ISSN 0044-4537

Том 74, Номер 2 Февраль 2000

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.rssi.ru

“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 2 2000 Февраль

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, 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 2, 2000

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия растворения природных порфиринов
в смешанных растворителях бензол–электронодонорный растворитель
О. М. Чернова, М. Б. Березин 199

Теплоемкость твердого арсенида галлия
В. М. Глазов, А. С. Малкова, Л. М. Павлова, А. С. Пашинкин 203

Калорические свойства меди. Тепловые вакансии
В. Я. Чеховской, В. Д. Тарасов 208

Стандартные энтальпии образования сверхпроводящей фазы
$HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (δ = 0.02, 0.08, 0.11) и $Ba_2CuO_{3.05}$
*А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова,
Н. В. Зайцева, Т. О. Плешакова, В. А. Алешин, Д. А. Михайлова* 213

Кристаллоэнергетика сложных оксидов со структурами типа La_2CuO_4 и Ba_2CuO_3.
Энтальпия изменения координации иона трехвалентной меди в кислородном окружении
Л. А. Резницкий 218

Критические свойства леннард-джонсовского флюида в узких щелевидных порах
А. М. Вишняков, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская, Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин 221

Влияние давления на термодинамические свойства твердого раствора $YBa_2Cu_3O_{6+z}$
В. В. Кузьменко, Е. Б. Рудный, Г. Ф. Воронин 227

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Математическое моделирование процесса углеотложения
при парциальном окислении этиленгликоля в глиоксаль
Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина, С. М. Самохвалова, Л. П. Шиляева 232

Строение и каталитическая активность комплексов меди(II)
с диметилформамидом, иммобилизованных на поверхности кремнезема
*А. И. Кокорин, Е. Н. Голубева, Н. А. Зубарева,
В. И. Пергушов, С. Н. Ланин, А. А. Кузнецова* 237

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов
в эвтектическом расплаве $SrCl_2$–KCl–NaCl при 700°C
В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва 244

Вязкость бинарных смесей *н*-декана с *н*-алканолами:
применение теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, И. А. Лукьянчикова, Г. А. Альпер 247

Дифференциальные тепловые эффекты, кинетика
и механизм обводнения из паровой фазы и осушки системы акриламид–вода
В. Е. Островский, Б. В. Цуркова, Е. А. Кадышевич, Б. В. Гостев 251

Связь потенциала межионного взаимодействия
модернизированной теории Бьеррума с энергиями сольватации катионов и анионов
А. И. Мишустин 263

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Новая низкотемпературная фаза $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($\delta = 0.1–1.7$)
А. В. Фетисов, Б. В. Слободин 267

Инфракрасные спектры поглощения газообразных *о*-крезотиновой, изо- и терефталевой кислот
Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник 273

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Молекулярная сорбция алифатических α-аминокислот карбоксильными ионитами из бинарных водно-этанольных растворов
Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркштович, Г. Л. Старобинец, П. М. Бычковский, Т. И. Борщенская 277

Расчет коэффициентов активности и констант ионного обмена в системе триптофан–вода–высокоосновный анионит АВ-17-2П (ОН-форма) с использованием различных подходов
А. В. Казначеев, О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов 283

Статистический анализ характеристик сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот высокоосновными анионитами
И. В. Аристов, В. Ю. Хохлов, О. Н. Хохлова, О. В. Бобрешова, В. Ф. Селеменев 288

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности поведения смесей дискотических жидких кристаллов в качестве неподвижных фаз в газовой хроматографии
О. Б. Акопова, Л. С. Шабышев, З. П. Ветрова, Н. Т. Карабанов 293

Исследование термодинамических характеристик взаимодействия сорбатов с комбинированными жидкими фазами на основе полиэтиленгликоля и ацетилацетонатов металлов методом газовой хроматографии
Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко, Т. Н. Матвеева, Н. В. Пожидаева 297

Разделение фуллеренов C_{60} и C_{70} на силикагелях, содержащих иммобилизованные производные тетрафенилпорфирина
Л. Л. Гуманов, Б. Л. Корсунский, В. Я. Давыдов 300

Теоретическая работа препаративного разделения
В. П. Чижков, А. А. Игнатьев 304

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Описание динамики ионообменных процессов при изотермическом пересыщении раствора с учетом закономерностей образования слоя коллоидных частиц на поверхности гранул сорбента
Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов, В. В. Киршин 309

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Моделирование внутреннего трения жидкостей на основе рациональных параметров
В. Н. Афанасьев, Е. С. Паненко 316

Подвижность ионов лития в кристаллической структуре молибдата лития–гадолиния, $LiGd(MoO_4)_2$
Н. У. Венсковский, А. В. Мосунов, Б. Ш. Галямов, С. Ю. Стефанович 324

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса гексаборида европия при 4.5–300 K
Н. Н. Сирота, В. В. Новиков 328

Термохимические электроотрицательности металлов
С. С. Бацанов 331

Термодинамические функции процесса сорбции ароматических аминокислот Н-формой сульфокатионита КУ-2 × 8
Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, О. И. Рожнова 335

Термодинамические характеристики дииодида бериллия
С. А. Шлыков, А. В. Тутукин, Г. В. Гиричев 338

Инфракрасные спектры поглощения газообразных изомерных метоксибензойных и нитробензойных кислот
Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник 340

Адсорбция спиртов из бинарных растворов на активных углях
Т. О. Рябухова, А. Б. Арзамасцева, Н. А. Окишева, С. Н. Коновалова 345

Влияние взаимодействия неближайших соседей на свойства поверхностей {001} и {011} кристалла с простой кубической решеткой
И. В. Мамонтов, Сайф Мухаммед 348

К вопросу об определении толщины адсорбционной фазы при адсорбции растворов на макропористых адсорбентах
А. М. Толмачев, О. И. Трубников, М. В. Бородулина 352

Теоретический расчет предельных значений эквивалентной электропроводности многозарядных одноатомных ионов в водных растворах при 298.15 K
Е. М. Кузнецова 354

МАТЕРИАЛЫ I ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ ПО КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ им. В.А. ФОКА

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Атом водорода в сферической полости: вырождение уровней энергии и граничные условия
А. В. Щербинин, В. И. Пупышев 356

Интерпретация и расчет параметров модели углового перекрывания орбиталей на основе локального метода эффективного кристаллического поля
М. Б. Дарховский, А. Л. Чугреев 360

Релятивистский метод валентных схем с наложением конфигураций для расчета электронной структуры двухатомных молекул с тяжелыми атомами
И. И. Тупицын 368

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Моделирование малых кластеров: новый взгляд на процессы химического осаждения из газовой фазы
А. Ю. Тимошкин 377

Contents

Vol. 74, No. 2, 2000

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Thermochemistry of Solution of Natural Porphyrins in Benzene–Electron Donor Mixed Solvents
O. M. Chernova and M. B. Berezin 199

The Heat Capacity of Solid Gallium Arsenide
V. M. Glazov, A. S. Malkova, L. M. Pavlova, and A. S. Pashinkin 203

The Caloric Properties of Copper: Thermal Vacancies
V. Ya. Chekhovskoi and V. D. Tarasov 208

The Standard Enthalpies of Formation of the $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (δ = 0.02, 0.08, and 0.11) Superconducting Phase and $Ba_2CuO_{3.05}$
A. S. Monaenkova, A. A. Popova, L. A. Tiflova, N. V. Zaitseva, T. O. Pleshakova, V. A. Aleshin, and D. A. Mikhailova 213

The Energy Characteristics of Complex Oxides with La_2CuO_4 and Ba_2CuO_3 Structures: the Enthalpy of Changes in the Coordination of Trivalent Copper Ions in an Oxygen Environment
L. A. Reznitskii 218

The Critical Properties of a Lennard-Jones Fluid in Narrow Slit-like Pores
A. M. Vishnyakov, E. M. Piotrovskaya, E. N. Brodskaya, E. V. Votyakov, and Yu. K. Tovbin 221

The Influence of Pressure on the Thermodynamic Properties of the $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ Solid Solution
V. V. Kuz'menko, E. B. Rudnyi, and G. F. Voronin 227

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Mathematical Modeling of Carbon Deposition during Partial Oxidation of Ethylene Glycol to Glyoxal
L. A. Arkatova, L. N. Kurina, S. M. Samokhvalova, and L. P. Shilyaeva 232

The Structure and Catalytic Activity of Copper(II) Complexes with Dimethylformamide Immobilized on the Surface of Silica
A. I. Kokorin, E. N. Golubeva, N. A. Zubareva, V. I. Pergushov, S. N. Lanin, and A. A. Kuznetsova 237

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Acidic Properties of Cations and the Solubility of Metal Oxides in the $SrCl_2$–KCl–NaCl Eutectic Melt at 700°C
V. L. Cherginets and T. P. Rebrova 244

Viscosity of *n*-Decane–*n*-Alkanol Binary Mixtures: Application of Free Volume Theory Combined with Molecular Association
E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, I. A. Luk'yanchikova, and G. A. Al'per 247

Differential Heat Effects, Kinetics, and Mechanisms for the Drying and Water Vapor Wetting of the Acrylamide–Water System
V. E. Ostrovskii, B. V. Tsurkova, E. A. Kadyshevich, and B. V. Gostev 251

Relation between the Interionic Interaction Potential of the Modernized Bjerrum Theory and the Solvation Energies of Cations and Anions
A. I. Mishustin 263

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

New Low-Temperature Phase of $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($\delta = 0.1–1.7$)
A. V. Fetisov and B. V. Slobodin 267

IR Absorption Spectra of Gaseous *o*-Cresotinic, Isophthalic, and Terephthalic Acids
Yu. Ya. Kharitonov and I. I. Oleinik 273

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Molecular Sorption of Aliphatic α-Amino Acids by Carboxyl Ionites from Binary Aqueous-Ethanolic Solutions
F. N. Kaputskii, T. L. Yurkshtovich, G. L. Starobinets, P. M. Bychkovskii, and T. I. Borshchenskaya 277

Various Approaches to Calculating the Activity Coefficients and Ionic Exchange Constants for the Tryptophan–Water–AV-17-2P High Basicity Anionite (OH-Form) System
A. V. Kaznacheev, O. N. Khokhlova, V. F. Selemenev, and V. Yu. Khokhlov 283

A Statistical Analysis of the Characteristics of Sorption of Aromatic and Heterocyclic Amino Acids by High-Basicity Anionites
I. V. Aristov, V. Yu. Khokhlov, O. N. Khokhlova, O. V. Bobreshova, and V. F. Selemenev 288

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Specific Features of the Behavior of Disklike Liquid-Crystal Stationary Phases in Gas Chromatography
O. B. Akopova, L. S. Shabyshev, Z. P. Vetrova, and N. T. Karabanov† 293

A Gas-Chromatographic Study of the Thermodynamic Characteristics of the Interaction of Sorbates with Combined Liquid Phases Prepared from Polyethylene Glycol and Metal Acetylacetonates
Yu. G. Slizhov, M. A. Gavrilenko, T. N. Matveeva, and N. V. Pozhidaeva 297

Separation of Fullerenes C_{60} and C_{70} on Silica Gels Grafted with Immobilized Tetraphenylporphyrin Derivatives
L. L. Gumanov, B. L. Korsunskii, and V. Ya. Davydov 300

Theoretical Work of Preparative Separation
V. P. Chizhov and A. A. Ignat'ev 304

COLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Description of Exchange Dynamics in the Presence of Colloid Particles on the Surface of Sorbent Granules
N. A. Tikhonov, R. Kh. Khamizov, and V. V. Kirshin 309

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Modeling of the Internal Friction in Liquids on the Basis of Rational Parameters
V. N. Afanas'ev and E. S. Panenko 316

Mobility of Lithium Ions in the Crystal Structure of Lithium Gadolinium Molybdate $LiGd(MoO_4)_2$
N. U. Venskovskii, A. V. Mosunov, B. Sh. Galyamov, and S. Yu. Stefanovich 324

SHORT COMMUNICATIONS

Heat Capacity, Enthalpy, Entropy, and Gibbs Free Energy of Europium Hexaboride in the Range 5–300 K
N. N. Sirota and V. V. Novikov 328

Thermochemical Electronegativities of Metals
S. S. Batsanov 331

Thermodynamic Functions for the Sorption of Aromatic Amino Acids on KU-2 × 8 Sulfocationite in the H-Form
T. A. Krysanova, D. L. Kotova, V. F. Selemenev, and O. I. Rozhnova 335

Thermodynamic Characteristics of Beryllium Diiodide
S. A. Shlykov, A. V. Tutukin, and G. V. Girichev 338

Infrared Absorption Spectra of the Vapors of Methoxybenzoic and Nitrobenzoic Acid Isomers
Yu. Ya. Kharitonov and I. I. Oleinik 340

Adsorption of Alcohols from Binary Solutions on Activated Carbons
T. O. Ryabukhova, A. B. Arzamastseva, N. A. Okisheva, and S. N. Konovalova 345

Effect of Non-Nearest-Neighbor Interactions on the Properties of the {001} and {011} Surfaces of Crystals with a Simple Cubic Lattice
I. F. Mamontov and Saif Mukhammed 348

On the Problem of the Determination of the Adsorption Phase Thickness for the Adsorption of Solutions on Macroporous Adsorbents
A. M. Tolmachev, O. I. Trubnikov, and M. V. Borodulina 352

Theoretical Calculation of Limiting Equivalent Conductance for Multicharged Monatomic Ions in Aqueous Solutions at 298.15 K
E. M. Kuznetsova 354

PROCEEDINGS OF THE 1st ALL-RUSSIAN CONFERENCE ON QUANTUM AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY HELD IN THE MEMORY OF V.A. FOCK

MODELS AND METHODS OF QUANTUM CHEMISTRY

Hydrogen Atom in a Spherical Cavity: Degeneracy of Energy Levels and Boundary Conditions
A. V. Shcherbinin and V. I. Pupyshev 356

Interpretation and Calculation of the Parameters of the Model of Angular Overlap of Orbitals Based on the Local Method of Effective Crystal Field
M. B. Darkhovskii and A. L. Chugreev 360

Relativistic Valence-Bond Method with Superposition of Configurations for Calculations of the Electronic Structure of Diatomic Molecules with Heavy Atoms
I. I. Tupitsyn 368

QUANTUM CHEMISTRY OF INORGANIC COMPOUNDS

Modeling of Small Clusters: A New Approach to Processes of Chemical Vapor Deposition
A. Yu. Timoshkin 377

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 199–202

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733:541.1

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОРФИРИНОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ БЕНЗОЛ–ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2000 г. О. М. Чернова, М. Б. Березин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 24.11.97 г.

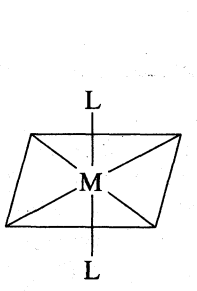
Калориметрическим методом при 298.15 K исследованы процессы растворения природных порфиринов группы протопорфирина-IX и их металлокомплексов с цинком в смешанных органических растворителях бензол–диметилформамид, бензол–диметилсульфоксид, бензол–пиридин во всей области составов. Выявлены основные закономерности изменения энтальпийных характеристик взаимодействия порфирин–электронодонорный растворитель в зависимости от структуры порфирина, электронного строения иона металла и состава смешанного растворителя.

Сложность и многообразие структур порфиринов и их металлокомплексов определяют высокую специфику поведения этих соединений в химических реакциях и физико-химических процессах, протекающих в растворах. В связи с этим большой практический и теоретический интерес представляет развитие термохимического подхода к исследованию свойств порфириновых молекул, таких как влияние природы иона металла и структуры макроцикла на способность металлопорфиринов к дополнительной координации молекулярных лигандов.

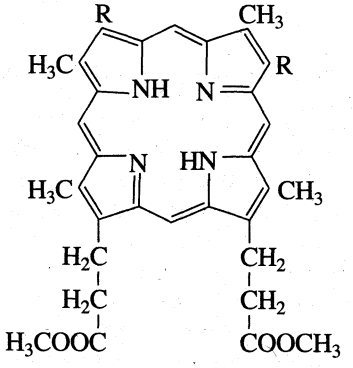
Известно, что экстракоординация молекулярных лигандов металлопорфиринами – одно из наиболее важных свойств этого класса соединений. Под экстракоординацией понимают дополнительную координацию металлопорфирином молекулярных лигандов, заполняющих пятое и шестое координационные места во внутренней координационной сфере металла и располагающихся над и под плоскостью исходного стабильного комплекса [1, 2], в результате образуется экстракомплекс (I). В зависимости от природы металлопорфирина, электронодонорной способности и концентрации экстралиганда, происходит образование моно- (LMП) или билигандных (L_2МП) экстракомплексов металлопорфиринов.

В качестве лигандов чаще всего выступают молекулы H_2O, органических растворителей, азотистых гетероциклов, жирных и ароматических аминов, белков и т.д. [1, 2]. Экстракомплексам и явлению экстракоординации на металлопорфиринах уделяется в последнее время большое внимание [2, 3]. Это обусловлено тем, что важнейшие биологические процессы, выполняемые с участием металлопорфиринов (такие как фотосинтез, фиксация и перенос кислорода гемоглобином крови и др.) связаны, в первую очередь, с экстракоординацией.

В данной работе калориметрическим методом при 298.15 K исследованы процессы растворения природных порфиринов группы протопорфирина-IX (II) и их комплексов с цинком в смешанных растворителях на основе бензола. Порфирины получали в виде полных метиловых эфиров, очищали и выделяли в соответствии с методикой [4]:



(I)



(II)

В качестве экстралигандов выбраны электронодонорные растворители: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), пиридин (Ру). Состав смешанного растворителя изменяли от 0 до 1 мол. доли второго компонента. Подготовку растворителей проводили согласно [5].

Известно [6, 7], что индивидуальные растворители, выбранные нами в качестве экстралигандов (ДМСО, ДМФА, Ру), сольватируют порфирины-лиганды протогруппы преимущественно за счет универсальных сил межмолекулярного взаимодействия, а изменение энтальпии сольватации определяется основностью порфирина-лиганда и

Таблица 1. Стандартные изменения энтальпии растворения ($\Delta_{рс}H°$, кДж/моль, ±5%) порфиринов в смешанном растворителе бензол – x мол. доли второго компонента при 298.15 K

Бензол–ДМФА				Бензол–пиридин			Бензол–ДМСО	
x	H_2ДП	H_2ПП	H_2ГП	x	H_2ДП	H_2ПП	x	H_2ДП
0	35.8	44.3	20.4	0	35.8	44.3	0	35.8
0.10	33.3	41.4	19.1	0.1	33.2	40.3	0.05	34.6
0.25	30.0	38.4	17.8	0.25	29.1	36.9	0.22	34.4
0.50	26.0	32.3	14.9	0.50	27.7	33.6	0.29	33.0
0.75	23.1	29.1	13.1	0.75	26.9	31.8	0.37	32.8
1.00	20.8	26.3	10.8	1.0	26.3	30.6	0.55	31.4
							0.67	29.6
							0.87	29.0
							1.00	28.9
x	ZnДП	ZnПП	ZnГП	x	ZnДП	ZnПП	x	ZnДП
0.00	37.5	28.8	20.3	0	7.5	28.8	0.00	37.5
0.10	29.7	16.8	2.5	0.1	4.3	10.8	0.05	28.9
0.25	21.6	10.5	–3.8	0.25	2.5	–4.5	0.15	22.4
0.50	13.1	3.4	–8.2	0.50	1.5	–11.3	0.29	12.5
0.75	9.3	0.7	–9.7	0.75	–5.3	–15.7	0.38	10.9
1.00	6.6	–3.4	–11.9	1.0	–8.1	–19.6	0.54	8.5
							0.67	7.1
							0.8	6.5
							1.00	6.3

Примечание. Порфирины: H_2ДП – дейтеропорфирин, H_2ПП – протопорфирин, H_2ГП – гематопорфирин.

электроноакцепторными свойствами растворителя.

Следовало ожидать, что бинарный растворитель, составленный из этих компонентов, также будет сольватировать молекулу порфирина по универсальному механизму. Это подтверждается монотонным изменением энтальпий переноса и растворения лигандов из смешанного растворителя в бензол (табл. 1, 2). Энтальпии переноса имеют отрицательные величины и возрастают по мере увеличения доли полярного компонента в смеси. Таким образом, смешанный растворитель оказывается более благоприятной сольватирующей средой для порфиринов-лигандов по сравнению с бензолом.

При малых добавках второго компонента к чистому бензолу (0.1 мол. доли) энтальпии переноса изменяются в пределах 1–4 кДж/моль. Следовательно, в случае растворения порфиринов-лигандов влияние структурного фактора растворителя на энтальпию сольватации незначительно. Дальнейшее увеличение доли второго компонента в смеси приводит к более глубокой перестройке свойств бинарного растворителя, как среды, на что указывает слабый сольватохромный эффект, проявляющийся в гипсохромном сдвиге первой полосы поглощения (λ_1) в электронных спектрах порфиринов-лигандов (табл. 3).

Более сильная зависимость $\Delta_{пер}H°$ от состава растворителя наблюдается для растворов Zn-порфиринов (табл. 2). Это связано с образованием Zn-порфиринами аксиальных комплексов с молекулами электронодонорных растворителей.

Добавки второго компонента (ДМФА, ДМСО и Ру) к бензолу вызывают резкий рост экзотермичности энтальпий переноса, которые указывают на энергетический выигрыш от присоединения экстралигандов к молекуле Zn-порфирина. При этом величины $\Delta_{пер}H°$ существенно зависят от электронодонорной способности компонентов смешанного растворителя и структуры и возрастают в ряду порфиринов – ZnДП < ZnПП < ZnГП и растворителей – ДМФА < ДМСО < Ру.

Спектральные данные (табл. 3) показывают, что присоединение первого экстралиганда происходит уже при содержании 0.1 мол. доли электронодонорного растворителя в смеси, что сопровождается батохромным сдвигом (λ_1) в ЭСП на 2–5 нм и ростом экзотермичности $\Delta_{пер}H°$. Присоединение второго экстралиганда происходит при

Таблица 2. Стандартные изменения энтальпий переноса ($-\Delta_{пер}H°$) порфиринов в зависимости от состава смешанного растворителя (кДж/моль) (x – мол. доля второго компонента смешанного растворителя)

Бензол–ДМФА				Бензол–Ру		Бензол–ДМСО	
x	H_2ДП	H_2ПП	H_2ГП	H_2ДП	H_2ПП	x	H_2ДП
0.10	2.5	2.9	1.3	2.6	4.0	0.05	1.2
0.25	5.8	5.9	2.6	6.7	7.4	0.22	1.4
0.50	9.8	12.0	5.5	8.1	10.7	0.37	3.0
0.75	12.7	15.2	7.3	8.9	12.5	0.67	6.2
1.00	15.0	18.0	9.6	9.5	13.7	0.87	6.8
						1.00	6.9
x	ZnДП	ZnПП	ZnГП	ZnДП	ZnПП	x	ZnДП
0.10	8.2	11.0	17.8	13.2	18.0	0.05	8.6
0.25	15.9	18.3	24.1	30.0	33.3	0.15	15.1
0.50	24.4	25.4	28.5	39.0	40.1	0.38	26.6
0.75	28.2	28.5	30.0	42.8	44.5	0.67	30.4
1.00	30.9	32.2	32.2	45.6	48.4	0.88	31.0
						1.00	31.2

Обозначения: $\Delta_{пер}H_i^\circ = \Delta_{рс}H - \Delta_{рс}H_{ст}$, где $\Delta_{пер}H°$ – энтальпия переноса порфирина из "стандартного" (бензол) растворителя в исследуемый; $\Delta_{рс}H_i$ и $\Delta_{рс}H_{ст}$ – энтальпия растворения в исследуемом и стандартном (бензол) растворителе.

Таблица 3. Положение первой полосы поглощения (λ_1, нм) в электронном спектре порфиринов в зависимости от состава растворителя

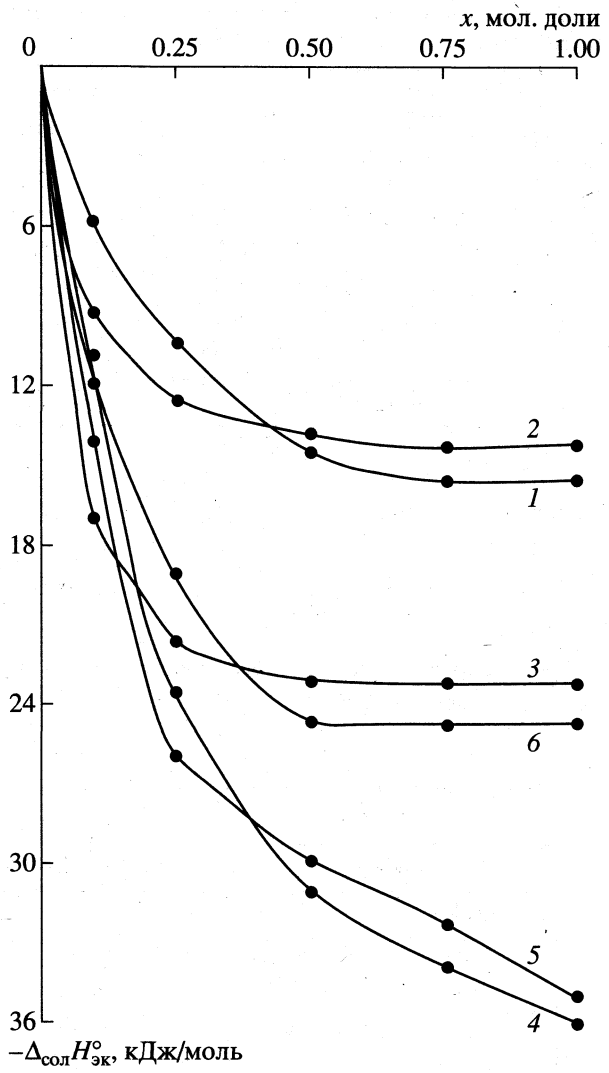
x	Бензол–ДМФА			Бензол–Ру		Бензол–ДМСО
	ZnДП	ZnПП	ZnГП	ZnДП	ZnПП	ZnДП
0.00	567.5	579.4	571.4	567.5	579.4	567.5
0.10	570.0	581.3	576.0	572.0	582.3	573.1
0.25	572.0	584.6	576.0	576.1	586.4	574.7
0.50	572.0	584.6	576.1	576.1	586.4	575.3
0.75	572.0	584.6	576.1	576.1	586.4	575.3
1.00	572.7	584.8	576.7	576.6	588.9	575.3
x	H_2ДП	H_2ПП	H_2ГП	H_2ДП	H_2ПП	H_2ДП
0.00	622.7	633.7	625.7	622.7	633.7	622.7
0.10	619.6	632.9	625.7	622.2	632.1	621.0
0.25	619.6	632.9	625.7	621.4	632.1	621.0
0.50	619.6	632.9	622.6	621.4	632.1	619.5
0.75	619.6	630.5	622.6	621.4	632.1	619.5
1.00	619.6	630.5	622.6	621.4	631.3	619.5

различном содержании последнего в смеси и зависит от его электронодонорной способности и природы порфирина (табл. 4).

