). С повышением температуры отмечен рост адсорбции O_2 за счет ее температурной активации. Методом рентгенофазового анализа в этих образцах металл в кристаллическом состоянии не регистрируется. В образцах же, содержащих 0.5 и 1.0 мас. % Pd, отмечается наиболее значительное возрастание адсорбции кислорода при $T > 570$ K, что вызвано объемным окислением кристаллитов палладия, присутствие которых подтверждают данные рентгенофазового анализа.

Обращает на себя внимание постоянство количества адсорбированного кислорода, и следовательно, отношения O/Pd в интервале 370–570 K. Оно свидетельствует об образовании окисленного состояния металла, соответствующего составу $PdO_{0.45–0.55}$. Таким образом, показано, что переходное состояние окисления палладия, найденное ранее для палладия в порошкообразном виде или в виде кристалла, характерно и для палладия на носителе. Возможно, образование такого состояния и объясняет парамагнетизм ионов палладия на различных носителях [8–10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Campbell C.T., Foyt D.C., White J.M.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 4. P. 491.
2. *Conrad H., Ertl G., Küppers J., Latta E.E.* // Surf. Sci. 1977. V. 65. № 1. P. 245.
3. *Peuckert M.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 11. P. 2481.
4. *Tardy M., Bozon-Verduraz F.* // Comp. rend. Acad. Sci. 1975. V. C280. № 6. P. 317.
5. *Berry R.J.* // Surf. Sci. 1978. V. 76. P. 415.
6. *Schmahl N.G., Minzl E.* // Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main). 1964. B. 41. № 1. S. 78.
7. *Буянова Н.Е., Ибрагимова Н.Б., Карнаухов А.П., Королева Н.Г.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 5. С. 1295.
8. *Кравчук Л.С., Иващенко Н.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1781.
9. *Шубин В.Е., Швец В.А., Савельева Г.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1153.
10. *Сасс А.Е., Швец В.А., Савельева Г.А. и др.* // Там же. 1983. Т. 24. № 5. С. 1167.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1324–1325

РЕЦЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ Г.К. МОИСЕЕВА, Н.А. ВАТОЛИНА, Л.А. МАРШУК, Н.И. ИЛЬИНЫХ "ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРИВЕДЕННОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ БАНК ДАННЫХ АСТРА. OWN". ЕКАТЕРИНБУРГ, 1997

Рецензируемая книга обобщает многолетние публикации в области термодинамического моделирования. Описаны методы создания интегрированных компьютерных систем (ИКС), включающих банки данных (БД) термодинамических свойств и программное обеспечение для расчетов равновесий, а также методы оценок свойств соединений. Введение в расчеты оценок позволяет расширить прикладное использование ИКС. ИКС АСТРА. OWN названа *альтернативным банком данных* в отличие от систем другого типа, например, ИВТАНТЕРМО, основанных на согласованных данных, прошедших экспертную оценку.

Книга состоит из введения с изложением состояния вопроса и постановкой задачи, двух глав, заключения и приложения. В первой главе описаны алгоритм для вычисления функций газов и расчетные методы определения величин C_p, S, T_{trs}, $\Delta_{trs}H$, Δ_fH для соединений в твердом состоянии. Впервые после книг М.Х. Карапетьянца и В.А. Киреева в отечественной литературе приводится сводка новейших методов приближенных расчетов термодинамических свойств. Авторы указывают на предварительный характер оценок. Критическое отношение авторов к оценкам имеет целью предостеречь новичков в области термохимии от буквального следования приводимым цифрам. В то же время необходимо отметить избыточность значащих цифр в оценках Δ_fH и S оксидов.

Увлечение авторов приближенными оценками приводит их к выводу, что нет необходимости выполнять калориметрические определения величин C_p, $H_{298} - H_0$ и S_{298}, так как для твердых веществ их можно вычислять расчетными методами. С этим утверждением нельзя согласиться. Например, парамагнитные ионы *d*-металлов часто вызывают эффекты Шоттки при $T_{trs} < 298$ K, приводящие к вкладам $\Delta_{trs}S$ в S_{298}. Утверждение авторов может быть оправдано лишь для регулярной части теплоемкости и связанного с ней вклада в S_{298}. В разделе расчетных методов определения Δ_fH твердых веществ не учтены данные, приведенные в книге В.В. Зуева "Конституция и свойства минералов" (Л.: Наука, 1990), в которой разработан метод расчета Δ_fH сложных соединений из простых; совпадение расчетов с опытными данными ~2%.

Во второй главе рассмотрены рекомендации Δ_fH и других свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $YBa_2Cu_3O_7$ и многих оксидов в системе Y–Ba–Cu–O. Разброс опытных и оценочных значений и отсутствие величин Δ_fH для многих веществ побудили рекомендовать усредненные цифры. Отметим, что метастабильность простых веществ (например, алмаза) или ВТСП не дает повода усомниться в реальности их термохимических свойств и не стоит именовать эти свойства "псевдотермохимическими".