Рассчитанные значения $\Delta_{сол}H_{эк} = \Delta_{пер}H^k - \Delta_{пер}H^l$ ($\Delta H°$ взаимодействия Zn^{2+}-электронодонорный растворитель) показывают, что даже малые (0.05–0.10 мол. доли) добавки электронодонорного растворителя к бензолу сопровождаются при-

Таблица 4. Донорно-акцепторные (DN и AN) характеристики некоторых органических растворителей [8]

Растворитель	AN	DN
Бензол	8.2	0.1
ДМСО	19.3	29.8
ДМФА	16.0	26.6
Пиридин	14.2	33.1



Зависимости энтальпий экстракоординации Zn-порфиринов от состава растворителя: бензол–ДМФА (*1* – ZnДП, *2* – ZnПП, *3* – ZnГП), бензол–пиридин (*4* – ZnДП, *5* – ZnПП), бензол–ДМСО (*6* – ZnДП).

соединением экстралигандов к молекуле Zn-порфирина. Интересно, что в ряде случаев (системы с ДМФА и ДМСО) при содержании второго компонента в смеси 0.4–0.5 мол. доли прирост экзотермичности величин $\Delta_{сол}H^{\circ}_{эк}$ (рисунок) прекращается. Это, вероятно, связано с так называемой "координационной насыщаемостью" металлопорфиринов. В системах бензол–пиридин величины $\Delta_{сол}H_{эк}$ продолжают возрастать вплоть до 100%-ного содержания пиридина. Возможно, это связано с образованием дипиридинатного экстракомплекса Zn-порфиринами только в чистом пиридине.

Таким образом, можно заключить, что:

– энтальпийные характеристики сольватации порфиринов-лигандов группы протопорфирина-IX смешанными растворителями, содержащими электронодонорный компонент, определяются преимущественно универсальным типом взаимодействий порфирин–растворитель;

– изменение энтальпийных характеристик сольватации Zn-порфиринов в системах бензол–ДМФА, ДМСО, пиридин обусловлены, в основном, специфическим взаимодействием центрального атома металлопорфирина с полярным компонентом смешанного растворителя;

– концентрационные границы "координационной насыщаемости" металлопорфиринов зависят от строения порфирина-лиганда, природы центрального атома и электронодонорной способности экстралиганда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.* Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
2. *Березин Б.Д., Койфман О.И.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2389.
3. *Антина Е.В., Лебедева Н.Ш., Березин М.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1625.
4. *Семейкин А.С., Березин М.Б., Койфман О.И., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 1. С. 48.
5. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 447 с.
6. *Березин М.Б., Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. № 5. С. 65.
7. *Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 262 с.
8. *Mayer U., Gutman V., Gerger W.* // Monatshelte fur Chemis. 1975. № 106. P. 1235–1257.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 203–207

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

© 2000 г. В. М. Глазов, А. С. Малкова, Л. М. Павлова, А. С. Пашинкин

Московский институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 02.10.98 г.

Проведен анализ имеющихся в литературе данных по теплоемкости арсенида галлия в интервале от 1 K до температуры плавления 1514 K. Выбраны наиболее надежные результаты. Показано, что в интервале температур 450–980 K значения теплоемкости GaAs нуждаются в уточнении. Проведены новые измерения теплоемкости арсенида галлия на калориметре ДСМ-2М при 350–710 K. На основании полученных результатов и наиболее достоверных литературных данных получено уравнение температурной зависимости теплоемкости GaAs для интервала температур 200–1514 K. Для интервала температур 298–1514 K рассчитаны термодинамические функции GaAs.

Арсенид галлия является одним из основных полупроводниковых материалов, поэтому надежная информация о его физико-химических и термодинамических свойствах представляет большой научный и практический интерес. Одной из важных характеристик арсенида галлия, как и других твердых тел, является теплоемкость.

Теплоемкость твердого арсенида галлия измерена в интервале от 1 K до температуры его плавления (1514 K). Однако результаты не всех измерений дают вполне согласующиеся и стыкующиеся данные. Нашей задачей является получение новых и выбор надежных результатов по теплоемкости арсенида галлия из имеющихся в литературе в интервале от 200 K до температуры плавления. Измерения теплоемкости арсенида галлия при низких температурах (в интервале 12–273.2 K) впервые выполнены в работах [1–3]. Анализ этих данных приведен в справочнике [4] и монографии [5]. Согласно рекомендациям [4], стандартная энтропия арсенида галлия по усредненным данным [1–3] равна 64.2 ± 0.4 Дж/(моль K). Результаты работы [6], в которой проведены измерения теплоемкости арсенида галлия в интервале 1–34 K, в справочнике [4] не рассматривались. Позднее теплоемкость арсенида галлия была измерена в работах [7, 8] в интервале температур 5–300 K. В [1–3, 6–8] были использованы методы адиабатической калориметрии.

Результаты указанных работ согласуются между собой. Это подтверждается тем, что значение стандартной энтропии и изменения энтальпии $H^\circ_{298} - H^\circ_0$, рассчитанные нами с учетом данных [1–3, 6–8], совпадают в пределах их погрешностей с величинами, рекомендованными в справочнике [4].

Низкотемпературные измерения теплоемкости позволяют рассчитать одну из важнейших характеристик твердого тела – температуру Дебая Θ_D. В табл. 1 приведены значения этой величины, рассчитанной по данным теплоемкости, полученным для температур 270–300 K методом адиабатической калориметрии. Результаты работы [9], в которой теплоемкость при 298.15 K определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), отличаются значительным разбросом данных. Значение Θ_D поэтому авторами ее не было вычислено. В этой же таблице представлена температура Дебая, рассчитанная из данных по тепловому расширению твердого арсенида галлия [10]. Значение температуры Дебая, рассчитанной по данным термического расширения твердого тела, отличается наибольшей надежностью.

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения температурной зависимости теплоемкости GaAs выше 298.15 K:

$$C_p, \text{ Дж/(моль K)} = a + bT + cT^2 - dT^{-2}. \quad (1)$$

На рисунке представлены результаты измерений, выполненных в работах [11–14], совместно с данными работ [1–3, 6–8] от 200 K и до температуры плавления. В табл. 3 представлены значения теп-

Таблица 1. Температуры Дебая арсенида галлия по данным различных работ

T, K	Θ_D, K	Метод	Источник
273.2	370	I	[1]
270	343	I	[2, 3]
300	357	I	[7, 8]
300	340*	II	[10]

Примечание. Значение, отмеченное звездочкой, получено экстраполяцией кривой зависимости $\Theta_D = f(T)$, определенной в интервале 392–1185 K. Методы определения: I – расчет из данных измерения теплоемкости методом адиабатической калориметрии, II – расчет по данным термического расширения.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) температурной зависимости теплоемкости арсенида галлия для температур выше 100 K (III – метод "сброса", IV – метод ДСК, V – рекомендации по литературным данным)

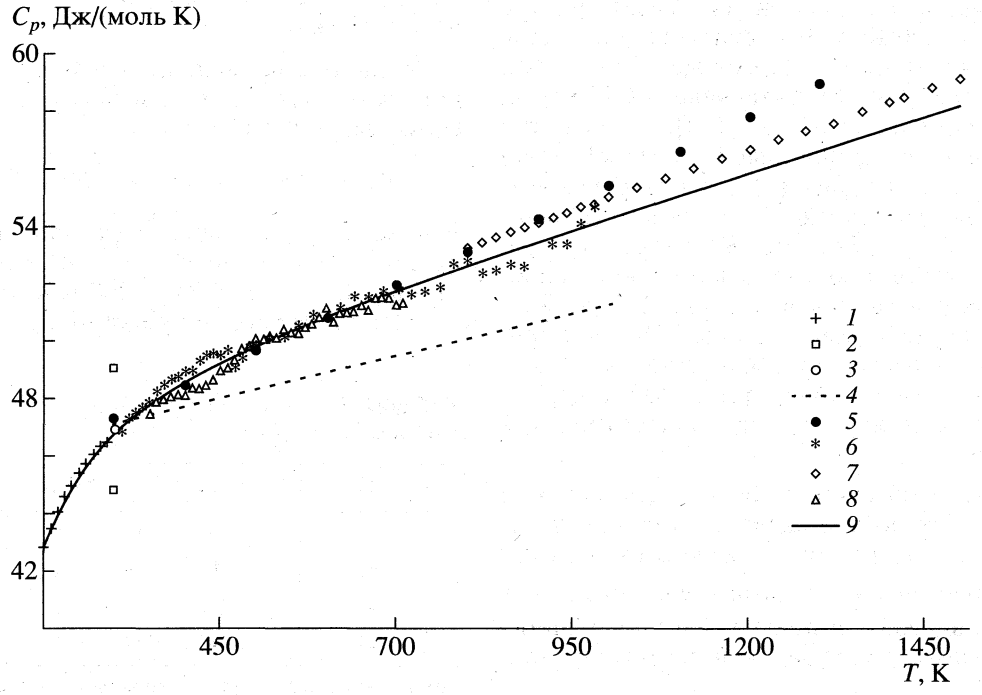
T, K	Метод	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$d \times 10^{-5}$	Источник
300–1250	III	45.19	6.11	–	–	[11]
427–1511	III	43.76	11.72	–	–	[12]
310–980	IV	44.77	9.71	–	–	[13]
800–1514	III	47.3	7.98	–	7.45	[14]
100–1514	IV	48.6124	2.2316	4.2862	2.5534	[15]
200–1514	*	46.801	7.64	–	2.147	Наши расчеты

* Пояснения в тексте.

лоемкости при стандартной температуре. В эту таблицу включены данные, полученные в результате измерения при 298.15–300 K [7–9], величины, рассчитанные по уравнениям $C_p = f(T)$, приведенным в табл. 2, и рекомендации справочного издания [4].

Анализ значений, приведенных в табл. 1–3, и результатов измерений теплоемкости, приведенных на рисунке, позволил оценить достоверность литературных данных и выбрать интервал температур для определения теплоемкости твердого арсенида галлия в наших исследованиях.

Если принять допустимую погрешность значений C_p(298.15 K) согласно рекомендации [4], равной ±0.4 Дж/(моль K), то очевидно, что данные единичных измерений величин C_p(298 K), проведенные в работе [9], а также значение C_p(298 K), рассчитанное по линейному уравнению зависимости $C_p(T)$, полученному в работе [13] (табл. 2), не согласуются с большинством результатов измерений C_p(298 K), приведенных в табл. 3. Не согласуются с большинством результатов измерений температурной зависимости теплоемкости арсенида галлия и измерения, выполненные в работах [11] (рисунок, табл. 2). Такое несоответствие данных работы [11], вероятно, объясняется тем, что измерения проводились в танталовых контейнерах, что не исключает взаимодействия арсенида галлия с материалом контейнера во время пребывания его в нагревательной печи [16]. Поэтому



Температурные зависимости теплоемкости твердого арсенида галлия по данным различных работ: *1* – усредненные величины измерений [1–3, 7, 8], *2* – данные [9], *3* – рекомендации [4], *4* – данные [11], *5* – [12], *6* – [13], *7* – [14], *8* – наши результаты, *9* – расчет по предложенному нами уравнению (см. табл. 2).

данные [11], а также единичные измерения [9], которые явно выпадают из общего хода температурной зависимости теплоемкости арсенида галлия при обосновании $C_p(T)$, нами в расчет не принимались.

Результаты работы [12] при температуре выше 900 K имеют бóльшие значения теплоемкости, чем в работе [14] (рисунок). В этих работах, выполненных методом "сброса", проведены измерения в широком интервале температур (табл. 2) вплоть до температуры плавления. Особое внимание в работе [14] было уделено влиянию термической диссоциации арсенида галлия и образующихся при этом паров мышьяка на результаты измерения энтальпии $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, а следовательно, и на значения теплоемкости арсенида галлия.

Согласно рекомендациям [4], давление пара мышьяка в точке плавления GaAs равно 101.3 кПа, а по более поздним оценкам эта величина вдвое больше [16]. В работе [14] указано значение давления пара 116.4 кПа. При конденсации паров мышьяка в процессе сброса ампулы в калориметр выделяется дополнительное количество тепла, что является одним из заметных источников ошибок измерений. Авторы работы [14] исследовали зависимость дополнительного количества тепла от соотношения свободного объема рабочей ампулы и объема навески арсенида галлия, заполняющего эту ампулу. Для проведения измерений ими было выбрано соотношение, равное 1/3, что при 1600 K давало дополнительное выделение тепла менее 0.3% от его общего количества, регистрируемого в калориметре. Такого анализа в работе [12] сделано не было, что и привело к завышению результатов измерений, начиная от 1.4% при 900 K, 2.6% при 1200 K и 4.1% при 1500 K. Кроме того, в работе [12] температурная зависимость теплоемкости GaAs аппроксимирована линейным уравнением, в отличие от работы [14], в которой для аппроксимации применено уравнение Майера–Келли (табл. 2), что для арсенида галлия является более естественным, чем линейная аппроксимация.

Это объясняется двумя причинами. Во-первых, интервалы измерений C_p в работах, как [12], так и [14] достаточно велики. Во-вторых, температура Дебая GaAs лишь на 40–60 K превышает стандартную температуру 298.15 K (табл. 1), поэтому в интервале температур 300–400 K температурная зависимость теплоемкости арсенида галлия не может быть линейной. Только выше температуры Дебая зависимость $C_p(T)$ должна быть линейной, так как выше Θ_D наблюдается переход от дебаевского к эйнштейновскому телу, для которого характерна линейная зависимость теплоемкости от температуры [17]. Все изложенные выше причины заставили нас отдать предпочтение результатам работы [14], а не [12].

Таблица 3. Значения C_p, Дж/(моль K) при 298.15 K для арсенида галлия, согласно данным различных работ

Метод	C_p	Источник	Метод	C_p	Источник
I	46.68 ± 0.28 (300 K)	[7, 8]	IV	47.67	[13]
IV	44.78 49.02	[9]	III	46.98	[14]
III	47.01	[11]	V	46.9 ± 0.4	[4]
III	47.28	[12]	V	46.79	[15]
			*	46.66	Данная работа

* Пояснения в тексте.

Измерения в работе [13] выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и охватывают интервал температур между низкотемпературными [1–3, 7, 8] и высокотемпературными данными [14], но отличаются заметным разбросом значений теплоемкости. Значения авторов [13] в интервале 310–490 K заметно выше полученных в [12] (максимум 0.65% при 430 K). При более высоких температурах (500–680 K) это превышение составляет 0.1–0.5%, а в интервале 700–800 K результаты [13] на 0.2–0.7% ниже, чем [12]. Начиная с 820 K, мы сопоставили данные [13] и [14]. В интервале 820–920 K результаты [13] несколько ниже, чем [14]. Наибольшее занижение (1.4%) наблюдается при 880 K. Три последних измерения, выполненные в работе [13], имеют тенденцию к некоторому повышению. Если величина теплоемкости, определенная в [13] при 940 K, ниже на 1.1%, чем результаты [14], то измерения [13] при 980 K превышают данные [14] на 0.7%. Поэтому мы решили провести новое определение теплоемкости арсенида галлия в интервале температур, достаточно близком к выполненным в работе [13].

Для измерений был использован калориметр ДСМ-2М, методика эксперимента описана в работах [18, 19]. В работе исследовали монокристаллический арсенид, синтезированный из исходных материалов полупроводниковой чистоты. Концентрация носителей заряда в монокристалле GaAs составляла ~10^{17} $см^{-3}$. Перед измерениями образец измельчался в агатовой ступке. Взвешивание проводилось с точностью 5×10^{-6} г. Навески имели массу 0.5–0.6 г. Эталонным образцом являлся корунд из "теплового комплекта" прибора, аттестованный во ВНИИФТРИ. Были проведены три серии определения теплоемкости с разными навесками арсенида галлия, результаты усреднялись, погрешность составляла ~3%. Найденные значения теплоемкости представлены в табл. 4 и

Таблица 4. Теплоемкость (C_p, Дж/(моль K)) твердого арсенида галлия

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
350	47.48	480	49.70	610	50.70
360	47.86	490	49.89	620	50.96
370	47.97	500	50.07	630	50.98
380	48.05	510	50.05	640	51.02
390	48.12	520	50.18	650	51.23
400	48.08	530	50.09	660	51.08
410	48.36	540	50.41	670	51.48
420	48.32	550	50.27	680	51.51
430	48.45	560	50.58	690	51.42
440	48.63	570	50.47	700	51.29
450	48.94	580	50.58	710	51.36
460	49.04	590	50.81	–	–
470	49.30	600	51.11	–	–

Таблица 5. Термодинамические функции твердого арсенида (C_p, $S°(T)$, Φ_T, Дж/(моль K); $H_T^\circ - H_{298.15\,K}$, Дж/моль)

T, K	C_p	$H_T^\circ - H_{298.15\,K}$	$S°(T)$	Φ_T
298.15	46.71	–	64.2 ± 0.4*	64.2 ± 0.4*
400	48.52	4855	78.19	66.05
500	49.76	9772	89.16	69.62
600	50.79	14800	98.33	73.66
700	51.71	19926	106.2	77.73
800	52.58	25141	113.2	81.77
900	53.41	30440	119.4	85.58
1000	54.23	35822	125.1	89.80
1100	55.03	41285	130.1	92.57
1200	55.82	46828	135.3	96.28
1300	56.61	52449	139.6	99.25
1400	57.39	58149	143.8	102.3
1500	58.17	63926	147.8	105.2
1514	58.27	64741	148.5	105.6

Примечание. Звездочкой отмечено значение, полученное согласно рекомендациям [4]; значение $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 9456 \pm 42$ Дж/моль [4].

на рисунке. В интервале температур 360–470 K наши результаты несколько ниже данных [12] и образуют вогнутый участок, минимум которого при 420 K ниже данных [12] на 0.75% (рисунок). В интервале температур 480–680 K найденные нами значения отклоняются от данных [12, 13] не более, чем на ±0.5%. Три последние точки наших измерений (690–710 K) занижены по сравнению с данными [12] в пределах 0.8–1.4%.

Для интервала температур 200–270 K для расчета были приняты во внимание усредненные значения C_p, согласно данным работ [1–3, 7, 8]. Для более высоких температур учитывались результаты [13, 14] и наши измерения. При вычислениях статистический вес данных в интервале 200–298.15 K принимался равным 10, а выше 298.15 K – единице. Такое соотношение статистических весов отвечает реальному соотношению точности результатов, полученных при низких температурах методом адиабатической калориметрии и при высоких температурах методом "сброса" и ДСК. В табл. 2 приведены коэффициенты трехчленного уравнения Майера–Келли, рассчитанные нами методом наименьших квадратов по упомянутым выше данным. Наибольшее

отклонение рассчитанных по этому уравнению значений теплоемкости от экспериментально найденных величин составляет 1.4–1.6%. Такое отклонение наблюдается для температур 800 K и выше. Рассчитанное значение C_p(298 K) для GaAs по уравнению температурной зависимости теплоемкости, найденному в данной работе, хорошо согласуется с рекомендациями [4] (табл. 3).

Используя полученное нами уравнение и рекомендации справочного издания [4] по значению стандартной энтропии, мы рассчитали термодинамические функции арсенида галлия для интервала температур 298.15–1514 K (табл. 5).

Рекомендованное нами уравнение температурной зависимости теплоемкости твердого арсенида галлия, очевидно, является более достоверным, чем соответствующее уравнение, рекомендованное в работе [15] (табл. 2). Это объясняется тем, что в обзорной работе [15] не приняты во внимание данные [2, 3, 7, 8] при температурах 298.15 K и ниже, а также работа [14], опубликованная, по-видимому, позже, чем обзор [15]. Поэтому рекомендуемое в обзорной работе [15] уравнение $C_p = f(T)$ для твердого GaAs, в основном, при высоких температурах отражает данные работы [12], не свободной, как это было показано в настоящей работе, от методических погрешностей, обусловленных влиянием термической диссоциации арсенида галлия при высокой температуре с образованием паров мышьяка. Это обстоятельство отразилось также и на аналитической зависимости теплоемкости, рекомендованной в работе [15] – четырехчленном уравнении вида (1), см. табл. 2. Совершенно очевидно, что "появление" квадратичного члена в этом уравнении связано с "мнимым" увеличением теплоемкости твердого арсенида галлия при высокой температуре вследствие его термической диссоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piesbergen U.Z.* // Naturforsch. 1963. B. 8a. № 2. S. 141.
2. *Богданов В.И., Векилов Ю.Х., Кадышевич А.Е. и др.* // ФТТ. 1970. Т. 12. № 10. С. 3001.
3. *Богданов В.И.* Температурная зависимость теплоемкости и характеристики межатомных сил некоторых полупроводников: Автореф. … канд. физ.-мат. наук. М.: МИСиС, 1971. 20 с.
4. Термическая константа веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. V. М.: ВИНИТИ, 1971. 531 с.
5. *Горбов С.И.* Итоги науки и техники. Сер. Химическая термодинамика и равновесия. Т. 3. М.: ВИНИТИ, 1975. 151 с.
6. *Cetas T.C., Tilford C.R., Swenson C.A.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 174. № 3. P. 835.
7. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антюхов А.М.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 1. С. 96.
8. *Сирота Н.Н., Антюхов А.М., Новиков В.В. и др.* // Там же. 1982. Т. 266. № 1. С. 105.
9. *Ohmer M.C., Mitchel W.C., Graves G.A.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 5. P. 2775.
10. *Глазов В.М., Пашинкин А.С.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 979.
11. *Cox R.H., Pool M.* // J. Chem. Ingng. Data. 1967. V. 12. № 2. P. 247.
12. *Lichter B.D., Sommelet P.* // Trans Metallurg. Soc. AIME. 1969. V. 245. № 2. P. 1021.
13. *Dash A.J., Finch A., Gardner P.J. et al.* // J. Chem. Ingng. Data. 1974. V. 19. № 2. P. 113.
14. *Itagaki K., Yamaguchi K.* // Thermochim. Acta. 1990. V. 163. P. 1.
15. *Chatillon C., Ansara I., Watson A. et al.* // CALPHAD. 1990. V. 14. № 2. P. 203.
16. *Wenzl H., Dahlen A., Fattach A. et al.* // J. Cryst. Growth. 1991. V. 109. P. 191.
17. *Тарасов В.В.* Новые вопросы физики стекла. М.: Госстройиздат, 1959. 400 с.
18. *Глазов В.М., Пашинкин А.С., Малкова А.С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 38.
19. *Малкова А.С., Жаров В.В., Шмойлова Г.И., Пашинкин А.С.* // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 208–212

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63+536.72

КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ. ТЕПЛОВЫЕ ВАКАНСИИ

© 2000 г. В. Я. Чеховской, В. Д. Тарасов

Российская академия наук, Научно-исследовательский центр теплофизики импульсных воздействий Объединенного института высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 23.11.98 г.

Измерены истинная теплоемкость в интервале 295–903 K с погрешностью 1% и энтальпия меди в интервале 1262–1308 K с погрешностью 1–1.5%. Рассчитаны коэффициенты единого аппроксимирующего уравнения для теплоемкости и энтальпии меди в интервале 298.15–1357.77 K с учетом вклада тепловых вакансий. На основании полученных данных определены: энергия образования вакансий $E = 1.08$ эВ, энтропия образования вакансий $\Delta S = 36.6$ Дж/(моль K) и концентрация вакансий $c = 81.8\exp[-104730/(RT)]$, которая при температуре плавления равна 0.76%.

Истинная теплоемкость меди была исследована в интервале температур 295–903 K методом непрерывного адиабатического нагревания исследуемого образца [1] с погрешностью 1%. Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Образец меди *1* диаметром 20 мм и высотой 40 мм нагревался нагревателем *2* и находился внутри малоинерционной цилиндрической оболочки *3*, которая располагалась в печи *4*. Для уменьшения тепловых потерь печь была окружена отражающими экранами *5*. Все узлы калориметра размещены внутри герметичной камеры *6*, выполненной из нержавеющей стали. Камера *6* охлаждается проточной водой. Она соединена патрубком *10* с вакуумной системой, состоявшей из форвакуумного насоса, паромасляного диффузионного насоса и азотной ловушки. В камере *6* поддерживался вакуум 10^{-2}–10^{-3} Па. Малоинерционная адиабатическая оболочка, предложенная в [2], сделана из тонкой молибденовой жести. На ее внешней поверхности бифилярно навит нагреватель из нихромовой проволоки, при этом длина участков нагревателя была пропорциональна массе отдельных частей оболочки. Печь *4* изготовлена из нержавеющей стали, на ее внешней поверхности смонтирован нагреватель из нихромовой проволоки. Образец *1*, оболочка *3* и печь *4* установлены в камере *6* на алундовых стержнях *9*.

В осевой полости образца диаметром 2 мм и высотой 38 мм расположен нихромовый нагреватель *2*, который смонтирован на кварцевом капилляре. Масса нагревателя с каркасом составляла 0.25 г. Подводимую к нагревателю образца постоянную электрическую мощность измеряли при помощи потенциометра постоянного тока класса 0.015 и образцовых катушек сопротивления класса 0.01. Температуру образца измеряли образцовой платина-платинородиевой термопарой второго разряда *8*. Термо-эдс термопары фиксировалась потенциометром класса 0.015. Горячий спай термопары был укреплен на поверхности образца бандажом, изготовленным из тонкой молибденовой жести. Согласно оценочным расчетам, измеряемая температура поверхности образца практически не отличалась от среднеобъемной.

Адиабатические условия при измерении теплоемкости контролировались дифференциальными хромель-алюмелиевыми термопарами *7* с

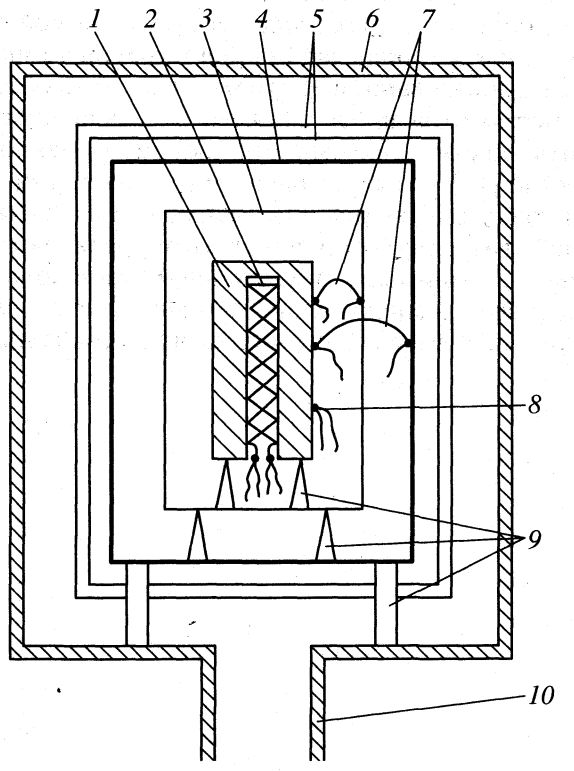


Рис. 1. Схема установки для исследования истинной теплоемкости методом непрерывного адиабатического нагревания исследуемого образца.

Таблица 1. Результаты измерения истинной теплоемкости меди и их относительные отклонения от значений, рассчитанных по уравнению (1)

N	T, K	C_p, Дж/(моль K)	$\Delta C_p^{\text{отн}}$, %	N	T, K	C_p, Дж/(моль K)	$\Delta C_p^{\text{отн}}$, %
1	295.17	24.328	0.33	14	573.4	26.588	1.03
2	295.17	24.354	0.44	15	593.0	26.588	0.64
3	295.17	24.407	0.66	16	612.0	26.508	–0.08
4	322.8	24.553	–0.59	17	641.7	26.641	–0.17
5	341.8	24.806	0.28	18	663.2	26.588	–0.79
6	352.6	24.461	–1.51	19	676.7	26.720	–0.56
7	360.5	24.905	–0.50	20	691.5	26.853	–0.35
8	404.6	24.045	–0.84	21	737.5	27.545	1.32
9	472.5	24.790	0.27	22	780.0	27.199	–0.76
10	488.3	26.003	0.71	23	792.9	27.412	–0.24
11	490.7	25.923	0.34	24	857.8	28.076	0.87
12	522.3	26.136	0.43	25	877.4	27.731	–0.78
13	553.4	26.136	–0.26	26	902.8	28.103	–0.01

Примечание. Величина $\Delta C_p^{\text{отн}} = (C_p^{\text{э}} - C_p^{\text{р}})/C_p^{\text{р}}$, где $C_p^{\text{э}}$ и $C_p^{\text{р}}$ – экспериментальные и рассчитанные значения теплоемкости.

диаметром электродов 0.2 мм. Дифтермопары измеряли разность температур между образцом и адиабатической оболочкой и между образцом и печью и управляли работой двух тиратронных фотореле с пропорциональным регулированием силы анодных токов, проходивших через нагреватели адиабатической оболочки и печи. Автоматическое поддержание адиабатических условий при непрерывном нагревании образца обеспечивалось равенством температур между образцом и адиабатической оболочкой с погрешностью 0.05 K, а температура печи поддерживалась ниже температуры образца на несколько градусов. Спаи дифтермопар крепились при помощи тонкостенных молибденовых бандажей на внешней поверхности образца и на внутренних поверхностях адиабатической оболочки и печи. В качестве электроизоляции использовалась слюда.

Исследуемый образец содержал 99.996 мас. % меди. Химический состав примесей в меди был следующим (мас. %): Ni – 6×10^{-4}; Fe – 5×10^{-4}; Bi, Sn, Pb, Sb по 2×10^{-4}; Si, Mg, Mn по 3×10^{-4}; As и Zn по 4×10^{-4}.

Калориметрическая система состояла из медного образца и балластной части, к которой относился нагреватель и бандаж со спаями термопар. Тепловое значение балластной части рассчитывалось по справочным данным, оно составляло ~1% от теплового значения образца. Скорость нагревания образца была равна 1–2 K/мин при непрерывном повышении температуры образца на 4–20 K.

Теплоемкость рассчитывалась по следующей формуле:

$$C_p = UI/[(dT/d\tau)_a M] - (\Sigma C_{pi} m_i)/M,$$

где U и I – падение напряжения на нагревателе образца и сила тока в нем; $(dT/d\tau)_a = (dT/d\tau) - (dT/d\tau)^* = [(dE/d\tau) - (dE/d\tau)^*]/(dE/dT)$; dE/dT – температурный коэффициент термо-эдс термопары, которой измеряли температуру образца; $(dT/d\tau)$ и $(dT/d\tau)^*$ – скорости нагревания образца при включенном и выключенном нагревателе; $(dE/d\tau)$ и $(dE/d\tau)^*$ – скорости изменения термо-эдс образца при включенном и выключенном нагревателе; M – масса образца; $\Sigma C_{pi} m_i$ – тепловое значение балластной части калориметрической системы.

Во время опыта измеряли печатающим хронографом время $d\tau$, за которое происходит изменение термо-эдс термопары dE на одну и ту же величину (10 или 20 мкВ). В начале опыта устанавливали такой режим, чтобы при выключенном нагревателе в образце имели $(dE/d\tau)^* \approx 0$. Далее в нагреватель вводилась постоянная электрическая мощность. В конце опыта, после выключения тока в нагревателе образца, снова измерялась величина $(dE/d\tau)^*$. Значение $(dE/d\tau)^*$ во время измерения теплоемкости находилось путем линейной интерполяции этой величины, измеренной в начале и конце опыта. Величина $(dE/d\tau)^*$ составляла несколько процентов от величины $(dE/d\tau)$.

Результаты измерения теплоемкости меди в трех сериях опытов представлены в табл. 1. Кроме того, в табл. 1 использованы три значения истинной теплоемкости меди при 295.15 K, полу-

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии и средней теплоемкости меди и относительные отклонения энтальпии от значений, рассчитанных по уравнению (2)

T, K	Эксперимент		Расчет	$(H^э-H^р)/H^р$, %
	$H(T)-H$ (298.15 K), Дж/моль	C_p, Дж/(моль K)	$H(T)-H$ (298.15 K), Дж/моль	
1262	26792	27.797	26705	0.33
1301	28397	28.316	28004	1.40
1308	27809	27.538	28242	–1.53

ченные из градуировочных опытов по определению температурной зависимости тепловых значений трех массивных медных калориметров смешения [3–5].

Работа экспериментальной установки проверялась путем измерения теплоемкости нержавеющей стали в интервале температур 300–900 K [6]. Совпадение полученных результатов с литературными данными находилось в пределах 1.0–1.5%.

Для получения калорических свойств меди при более высоких температурах был использован метод смешения, имевший погрешность измерения энтальпии 1.0–1.5%. Экспериментальная установка состояла из высокотемпературной печи с вольфрамовым нагревателем сопротивления и калориметра в виде массивного медного блока, находившегося в водяном термостате. Температура термостата автоматически поддерживалась постоянной с погрешностью 10^{-3} K. Между печью и калориметром располагалось водоохлаждаемое шторное устройство, которое защищало калориметр от излучения из печи. Печь, калориметр и шторное устройство представляли собою герметичный объем, который откачивали вакуумной системой до 5×10^{-2} Па, а затем заполняли аргоном высокой чистоты до давления, несколько превышавшего атмосферное.

В вольфрамовом нагревателе печи находился подвешенный на вольфрамовой проволочке исследуемый образец. Его температура измерялась образцовым оптическим монохроматическим пирометром ЭОП-66 первого разряда по модели абсолютно черного тела, находившейся в исследуемом образце. Вольфрамовая проволочка подвески образца пережигалась электрическим током при достижении требуемой температуры для него, и он падал в калориметр. Одновременно с включением пережога проволочки подвески образца автоматически открывалась водоохлаждаемая задвижка шторного устройства на 2 с, чтобы пропустить падающий образец. Под шторным устройством находилась так называемая "мигалка" [7], которая не пропускала излучение из печи в калориметр при открытом шторном устройстве. Она открывалась падающим образцом на доли секунды. Образец, упавший в приемник медного блока, приводил в действие механизм, который автоматически закрывал крышки приемника медного блока и оболочки калориметра и шторное устройство. Изменение температуры калориметрической системы измерялось кварцевым термометром, имевшим чувствительность 10^{-4} K, и фиксировалось в компьютере. Расчет энтальпии выполнялся на компьютере по разработанной программе. Более подробные данные о методе измерения энтальпии и измерительной аппаратуре приведены [5, 8–10].

Работа экспериментальной установки проверялась путем измерения энтальпии молибдена [9] и вольфрама [10]. Расхождение полученных данных с рекомендуемыми [11–13] не превышало 1%.

Образец, содержащий 99.99 мас. % меди, был заключен в молибденовую ампулу, которая была герметично заварена в вакууме электронным лучом. Масса образца равнялась 25.412 г, а масса молибденовой ампулы – 46.838 г. Ампула имела диаметр 19 мм и высоту 42 мм и осевую цилиндрическую полость, которая использовалась в качестве модели абсолютно черного тела при измерении температуры пирометром. Полость имела отношение глубины к радиусу, равное 14. Так как пирометр визировали на образец через призму полного внутреннего отражения, то в измеренную температуру вводилась поправка на поглощение излучения в призме. При расчете энтальпии меди использовались рекомендуемые справочные данные об энтальпии и теплоемкости молибдена [12, 13].

Результаты измерения энтальпии и средней теплоемкости меди представлены в табл. 2. Используя полученные данные для истинной теплоемкости и энтальпии меди, методом наименьших квадратов были рассчитаны следующие коэффициенты единого аппроксимирующего уравнения для истинной теплоемкости и энтальпии в интервале температур от 298.15 K до температуры плавления меди, равной 1357.77 K:

$$C_p = 23.993 + 4.557 \times 10^{-3} \times T - 94960/T^2 + \\ + 1.07993 \times 10^{11} \times T^{-2} \exp(-12597/T), \text{ Дж/(моль K)} \quad (1)$$

$$H(T) - H(298.15\text{K}) = 23.993T + \\ + 2.2785 \times 10^{-5} \times T^2 + (94960/T) \times \\ \times 8.5729 \times 10^6 \exp(-12597/T) - 7674.56, \text{ Дж/моль}. \quad (2)$$

Таблица 3. Сглаженные значения истинной теплоемкости и энтальпии меди, рассчитанные по уравнениям (1) и (2); $\Delta H/H$ и $\Delta C_p/C_p$ – относительные отклонения рассчитанных величин энтальпии и теплоемкости от справочных данных [14–16]

T, K	C_p, Дж/моль K	$H(T)$–H (298.15 K), Дж/моль	$\Delta H/H$, %	$\Delta C_p/C_p$, %
298.15	24.283	0	–	–0.65
300	24.305	44.94	–0.13	–0.64
400	25.222	2524.5	–0.57	–0.11
500	25.892	5081.5	–0.47	–0.07
600	26.464	7699.8	–0.33	–0.06
700	26.992	10372	–0.25	0.01
800	27.515	13098	–0.19	0.09
900	28.088	15877	–0.14	0.14
1000	28.020	18721	–0.06	0.56
1100	29.876	21652	0.06	1.31
1200	31.466	24714	0.33	3.10
1300	33.816	27917	0.75	5.21
1357.77	35.605	29974	1.05	6.76

Показатель экспоненты определялся по минимуму средней квадратической погрешности при вариации величины этого показателя. В табл. 1 и 2 приведены относительные отклонения результатов измерения истинной теплоемкости и энтальпии от величин, рассчитанных по уравнениям (1) и (2).

В табл. 3 представлены рассчитанные по уравнениям (1) и (2) величины истинной теплоемкости и энтальпии меди в интервале от 298.15 K до температуры плавления меди. Там же приведены относительные отклонения теплоемкости и энтальпии от рекомендуемых справочных данных [14–16], которые совпадают между собою при температурах 300–1300 K и основаны на обобщении теплоемкости и энтальпии, полученных до 1968 г. Как видно из табл. 3, полученные величины энтальпии совпадают с данными [14–16] в пределах 1%. Данные по теплоемкости до 1000 K расходятся с данными [14–16] не более, чем на 0.65%, а при повышении температуры до плавления меди расхождение увеличивается до 6.76%. Интенсивный рост теплоемкости при приближении к температуре плавления связан с образованием тепловых вакансий, что было отмечено и в [17, 18]. Это иллюстрируется также рис. 2, где приведены относительные отклонения известных результатов измерения истинной теплоемкости меди [17–24] от рекомендуемых справочных данных [14–16], погрешность которых выше 800 K оценена в [16] в 2%. Вероятно, данные [14–16] по теплоемкости меди являются заниженными при температурах выше 800 K, поэтому желательны уточняющие исследования теплоемкости в интервале 800–1350 K.

Из уравнений (1), (2) рассчитаны: энергия образования вакансий E = 1.08 эВ, энтропия образования вакансий ΔS = 36.6 Дж/(моль K) и зависимость концентрации вакансий от температуры c = = 81.8exp[–104730/(RT)]. При температуре плавления концентрация вакансий в меди равна 0.76%. Эти данные практически совпадают с ре-

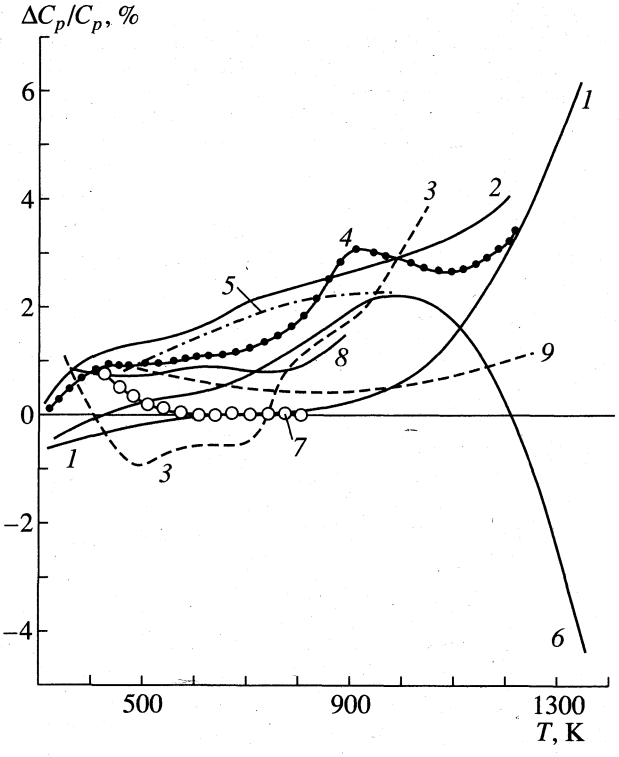


Рис. 2. Относительные отклонения от рекомендуемых справочных данных [14–16] результатов измерений истинной теплоемкости: *1* – значения, рассчитанные по уравнению (1); *2* – [17]; *3* – [21]; *4* – [24]; *5* – [19]; *6* – [23]; *7* – [20]; *8* – [22]; 9 – [18].

зультатами [18], полученными при исследовании теплоемкости меди модуляционным методом в интервале температур 500–1250 K: E = 1.05 эВ, концентрация вакансий при температуре плавления c = 0.5% и энтропия образования вакансий ΔS = 30.7 Дж/(моль K).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чеховской В.Я., Герасина Г.З.* // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9. № 5. С. 938.
2. *Люстерник В.Е.* // ПТЭ. 1959. № 4. С. 127.
3. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Чеховской В.Я.* // Инж.-физ. журн. 1961. Т. 4. № 2. С. 3.
4. *Chekhovskoi V.Ya., Sheindlin A.E., Berezin B.Ya.* // High Temp.-High Pressures. 1970. V. 2. № 3. P. 301.
5. *Тарасов В.Д., Чеховской В.Я., Жукова И.А.* // Теплофизика высоких температур. 1974. Т. 12. № 6. С. 1239.
6. *Чеховской В.Я., Герасина Г.З.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 8. С. 2033.
7. *Чеховской В.Я.* // Теплофизика высоких температур. 1976. Т. 14. № 3. С. 674.
8. *Чеховской В.Я., Иргашов Х.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 2.
9. *Чеховской В.Я., Тарасов В.Д., Раманаускас Г.Р.* // Измер. техника. 1988. № 10. С. 39.
10. *Тарасов В.Д., Иргашов Х., Чеховской В.Я.* // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 5. С. 988.
11. Вольфрам. Энтальпия и теплоемкость в диапазоне температур 1200–2800 K. ГСССД 79-84. М.: Изд-во стандартов, 1985.
12. *Фокин Л.Р., Чеховской В.Я., Бергман Г.А.* Молибден. Калорические свойства твердой фазы от 30 K до температуры плавления при атмосферном давлении. ГСССД 105-87. М.: Изд-во стандартов, 1988.
13. *Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Латыев Л.Н. и др.* Теплофизические свойства молибдена и его сплавов: Справочник / Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: Металлургия, 1990. 302 с.
14. *Hultgren R., Desai P.D., Hawking D.T. et al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. N.Y.: Americam Society for Metals. 1973.
15. *White G.K., Collocott S.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 4. P. 1291.
16. *Chase M.W., Davis Jr.C.A., Downey J.R. et al.* // Ibid. 1985. V. 14. № 1. P. 972 (Suppl. JANAF. Thermochemical Tables).
17. *Brooks C.R., Norem W.E., Hendrix D.E. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. № 4. P. 565.
18. *Крафтмахер Я.А.* // ФТТ. 1967. Т. 9. № 6. С. 1850.
19. *Klinkhardt H.* // Ann. Phys. (Leipzig). 1927. V. 84. № 1. P. 167.
20. *Bronson H.L., Chisholm H.M., Dockerty S.M.* // Can. J. Res. 1933. V. 8. № 3. P. 282.
21. *Lucks C.F., Deem H.W.* // U. S. Air Force WADS Technical Report. 1956. № 55. P. 496.
22. *Pawel R.E., Stansbury E.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. № 5. P. 607.
23. *Vollmer S., Kohlhaas R.Z.* // Metallkunde. 1968. B. 59. № 4. S. 273.
24. *Sykes C.* // Proc. Roy. Soc. (London). 1935. V. 48. P. 422A.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 213–217

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (δ = 0.02, 0.08, 0.11) И $Ba_2CuO_{3.05}$

© 2000 г. А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, Н. В. Зайцева, Т. О. Плешакова, В. А. Алешин, Д. А. Михайлова

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

Поступила в редакцию 24.11.98 г.

В герметичном качающемся калориметре при 298.15 K измерены энтальпии реакции фаз $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ с различным индексом кислорода (δ = 0.02, 0.08, 0.11), $Ba_2CuO_{3.05}$, а также красного оксида ртути с соляной кислотой. На основании полученных и литературных данных рассчитаны стандартные энтальпии образования из элементов и из оксидов указанных фаз. Выявлена зависимость энтальпии образования сверхпроводящей фазы от кислородного индекса и оценена величина парциальной энтальпии растворения кислорода в указанной фазе. Оценена термодинамическая стабильность фазы $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ при 298.15 K по отношению к возможной реакции ее разложения на Ba_2CuO_{3+x} и HgO(красн.).

В настоящее время данные по определению энтальпий образования основных фаз в системе Hg–Ba–Cu–O отсутствуют, что, по-видимому, связано с трудностями получения однофазных образцов. Авторами [1, 2] предложена оригинальная методика, позволяющая получить однофазные образцы сверхпроводящей фазы $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (Hg-1201) из Ba_2CuO_{3+x} (021) и HgO в вакуумированных кварцевых ампулах.

В данной работе для определения стандартной энтальпии образования фазы Hg-1201 использовались образцы, синтезированные по указанной методике, и классический метод калориметрии растворения.

С целью выявления зависимости энтальпии образования сверхпроводящей фазы от кислородного индекса и оценки парциальной энтальпии растворения кислорода в ней величины стандартной энтальпии образования из элементов и оксидов ($\Delta_f H^\circ_{298.15}$ и $\Delta_{ox} H^\circ_{298.15}$) определялись для трех образцов: $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, δ = 0.02, 0.08 и 0.11.

Для оценки термодинамической стабильности фазы Hg-1201 по отношению к реакции возможного разложения на Ba_2CuO_{3+x} и HgO в настоящей работе определена также энтальпия образования фазы $Ba_2CuO_{3.05}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов сверхпроводящей фазы $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ использовали красный оксид ртути HgO(красн.) (чистота 99.8 мас. %) и промежуточное соединение Ba_2CuO_{3+x}. Синтез проводили в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах при 780°C в течение 6 ч при контролируемых парциальных давлениях ртути и кислорода с последующим медленным охлаждением до 600°C в течение 3 ч при неизменном парциальном давлении кислорода по методике, подробно описанной в [2].

Используемый в синтезе Ba_2CuO_{3+x} предварительно получали в результате отжига стехиометрической смеси BaO_2 (чистота 99.99 мас. %) и CuO (чистота 99.99 мас. %) при 900°C в токе кислорода в течение 20 ч. Для получения Hg-1201 с различным кислородным индексом синтезированные образцы указанной фазы дополнительно отжигали в токе кислорода при 250–350°C.

Чистоту исследуемых веществ контролировали методами рентгенофазового и химического анализов. Рентгенофазовый анализ (табл. 1) проводили методом порошка в камере – монохроматоре Гинье FR-552 ($CuK_{\alpha 1}$-излучение, λ = 1.54056 Å) с использованием германия в качестве внутреннего стандарта.

Формальную валентность меди и избыточное содержание кислорода (δ) в образцах (табл. 1) определяли методом иодометрического титрования [3]. Химический анализ на содержание ртути в образцах фазы Hg-1201 проводили путем титрования стандартным раствором роданида аммония с

Таблица 1. Результаты иодометрического титрования и рентгенофазового анализа фаз $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ и Ba_2CuO_{3+x}

$\delta \pm 0.01$	a, Å	b, Å	c, Å
0.02	3.8889(2)	9.539(1)	
0.08	3.8815(5)	9.527(2)	
0.11	3.8784(8)	9.521(3)	
x = 0.05	12.958(3)	4.1016(9)	3.9075(8)

солью железа(III) в качестве индикатора [4]. Содержание бария в образце определяли гравиметрически (осаждением в виде сульфата). В пределах погрешности методов химического анализа содержание ртути и бария в образцах Hg-1201 и 021 соответствовало стехиометрическому составу. В работе использовали также образцы HgO(красн.) с содержанием основного вещества 99.8 мас. % (производитель – немецкая фирма "E. March, A.G. Darmstadt").

Для предохранения от контакта с влагой воздуха и CO_2 все операции с исследуемыми образцами проводили в сухой камере в атмосфере азота. Соляную кислоту (1.07 н.), используемую в работе в качестве реакционной жидкости, готовили из концентрированной соляной кислоты марки "ос. ч." (общее содержание примесей <0.002 мас. %) и бидистиллированной воды с удельной электропроводностью 6×10^{-6} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Концентрацию соляной кислоты определяли титрованием раствором 0.0892 н. NaOH.

В настоящей работе энтальпии образования фаз $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ и Ba_2CuO_{3+x} определяли методом калориметрии растворения на основе экспериментально найденных энтальпий реакций фаз Hg-1201, $Ba_2CuO_{3.05}$ и HgO(красн.) с 1.07 н. соляной кислотой. Измерение энтальпий изучаемых реакций проводили при 298.15 K в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой, подробно описанном в [5, 6]. Калориметрический стакан объемом 80 мл и устройство для разбивания ампул были изготовлены из титана. Специальными опытами было показано, что материал калориметрического сосуда и держатель ампул не реагируют с используемой кислотой.