Методологический интерес представляет раздел о ревизии и корректировке свойств 14 веществ в системе $SrO–Bi_2O_3$, в котором изложены операции, приводящие к хорошим результатам. Методы иллюстрируются расчетом свойств расплавов Fe–Si и повышением эффективности извлечения свинца от отходов. В Приложении указана температурная зависимость приведенной энергии для 349 веществ. Привлекательность книги в познавательной ценности для учебного процесса в вузе. Предложено создать центр УРАЛ-ТЕРМО и систему обмена информацией с иными базами.

Книга не лишена недостатков, некоторые из них отмечены ниже.

1. Затрудняют восприятие текста сокращения (КП, РКС, ИП и др.).

2. Применение термина "молекула" к твердым оксидам металлов ошибочно; уместнее – формульная единица.

3. Не учтена ошибка в расчете $\Delta_fH(YBa_2Cu_3O_7)$ в работе Морсса (с. 75), обнаруженная несколько лет назад сотрудниками Термохимической лаборатории МГУ.

4. Схема реакции $Cu_2O_3 \longrightarrow CuO + O_2$ (ΔH = = 31 кДж/моль) некорректна для термодинамического издания. Целесообразнее привести термохимическое уравнение, например, $Cu_2O_3 = 2CuO + 0.5O_2$ и к нему отнести энтальпию реакции.

5. Особенности ценен охват отечественной и зарубежной литературы по 1997 г., так как наполняемость библиотек зарубежными журналами снизилась. Но не стоило включать в библиографию устаревшее и во многом ошибочное издание "Термодинамические свойства неорганических веществ". М., 1965. Этот справочник был подвергнут справедливой критике в "Журнале физической химии" (1966. Т. 40. № 8).

Книга представляет интерес как для опытных, так и для начинающих термохимиков – экспериментаторов и расчетчиков. Огорчают малый тираж в 200 экз. и отсутствие книги в библиотеках.

Л.А. Резницкий

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 73, № 7, с. 1326–1327

ХРОНИКА

К СЕМИДЕСЯТИЛЕТИЮ А.Я. РОЗОВСКОГО

Александру Яковлевичу Розовскому, доктору химических наук, профессору, заведующему лабораторией Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН исполнилось 70 лет.

Важнейший результат исследований А.Я. Розовского – развитие современной теории кинетики и макрокинетики гетерогенных реакций в системах газ – твердое тело и жидкость – твердое тело, реакций восстановления оксидов металлов, окисления и др. Результаты этих работ обобщены в монографиях "Кинетика топохимических реакций" (Химия, 1974), "Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика" (Наука, 1980). На основе исследований кинетики и механизма каталитических реакций выдвинута новая концепция о роли среды в каталитических реакциях и открыт эффект саморегулирования в каталитических системах, благодаря которому формируется "сверхравновесная" концентрация активных центров, что определяет ведущую роль в гетерогенном катализе дефектов поверхности. Показано, что в гетерогенном катализе это может привести к самопроизвольному усложнению катализатора при повышении его активности. Проанализированы вытекающие из данной концепции закономерности каталитических реакций и разработан соответствующий кинетический аппарат. Проявления эффекта саморегулирования экспериментально зафиксированы в реакциях синтеза из CO и H_2, окисления CO, сульфоэтерификации спиртов, гидроформилировании олефинов (см. монографию "Катализатор и реакционная среда", Наука, 1988).

Разработаны новые экспериментальные методы, позволяющие исследовать кинетику превращений поверхности металлических и оксидных катализаторов и поверхностных соединений с чувствительностью лучше 1% монослоя. Изучены окислительно-восстановительные и др. превращения поверхностных соединений на модельных системах и реальных катализаторах. В результате сформулирована феноменологическая теория кинетики химических реакций в поверхностных слоях твердого тела и разработаны новые подходы к приготовлению высокоэффективных катализаторов, превосходящих по своим показателям отечественные и зарубежные аналоги, например, для получения пирокатехина, высокоселективной очистки олефиновых фракций от ацетиленовых углеводородов и диенов.

На базе исследований химии поверхностных соединений А.Я. Розовским выдвинута концепция катализа через прочную ("необратимую") хемосорбцию, считавшуюся в классических представлениях катализа тупиковым путем, и разработаны схемы механизма и кинетические модели таких реакций. Экспериментально доказано участие прочно хемосорбированных частиц в реакциях синтеза метанола, дегидратации и дегидрирования метанола, дегидрирования углеводородов и их функциональных производных, реакции NO с CO, реакции водяного газа и др.

В цикле работ по синтезу метанола открыт принципиально новый макроскопический механизм синтеза (метанол получается гидрированием CO_2, но не CO), разработаны физико-химические основы этого процесса. Результаты подтверждены данными других авторов и обобщены в монографии "Теоретические основы процесса синтеза метанола" (Химия, 1990; в соавторстве с Г.И. Лин). На базе фундаментальных исследований разработана новая технология производства метанола, опережающая зарубежные разработки и позволяющая вдвое увеличить производительность единицы объема катализатора. Цикл работ по синтезу метанола удостоен премии Совета по катализу и его промышленному использованию за 1995 г. за лучшую работу в области катализа.