Подъем температуры в опыте измеряли медным термометром сопротивления ($R_{298.15}$ = = 223.90 Ом), включенным в мостовую схему. В качестве нуль-инструмента использовали микровольт-микроамперметр Ф-116, к выходу которого подключали автоматический одноканальный компенсационный самопишущий потенциометр КСП-4. Термометрическая чувствительность установки при нагрузке термометра током 4.5 мА составляет 3×10^{-5} K/мм шкалы КСП-4.

Термостатирование воды в оболочке осуществляли при помощи малоинерционного нагревателя, реле и высокочувствительного ртутного контактного термометра с точностью 5×10^{-3} K. Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R = 100000_5$ Ом) измеряли высокоомным потенциометром Р362-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером – хронометром Ф 5080. Тепловое значение калориметрической системы при наполнении калориметра 55.000 ± 0.005 г 1.07 н. соляной кислоты было найдено равным (344.55 ± 0.25) Дж/Ом.

Результаты измерения энтальпий реакций $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (δ = 0.02, 0.08, 0.11), $Ba_2CuO_{3.05}$ и HgO(красн.) с 1.07 н. HCl представлены в табл. 2, где приняты следующие обозначения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре, Δ – поправка на теплообмен, ΔR – исправленный подъем температуры в опыте, g – масса образца, Q – тепловой эффект в опыте, ΔU и ΔH – соответственно изменение внутренней энергии и энтальпии в реакции, σ – стандартное отклонение среднего значения, $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента. Отметим, что погрешности отдельных стадий эксперимента (определения теплового значения калориметра, взвешивания образцов веществ и растворителя, анализов веществ и др.) были пренебрежимо малы по сравнению с ошибкой воспроизводимости результатов.

По полученным и литературным данным рассчитаны стандартные энтальпии образования из оксидов ($\Delta_{ox}H^\circ_{298.15}$) и из элементов ($\Delta_f H^\circ_{298.15}$) для фаз $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (δ = 0.02, 0.08, 0.11) и $Ba_2CuO_{3.05}$. Все полученные результаты представлены в табл. 3.

Расчет величин $\Delta_{ox}H^\circ_{298.15}$ проводили с использованием системы термохимических уравнений. В качестве примера приведен термохимический цикл I, составленный для расчета стандартной энтальпии образования из оксидов фазы $HgBa_2CuO_{4.02}$.

$$HgBa_2CuO_{4.02}(тв) + 8HCl(р\text{-}р) = HgCl_2(р\text{-}р) + 2BaCl_2(р\text{-}р) + CuCl_2(р\text{-}р) + 4H_2O(р\text{-}р) + 0.01O_2(г), \quad (1)$$

$$\Delta H_1 = -595.92 \pm 3.20 \text{ кДж/моль},$$

$$HgO(красн) + 2HCl(р\text{-}р) = HgCl_2(р\text{-}р) + H_2O(р\text{-}р), \quad (2)$$

$$\Delta H_2 = -91.25 \pm 0.39 \text{ кДж/моль},$$

$$CuO(мелкозерн.) + 2HCl(р\text{-}р) = CuCl_2(р\text{-}р) + H_2O(р\text{-}р), \quad (3)$$

$$\Delta H_3 = -60.59 \pm 2.32 \text{ кДж/моль [7]},$$

$$BaO(тв) + 2HCl(р\text{-}р) = BaCl_2(р\text{-}р) + H_2O(р\text{-}р), \quad (4)$$

$$\Delta H_4 = -273.17 \pm 0.96 \text{ кДж/моль [8]},$$

$$HgO(красн.) + CuO(мелкозерн.) + 2BaO(тв) + 0.01O_2(г) = HgBa_2CuO_{4.02}(тв),$$

$$\Delta H_5 = \Delta_{ox}H^\circ_{298.15}HgBa_2CuO_{4.02}(тв) = \Delta H_2 + \Delta H_3 + 2\Delta H_4 - \Delta H_1 = -102.3 \pm 4.4 \text{ кДж/моль}. \quad (5)$$

Таблица 2. Результаты измерения энтальпий реакций $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, Ba_2CuO_{3+x} и HgO(красн.) с 1.07 н. соляной кислотой при 298.15 K

R_0, Ом	Δ, Ом	ΔR, Ом	g, г	Q, Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
			$HgBa_2CuO_{4.02}$			
223.82083	0.03614	0.32202	0.11199	110.95	597.54	597.51
223.74787	0.02624	0.31937	0.11079	110.04	599.04	599.01
223.70667	0.01109	0.22972	0.08011	79.150	595.91	595.88
223.72789	0.00203	0.10562	0.03704	36.391	592.57	592.54
223.76512	0.04473	0.24471	0.08551	87.315	594.70	594.67
$\Delta H_{ср} = -595.92$ кДж/моль, $\sigma = 1.15$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 3.20$ кДж/моль						
			$HgBa_2CuO_{4.08}$			
223.75021	0.01875	0.23436	0.08356	80.749	583.77	583.67
223.67727	0.00330	0.17394	0.06194	59.931	584.50	584.40
223.76124	0.01259	0.18920	0.06740	65.189	574.28	584.18
223.68587	0.01113	0.23623	0.08367	81.393	587.65	587.55
$\Delta H_{ср} = -584.95$ кДж/моль, $\sigma = 0.88$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 2.80$ кДж/моль						
			$HgBa_2CuO_{4.11}$			
223.77192	0.02157	0.16220	0.05804	55.886	582.14	582.00
223.72772	0.01312	0.16761	0.05997	57.750	582.19	582.05
223.73550	0.02322	0.17302	0.06200	59.614	581.31	581.17
223.78164	0.01458	0.17172	0.06161	59.166	580.59	580.45
$\Delta H_{ср} = -581.42$ кДж/моль, $\sigma = 0.38$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 1.21$ кДж/моль						
			$Ba_2CuO_{3.05}$			
223.68039	0.04762	0.36500	0.09455	125.75	514.74	514.68
223.48002	0.01899	0.54132	0.13777	186.50	523.92	523.86
223.49917	−0.00800	0.26855	0.06893	92.521	519.48	519.42
223.49029	0.01068	0.46038	0.11941	158.61	514.08	514.02
223.56763	0.02563	0.49720	0.12873	171.30	515.01	514.95
223.55588	0.01753	0.48265	0.12406	166.28	518.74	518.68
$\Delta H_{ср} = -517.60$ кДж/моль, $\sigma = 1.55$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 4.00$ кДж/моль						
			HgO(красн.)			
223.74130	−0.00542	0.07288	0.06010	25.111		90.50
223.65021	−0.01991	0.07531	0.06156	25.948		91.29
223.71130	−0.00793	0.07847	0.06446	27.037		90.85
223.72405	−0.00885	0.07685	0.06261	26.479		91.60
223.73944	−0.00627	0.09305	0.07581	32.060		91.60
223.73814	−0.00189	0.09506	0.07765	32.753		91.36
223.74639	−0.00167	0.10508	0.08564	36.205		91.57
$\Delta H_{ср} = -91.25$ кДж/моль, $\sigma = 0.16$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 0.39$ кДж/моль						

Здесь ΔH_1 и ΔH_2 – измеренные в настоящей работе энтальпии реакции $HgBa_2CuO_{4.02}$ и HgO(красн.) с 1.07 н. HCl соответственно; ΔH_3 и ΔH_4 – необходимые для расчета надежные литературные данные. Во всех реакциях (р-р) относится к состоянию раствора соответствующих соединений в избытке 1.07 н. соляной кислоты, и энтальпия образования конечного раствора в реакции (1)

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования фаз $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ и Ba_2CuO_{3+x} из оксидов и элементов

δ	$-\Delta_{ox}H^\circ_{298.15}$	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$
0.02	102.3 ± 4.4	1446 ± 5
0.08	113.2 ± 4.1	1457 ± 5
0.11	116.8 ± 3.3	1461 ± 4
$x = 0.05$	89.3 ± 5.0	1342 ± 6

равна сумме энтальпий образования конечных растворов в реакциях (2)–(4). Энтальпией смешения солянокислых растворов хлоридов ртути, меди и бария можно пренебречь, поскольку количество солей в этих растворах незначительно на фоне большого избытка соляной кислоты. Расчет погрешности энтальпий образования во всех термохимических циклах проводили по формуле $\sigma = \left(\sum_i \sigma_i^2\right)$, где σ_i – погрешность промежуточных величин.

Стандартные энтальпии образования фаз $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ и $Ba_2CuO_{3.05}$ из элементов рассчитывали на основании найденных из термохимических циклов величин $\Delta_{ox}H^\circ_{298.15}$ с привлечением надежных литературных данных по энтальпиям образования оксида бария (–548.02 ± 1.97 кДж/моль [8]), мелкозернистого оксида меди (–161.7 ± ± 1.2 кДж/моль [9]) и красного оксида ртути (–90.88 ± 0.10 кДж/моль [10]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные в настоящей работе термохимические исследования показали, что в иследованной нами области кислородной нестехиометрии сверхпроводящей фазы $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ($0.02 \le \delta \le 0.11$) энтальпия ее реакции с растворителем и соответственно ее энтальпия образования зависит от кислородного индекса δ: с увеличением содержания кислорода энтальпия реакции уменьшается по абсолютной величине, а для энтальпии образования имеет место обратная зависимость (см. табл. 2 и 3).

Отметим, что указанная зависимость более наглядно проявляется в том случае, когда избыточные содержания кислорода в образцах отличаются на большую величину. Особенно это заметно для крайних фаз изучаемого ряда с $\delta = 0.02$ и 0.11. В этом случае различие в величинах энтальпий реакций и энтальпий образования достигает ≈15 кДж/моль, что лежит далеко за пределами погрешности определения.

Эти данные позволили нам оценить величину $\Delta\overline{H}^\circ_{298.15}$ – парциальную мольную энтальпию растворения кислорода в фазе $HgBa_2CuO_{4+\delta}$. Предполагая, что в изученной области $0.02 \le \delta \le 0.11$ зависимость $\Delta_{ox}\overline{H}^\circ_{298.15}(\delta)$ является линейной, мы нашли $\Delta H^\circ_{298.15} \approx -322$ кДж/моль O_2. Интересно отметить, что указанное значение по абсолютной величине несколько больше аналогичного, найденного ранее для других медьсодержащих сверхпроводников, например, таких как $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ (≈–258 [11], –200 [12], –190 кДж/моль O_2 [13]) и $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ (≈ –220 кДж/моль O_2 [14]).

Представляется также целесообразным провести оценку стабильности фазы Н-1201 по отношению к возможной реакции ее разложения на $Ba_2CuO_{3.05}$ и HgO(красн.) при 298.15 K. Для этой цели была рассчитана величина стандартной энергии Гиббса следующей реакции:

$$HgBa_2CuO_{4.05} \longrightarrow Ba_2CuO_{3.05} + HgO(\text{красн.}) \quad (I)$$

$$\Delta_{ox}G^\circ_{298.15}(I) = \Delta_{ox}G^\circ_{298.15}(021) - \Delta_{ox}G^\circ_{298.15}(1201).$$

После простых пребразований получаем

$$\Delta_{ox}G^\circ_{298.15}(I) = \Delta_{ox}H^\circ_{298.15}(021) - \Delta_{ox}H^\circ_{298.15}(1201) +$$

$$+ T[S^\circ_{298.15}(1201) - S^\circ_{298.15}(021) - S^\circ_{298.15}\text{HgO(красн.)}].$$

Величина $\Delta_{ox}H^\circ_{298.15}(021)$, найденная в настоящей работе, равна –89.3 ± 5.0 кДж/моль, величина $\Delta_{ox}H^\circ_{298.15}(1201)$ получена интерполяцией найденной нами зависимости $\Delta_{ox}H^\circ_{298.15}(\delta)$ и равна –105.9 кДж/моль. Величины $S^\circ_{298.15}(1201)$ = = 251 Дж/(моль K) и $S^\circ_{298.15}$ (HgO(красн.)) = 70.3 ± ± 0.2 Дж/(моль K) взяты соответственно из [14] и [15]. Экспериментальное значение $S^\circ_{298.15}$ ($Ba_2CuO_{3.05}$) в литературе отсутствует, поэтому оно было оценено нами по аддитивной схеме из абсолютных значений энтропий соответствующих оксидов и газообразного кислорода [10] и найдено равным 192 Дж/(моль K). Корректность проведения подобной оценки обусловлена тем фактом, что абсолютное значение энтропии фазы 1201, оцененное аналогичным образом, отличается от экспериментальных данных не более, чем на 10 Дж/(моль K).

Таким образом, стандартная энергия Гиббса реакции (I) найдена равной 13 кДж/моль, что свидетельствует о термодинамической стабильности сверхпроводящей фазы $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ по отношению к реакции ее возможного разложения на Ba_2CuO_{3+x} и HgO(красн.) при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-38700).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alyoshin V.A., Mikhailova D.A., Antipov E.V.* // Physica C. 1995. V. 255. P. 173.
2. *Alyoshin V.A., Mikhailova D.A., Antipov E.V.* // Ibid. 1996. V. 271. P. 197.
3. *Mazo G.N., Ivanov V.M., Kumkova A.V.* // J. Ahal. Chem. 1994. V. 350. P. 718.
4. *Мазо Г.Н., Иванов В.М., Галкин А.А.* // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 3. С. 285.

5. *Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
6. *Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 3. С. 922.
7. *Монаенкова А.С., Попова А.А., Тифлова Л.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 596.
8. *Fitzgibbon G.C., Hubber E.J., Holley H.A.* // J. Chem. Thermodynamics. 1973. V. 5. P. 577.
9. *Nunez L., Pilcher G., Skinner H.A.* // Ibid. 1969. V. 1. № 1. P. 31.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
11. *Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1541.
12. *Morss L.R., Sonnenberger D.C., Thorn R.J.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2160.
13. *Zhou Z., Navrotsky A.* // J. Mater. Res. 1993. V. 8. № 12. P. 3023.
14. *Dicarlo J., Yazdi I., Jacobson A.J., Navrotsky A.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 109. P. 223.
15. *Алешин В.А., Горбачева М.В., Майорова А.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 218–220

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.763

КРИСТАЛЛОЭНЕРГЕТИКА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРАМИ ТИПА La_2CuO_4 И Ba_2CuO_3. ЭНТАЛЬПИЯ ИЗМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИИ ИОНА ТРЕХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В КИСЛОРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

© 2000 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 24.12.98 г.

Энтальпии образования купратов $La_{2-x}A_xCuO_{4-y}$ (A = Ca, Sr, Ba) из простых оксидов вычислены приближенным методом с использованием энтальпий изменения координации катионов. Впервые вычислена энтальпия изменения координации катиона Cu^{3+} при переходе из квадратного в октаэдрическое окружение ионов кислорода.

Соединения $La_{2-x}A_xCuO_{4-y}$ (A = Ca, Sr, Ba) кристаллизуются в структуре типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I\,4\,mmm$). Координационные числа (к.ч.) крупных катионов La^{3+} и A^{2+} равны девяти, а к.ч. ионов меди равно шести – октаэдры CuO_6. При гетеровалентном замещении части ионов лантана ионами щелочно-земельных металлов образуются ионы Cu^{3+}. Энтальпии образования твердых растворов на основе купрата лантана из оксидов и кислорода (Δ_fH) были определены методом высокотемпературной калориметрии растворения сложных и простых оксидов в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ при 704°C [1]. Соединения, содержащие ионы Cu^{3+} при растворении выделяют кислород по реакции $La_{2-x}A_xCuO_{4-y} = (1 - x/2)La_2O_3 + xAO + CuO + \{(x - 2y)/4\}O_2$. Можно связать величину Δ_fH замещенных La-купратов с энтальпиями изменения к.ч. катионов δH уравнением типа

$$\Delta_fH^{ox} = A + B\Sigma\delta H,$$

где Δ_fH^{ox} – энтальпии образования сложных оксидов из простых оксидов La_2O_3, AO, CuO и гипотетического оксида Cu_2O_3, а $\Sigma\delta H$ – сумма энтальпий изменения к.ч. катионов La^{3+}, A^{2+}, Cu^{2+} и Cu^{3+} при переходе из координации в простых оксидах La_2O_3, AO, CuO и гипотетическом Cu_2O_3 в координацию в купратах. Многочисленные примеры таких уравнений приведены в [2].

Реакции образования сложных оксидов из простых и кислорода, например, $La_{1.95}Ba_{0.05}CuO_{3.99}$ можно записать в виде

$$1.95LaO_{1.5} + 0.05BaO + 0.97CuO +$$
$$+ (0.03CuO + 0.0075O_2) =$$
$$= La_{1.95}Ba_{0.05}CuO_{3.99} - 22.9 \text{ кДж (704°C)}.$$

В ( ) – часть CuO, которая окисляется до Cu_2O_3. Энтальпия реакции окисления

$$4CuO + O_2 = 2Cu_2O_3 - 63 \text{ кДж}$$

была вычислена в [2] с использованием оценки Δ_fH оксида $Cu_2O_3 = -355$ кДж/моль. Тогда для реакции окисления $0.03CuO + 0.0075O_2 = 0.03CuO_{1.5}$ изменение энтальпии равно –0.47 кДж. Комбинированием этих термохимических уравнений получаем величину Δ_fH^{ox} для $La_{1.95}Ba_{0.05}CuO_{3.99}$ из реакции

$$1.95LaO_{1.5} + 0.05BaO + 0.97CuO + 0.03CuO_{1.5} =$$
$$= La_{1.95}Ba_{0.05}CuO_{3.99} - 22.43 \text{ кДж}.$$

Энтальпии изменения к.ч. катионов при переходе из состояния в простых оксидах в иные к.ч. заимствованы из [2] и приведены в табл. 1. Неизвестна лишь энтальпия изменения координации иона Cu^{3+} из состояния в гипотетическом оксиде трехвалентной меди (по гипотезе [3] – квадратное окружение ионами кислорода) до октаэдрического в рассматриваемых оксидах. Определение $\delta H(Cu^{3+}O_{4,\,кв}) \longrightarrow Cu^{3+}O_{6,\,окт})$ является одной

Таблица 1. Энтальпии изменения координации катионов [2]

Изменение к. ч.	δH, кДж/моль	Изменение к. ч.	δH, кДж/моль
Ba^{2+}		Ca^{2+}	
6 → 7	–63	6 → 7	–30
6 → 8	–90	6 → 8	–45
6 → 9	–110	6 → 9	–50
Sr^{2+}		La^{3+}	
6 → 7	–46	7 → 8(9)	–31
6 → 8	–80	Cu^{2+}	
6 → 9	–90	4(кв.) → 6	35

Таблица 2. Энтальпии образования соединений $La_{2-x}A_xCuO_{4-y}$ из оксидов

Соединение	$-\Delta_f H^{ox}$, кДж/моль	$-\Sigma\delta H(La^{3+}, A^{2+}, Cu^{2+})$, кДж	$[Cu^{3+}]$, г-моль
$La_{1.95}Ba_{0.05}CuO_{3.99}$	22.43	32	0.03
$La_{1.95}Ca_{0.05}CuO_{3.99}$	20.20	29	0.03
$La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_{3.98}$	23.25	35	0.06
La_2CuO_4	19.5	27	–

из задач публикации. Знание энтальпий изменения координации иона Cu^{3+} позволит корректно вычислять энтальпии образования оксидных соединений, содержащих трехвалентную медь.

Можно записать

$$\Delta_f H^{ox}(La_{1.95}Ba_{0.05}Cu^{2+}_{1.97}Cu^{3+}_{0.03}O_{3.99}) =$$

$$= A + B\Sigma\delta H = A + B\{1.95(-31) + 0.05(-110) +$$

$$+ 0.97 \times 35 + 0.03\delta H(Cu^{3+})\} =$$

$$= A - 32B + 0.03B\delta H(Cu^{3+}) = -22.43 \text{ кДж}.$$

Подобные уравнения можно записать и для других составов твердых растворов, приведенных в [1]. На первый взгляд кажется, что можно вычислить величину $\delta H(Cu^{3+})$ и коэффициенты A и B с использованием термохимических данных для всех составов (их более 20), исследованных в [1]. Но при таком подходе не учитывается уменьшение реальных к.ч. катионов при увеличении x, связанное с уменьшением содержания кислорода. Полное замещение лантана на ионы щелочноземельных металлов приводит к соединениям со структурой типа Ba_2CuO_3 с к.ч. $(Ba^{2+}) = 7$ и к.ч. $(Cu^{2+}) = 4$ – квадрат, как в CuO. Эти к.ч. отличаются от к.ч. ионов в другом конечном члене ряда La_2CuO_4. Структура A_2CuO_3 является производной от структуры La_2CuO_4. Непрерывных рядов твердых растворов $La_2CuO_4 \ldots A_2CuO_3$ нет. Наиболее подробные термохимические определения проведены в серии $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ $(0 \le x \le 1.2)$. Целесообразно использовать для вычисления значений $\delta H(Cu^{3+})$ составы, близкие к La_2CuO_4 при малых содержаниях Cu^{3+} (0.03–0.06 г-ат) и малых x (~0.05–0.01). В этом случае сохраняется октаэдрическая координация ионов меди. Этим критериям в наибольшей степени удовлетворяют составы, приведенные в табл. 2. Остальные составы, изученные в [1], включают большие количества ионов трехвалентной меди и более дефектны по кислороду, как, например, $LaSrCuO_{3.6}$ ($\Delta_f H = -26.5$ кДж/моль) и $La_{0.8}Sr_{1.2}CuO_{3.44}$ ($\Delta_f H = -25.4$ кДж/моль); эти составы лежат у низкокислородной границы области гомогенности твердых растворов.

Решение системы этих уравнений для составов с $x_{Ba} = x_{Ca} = 0.05$ и $x_{Sr} = 0.1$ (табл. 2) приводит к $A = -0.13$, $B = 0.74$ и $\delta H(Cu^{3+}) = 62.6$ кДж/моль, т.е. квадратное окружение иона Cu^{3+} термохимически выгоднее октаэдрического. Уравнение

$$\Delta_f H^{ox} = -0.13 + 0.74\Sigma\delta H, \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

выведенное с соблюдением обоих критериев, описывает величину $\Delta_f H^{ox}$ составов вплоть до $x \approx$ ≈ 0.2, разность $|\Delta_f H^{ox}_{выч} - \Delta_f H^{ox}_{эксп}| = 2$–4 кДж/моль при погрешности определения энтальпий образования $\Delta_f H = \pm 5$ кДж/моль. Следует отметить, что $\Delta_f H_{эксп} \sim -20 \ldots -25$ кДж/моль для большинства твердых растворов. С увеличением $x > 0.2$ значения $\Delta_f H^{ox}_{выч}$ по уравнению (1) становятся все более отрицательными и для $x = 0.5$–1.2 разности $\Delta_f H^{ox}_{выч} - \Delta_f H^{ox}_{эксп} = 10$–50 кДж/моль. Такие большие расхождения указывают на снижение вклада $\Sigma\delta H$ в $\Delta_f H^{ox}$, что отражает уменьшение координации ионов при подходе к низкокислородной границе твердых растворов (табл. 1). Отметим, что $\Delta_f H^{ox}_{выч} La_2CuO_4 = -20.1$ кДж/моль в согласии с $\Delta_f H^{ox}_{эксп} = -19.5 \pm 5$ кДж/моль.

Использование $\delta H(Cu^{3+}) = 62.6$ кДж/моль и данных для всех четырех составов табл. 2 приводит к уравнению $\Delta_f H^{ox}_{выч} = -0.31 + 0.716\Sigma\delta H$, кДж/моль, расхождение с табличными значениями не превышает 0.2 кДж/моль.

Рассмотрим аппроксимацию энтальпий образования сложных оксидов предельных составов La_2CuO_4 и A_2CuO_3 с учетом того, что структура последних является производной от структуры купрата меди. Известно, что соединение $Ba_2CuO_{3+\delta}$ является прекурсором соединения $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, которое является высокотемпературным сверхпроводником. Синтез производится нагреванием смеси HgO и Ba_2CuO_3, при этом слой катионов Hg^{2+} внедряется между слоями BaO в структуре Ba_2CuO_3 [4]. Рассмотрим возможность применения уравнения типа $\Delta_f H^{ox} = A + B\Sigma\delta H$ к соединениям La_2CuO_4 (к.ч. катионов 9 и 6) и A_2CuO_3 (к.ч. катионов 7 и 4). Отметим различие координации крупных и малого катионов в этих сложных оксидах. При этом возникает вопрос о выборе наиболее надежных энтальпий образования этих соединений. Энтальпия образования $Ba_2CuO_{3.1}$ из простых оксидов вычислена равной –76.3 кДж/моль в работе

[5]. Экспериментально определенная величина $\Delta_f H^{ox}$ для Ba_2CuO_3 гораздо более отрицательна [1], она составляет –135 кДж/моль.

Отметим, однако, что методом оптической микроскопии в исследованном образце были обнаружены примеси других фаз, что ставит под сомнение величину –135 кДж/моль. Энтальпия образования однофазного Sr_2CuO_3 равна –58.3 кДж/моль [1]. Ранее было установлено, что применение приближенного метода расчета М.Х. Карапетьянца к однотипным соединениям бария и стронция приводит к уравнению $\Delta_f H^{ox}(BaXO_n) = -16.7 + 1.07\Delta_f H^{ox}(SrXO_n)$, а для однопараметрического уравнения $\Delta_f H^{ox}(BaXO_n) = (1.3 \pm 0.18)\Delta_f H^{ox}(SrXO_n)$ [6]. Если принять $\Delta_f H^{ox}(Sr_2CuO_3) = -58.3$ кДж/моль, то $\Delta_f H^{ox}(Ba_2CuO_3) = -79$ и –76 кДж/моль соответственно. Эти вычисленные значения хорошо согласуются с рекомендацией [5] и для дальнейших расчетов приняты $\Delta_f H^{ox}(Ba_2CuO_3) = -76.3$ кДж/моль и $\Delta_f H^{ox}(La_2CuO_4) = -19.5$ кДж/моль. С использованием выбранных величин $\Delta_f H^{ox}$ для Ba_2CuO_3, Sr_2CuO_3 и La_2CuO_4 и $\delta H(M^{n+})$ (табл. 1) получено уравнение

$$\Delta_f H^{ox} = -4.34 + 0.577\Sigma\delta H, \text{ кДж/моль}, \qquad (2)$$

значения $\Delta_f H^{ox}_{выч}$ отличаются от величин $\Delta_f H^{ox}_{эксп}$ менее, чем на 1 кДж/моль. Легко убедиться, что применение уравнения (2) к вычислению $\Delta_f H^{ox}$ твердых растворов с малыми значениями x и $[Cu^{3+}]$ приводит к хорошему согласию с $\Delta_f H^{ox}_{эксп}$. Такое схождение указывает на возможность использования родственных кристаллических структур и инвариантности $\delta H(M^{n+})$ для приближенных расчетов энтальпий образования сложных оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *DiCarlo J., Bularzik J., Navrotsky A.* // J. Sol. State Chem. 1992. V. 96. P. 381.
2. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. Диалог-МГУ, 1998. 146 с.
3. *Порай-Кошиц М.А.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 4. С. 906.
4. *Антипов Е.В., Путилин С.Н.* // Природа. 1994. № 10. С. 3.
5. *Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А.* // СФХТ. 1993. Т. 6. № 4. С. 843.
6. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1712.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 221–226

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12

КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОГО ФЛЮИДА В УЗКИХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ

© 2000 г. А. М. Вишняков*, Е. М. Пиотровская*, Е. Н. Бродская*, Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин****

** Санкт-Петербургский государственный университет*

*** Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

Поступила в редакцию 28.12.98 г.

Исследованы критические свойства леннард-джонсовского флюида в углеродных щелевидных порах разной ширины. Расчеты проведены методом Монте-Карло и на основе модели решеточного газа. В рассмотренном диапазоне ширин пор от 5 до 10 молекулярных диаметров обнаружена сильная структурированность адсорбата. Показано, что фазовая диаграмма в методе Монте-Карло имеет более широкий купол и более низкие значения плотности для газовой ветви, чем в модели решеточного газа, однако качественно результаты в обоих методах совпадают. Установлено, что в сильных адсорбционных полях оба метода дают одинаковую зависимость для величины сдвига критической температуры от ширины щели.

Известно [1–8], что условия фазовых переходов для веществ, адсорбированных в микропорах, существенно отличаются от условий сосуществования макроскопических фаз. Следствием этого является существенный сдвиг критической точки равновесия жидкость–пар для адсорбированных флюидов. Знание критических температур в узких мезопорах представляет несомненный практический интерес, в частности, для характеризации пористой структуры адсорбентов. Очевидно, что когда ширина поры сравнима с размерами молекул адсорбата, вклад, обусловленный взаимодействием последних между собой, в термодинамические функции системы слабее, чем в объемной системе при той же температуре. Как результат, критическая температура адсорбированного флюида T_c меньше объемной T_c^∞ и понижается с уменьшением ширины поры. Согласно теоретическим оценкам [3], в случае цилиндрических пор разность $T_c - T_c^\infty$ обратно пропорциональна их радиусу.

Экспериментальное определение критической температуры веществ в узких порах стало возможным лишь с появлением адсорбентов, обладающих очень узким диапазоном распределения пор по ширине [9–12]. В работе [9] была исследована зависимость критической температуры ряда соединений (азота, метана, кислорода, диоксида углерода) на мезопористых молекулярных ситах со средним радиусом пор от 1.2 до 2.1 нм и в целом подтвердились предположения [3]. Понижение критической температуры с уменьшением радиуса капилляра наблюдалось также для SF_6, адсорбированного в пористых стеклах [10], хотя результаты не позволяют сделать определенного вывода о ходе зависимости величины T_c от ширины пор.

Экспериментальное исследование критических явлений в микропорах наталкивается на ряд трудностей. Во-первых, доступные на сегодняшний день материалы не дают возможности измерения критических свойств в порах со щелевидной или с прямоугольной геометрией, которая характерна для большинства углеродных адсорбентов. Во-вторых, любой реальный адсорбент обладает континуальным распределением пор по ширине. В-третьих, зачастую отсутствует надежный критерий того, что критическое состояние действительно достигнуто [11, 12]. Эти трудности преодолеваются с помощью моделирования на молекулярном уровне, которое сравнительно успешно применяется для определения критических свойств адсорбированных веществ. Однако до настоящего времени многие аспекты критического поведения флюидов в узких порах не освещены, особенно в случае щелевидных пор, для которых отсутствуют надежные экспериментальные данные.

В настоящей работе рассматриваются зависимости критических температур от ширины щелевидной поры для метана с помощью метода Монте-Карло (МК) в гиббсовском ансамбле [13, 14] и для аргона в рамках модели решеточного газа [15, 16]. В методах молекулярного моделирования обычно эти адсорбаты могут быть рассмотрены как сферические леннард-джонсовские частицы [17]. Атомы аргона представляют собой классический леннард-джонсовский флюид и рассматриваются для сравнения и выявления общих

закономерностей. Определение условий конденсации молекул метана имеет большое практическое значение для физико-химического анализа процессов в угольных пластах.

Потенциал Леннард-Джонса имеет вид $\Phi(r_{ij}) = 4\varepsilon((\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6)$, $r_{ij} \le R$; $\Phi(r_{ij}) = 0$, $r_{ij} > R$. Для глубины потенциала ε и эффективного диаметра σ использовались значения $\sigma = 0.373$ нм, $\varepsilon/k = 148.1$ K для метана [18] и $\sigma = 0.341$ нм, $\varepsilon/k = 119.8$ K для аргона [19].

Щелевидная геометрия образована двумя бесконечными пластинами твердого тела, параллельными плоскости xy (в направлениях x и y на систему накладывались периодические граничные условия). Потенциал взаимодействия флюида со стенкой рассчитывался как сумма $U(z) + U(h - z)$, где $U(z)$ – модельный потенциал взаимодействия флюид–стенка, z – расстояние до стенки, h – ширина поры. Взаимодействие молекулы метана с каждой из стенок описывалось потенциалом 10–4–3:

$$U(z) = 2\pi\rho_{sf}\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta(2/5(\sigma_{sf}/z)^{10} - (\sigma_{sf}/z)^4 - (\sigma_{sf}^4/(3\Delta(0.61\Delta + z)^3))),$$

где $\sigma_{sf} = (\sigma_{ff} + \sigma_{ss})/2$, $\varepsilon_{sf} = (\varepsilon_{ff} + \varepsilon_{ss})/2$. Для геометрических параметров σ_{ss} и Δ использовались значения $\sigma_{ss} = 0.34$ нм, $\Delta = 0.335$ нм, соответствующие графиту. Энергетический параметр ε_{ss}, описывающий силу адсорбционного поля, варьировался: $\varepsilon_{ss}/k = 64.51$ K (сильное адсорбционное поле) и $\varepsilon_{ss}/k = 37.21$ K (слабое поле).

Взаимодействие атома аргона с ближайшей стенкой углерода описывалось потенциалом взаимодействия (9–3): $U(z) = 3^{3/2}/2\varepsilon_{ArC}[(\sigma_{ArC}/z)^9 - (\sigma_{ArC}/z)^3]$, где $\sigma_{ArC} = (\sigma_{ArAr} + \sigma_{CC})/2 = 0.338$ нм, $\sigma_{CC} = 0.335$ нм, $\varepsilon_{ArC} = 9.2367\varepsilon_{ArAr}$ [19]. Ширина поры h изменялась в пределах $5–10.5\sigma$ (1.8–4.0 нм).

Метод МК в гиббсовском ансамбле состоит в непосредственном моделировании двух сосуществующих фаз, между которыми поддерживается тепловое, механическое и химическое равновесие [13, 14]. Для оценки критической температуры с его помощью использовалась методика, неоднократно применявшаяся для макроскопических систем. Методом МК в гиббсовском ансамбле рассчитывались плотности равновесных жидкой и паровой фаз при докритической температуре $T = 0.75\varepsilon/k$. Затем температура постепенно повышалась вплоть до исчезновения двухфазного равновесия (заключение о наличии равновесия производилось на основе статистического распределения состояний по плотности в обеих ячейках гиббсовского ансамбля). Далее критическая температура T_c и плотность ρ_c оценивались по методу наименьших квадратов как параметры в корреляции:

$$(\rho_l + \rho_v)/2 = \rho_c + A(T_c - T), \quad (1)$$

где ρ_l и ρ_v – плотности равновесных жидкости и пара при температуре T, A – эмпирический коэффициент, также оценивавшийся при помощи корреляции (1) [20].

Необходимо отметить, что метод МК в гиббсовском ансамбле включает такие шаги, как мгновенное сжатие и расширение флюида в плоскости xy, что затруднительно в малых адсорбционных системах. Поэтому для каждой из рассматриваемых систем значения ρ_l и ρ_v проверялись методом МК в большом каноническом ансамбле. Кроме того, показано, что введение периодических граничных условий в направлениях x и y может существенно исказить оценку величины T_c [21]; в связи с этим при приближении к критической точке общий объем системы и число молекул в ней регулировались таким образом, чтобы числа молекул в обеих ячейках были примерно равны, а размеры каждой ячейки в направлениях x и y превышали 9σ. В расчетах полагали $R = 5.0\sigma$, учет взаимодействий на больших расстояниях производился аналитическим суммированием (его вклад составляет менее 0.3%).

При расчетах по модели решеточного газа использовались уравнения [16, 22], применявшиеся для исследования капиллярной конденсации в щелевидных порах [7, 8, 23, 24]. Пространство поры разбивалось на моноатомные слои, параллельные стенкам, все узлы внутри каждого слоя f, $1 \le f \le h$, эквивалентны друг другу. Использовалась решетка адсорбционных узлов с параметром решетки 1.12σ и фиксированным числом ближайших соседей $Z = 6$. В каждом слое узел имеет свою энергию взаимодействия Q_f адсорбат–адсорбент; число типов узлов было равно половине числа моноатомных слоев в поре. Собственный объем молекул учитывается тем фактом, что в узле решетки может находиться не более одной молекулы адсорбата. На основе уравнений, учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между молекулами адсорбата [16], изотерма полислойной адсорбции имеет следующий вид:

$$\theta(P) = \sum_{f=1}^{h} \theta_f(P)/h,$$
$$a_f P(1 - \theta_f) = \theta_f \prod_{r=1}^{R} \prod_{g \in Z_f(r)} [1 + t_{fg}(r)x(r)], \quad (2)$$

где P – давление в равновесной объемной фазе, θ_f – мольная доля частиц в узлах слоя f, $a_f = a_f^0 \exp(\beta Q_f)$ – локальная константа Генри узла в

слое f, $\beta = (kT)^{-1}$, a_f^0 – предэкспонента локальной константы Генри ($a_f^0 = 1$). Латеральные взаимодействия учитывались в квазихимическом приближении, сохраняющем эффекты прямой корреляции между частицами. Индекс g пробегает соседние узлы всех координационных сфер вокруг центрального узла в слое f внутри радиуса действия латеральных взаимодействий R; $Z_f(r)$ – число ближайших соседей узла в слое f на расстоянии r. В расчетах принималось значение R, отвечающее расстоянию для четырех координационных сфер. Выражения для условных вероятностей нахождения частицы в узле g на расстоянии r от "центральной" частицы в узле f: $t_{fg}(r) = \theta_{fg}^{AA}(r)/\theta_f$ имеют следующий вид (где $\theta_{fg}^{AA}(r)$ – вероятность нахождения двух частиц в соседних узлах f и g на расстоянии r):

$$t_{fg}(r) = 2\theta_g/[\delta_{fg}(r) + b_{fg}(r)],$$
$$\delta_{fg}(r) = 1 + x(r)(1 - \theta_f - \theta_g),$$
$$x(r) = \exp[-\beta\varepsilon(r)], \qquad (3)$$
$$b_{fg}(r) = \{[\delta_{fg}(r)]^2 + 4x(r)\theta_f\theta_g\}^{1/2}.$$

Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{fg}^{AA}(r) + \theta_{fg}^{Av}(r) = \theta_f \equiv \equiv \theta_f^A$ и $\theta_{fg}^{vA}(r) + \theta_{fg}^{vv}(r) = \theta_f^v = 1 - \theta_f$ (индекс v означает вакансию); а также $\theta_f^A + \theta_f^v = 1$.

Ввиду симметричности поры, систему (2), (3) можно решать не для всей ширины поры h, а до центрального слоя, учитывая при этом, что для центрального слоя с номером q свойства узлов p, находящихся в слое над центральным, для случая четного и нечетного числа слоев в поре будет различным. Параметр латерального взаимодействия $\varepsilon(r)$ зависит от расстояния r между соседними узлами в слоях f и g. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа находилось из системы уравнений итерационным методом Ньютона.

Фазовые диаграммы двухфазного равновесия жидкость–пар для пор различной ширины, рассчитанные с помощью модели решеточного газа, показаны на рис. 1. Для сравнения приведены кривые, полученные методом МК при $h = 10\sigma$ для адсорбционных полей разной силы, а также для макроскопической леннард-джонсовской системы. Потенциал стенок смещает вниз кривую расслаивания по сравнению с объемной фазой, поэтому плотности обеих сосуществующих фаз, в особенности паровой, в порах выше по сравнению с объемными. Сильное поле адсорбента приводит к значительному увеличению плотности газовой ветви. Кривые *3* и *4*, полученные разными методами, отличаются количественно, но имеют

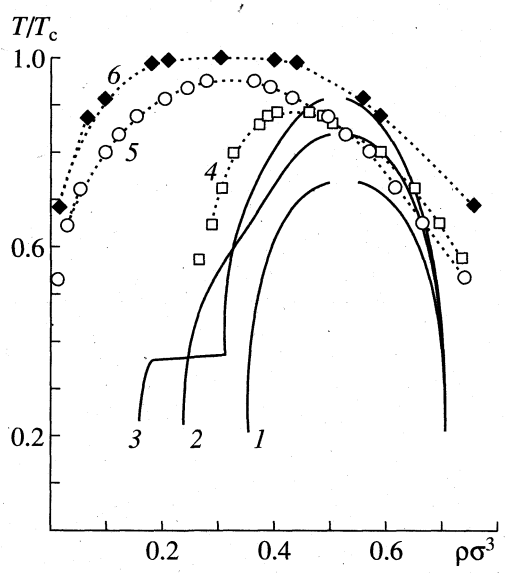


Рис. 1. Кривые расслаивания плотной и разреженной фаз для леннард-джонсовского флюида, адсорбированного в щелевидных порах, рассчитанных с помощью метода МК и модели решеточного газа (РГ): *1* – $h = 4.79\sigma$ (РГ), *2* – $h = 7.07\sigma$ (РГ), *3* – $h = 10.43\sigma$ (РГ), *4* – $h = 10.0\sigma$, сильное поле (МК), *5* – $h = 10.0\sigma$, слабое поле (МК), *6* – макроскопическая система (МК) [20].

качественно одинаковое поведение в околокритической области. Для низких температур на фазовой диаграмме появляется ступенька, связанная с послойным заполнением поверхностного слоя адсорбента (для кривых *1* и *2* ступеньки находятся при более низких температурах). Такое же соответствие фазовых диаграмм для цилиндрических пор, полученных методом молекулярной динамики и в модели решеточного газа, отмечено в работах [25, 26]; там же обсуждаются пути уточнения решеточной модели. В частности, отказ от грубого упрощения $a_f^0 = 1$ приводит к сдвигу кривой линии сосуществования фаз в область более низких значений плотностей для обеих фаз [25], что лучше согласуется с данными для метода Монте-Карло.

Заметим, что обе фазы в объеме поры сильно неоднородны; их структура демонстрируется с помощью профилей плотности. Для поры шириной $h = 6.0\sigma$ со слабым адсорбционным полем они показаны на рис. 2. При $T = 0.75\varepsilon/k$ жидкая фаза состоит из пяти выраженных слоев, паровая фаза разрежена (рис. 2а). С повышением температуры плотность в паровой фазе быстро возрастает, прежде всего в пристеночном слое (рис. 2а, 2б); в жидкой фазе плотность монотонно убывает во всех адсорбированных слоях; в критическом состоянии структура адсорбата в направлении z выражена слабо (рис. 2в). В системах с сильным адсорбционным полем глубина адсорбционного потенциала превышает глубину межмолекулярного

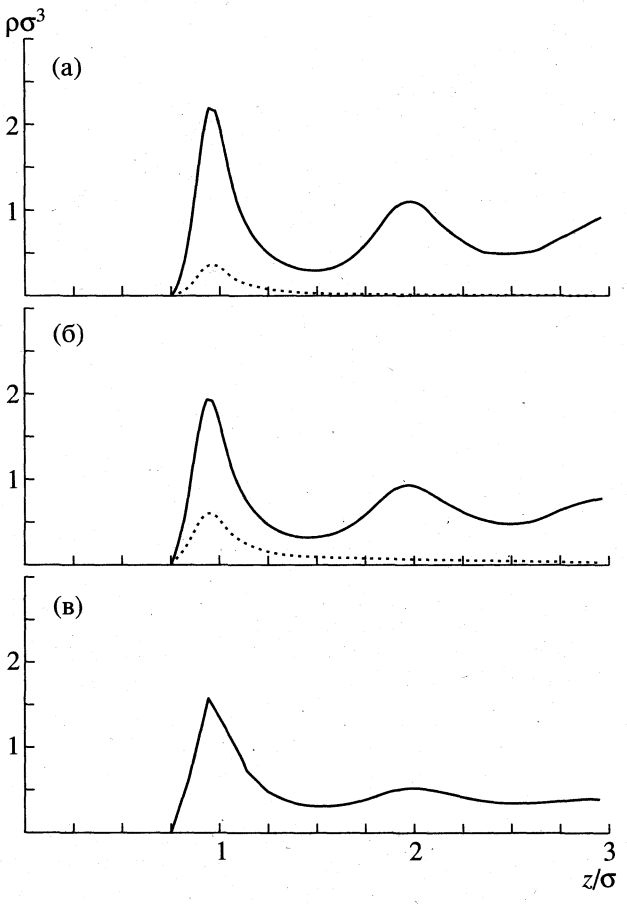


Рис. 2. Профили плотности метана в жидкостной (сплошная линия) и паровой (пунктирная линия) фазах в поре шириной $h = 6.0\sigma$ со слабым адсорбционным полем: а – $T = 0.85\varepsilon/k$, б – $T = 1.0\varepsilon/k$, в – $T = 1.17\varepsilon/k$ (критическое состояние).

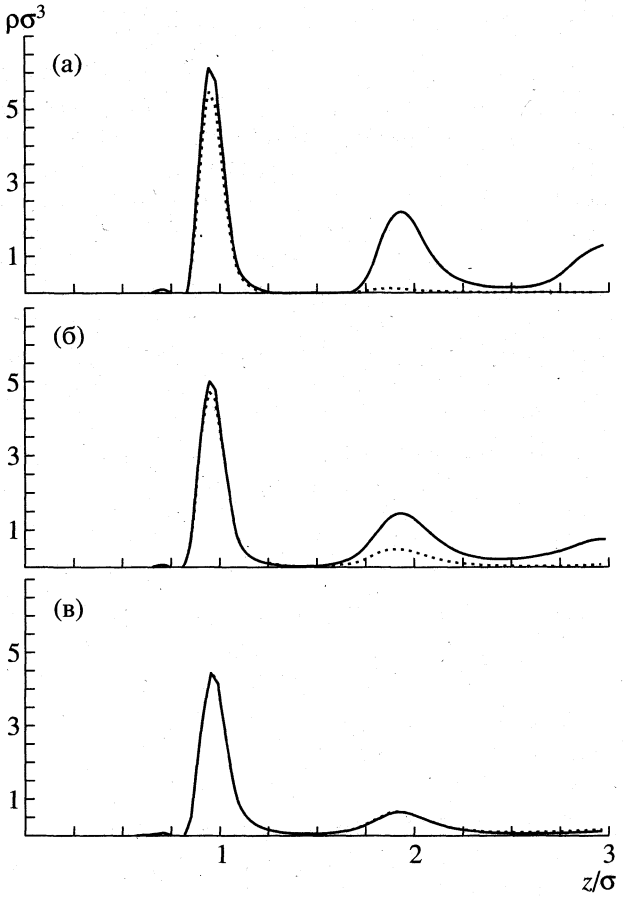


Рис. 3. Профили плотности метана в жидкостной (сплошная линия) и паровой (пунктирная линия) фазах в поре шириной $h = 6.0\sigma$ с сильным адсорбционным полем: а – $T = 0.75\varepsilon/k$, б – $T = 0.95\varepsilon/k$, в – $T = 1.05\varepsilon/k$ (критическое состояние).

потенциала в 8.2 раз. В этих системах при $T = 0.75\varepsilon/k$ в паровой фазе присутствуют два монослоя, адсорбированные на стенках поры; в центральной части поры плотность адсорбата невелика (рис. 3а). С ростом температуры паровая фаза заполняется за счет уменьшения плотности жидкости, при этом плотности пристеночных слоев несколько убывают (рис. 3б). В критическом состоянии адсорбат сохраняет значительную структурированность в направлении z (рис. 3в). Это характерно для всех рассмотренных h, даже для самой широкой поры $h = 10.0\sigma$. (Точно такие же результаты получаются при послойном анализе решеточных моделей [7, 8, 23, 24], которая дает средние значения плотности флюида в каждом слое объема поры, и численные исследования фактически подтверждают обоснованность применения решеточной модели.)

Критические свойства метана в порах, полученные в настоящей работе, представлены в таблице. Отметим, что оценки критических свойств макроскопической леннард-джонсовской системы, полученные методом МК при учете взаимодействий на больших расстояниях, варьируются в пределах 1.25–1.34ε/k, в работе [20] методом гиббсовского ансамбля было получено $T_c^\infty \doteq 1.316\varepsilon/k$. Известно [15, 16], что в критической области использование квазихимического приближения дает только качественные результаты (так, при $R = 1$ мы имеем $T_c^\infty \approx 1.2\varepsilon/k$, тогда как при $R = 4$ величина $T_c^\infty \approx 2.26\varepsilon/k$). Поэтому обычно результаты этих расчетов рассматриваются в приведенных координатах T/T_c^∞ –ρ [27–29]. Для решеточной модели $\rho\sigma^3 = \theta/(1.12)^3$. Сравнения результатов, полученных двумя методами, в координатах T/T_c^∞ – ρ также даны в таблице.

Очевидно, при всех рассмотренных условиях критическая температура адсорбата в порах меньше объемной и монотонно приближается к последней по мере увеличения ширины поры, а критическая плотность в адсорбционных порах боль-

Критические температуры и плотности метана в щелевидных порах (МК – метод МК в гиббсовском ансамбле, РГ – модель решеточного газа, $h = \infty$ соответствует объемной системе)

h/σ	Метод	Сильное адсорбционное поле			Слабое адсорбционное поле		
		kT_c/ε	T_c/T_c^∞	$\rho_c\sigma^3$	kT_c/ε	T_c/T_c^∞	$\rho_c\sigma^3$
∞	МК [20]	1.316	1.00	0.304			
10.43	РГ		0.91	0.495			
10.0	МК	1.17	0.889	0.430	1.26	0.957	0.321
9.31	РГ		0.89	0.505			
8.5	МК	1.14	0.867	0.451			
8.19	РГ		0.875	0.515			
7.5	МК	1.11	0.848	0.463	1.21	0.919	0.340
7.07	РГ		0.83	0.525			
7.0	МК	1.09	0.843	0.477			
6.5	МК	1.06	0.805	0.505			
6.0	МК	1.05	0.797	0.530	1.17	0.889	0.401
5.95	РГ		0.79	0.530			
5.0	МК	0.75	0.569	0.581			
4.79	РГ		0.73	0.535			
Двумерная система	РГ		0.59	0.360			
То же	МК [20]	0.515	0.391	0.355			

ше объемной и также приближается к ней по мере увеличения ширины. При этом сравнение результатов, полученных методом МК и по модели решеточного газа, при близких условиях показывает хорошее согласие для приведенной критической температуры T_c/T_c^∞ в интервале $h = 6$–10.5σ. В [30] методом разности свободных энергий для леннард-джонсовского флюида в графитовой поре $h = 5.8\sigma$ было получено $T_c = 1.0\varepsilon/k$, что также хорошо согласуется с нашими данными. Однако при $h \approx 5\sigma$ метод МК дает существенно более низкую оценку критической температуры в сравнении с моделью решеточного газа. Как показывают работы [31, 32], в столь узких порах ($h \le 5\sigma$) фазовые переходы приобретают черты, характерные для двумерных систем. Оценка для двумерной системы $T_c/T_c^\infty = 0.59$ в таблице приведена для модели решеточного газа при $R = 1$, что не соответствует ни оценке метода МК [31], ни экспериментальным результатам для систем, по поведению приближающимся к двумерным [33]. С другой стороны, проверка точности расчетов в гиббсовском ансамбле с помощью метода МК в большом каноническом ансамбле показала хорошее согласие для всех систем, за исключением $h = 5.0\sigma$. В последнем случае плотность паровой фазы при $T = 0.70\varepsilon/k$, рассчитанная методом гиббсовского ансамбля, оказалась сильно (более чем на 20%) завышенной по сравнению с более надежной оценкой, полученной с помощью большого канонического ансамбля. Это, по всей видимости, связано с большой плотностью жидкой фазы и наличием в обеих фазах весьма плотных адсорбированных слоев, что крайне затрудняет достижение равновесия в гиббсовском ансамбле. Это показывает, что определение критических свойств при $h \le 5\sigma$ весьма сложно.