В последние годы под руководством А.Я. Розовского исследован механизм реакций дегидрирования метанола в метилформиат и синтеза диметилового эфира. На основе этих исследований разработаны технологии одностадийного синтеза диметилового эфира из синтез-газа и синтеза метилформиата из метанола, превосходящие зарубежные аналоги. Особенно важна разработка синтеза диметилового эфира, который фигурирует в литературе как дизельное топливо XXI века.

При активном участии А.Я. Розовского совместные исследования ИНХС РАН, ИК СО РАН и Химического факультета МГУ привели к созданию новых катализаторов и методов обезвреживания промышленных газовых выбросов, в том числе безаммиачной очистки от оксидов азота, а также катализаторов экологически чистого беспламенного сжигания топлив, которые могут использоваться для обезвреживания токсичных примесей. Катализаторы не содержат благородных металлов и существенно более экономичны, чем известные платиновые, что создает перспек-

тиву их использования для оздоровления атмосферы крупных городов.

А.Я. Розовский – автор более 300 публикаций, в том числе шести монографий. Среди его учеников три доктора наук и 19 кандидатов наук.

А.Я. Розовский являлся организатором ряда Всесоюзных и Международных конференций и симпозиумов, многократно выступал на них с докладами и лекциями. Он входит в состав Научных советов РАН по катализу, по кинетике и реакционной способности, по неорганической химии, является членом редколлегий "Журнала физической химии" и журнала "Кинетика и катализ", членом диссертационных советов в ИНХС РАН, на Химическом факультете МГУ и в Российском университете дружбы народов, читает курс лекций по химической кинетике в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Редакционная коллегия и редакция "Журнала физической химии" горячо поздравляют Александра Яковлевича с семидесятилетием и желают доброго здоровья, новых успехов в научных исследованиях, научно-организационной и педагогической деятельности.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ПО ПОДГОТОВКЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ВЕРСИИ МАТЕРИАЛОВ

1. Общие положения

Электронная версия представляется автором в редакцию вместе с рукописью. В случае, если в результате рецензирования статья потребует значительной правки, авторы вместе с исправленным вариантом статьи должны представить соответствующий вариант электронной версии.

Для качественной и оперативной связи автору желательно сообщить редакции свой E-mail адрес.

В состав электронной версии статьи должны входить файл, содержащий текст статьи, и файл(ы), содержащий(е) иллюстрации. Если текст статьи вместе с иллюстрациями выполнен в виде одного файла, то необходимо дополнительно представить файлы с иллюстрациями.

К комплекту файлов должна быть приложена опись (в виде файла), в которой обязательно должны быть указаны формат диска, операционная система, название текстового редактора, имена файлов, название журнала, название статьи, фамилия и инициалы автора(ов).

Файлы могут передаваться как на 3.5" (или 5") дискетах, так и по E-mail или FTP. Дискеты могут быть отформатированы как в формате IBM PC, так и Apple Macintosh. Во избежание технических неполадок запись на диске рекомендуется тестировать и проверять на вирусы.

Для передачи электронной версии статьи при помощи Internet (FTP) необходимо предварительно согласовать свои действия сначала с редакцией, а затем со службой компьютерного обеспечения МАИК "Наука" по тел. (095) 333-9302 или E-mail: egur@maik.rssi.ru

По вопросам подготовки графики и текстов статей просим обращаться в объединенную редакцию физических журналов по тел. (095) 335-8366. Подготовленные файлы присылать по E-mail:

– графика: cedgraph@maik.rssi.ru

– тексты: comedt@maik.rssi.ru

При посылке файлов по E-mail просим придерживаться следующих правил:

– указывать в поле subject (тема) название, номер журнала и имя автора;

– желательно использование attach (присоединение);

– в случае больших объемов информации возможно использование общеизвестных архиваторов (ARJ, ZIP, RAR и т.п.), также целесообразно файлы UU-кодировать для более надежной передачи.

2. Подготовка электронной версии материалов

2.1. Основной текст

Желательно представление основного текста статьи в формате Text Only. Обращаем ваше внимание на то, что строки текста в пределах абзаца не должны разделяться символом возврата каретки (обычно клавиша Enter). Тексты с разделением строк в пределах абзаца символом возврата каретки не могут быть использованы.

Возможно представление статей в формате Microsoft Word (любая версия) с указанием подмножества и версии издательской системы.

Со временем список используемых нами форматов будет расширен, а сейчас убедительно просим придерживаться указанных форматов.

2.2. Графический материал

В электронном виде мы принимаем к обработке как сканированные, так и рисованные на компьютере черно-белые иллюстрации.

При подготовке графических файлов просим придерживаться следующих рекомендаций:

– для полутоновых фотографий и штриховых рисунков желательно использовать формат TIFF, но можно использовать JPEG и GIF;

– для векторных рисунков и диаграмм (рисунков, подготовленных в программах векторной графики) желательно использовать формат EPS.

При подготовке файлов в формате TIFF желательно придерживаться следующих требований:

– для сканированных штриховых рисунков – 600 dpi (точек на дюйм);

– для сканированных полутоновых рисунков и фотографий – не менее 200 dpi (точек на дюйм).

Графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и каков порядок их расположения. Каждый файл должен содержать один рисунок.