В случае слабого адсорбционного поля минимум адсорбционного потенциала приближается к тому, который создавался бы стенкой, образованной из метана с плотностью, близкой к объемной критической плотности. Критическая температура метана в порах со слабым адсорбционным полем значительно выше, чем в порах с сильным полем, но существенно меньше объемной, что свидетельствует о заметном влиянии неоднородности структуры адсорбата, создаваемой стенками, на критические свойства.

Рисунок 4 показывает зависимость $T_c/T_c^\infty(1/h)$. В случае слабого адсорбционного поля количество полученных точек недостаточно, чтобы сделать определенные выводы о ходе зависимости T_c от ширины поры. В случае сильного адсорбционного поля в области $h = 6$–10.5σ, согласно обоим методам, эта зависимость близка к линейной (коэффициент корреляции равен 0.996 и 0.973 для результатов методов МК и РГ соответственно). Данные, показанные на рис. 4, дают возможность предположить, что и в достаточно широких порах $h \approx 8$–10 нм, когда состояние метана в центральной части поры приближается к его состоянию в

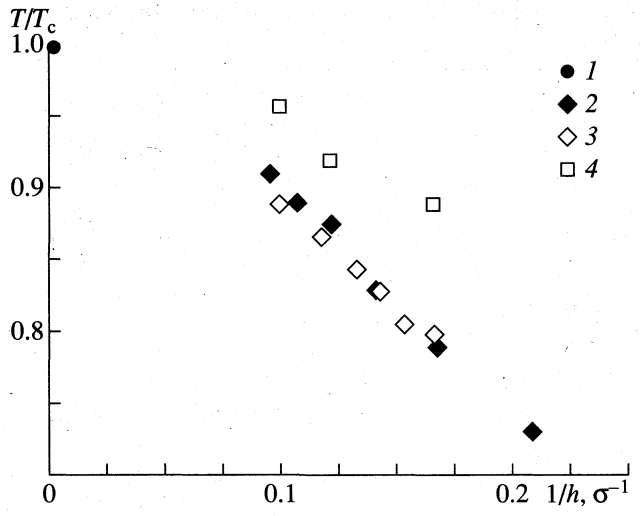


Рис. 4. Зависимость критической температуры метана в порах от ширины поры: *1* – критическая точка объемного леннард-джонсовского флюида [20], *2* – результаты метода МК, сильное адсорбционное поле, *3* – результаты расчетов по модели решеточного газа, сильное поле, *4* – результаты метода МК, слабое адсорбционное поле.

равновесной объемной фазе, его критическая температура все же существенно, на несколько градусов, меньше объемной, по крайней мере, в порах с сильным адсорбционным полем. Такая картина наблюдалась и экспериментально для SF_6 в пористых стеклах [10].

Суммируя вышеперечисленные результаты, можно прийти к следующему заключению. Как и предполагалось, критическая температура существенно зависит как от ширины поры, так и от силы адсорбционного поля. Следует ожидать, что в случае сильного адсорбционного поля типа графита зависимость критической температуры от ширины поры можно проследить вплоть до пор шириной порядка 10 нм, тогда как для сравнительно слабого адсорбционного поля типа поля, создаваемого твердым адсорбатом (случай автоадсорбции), критическая температура приближается к объемной уже в порах шириной около 4 нм. Близость результатов расчетов по методу МК и для модели решеточного газа свидетельствует о том, что сравнительно простая решеточная модель может успешно описывать фазовые диаграммы простых адсорбатов вплоть до критической точки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fisher M.E., Nakanishi H.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5857.
2. *Nakanishi H., Fisher M.E.* // Ibid. 1983. V. 78. P. 3279.
3. *Evans R., Marconi U.M.B.* // Ibid. 1986. V. 84. P. 2376.
4. *Tarasona P., Marconi U.M.B., Evans R.* // Molec. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
5. *Bruno E., Marconi U.M.B., Evans R.* // Physica A. 1987. V. 141. P. 187.
6. *de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 1495.
7. *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // Langmuir. 1993. V. 9. C. 2652.
8. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 287.
9. *Morishige K., Fujii M., Uga M., Kinukama D.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 3494.
10. *Thommes M., Findenegg G.H.* // Ibid. 1994. V. 10. P. 4270.
11. *Rathousky J., Zukal A., Franke O., Schulz-Ekloff G.* // Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 937.
12. *Ravikovich P., Domhnail S.C., Neimark A.V. et al.* // Langmuir. 1995. V. 11. P. 4765.
13. *Panagiotopulos A.Z.* // Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 701.
14. *Panagiotopulos A.Z.* // Ibid. 1987. V. 61. P. 813.
15. *Хилл Т.Л.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
16. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
17. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
18. *Jorgensen W.L., Madura C.J., Swenson C.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6638.
19. *Sokolowski S., Fischer J.* // Mol. Phys. 1990. V. 71. P. 393.
20. *Smit B.* Simulation of phase coexistence: from atoms to surfactants. Utrecht, 1990. 177 p.
21. *Valleau J.P.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 2962.
22. *Tovbin Yu.K.* // Proc. Int. Conf. "Electrodynamics of Interface. Quantum Effects in Adsorption Films". Telavi, 1984. Tbilisi: Metsnieroba, 1986. P. 210.
23. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 127.
24. *Товбин Ю.К., Комаров Н.В., Васюткин Н.Ф.* // Там же. 1999. Т. 73. № 3. С. 500.
25. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5713.
26. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1885.
27. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley, 1954.
28. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 450 с.
29. *Смирнова Н.А.* Молекулярная теория растворов. Л.: Химия, 1987. 360 с.
30. *Forsman S., Woodward C.E.* // Mol. Phys. 1997. V. 90. P. 637.
31. *Jiang Sh., Rhykerd C.L., Gubbins K.E.* // Ibid. 1993. V. 79. P. 373.
32. *Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1453.
33. *Kim H., Zhang Q., Chan M.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 4699.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 227–231

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $YBa_2Cu_3O_{6+z}$

© 2000 г. В. В. Кузьменко, Е. Б. Рудный, Г. Ф. Воронин

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

Поступила в редакцию 14.01.99 г.

Предложено термическое уравнение состояния фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ (Y123). По имеющимся экспериментальным данным определены величины параметров в формулах зависимости термодинамических свойств фазы от состава (при значениях кислородного индекса $0 \le z \le 1$), от температуры (в интервале от 250 до 1200 K) и давления (до 1000 атм).

Физико-химические свойства сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ (Y123), несмотря на значительное количество данных, накопленных к настоящему времени, продолжают интенсивно изучаться. В связи с потребностями технологии соответствующих материалов углубленно исследуются термодинамические характеристики этого вещества [1]. Недавно мы опубликовали результаты, обобщающие последние достижения в области исследования термодинамических свойств твердого раствора Y123 в зависимости от его состава, температуры и степени упорядоченности кристаллической структуры [2]. В предлагаемой работе эти зависимости распространены на другой термодинамический параметр – давление. Рассматривается, таким образом, влияние изотропного, гидростатического давления на равновесные свойства фазы Y123.

Стандартное изменение мольной энергии Гиббса в реакции образования фазы Y123 из индивидуальных оксидов и кислорода

$$0.5Y_2O_3 + 2BaO + 3CuO + (0.5z–0.25)O_2 = YBa_2Cu_3O_{6+z}, \quad (1)$$

выражается, согласно [2, 3], формулой

$$\Delta_{ox}G^\circ(T, z, x)/R = \Delta g_1(T) + z\Delta g_2(T) + z(1-z)\Sigma_i a_i(T)(1-z)^{i-1} + (c^2 - x^2)\Sigma_i b_i(T)(1-z)^{i-1} + T[(c+x)\ln(c+x) + (c-x)\ln(c-x) + (1-c+x)\ln(1-c+x) + (1-c-x)\times \ln(1-c-x) + z\ln z + (1-z)\ln(1-z)], \quad (2)$$

в которой x – параметрр порядка, характеризующий распределение атомов кислорода в базовой плоскости кристаллической решетки раствора (см. подробнее [2–4]), $c = z/2$, а функции температуры в правой части равенства, например $a_i(T)$, имеют вид

$$a_i(T) = A_{ai} + B_{ai}T + C_{ai}T\ln T + D_{ai}T^{0.5}, \quad (3)$$

где A_{ai}, B_{ai}, C_{ai}, D_{ai} – численные подгоночные параметры.

Символ Δ в (2) выделяет функции, зависящие, помимо свойств фазы Y123, также и от свойств веществ, расположенных в левой части (1). Символ "$\circ$" – стандартное значение величины, в частности, означает, что каждый из участников реакции (1) должен находиться под стандартным давлением p° = 1 атм = 101325 Па. Следует заметить, что не все экспериментальные данные, по которым в [2] находились численные значения неизвестных параметров (3), строго соответствовали стандартным условиям. Многие измерения выполнялись при общем давлении в системе менее 1 атм, а некоторые – в несколько десятков атмосфер. В соответствующих публикациях, как и в [2], не вводились поправки на изменения свойств конденсированных фаз под влиянием давления, отличающегося от стандартного, поскольку, с одной стороны, интуитивно очевидно, что в пределах сотни атмосфер такие поправки должны быть существенно меньше, чем допустимые погрешности измерения свойств, с другой, – применявшиеся ранее модели фазы не позволяют количественно оценить величины ожидаемых поправок.

В основу выводов, уточняющих решение [2], положено термодинамическое соотношение между стандартной и нестандартной энергиями Гиббса образования фазы Y123, ее мольным объемом V_m и давлением p:

$$\Delta_{ox}G(T, p, z, x) = \Delta_{ox}G^\circ(T, z, x) + \int_{p^\circ}^{p} V_m(T, P, z, x)dP. \quad (4)$$

Таблица 1. Экспериментальные данные о мольном объеме фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$

p_{O_2}, атм	p, атм	T, K	n	Ссылка
(0–1)	1	298	16	[5]
(0.45–1)	1	298	10	[6]
1 атм	1	423–1023	19	[7]
0.2 атм	1	523–973	10	[7]
0.1 атм	1	723–823	5	[7]
0.02 атм	1	523–823	6	[7]
0.005 атм	1	473–848	7	[7]
1 атм	1	293–1123	9	[8]
0.2 атм	1	293–1023	7	[8]
(0–1)	1	298	20	[9]
(0–1)	1	298	7	[10]
(0–1)	1	298	24	[11]
0.987 атм	1	298–113	54	[13]
(0.3–1.0)	1	298	8	[14]
1 атм	1	298–1073	15	[15]
(0.85)	$1–1\times10^5$	298	16	[16]
(1)	$1–1.2\times10^5$	300	9	[17]
(0.1–0.85)	$1\times10^3–1.3\times10^5$	298	32	[19]

Примечание. Все исследования рентгенографические, только в [15] использована нейтронография. Работы [12] и [18] не включены в обработку, так как результаты первой сильно отличаются от остальных работ, а во второй не указаны значения индекса z, при которых проводились измерения мольного объема. В скобках указаны значения z, p – общее давление, n – число измерений.

Функция, расположенная в (4) слева, отличается от соответствующей стандартной функции в (2) тем, что из всех участников реакции (1) только фаза Y123 находится под нестандартным давлением p. Поэтому

$$\Delta_{ox}G(T, p, z, x) - \Delta_{ox}G^\circ(T, z, x) = \\ = G(T, p, z, x) - G^\circ(T, z, x).$$

При постоянном давлении $p = p^\circ$ справедливо решение [2] (результаты расчетов, выполненных в этом приближении, будет в дальнейшем обозначаться S0). Для получения следующих приближений использовалось уравнение, аналогичное (2). В его левой части функция $\Delta_{ox}G^\circ(T, z, x)$ заменялась на $\Delta_{ox}G(T, p, z, x)$, а функции Δg_1, Δg_2, a_i, b_i справа считались зависящими не только от температуры, как в (3), но и от давления. Например, функция $a_i(T, p)$ имела следующий вид:

$$a_i(T, P) = A_{ai} + B_{ai}T + C_{ai}T\ln T + D_{ai}T^{0.5} + \\ + V_{ai}e^{\alpha_{ai}T}(1 - e^{\beta_{ai}(p^\circ - p)})/\beta_{ai}, \quad (5)$$

где к четырем неизвестным параметрам A_{ai}, B_{ai}, C_{ai} и D_{ai} из (3) добавлялись еще три: V_{ai}, α_{ai} и β_{ai} (численные значения параметров зависят от принятой размерности давления, которое в этой работе выражалось в атм). Другие функции (Δg_1, Δg_2, b_i) в (2) записывались аналогично (5) и содержали также по семь неизвестных параметров каждая.

Все другие термодинамические свойства можно получить из описанного модифицированного уравнения (2) с использованием обычных термодинамических соотношений. Например, энтропия раствора

$$S(T, p, z, x) = S^\circ(T, z, x) - \\ - R\{V_{g1}e^{\alpha_{g1}T}[1 - e^{\beta_{g1}(p^\circ - p)}]\alpha_{g1}/\beta_{g1} + \\ + zV_{g2}e^{\alpha_{g2}T}[1 - e^{\beta_{g2}(p^\circ - p)}]\alpha_{g2}/\beta_{g2} + \quad (6) \\ + z(1-z)\Sigma_i V_{ai}e^{\alpha_{ai}T}[1 - e^{\beta_{ai}(p^\circ - p)}]\alpha_{ai}(1-z)^{i-1}/\beta_{ai} + \\ + (c^2 - x^2)\Sigma_i V_{bi}e^{\alpha_{bi}T}[1 - e^{\beta_{bi}(p^\circ - p)}]\alpha_{bi}(1-z)^{i-1}/\beta_{bi}\}.$$

По сравнению с [2] возросло как число неизвестных параметров, которые требуется определить в процессе калибровки модели по экспериментальные данным, так и число доступных для обработки результатов измерений. Так, к ~900 измерениям различных термодинамических свойств, рассмотренным в [2], добавились 300 результатов определения объема Y123 и его изменений. В табл. 1 представлены данные [5–19], которые использовались для расчета параметров модели.

Для определения параметров кристаллической решетки раствора использовались рентгенография [5–14] либо нейтронография [15]. Рентгенографический метод позволяет изучать фазу при повышенных давлениях, когда изостатическое давление создается в ячейке непосредственно алмазной наковальней [16–18] либо передается через жидкую среду [19].

В работе [20] модуль объемной упругости керамических образцов различной пористости определялся по изменению частот ультразвуковых волн. Эти данные не использовались в расчетах, поскольку они должны зависеть от пористости исследуемых образцов и были получены при адиабатических, а не изотермических или изобарических условиях измерений, как в других работах из табл. 1. Автор [21] анализирует ряд других экспериментов, в которых измерялись зависимости параметров кристаллической решетки от температуры, однако, все они выполнены при температурах более низких, чем рассматриваемые нами.

Неизвестные параметры функций типа (5) были определены при совместной обработке экспериментальных данных по термодинамическим свойствам Y123, рассмотренным в [2] и в табл. 1.

Таблица 2. Значения параметров термодинамических моделей фазы Y123 уравнения (2) и (5)

Параметры	Приближение		
	S0	S1	S2
A_{g1}	−3564 ± 541	−3548 ± 511.7	−3564 ± 541
A_{g2}	−10360 ± 160	−10400 ± 148	−10360 ± 160
A_{a1}	2000 ± 165	1917 ± 160	2000 ± 165
A_{a2}	−2590 ± 224	−2673 ± 219	−2590 ± 224
A_{b1}	652.1 ± 164	707.2 ± 164.2	652.1 ± 164
B_{g1}	−4.918 ± 0.490	−5.027 ± 0.457	−4.918 ± 0.490
B_{g2}	45.99 ± 4.59	46.15 ± 4.55	45.99 ± 4.59
B_{a1}	−1.544 ± 0.204	−1.477 ± 0.199	−1.544 ± 0.204
B_{a2}	4.044 ± 0.279	4.150 ± 0.264	4.044 ± 0.279
B_{b1}	3.921 ± 0.193	3.860 ± 0.192	3.921 ± 0.193
C_{g2}	−4.051 ± 0.518	−4.065 ± 0.514	−4.051 ± 0.518
D_{g2}	−252.3 ± 33.7	−253.1 ± 33.6	−252.3 ± 33.7
V_{g1}	–	1.282 ± 0.003	1.281 ± 0.003
V_{g2}	–	−0.02878 ± 0.00209	−0.02857 ± 0.00213
α_{g1}	–	$(4.188 \pm 0.291) \times 10^{-5}$	$(4.230 \pm 0.306) \times 10^{-5}$
β_{g1}	–	$(8.121 \pm 0.698) \times 10^{-7}$	$(8.122 \pm 0.728) \times 10^{-7}$

Примечание. Не представленные в таблице параметры равны нулю.

При этом использована описанная ранее статистическая модель систематических ошибок [2, 22]. Результаты некоторых решений представлены в табл. 2.

Наиболее точное из полученных нами решение S1 содержит 16 неизвестных параметров. К 12 параметрам из предыдущей обработки [2] добавлены еще четыре: V_{g1}, V_{g2}, α_{g1} и β_{g1}. Величины других параметров приняты равными нулю, поскольку дальнейшее уточнение S1, как показали расчеты, в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия необходимых для этого экспериментальных данных. Процедура определения оптимального набора неизвестных параметров описана ранее [2, 22].

С учетом (4) выбранная модель приводит к следующему термическому уравнению состояния фазы Y123:

$$\begin{aligned} V_m(T, p, z, x)/R = {} & V_{g1} e^{\alpha_{g1} T + \beta_{g1}(p^\circ - p)} + \\ & + z V_{g2} e^{\alpha_{g2} T + \beta_{g2}(p^\circ - p)} + \\ & + z(1-z)\Sigma_i V_{ai} e^{\alpha_{ai} T + \beta_{ai}(p^\circ - p)} (1-z)^{i-1} + \\ & + (c^2 - x^2)\Sigma_i V_{bi} e^{\alpha_{bi} T + \beta_{bi}(p^\circ - p)} (1-z)^{i-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет, в принципе, моделировать эффекты, связанные с фазовым превращением второго рода тетрагональной модификации фазы Y123 в орторомбическую, т.е. описывать излом на зависимости мольного объема от кислородного индекса z и скачки термических коэффициентов при таком превращении. Для проявления указанных эффектов необходимо, чтобы один из параметров V_{bi} имел значение, отличающееся от нулевого. Уравнение состояния фазы Y123 по данным табл. 2 имеет вид

$$V_m(T, p, z, x)/R = V_{g1} e^{\alpha_{g1} T + \beta_{g1}(p^\circ - p)} + z V_{g2}. \quad (8)$$

В (8) отсутствует слагаемое, описывающее влияние давления на условия фазового превращения в Y123. В работе [16] описан переход с ростом давления орторомбической модификации в тетрагональную. Однако необходимо учесть, что при этом изучались свойства закаленных образцов, находящихся при температуре исследования в метастабильных состояниях, и их превращения нельзя считать равновесными. Косвенно это подтверждает то, что наблюдавшийся в [16] фазовый переход следует отнести к превращениям первого, а не второго рода. Точности других исходных экспериментальных данных оказалось недостаточно для описания параметров V_{bi} в (7), и они были приняты равными нулю.

Из данных табл. 2 видно, что параметры, описывающие термодинамические свойства фазы при стандартном давлении (S0), практически совпадают с таковыми в решении S1. Это же подтверждают результаты расчетов конкретных термодинамических функций с разными наборами коэф-

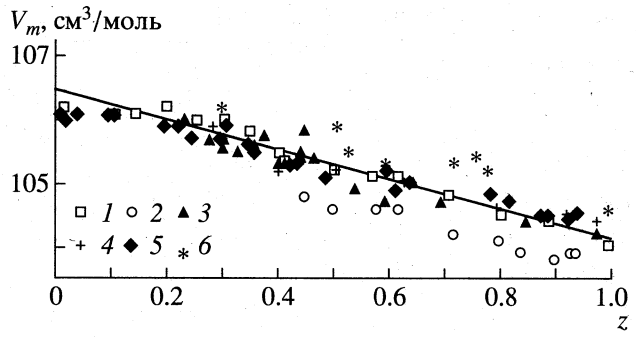


Рис. 1. Мольный объем фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ при различных значениях кислородного индекса z, внешнем давлении 1 атм и 298 K. Линия – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные: *1* – [5], *2* – [6], *3* – [9], *4* – [10], *5* – [11], *6* – [14].

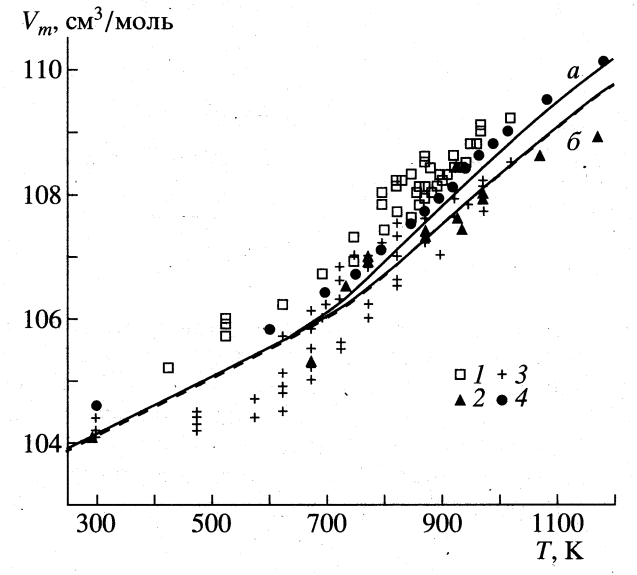


Рис. 2. Зависимости мольного объема фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ от температуры при $p = 1$ атм, переменном значении z и парциальных давлениях кислорода 1 (а) и 0.14 атм (б). Линии – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные: *1* – [7], *2* – [8], *3* – [13], *4* – [15].

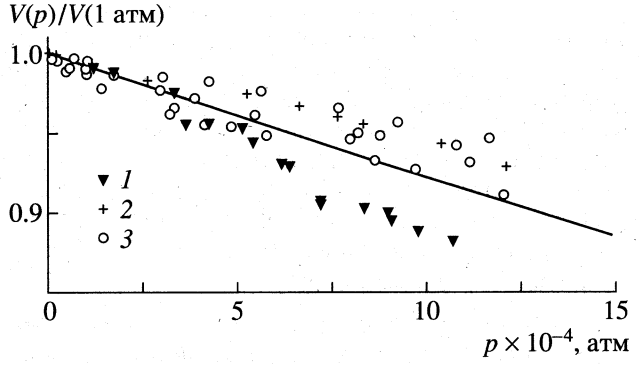


Рис. 3. Относительный мольный объем фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ в зависимости от гидростатического давления при 298 K. Линии – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные: *1* – [16], *2* – [17], *3* – [19].

фициентов при давлениях, не превышающих нескольких сотен атмосфер. Например, приближения S0 и S1 одинаково описывают результаты измерений состава раствора при парциальных давлениях кислорода от 11 до 50 атм [23]. Это позволяет рекомендовать для дальнейшего применения решение S2, в котором значения параметров, найденные в [2], были зафиксированы, а варьировались только четыре новых параметра, входящие в уравнение состояния (8). Таким образом, решения S2 и S0 являются совместимыми и преемственными: S0 представляет собой частный случай S2 при стандартном давлении. На рис. 1–3 показано описание экспериментальных данных набором параметров S1, которое невозможно отличить от описания с помощью набора S2.

Предельное давление, при котором еще можно пользоваться формулами, не учитывающими влияния внешнего давления на свойства фазы (например, использовать S0 вместо S2), зависит от решаемой задачи. Особенно чувствительны к точности задания величин энергий Гиббса результаты расчетов фазовых равновесий и условий стабильности веществ, когда некоррелированные погрешности даже в 10–20 Дж/моль могут привести к качественно неверному выводу о фазовом составе системы. Поэтому при таких расчетах необходимо использовать системы самосогласованных термодинамических данных, при создании которых учитываются сведения о реальном фазовом составе системы при различных условиях. При раздельном использовании параметров одного из наборов в табл. 2, например, α и β, следует иметь в виду их взаимную корреляцию.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32770) и Российской научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред. Сверхпроводимость" (код проекта № 96136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *MacManus-Driscoll J.L.* // Adv. Mater. 1997. V. 9. № 6. P. 457.
2. *Rudnyi E.B., Kuzmenko V.V., Voronin G.F.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 27. № 5. P. 855.
3. *Voronin G.F., Degterov S.A.* // Physica C. 1991. V. 176. P. 387.
4. *Дегтярев С.А.* // Сверхпроводимость: физика, химия, техн. 1990. Т. 3. № 2. С. 115.
5. *Meuffels P., Rupp B., Porschke E.* // Physica C. 1988. V. 156. P. 441.
6. *Ikeda K., Nagata M., Ishihara M. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L202.
7. *Specht E.D., Sparks C.J., Dhere A.G. et al.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 7426.
8. *Touzelin B., Marucco J.F.* // J. Less-Common Metals. 1988. V. 144. P. 283.

9. *O'Bryan H.M., Gallagher P.K.* // Solid State Ionis. 1989. V. 32/33. P. 1143.
10. *Verweij H., Bruggink W.H.M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. P. 75.
11. *Parks M.E., Navrotsky A., Mocala K. et al.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 79. P. 53.
12. *Titova S.G., Sludnov S.G., Balakirev V.F. et al.* // Ceramics International. 1996. V. 22. P. 471.
13. *Mizusaki J., Tagawa H., Hayakawa K., Hirano K.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 1781.
14. *Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H. et al.* // Letters to nature. 1987. V. 329. P. 432.
15. *Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G. et al.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3608.
16. *Java N.V., Natarajan S., Natarajan S., Subba Rao G.V.* // Solid State Commun. 1988. V. 67. P. 51.
17. *Fietz W.H., Dietrich M.R., Ecke J.* // Condens. Matter. 1987. V. 69. P. 17.
18. *Александров И.В., Гончаров А.Ф., Стишов С.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. Вып. 7. С. 357.
19. *Suenaga K., Oomi G.* // J. Phys. Soc. Japan. 1991. V. 60. P. 1189.
20. *Cankurtaran M., Saunders G.A. et al.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 2872.
21. *Burns S.J.* // Supercond. Sci. Technol. 1994. V. 7. P. 337.
22. *Rudnyi E.B.* // Chemometrics Intel. Lab. Systems. 1996. V. 34. P. 41.
23. *Conder K., Karpinski J., Kaldis E. et al.* // Physica C. 1992. V. 196. P. 164.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 232–236

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УГЛЕОТЛОЖЕНИЯ ПРИ ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ГЛИОКСАЛЬ

© 2000 г. Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина, С. М. Самохвалова, Л. П. Шиляева

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 10.11.98 г.

Методом экспериментально-статистического моделирования изучено влияние различных параметров на углеотложение в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на медных катализаторах. Получена адекватная полиномиальная модель второго порядка. Уравнение приближенной регрессии получено с помощью метода наименьших квадратов. Дана количественная оценка взаимного влияния факторов на параметр оптимизации.

Одной из причин снижения активности катализаторов является их закоксование. Процессы образования продуктов уплотнения на катализаторах имеют место при осуществлении очень широкого спектра химических реакций [1], в том числе при окислении спиртов, что снижает срок службы катализаторов, вызывая необходимость регенерации.

Известно, что процесс углеотложения каталитический. Этот факт отмечался уже в одной из ранних работ Баландина [2], посвященной изучению дегидрогенизации бутилена в бутадиен на окиснохромовом катализаторе. Однако еще нет полной ясности в вопросах, касающихся его механизма, природы и состава продуктов уплотнения, но выявлено, что склонностью к переходу в продукты уплотнения обладают, главным образом, ненасыщенные, в основном, диеновые и ароматические углеводы в меньшей степени – спирты, и в еще меньшей степени – насыщенные парафиновые углеводороды.

В отличие от процессов парофазного каталитического окисления низших спиртов, окисление этиленгликоля в глиоксаль осложняется рядом превращений. Наряду с дегидрированием и окислением этиленгликоля в 1,2-этандиаль, термическим разложением спирта и продуктов его окисления, протекают процессы его дегидратации до ацетальдегида, образования гликолевого альдегида, глиоксалевой и гликолевой кислот. Одновременно идут процессы поликонденсации этиленгликоля и продуктов его окисления [3], связанные с их высокой реакционноспособностью. Процесс углеотложения, сопровождающий окисление этиленгликоля в глиоксаль, к настоящему времени практически не изучен, в то время как необходимость в этом, несомненно, существует, поскольку управление процессом получения целевого продукта невозможно без знания основных закономерностей побочных процессов, в том числе – зауглероживания катализаторов, что следует учитывать для поддержания высокой стабильности их работы без регенерации.

Отсутствие информации о физико-химических закономерностях процесса, а также гомогенно-гетерогенный характер окисления спиртов [4] в значительной степени затрудняет избирательное ведение процесса, осложняет поиск оптимальных условий его осуществления. Метод математического планирования эксперимента ускоряет процесс поиска оптимальной области при неполном знании механизма процесса. В данной работе поставлена задача изучить влияние основных параметров процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на сопровождающее его углеотложение методом регрессионного анализа, выявить оптимальный режим ведения процесса на основе полученной полиномиальной модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В представленной работе использовали проточную каталитическую установку с весами Мак-Бена [5], позволяющую фиксировать изменение массы катализатора непосредственно во время реакции с точностью до 0.1 мг. Кварцевую чашку с навеской катализатора массой 0.1 г, подвешенную на кварцевую спираль измерительной системы весов Мак-Бена, помещали в трубчатый реактор (диаметром 22 мм). Реакционная смесь направлялась в обогреваемую реакторную часть системы, отделяющейся от измерительной части водяным холодильником, необходимым для устранения конвекционных потоков и предотвращения конденсации спирта. В качестве катализатора использовали электролитическую медь, в качестве окислителя – кислород воздуха.

Таблица 1. Основной уровень и интервалы варьирования факторов для математического моделирования процесса углеотложения при парциальном окислении этиленгликоля в глиоксаль. (t – температура, °С, O_2/ЭГ – мольное соотношение кислород/этиленгликоль, N_2/ЭГ – мольное соотношение азот/этиленгликоль, c(ЭГ) – концентрация водного раствора этиленгликоля, мас. %, те же обозначения для табл. 2)

Факторы	t, °С	O_2/ЭГ	N_2/ЭГ	c(ЭГ), мас. %
Основной уровень	600	0.5	6	50
Интервал варьирования	30	0.2	2	10
Верхний уровень	630	0.7	8	60
Нижний уровень	570	0.3	4	40

Скорости подачи реагентов (приведенные к стандартным условиям) в зависимости от номера опыта в матрице планирования варьировались в диапазонах: V(воздуха) = 80–250 мл/мин, $V(N_2)$ = = 80–350 мл/мин, скорости этиленгликоля и воды в паровой фазе: 47–72, 150–225 мл/мин соответственно. Каждый свежий образец катализатора предварительно обрабатывался в токе азота при температуре 400°С в течение 40 мин и далее – азото-спирто-воздушной смесью (азот из баллона, этиленгликоль в паровой фазе и воздух, нагнетаемый компрессором, все компоненты предварительно нагретые) при заданных условиях процесса (согласно матрице планирования) в течение 10 ч.

Количество образовавшихся продуктов уплотнения (ПУ) определялось по формуле

$$c = ((h_0 - h)/Rg) \times 100,$$

где c – количество продуктов уплотнения (мас. %); $(h_0 - h)$ – изменение длины спирали от исходного до текущего положения (мм); R – чувствительность спирали (мм/мг); g – навеска катализатора (мг).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выявления степени влияния различных параметров на углеотложение в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль применялись методы математического планирования эксперимента [6–8]. На основании анализа априорной информации [3] были выбраны следующие факторы, оказывающие наибольшее влияние на углеотложение: x_1 – температура, °C; x_2 – мольное соотношение кислород/этиленгликоль; x_3 – мольное соотношение азот/этиленгликоль; x_4 – концентрация водного раствора этиленгликоля, мас. % (табл. 1). Причем диапазон варьирования параметров был выбран на основании каталитических данных по выходу глиоксаля, т.е. углеотложение было изучено в области максимального выхода целевого продукта на медных катализаторах (выход глиоксаля 20–25%).

Среди требований, предъявляемым к параметру оптимизации, наиболее удовлетворяющим оказался отклик – количество продуктов уплотнения (мас. %) – c(ПУ).

Условия проведения экспериментов и результаты (матрица планирования) представлены в табл. 2. Для числа факторов, равного четырем, план включал 27 точек эксперимента, где 16 точек – полный факторный эксперимент первого порядка, плюс восемь "звездных точек", плечо которых определялось критерием оптимальности плана (ортогональностью) и 3 точки в центре плана.

После статистической обработки результатов линейная, а также неполная квадратичная модели оказались неадекватными реальной поверхности отклика. Исследуемая поверхность отклика в данном диапазоне значений факторов обладает значительной кривизной и, вероятно, близка к экстремуму. Для описания почти стационарной области применялось композиционное планирование по Боксу и Уилсону. Однородность дисперсий проверялась по критерию Кохрена. Оценка значимости коэффициентов – по критерию Стьюдента с 95%-ным уровнем доверия, адекватность – по критерию Фишера с числом степеней свободы дисперсии адекватности и дисперсии воспроизводимости. Незначимые коэффициенты были исключены из уравнения.

В результате проведенного регрессионного анализа полученная многопараметрическая параболическая модель прошла тест на адекватность. Из 18 коэффициентов 14 оказались значимыми. Полученное уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} c(\text{ПУ}) = {} & 1.74 + 0.37x_1 - 0.44x_2 + 0.90x_4 - \\ & - 0.32x_1x_2 + 0.54x_1x_3 + 0.29x_1x_4 - 0.14x_2x_3 - \\ & - 0.29x_2x_4 - 0.17x_1x_2x_3 - 0.36x_2x_3x_4 - 0.59x_2^2 + \\ & + 0.43x_3^2 + 0.22x_4^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Стандартная ошибка в определении коэффициентов b_0 – 0.01, b_i, b_{ij}, b_{jj} – 0.02. Коэффициент b_0 имеет смысл количества продуктов уплотнения в центре плана, т.е. при нулевых значениях факторов в относительных единицах.

При анализе линейных эффектов, согласно абсолютным значениям коэффициентов, видно, что наибольшее влияние на степень зауглероживания катализатора оказывает концентрация

Таблица 2. Матрица центрально-композиционного планирования полного факторного эксперимента по второму порядку для процесса углеотложения при окислении этиленгликоля (x_0 – фиктивный параметр, взят для удобства расчетов в матричной форме; отн., нат. – значения факторов в относительных и натуральных единицах соответственно)

N	x_0	t, °C		O_2/ЭГ		N_2/ЭГ		c(ЭГ), мас. %		c(ПУ), %
		отн.	нат.	отн.	нат.	отн.	нат.	отн.	нат.	
1	1	–1	570	–1	0.3	–1	4	–1	40	1.64
2	1	1	630	–1	0.3	–1	4	–1	40	1.15
3	1	–1	570	1	0.7	–1	4	–1	40	0.43
4	1	1	630	1	0.7	–1	4	–1	40	0.44
5	1	–1	570	–1	0.3	1	8	–1	40	0.38
6	1	1	630	–1	0.3	1	8	–1	40	1.46
7	1	–1	570	1	0.7	1	8	–1	40	0.64
8	1	1	630	1	0.7	1	8	–1	40	1.01
9	1	–1	570	–1	0.3	–1	4	1	60	2.64
10	1	1	630	–1	0.3	–1	4	1	60	3.23
11	1	–1	570	1	0.7	–1	4	1	60	2.81
12	1	1	630	1	0.7	–1	4	1	60	1.76
13	1	–1	570	–1	0.3	1	8	1	60	1.71
14	1	1	630	–1	0.3	1	8	1	60	6.43
15	1	–1	570	1	0.7	1	8	1	60	0.7
16	1	1	630	1	0.7	1	8	1	60	2.12
17	1	1.55	647	0	0.5	0	6	0	50	2.20
18	1	–1.55	554	0	0.5	0	6	0	50	1.59
19	1	0	600	1.55	0.8	0	6	0	50	0.25
20	1	0	600	–1.55	0.2	0	6	0	50	0.50
21	1	0	600	0	0.5	1.55	9.1	0	50	0.80
22	1	0	600	0	0.5	–1.55	2.9	0	50	4.80
23	1	0	600	0	0.5	0	6	1.55	66	3.77
24	1	0	600	0	0.5	0	6	–1.55	35	0.89
25	1	0	600	0	0.5	0	6	0	50	1.51
26	1	0	600	0	0.5	0	6	0	50	1.59
27	1	0	600	0	0.5	0	6	0	50	1.48

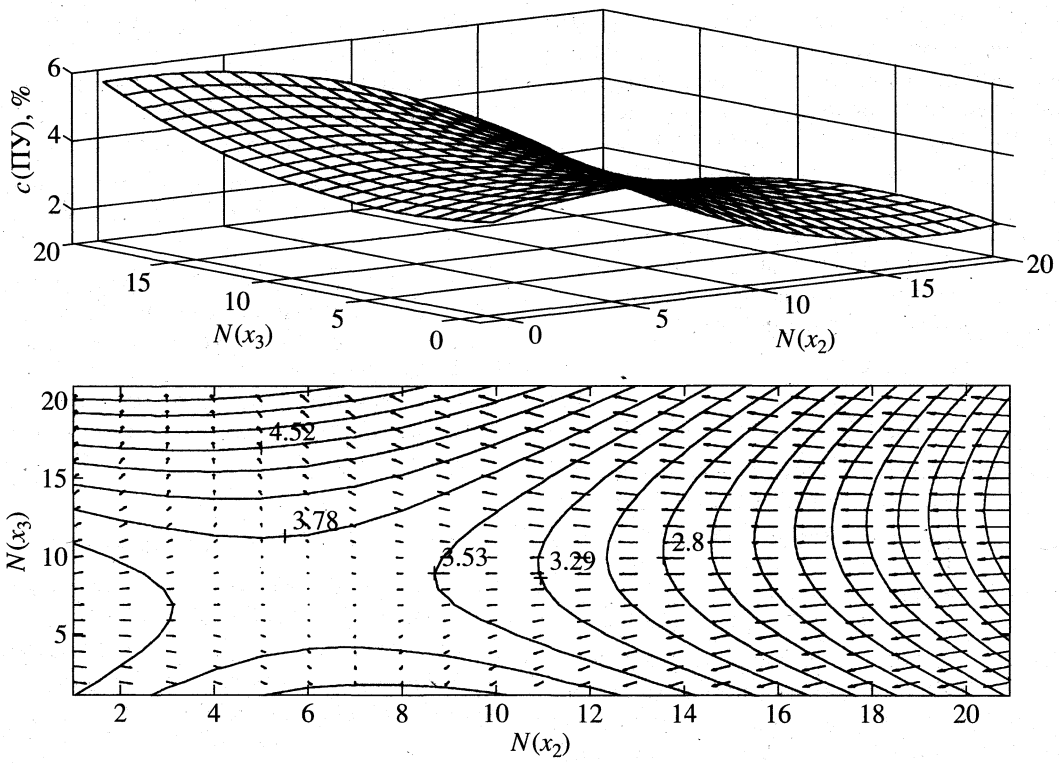
этиленгликоля, т.е. количество подаваемой в систему воды. Это влияние вполне объяснимо: вследствие высокой экзотермичности окисления этиленгликоля возможны сильные перегревы контактной массы катализатора, вода же, являясь стабилизатором температуры, устраняет этот недостаток. Возможны два механизма влияния воды на зауглероживание: 1) если принять, что ПУ образуются по консекутивному механизму [1], то добавление воды способствует торможению реакции дегидратации в циклах последовательных превращений; 2) согласно [9], водяной пар способен регенерировать катализатор в результате реакции

$$H_2O + 0.56C \longrightarrow 0.44CO_2 + 0.12CO + H_2.$$

Второй механизм является наиболее предпочтительным, особенно, если учесть высокие температуры основного процесса (600–620°C).

Таким образом, разбавление спирта водой интенсифицирует основной процесс, уменьшая потери реагентов на углеотложение и увеличивая срок службы катализатора без регенерации, однако варьирование этого параметра ограничено определенными пределами. Значительное разбавление этиленгликоля больше 40 мас. % водой нерационально.

Несколько меньшее влияние на отклик оказывает соотношение кислород/этиленгликоль. При увеличении содержания кислорода до соотношения кислород/этиленгликоль, равного 0.5, количество отложившихся продуктов уплотнения до-



Трехмерная поверхность отклика и ее проекция на оси факторного пространства (частный случай при постоянных температуре 630°C, концентрации этиленгликоля 60 мас. % и изменении параметров O_2/ЭГ и N_2/ЭГ, c – количество продуктов уплотнения, мас. %, $N(x_2)$, $N(x_1)$ – номера значений факторов O_2/ЭГ и N_2/ЭГ. Стрелками указаны направления градиента функции отклика.

статочно плавно растет. По каталитическим данным [10] с увеличением содержания кислорода в реакционной смеси выход глиоксаля повышается. Если принять консекутивный механизм образования продуктов уплотнения [11], разработанный для окисления этанола на нанесенном медном катализаторе, присутствие кислорода необходимо как для основного процесса, так и для углеотложения. При увеличении количества кислорода до значений соотношения кислород/этиленгликоль выше 0.5 наблюдается уменьшение количества продуктов уплотнения, что объясняется ролью кислорода как регенерирующего агента. Соотношение азот/этиленгликоль не вносит линейного вклада в общую функцию количества продуктов уплотнения.

Из эффектов парных взаимодействий наибольшее влияние на количество продуктов уплотнения оказывают совместно: температура и степень разбавления спирто-воздушной смеси азотом, температура и количество подаваемой в систему воды, соотношение кислород/этиленгликоль и концентрация этиленгликоля. Причем, коэффициенты при двух последних взаимодействиях факторов одинаковы по абсолютной величине, но различны по знакам, следовательно, для уменьшения зауглероживания катализаторов необходимы такие параметры как температура и соотношение азот/этиленгликоль изменять антибатно (то же самое можно сказать о совместном влиянии температуры и количества воды), тогда как количество кислорода и азота – симбатно (это же относится и к совместному влиянию температуры и количества кислорода, а также – количества кислорода и воды).

Среди эффектов тройных взаимодействий максимальным значением коэффициента обладают факторы: соотношения кислород/этиленгликоль, азот/этиленгликоль и концентрация водного раствора этиленгликоля, и, согласно знаку при них, оптимизировать отклик можно путем либо совместного увеличения всех этих параметров, либо один из них увеличивать, а остальные два – уменьшать. Эффект взаимодействия четырех факторов оказался незначимым.

Поскольку геометрически интерпретировать полученные результаты в пятимерном пространстве (4 фактора и отклик) не представляется возможным, то были построены трехмерные поверхности отклика, являющиеся частными случаями при варьировании двух параметров и постоянстве остальных. Одна из таких поверхностей и ее сечение представлены на рисунке. Стрелками указаны направления наискорейшего

спуска для минимизации количества продуктов уплотнения на зерне катализатора. Сложная форма полученных поверхностей свидетельствует о многостадийности исследуемого процесса и необходимости оптимального сочетания факторов в связи со сложным их взаимным влиянием друг на друга и на параметр оптимизации.

С целью расчета минимального значения отклика уравнение (1) посредством методов линейной алгебры было преобразовано в каноническую форму, имеющую следующий вид:

$$c(\text{ПУ}) - 8.71 = \\ = -0.64x_1^2 - 0.17x_2^2 + 0.27x_3^2 + 0.59x_4^2. \quad (2)$$

Его анализ показывает, что для уменьшения количества продуктов уплотнения можно осуществить движение вдоль двух канонических осей: x_1 и x_2. Особо следует отметить тот факт, что при расчете координат при движении по оси x_1 мы быстро выходим за область экспериментирования, поэтому было решено осуществить спуск вдоль оси x_2. Таким образом, было получено следующее сочетание уровней факторов для 1%-ного содержания углеродистых отложений, когда еще не наблюдается значительного падения каталитической активности меди за счет ее закоксования: температура 574°C, соотношение кислород/этиленгликоль 0.55, соотношение азот/этиленгликоль 7.2, концентрация водного раствора этиленгликоля 30 мас. %. После проведенного эксперимента в данной точке факторного пространства теоретически рассчитанные результаты по количеству продуктов уплотнения удовлетворительно совпали с опытными. Причем, обращает на себя внимание тот факт, что в центре поверхности (температура 626°C, соотношение кислород/этиленгликоль 0.55, соотношение азот/этиленгликоль 7.20, концентрация водного раствора этиленгликоля 30 мас. %), являющемся точкой перегиба, возможна смена механизма углеобразования, однако этот вопрос требует отдельного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена адекватная работоспособная многопараметрическая параболическая модель процесса углеотложения, сопровождающего основной процесс парциального окисления этиленгликоля в глоксаль на медном катализаторе. Дана количественная оценка влияния различных параметров этого процесса на углеотложение.

Модель геометрически интерпретирована, частные случаи которой представляют гиперболический параболоид.

Методами математического преобразования получена каноническая форма регрессионной модели, на основании которой осуществлено движение вдоль одной из канонических осей и рассчитаны уровни факторов для минимального количества продуктов уплотнения на зерне медного катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Буянов Р.А.* Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
2. *Баландин А.А., Зелинский Н.Д., Богданова О.К.* // Журн. прикл. химии. 1942. Т. 15. № 3. С. 128.
3. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Изатулина Г.А. и др.* // Там же. 1997. Т. 70. № 12. С. 2007.
4. *Vodyakina O.V., Isatulina G.A., Kurina L.N.* // Abstr. of III Intern. Conf. on usteady processes in catalisys. St. Peterburg, 1998. P. 178–179.
5. *Афанасьев А.Д., Буянов Р.А., Егоров Н.В.* // Промышленность синтетического каучука. 1969. № 1. С. 1–4.
6. *Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 479 с.
7. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 328 с.
8. *Красовский Г.И., Филаретов Г.Ф.* Планирование эксперимента. Минск: Изд-во БГУ, 1982. 302 с.
9. *Кузнецова О.Г.* Зауглероживание и регенерация серебряного катализатора процесса окисления метанола в формальдегид: Автореф. дис. … канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1996. 18 с.
10. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. и др.* // Хим. пром-сть. 1997. Т. 70. № 12. С. 16.
11. *Руденко А.П.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 3. С. 263–333.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 237–243

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:541.49:541.64:546.562

СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

© 2000 г. А. И. Кокорин*, Е. Н. Голубева**, Н. А. Зубарева**, В. И. Пергушов**, С. Н. Ланин**, А. А. Кузнецова**

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

**Московский государственый университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Спектральными методами исследовано строение комплексов $CuCl_2$ с диметилформамидом в растворе и на поверхности SiO_2. Проанализировано влияние условий формирования нанесенных систем (концентрация комплексов в растворе-предшественнике, термообработка) на активность в реакции метатезиса связи C–Cl в системе CCl_4–*н*-декан. Показано, что состав и строение активной формы катализатора на поверхности SiO_2 мало зависят от соотношения различных типов комплексов в растворе-предшественнике. Обнаружено, что термическая обработка катализатора приводит к существенному падению активности. Установлено, что в условиях реакции протекает восстановление меди(II) до одновалентной, которое симбатно автоускорению процесса на начальном этапе реакции.

Комплексы хлорида меди(II) с диметилформамидом (ДМФА) являются предшественниками гетерогенизированных катализаторов метатезиса связи C–Cl [1]. В то же время имеющиеся литературные данные не позволяют адекватно описать многообразие металлокомплексов, формирующихся в растворах, содержащих $CuCl_2$ и ДМФА, и на поверхности различных носителей. Не установлена взаимосвязь между составом и строением таких комплексов и их каталитической активностью.

Ранее полученные данные показывают, что закрепленные на кремнеземе комплексы хлорида меди с ДМФА в ходе метатезиса претерпевают ряд превращений, сопровождающихся сначала увеличением, а затем уменьшением каталитической активности [1].

Цель данной работы – выяснение состава и строения комплексов $CuCl_2$ с ДМФА в среде слабополярного некомплексообразующего растворителя (хлороформа) и на поверхности кремнезема и установление взаимосвязи между строением иммобилизованных комплексов, формирующихся при различных режимах закрепления, а также в условиях реакции, и их каталитической активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид меди(II) обезвоживали путем азеотропной сушки [2]. ДМФА очищали по стандартной методике [2]. Хлороформ перегоняли над пятиокисью фосфора и хранили над молекулярными ситами 4А. Катализаторы готовили путем пропитки гранул носителя (силохром с удельной поверхностью 100 $м^2/г$) растворами $CuCl_2$ в смеси ДМФА–хлороформ. Затем гранулы катализатора выдерживали в токе сухого азота при комнатной температуре в течение 6 ч.

Термообработку катализаторов проводили при 70, 120, 150, 200°C в инертной атмосфере. Реакцию метатезиса связи C–Cl в системе CCl_4–*н*-декан проводили в стеклянных ампулах. Образцы освобождали от растворенного кислорода вакуумированием. Методика проведения реакции, обеспечивающая кинетический режим процесса, была полностью идентична описанной в работе [3]. Продукты реакции и количество ДМФА, выделившегося при термообработке катализатора, анализировали методом газожидкостной хроматографии [1].

Электронные спектры растворов снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Для получения ИК-спектров катализаторов, спрессованных в виде таблеток, использовали прибор UR-75. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре 3см-диапазона "Varian E-3" при 77 K в тонкостенных кварцевых ампулах диаметром 4 мм. Для точной градуировки магнитного поля использовали эталоны: дифенилпикрилгидразил (g = 2.0036) и ионы Mn^{2+} в матрице MgO. Из спектров ЭПР измеряли главные значения g-тензора $g_{\|}$ и $g_{\perp}$ и константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с ядром иона меди $A_{\|}$, а также значения g_1, g_2, g_3 и A_1, A_3 в случае комплексов с трехосной анизотропией параметров, в соответствии с [3]. Для определения количества парамагнитных центров в образцах применяли метод двойно-

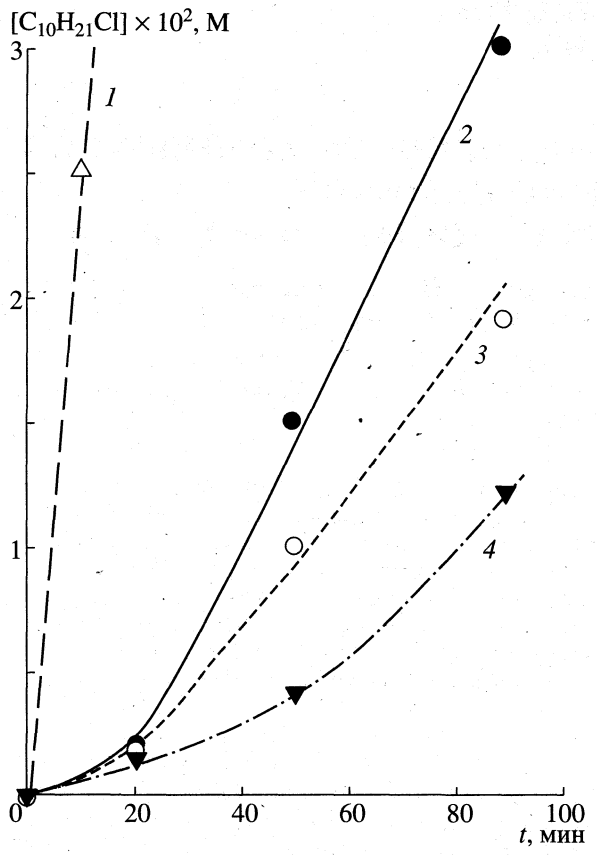


Рис. 1. Кинетические кривые накопления $C_{10}H_{21}Cl$ в присутствии катализаторов $CuCl_2$: ДМФА : SiO_2 ([ДМФА] = 13 мас. %, [Cu] = 1.6 мас. %), обработанных при комнатной температуре (*1*), 70 (*2*), 120 (*3*) и 200°C (*4*); T = 433 K $[CCl_4]_0$ = 7.0 M, $[C_{10}H_{22}]_0$ = 1.7 M.

го интегрирования спектров ЭПР относительно бокового эталона – монокристалла $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ с известным содержанием спинов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано ранее, изменения каталитической активности в условиях реакции метатезиса

$$н\text{-}C_{10}H_{22} + CCl_4 \longrightarrow CHCl_3 + C_{10}H_{21}Cl \qquad (1)$$

сопровождаются снижением содержания ДМФА в гетерогенизированном катализаторе [1]. Одной из причин потери ДМФА может быть термодесорбция в условиях реакции (160°C) с образованием новых каталитически активных частиц. В таком случае можно, на наш взгляд, промоделировать изменения катализатора предварительной термообработкой при различных температурах. Оказалось, что прогрев катализатора при температурах выше 70°C в потоке инертного газа приводит к выделению паров ДМФА. При ~200°C процесс выделения ДМФА завершается.

На рис. 1 приведены начальные участки кинетических кривых реакции в присутствии катализаторов, прошедших термообработку. Видно, что прогрев исходного катализатора при 70°C приводит к заметному падению каталитической активности. Катализаторы, подвергнутые термообработке при 120, 150 и 200°C, еще менее активны. Таким образом, промоделировать активацию катализатора на ранних стадиях реакции лишь термообработкой не удалось. По-видимому, в условиях каталитического процесса происходят более сложные изменения каталитической системы. Тем не менее, падение каталитической активности, вероятно, связано именно с термодесорбцией ДМФА.

Химический анализ нанесенных на поверхность диоксида кремния катализаторов показал, что при сушке в атмосфере сухого азота при комнатной температуре (стандартная процедура при формировании нанесенных металлокомплексных катализаторов) $CHCl_3$ удаляется полностью, а ДМФА в зависимости от длительности обработки остается в порах носителя в 10–30-кратном мольном избытке по отношению к меди. Мы полагаем, что ДМФА образует на поверхности носителя тонкую пленку, в которой концентрируются медьсодержащие комплексы.

Известно, что Cu(II) формирует с ДМФА (dmf) и анионами хлора ряд комплексных частиц разного состава. В кристаллическом виде обнаружены би-, три- или полиядерные структуры [4]; моноядерные комплексы неизвестны. В растворе ДМФА, напротив, наблюдаются всевозможные моноядерные нейтральные и заряженные частицы, содержащие в координационной сфере иона меди анионы Cl^- и (или) молекулы ДМФА [5]. В электронных спектрах изученных растворов в области длин волн короче 460 нм имеет место суперпозиция полос, отвечающих *n–d*-переходам в хлоридных комплексах меди [5, 6]. С использованием известных коэффициентов экстинкции [4] мы оценили их концентрации в смеси ДМФА–хлороформ (1 : 1 по объему). Оказалось, что анионы $CuCl_4^{2-}$ во всех исследованных растворах практически отсутствуют, доля $CuCl_3(dmf)_n^-$ не превышает 10% от общего числа медьсодержащих частиц. Около половины ионов меди входят в состав частиц состава $CuCl_2(dmf)_m$. Надежно оценить соотношение катионных комплексов меди из электронных спектров трудно в связи с низкой точностью данных [5] по коэффициентам экстинкции для комплексов состава $CuCl(dmf)_p^+$ и $Cu(dmf)_k^{2+}$ ($n, m, p, k \le 6$).

Хорошо известно, что для установления строения комплексов меди(II) может быть с успехом использован метод ЭПР. На рис. 2 показан типичный спектр ЭПР раствора $CuCl_2$ в смеси ДМФА и

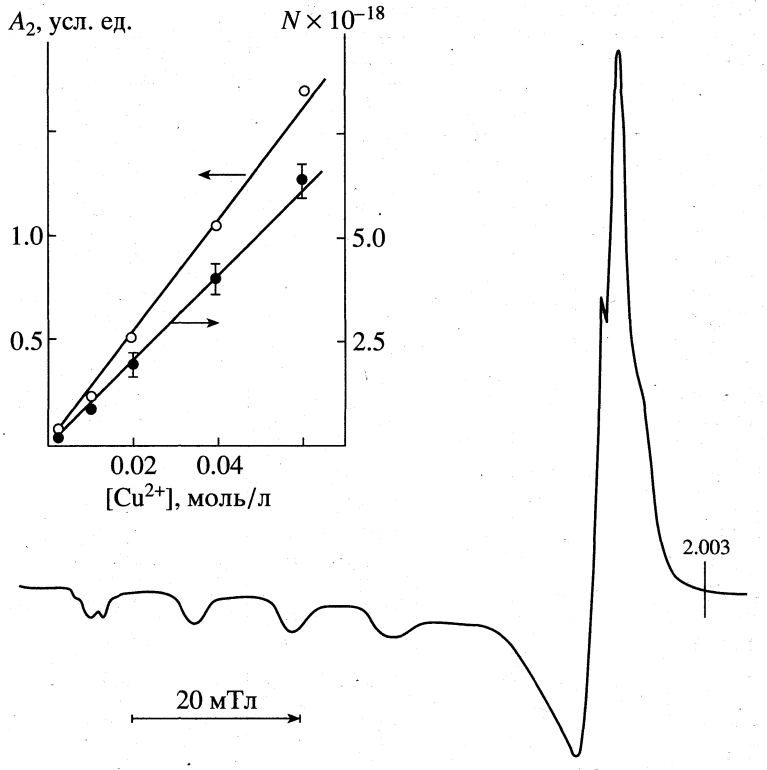


Рис. 2. Спектр ЭПР $CuCl_2$ в смеси ДМФА : $CHCl_3$ = 1 : 1 (по объему) при 77 K, [$CuCl_2$] = 0.005 моль/л и зависимости содержания парамагнитных центров N и амплитуды A_2 второй низкопольной компоненты спектра ЭПР от концентрации $CuCl_2$ в растворе.

$CHCl_3$ (1 : 1). Он представляет собой суперпозицию сигналов от комплексов трех типов (I–III, рис. 3) с близкими величинами параметров спин-гамильтониана. Сигнал ЭПР в области половинного поля, который мог бы свидетельствовать о наличии би- или полиядерных частиц, нами не обнаружен.

Из рис. 2 видно, что в интервале 0.002 < < [Cu(II)] < 0.06 моль/л выполняется линейная корреляция количества парамагнитных центров с суммарной концентрацией Cu(II). Это справедливо как при выполнении двойного интегрирования спектров, так и при измерении амплитуды сигнала. Отмеченный факт, а также близость (в пределах точности эксперимента) вкладов от комплексов I–III в низкопольную компоненту спектра ЭПР в изученном диапазоне концентраций означают, что в растворе сохраняется соотношение между комплексными формами I–III. При этом возможное количество комплексов, отличающихся от I–III, не превышает 5–8% от общего содержания меди в образцах.

Параметры спин-гамильтониана комплексов I–III (таблица) типичны для соединений Cu(II), характеризующихся близкой к аксиальной симметрии координационной сферы (тетрагональная бипирамида) с $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0$. Относительная доля комплексов I–III определяется, в первую очередь, соотношением между ДМФА и $CHCl_3$ (рис. 3). Снижение концентрации ДМФА приводит к увеличению доли комплексов I и значительному уменьшению доли комплексов III. При увеличении содер-

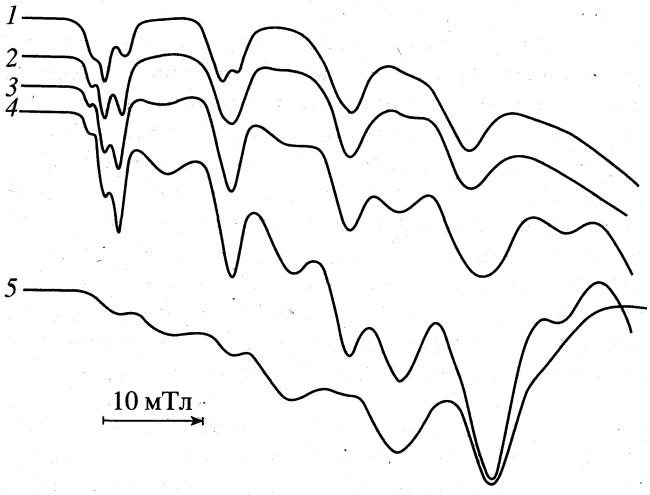


Рис. 3. Компоненты параллельной ориентации спектров ЭПР $CuCl_2$ в смесях ДМФА : $CHCl_3$ различного состава (по объему): *1* – 1 : 8, *2* – 1 : 1, *3* – 3 : 1, *4* – 8 : 1, *5* – 1 : 0; [$CuCl_2$] = 0.01 моль/л, T = 77 K.

Параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) при 77 K ($L = C_2H_5OH$)

Комплекс	$A_{\parallel} \pm 0.2$ мТл	$g_{\parallel} \pm 0.004$	$g_{\perp} \pm 0.004$
I	11.6	2.419	–
II	11.85	2.406	–
III	11.3	2.392	–
SiO_2–$CuCl_2(dmf)_k$	11.4	2.394	–
(исходный)	11.0	2.355	–
Прогрет при 120°C	–	$g_1 = 2.239$, $g_2 = 2.175$, $g_3 = 2.047$	
Прогрет при 200°C	–	2.55	2.09
$[CuCl_2)_2(dmf)_4]$	–	2.318	2.098
$[CuCl_2)_2(dmf)_4]$(297 K)	–	$g_1 = 2.327$, $g_2 = 2.236$, $g_3 = 2.109$	
$[CuCl_4(H_2O)_2]^{2-}$ [11]	12.8	2.297	2.035
$[CuCl_3(H_2O)_3]^-$ [11]	13.4	2.312	2.038
$[CuCl_2(H_2O)_4]$ [11]	14.1	2.333	2.038
$[CuCl(H_2O)_5]^+$ [11]	13.3	2.372	2.040
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ [11]	11.25	2.427	2.041
$[CuCl_2L_4]$ [12]	11.5	2.387	–
$[CuCl_2L_2(H_2O)_2]$ [12]	12.6	2.362	–
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ [12]	11.4	2.427	–
$[Cu(OH)_2(H_2O)_4]$ [12]	11.7	2.423	–
$[CuCl_2(CH_3OH)_4]$ [12]	9.4	2.415	–
$[CuCl_4L_n]^{2-}$ [10]	8.83	2.354	–
$[CuCl_2L_m]$ [10]	11.9	2.334	–
$[CuClL_p]^+$ [10]	13.5	2.364	–

жания ДМФА, наряду с возрастанием доли III и снижением содержания I, в спектре ЭПР появляется новый сигнал IV с параметрами: $g_1 = 2.345$, $A_1 = 11.25$ мТл, $g_2 \approx 2.10$ и $g_3 = 2.005$; $A_3 = 7.1$ мТл. Доля IV существенно возрастает при переходе к раствору в чистом ДМФА. Из вида спектров ЭПР (рис. 3, 4) следует, что комплекс IV имеет существенно иную симметрию по сравнению с I–III и обладает выраженной трехосной анизотропией параметров спин-гамильтониана. Наиболее вероятная структура IV – тригональная бипирамида, аналогичная пентакоординированным комплексам Cu(II) с различными моно-, би- и полидентатными лигандами [7–9]. На принципиальную возможность существования такой структуры в системах медь–ДМФА указывают данные рентгеноструктурного анализа монокристалла $[CuCl_2(dmf)_2]_2$ [10]. Отметим, что хотя основную долю в растворе ДМФА составляют комплексы IV, в образце остается заметное количество II и III (рис. 3, 4).

Зависимость содержания частиц I–III от концентрации ДМФА в растворе и симбатность в изменениях соотношения интенсивностей линий в электронных и в ЭПР-спектрах позволяют рассматривать частицу II как нейтральный комплекс $[CuCl_2(dmf)_m]$, I – как комплексный анион $[CuCl_3(dmf)_n]^-$ и III – как катионный комплекс $[CuCl(dmf)_p]^+$. Такое предположение хорошо согласуется как с полученными нами данными, так и с изменением параметров ЭПР для сходных комплексов Cu(II) в водных и этанольных растворах, где молекулы H_2O или C_2H_5OH занимают в структуре полиэдра места, соответствующие молекулам ДМФА [11, 12]. Абсолютные значения $g_{\parallel}$ и $A_{\parallel}$ для аналогичных комплексов различны, но основная тенденция в изменениях этих параметров одинакова (таблица). Соединение IV, существующее при высоких концентрациях ДМФА, естественно рассматривать как не содержащий хлора комплекс двухзарядного катиона $[Cu(dmf)_k]^{2+}$. Рост полярности среды, как и рост отношения [ДМФА] : $[Cl^-]$ при увеличении содержания ДМФА способствуют его накоплению в растворе.

Таким образом, данные электронной и ЭПР-спектроскопии свидетельствуют о присутствии в изученных растворах, по крайней мере, четырех типов медьсодержащих моноядерных частиц, связанных между собой равновесиями (без учета изменения числа молекул ДМФА):

$$[Cu(dmf)_k]^{2+} + Cl^- \longleftrightarrow [CuCl(dmf)_p]^+, \quad (2)$$

$$[CuCl(dmf)_p]^+ + Cl^- \longleftrightarrow [CuCl_2(dmf)_m], \quad (3)$$

$$[CuCl_2(dmf)_m] + Cl^- \longleftrightarrow [CuCl_3(dmf)_n]^-. \quad (4)$$

При формировании катализаторов закрепление комплексов Cu(II) на поверхности кремнезема происходит первоначально по механизму физической адсорбции. На это указывают данные метода ЭПР: спектр ЭПР нанесенного комплекса качественно идентичен спектру в чистом ДМФА (рис. 4). Важно, что параметры спин-гамильтониана нанесенных частиц очень близки к таковым для комплексов III и IV (таблица). Бóльшая, по сравнению с раствором $CuCl_2$ в ДМФА, ширина линий спектра адсорбированных комлпексов является очевидным следствием их более высокой локальной концентрации на поверхности носителя в сравнении с раствором. Это подтверждает и синглетный спектр ЭПР исходного катализатора, записанный при 298 K (рис. 4).

На сходство строения частиц в растворе и на поверхности кремнезема указывает и близость электронных спектров. Спектры диффузного отражения свежеприготовленых катализаторов аналогичны УФ-спектрам растворов комплексов меди с ДМФА [6]. В частности, для гетерогенизированного комплекса фиксируется плечо с максимумом при ~450 нм, относящееся к аниону $CuCl_3^-$.

В ИК-спектрах нанесенных комплексов хлорида меди(II) с ДМФА (рис. 5) наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом при 1655–1660 $см^{-1}$, что отвечает связанному ДМФА. Однако сдвиг частоты по сравнению со свободным лигандом (1680 $см^{-1}$) меньше, чем в комплексе с $CuCl_2$, например $[CuCl_2(dmf)_2]_2$ (1645 $см^{-1}$) [13]. В области валентных колебаний гидроксильных групп силохрома появляется широкая полоса, относящаяся к поглощению связанных гидроксилов (3600–3400 $см^{-1}$), а интенсивность полосы, отвечающей колебаниям несвязанных силанольных групп (3750 $см^{-1}$) снижается. По-видимому, ОН-группы поверхности носителя преимущественно взаимодействуют с молекулами ДМФА, не связанными в комплексы с ионами меди.

Таким образом, отсутствие заметных изменений в спектрах ЭПР, а также данные оптической и ИК-спектроскопии свидетельствуют о подобии строения комплексов меди в порах носителя и в растворе. С функциональными группами поверхности кремнезема преимущественно связаны лишь молекулы ДМФА.

Удаление ДМФА, избыточного по отношению к стехиометрии комплексов, путем длительного прогревания при 70°C в токе сухого азота приводит, как уже указывалось, к заметному падению активности катализатора (рис. 1). Одновременно происходит практически полная потеря парамагнетизма (рис. 4): диамагнитными становятся более 98% всех ионов меди. Это связано, на наш взгляд, с формированием полиядерных комплексов с системой спаренных спинов. Действительно, прогрев в аналогичных условиях комплекса $(CuCl_2)_2(dmf)_4$

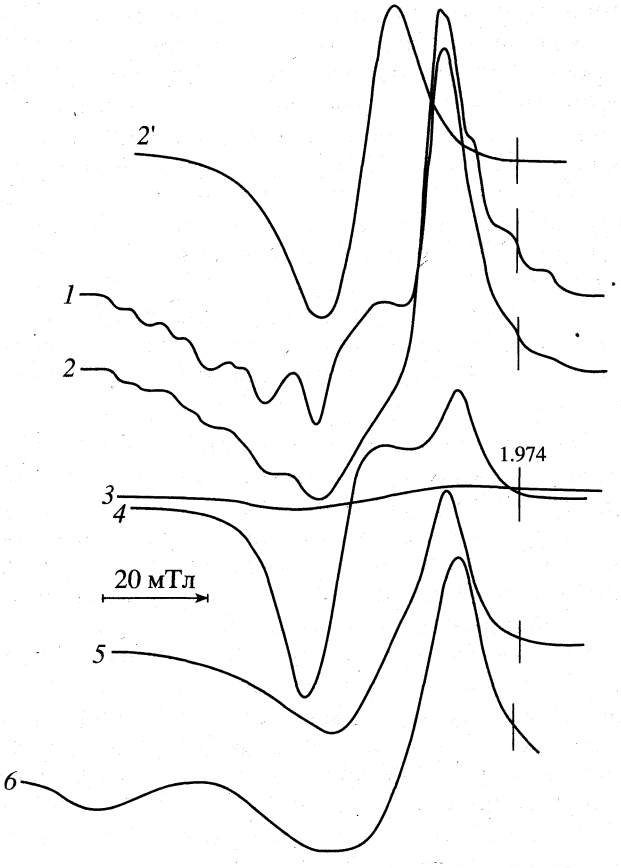


Рис. 4. Спектры ЭПР комплексов $CuCl_2$ в ДМФА (*1*) и нанесенных на силохром: исходный (*2*, *2'*); прогретые при 70 (*3*), 120 (*4*), 150 (*5*) и 200°C (*6*); спектры сняты при 77 (*1–6*) и 298 K (*2'*).

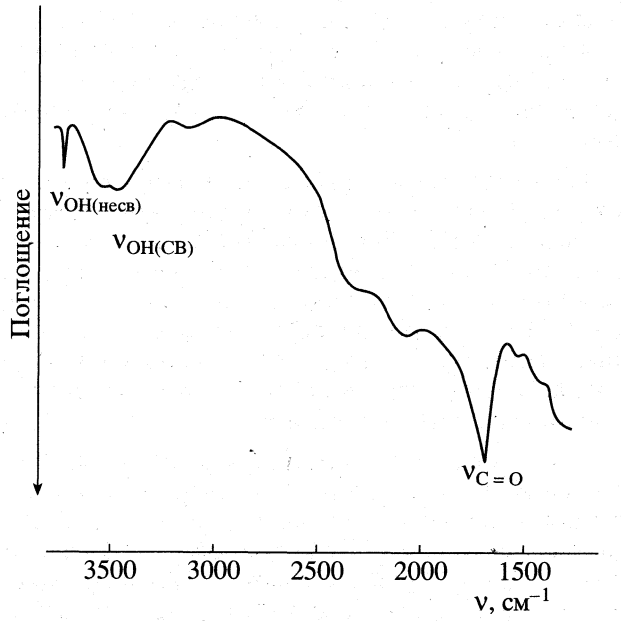


Рис. 5. ИК-спектры таблетки силохрома, пропитанной раствором $CuCl_2$ в смеси ДМФА : $CHCl_3$ = 1 : 1 (по объему) и выдержанной при комнатной температуре в инертной атмосфере.

приводит к образованию полимерного комплекса, в котором отношение Cu : ДМФА = 1 : 1 [14]. Проявление подобного "диамагнетизма" соединениями Cu(II) хорошо известно, например, для гидроксидных комплексов меди, адсорбированных на SiO_2 [15]. Следует отметить, что в этом случае контакт с кислородом воздуха не приводит к восстановлению ЭПР-спектра (рис. 4). Нагревание до 120°C приводит к восстановлению парамагнетизма, т.е. к разрушению полиядерных структур, из которых они образовались. Структура новых комплексов асимметрична, так как их спектры ЭПР имеют заметную трехосную анизотропию (таблица).

Дальнейшую трансформацию координационной сферы комплекса вызывает прогрев образцов при 150–160°C (рис. 4). Спектр ЭПР превращается в неоднородно уширенный синглет, указывающий на высокую локальную концентрацию парамагнитных частиц с сильным спин-обменным и диполь-дипольным взаимодействием между ними. Изменение формы спектров ЭПР, наблюдающееся после прогрева катализатора при 150°C (рис. 4), свидетельствует, по-видимому, о дальнейшем уменьшении числа молекул ДМФА в координационной сфере полиэдра и о химическом взаимодействии ионов меди с силанольными группами. Не исключено, что на этой стадии начинают образовываться связи Cu–O.

Наконец, в результате прогрева при 200°C на поверхности образца формируются соединения Cu(II), имеющие двухосную анизотропию параметров ЭПР (таблица) и уширенные компоненты спектра ЭПР (рис. 4). Дальнейшее повышение температуры не ведет к существенным изменениям в спектре ЭПР. Эти соединения, по всей видимости, являются конечным продуктом взаимодействия ионов меди с силанольными группами носителя.

Следовательно, при термической обработке катализатора, полученного пропиткой силохрома раствором $CuCl_2$ в смеси ДМФА и $CHCl_3$, в интервале 25–200°C происходит не менее четырех перестроек координационной сферы ионов Cu(II). Все эти комплексы проявляют меньшую каталитическую активность по сравнению с лабильными хлоридными комплексами меди, существующими в избытке ДМФА.

Исследование катализатора методом ЭПР после проведения реакции метатезиса C–Cl-связи показало, что количество парамагнитных частиц падает на два порядка. Это вызвано восстановлением ионов меди до одновалентной: напуск в реакционный сосуд воздуха приводит к почти полной регенерации первоначального сигнала вследствие окисления Cu(I) молекулярным кислородом. Восстановление меди при повышенных температурах может происходить, например, в результате реакции Cu(II) с ДМФА. Восстановление меди симбатно автоускорению процесса в первые минуты метатезиса [1, 16]. Вероятно, именно комплексы, содержащие Cu(I), ответственны за протекание каталитического процесса.

Таким образом, наличие в порах носителя тонкой пленки ДМФА, в котором находятся подвижные моноядерные комплексы меди, является одним из важнейших факторов, определяющих активность катализатора. Мы полагаем, что термообработка, которая часто применяется в процессе приготовления гетерогенизированных катилизаторов, приводит к разрушению этой пленки и потере активности. Стабильность пленки должна во многом определяться силой взаимодействия молекул ДМФА с поверхностным группами носителя.

Полученные результаты позволяют сформулировать ряд требований к катализаторам и условиям реакции (1):

а) необходимо присутствие на поверхности носителя пленки ДМФА, молекулы которого способствуют восстановлению части ионов Cu(II) до Cu(I) и препятствуют образованию полимерных малоактивных в катализе структур;

б) носитель должен длительное время удерживать пленку ДМФА, т.е. требуется наличие на поверхности активных функциональных центров, например, гидроксильных групп;

в) реакция может эффективно осуществляться только в узком интервале температур: при низких недостаточна скорость процесса, при высоких – быстро идет термодесорбция ДМФА.

К сожалению, данные настоящей работы не позволили определить строение активного центра катализатора. Ответ на этот вопрос мы надеемся получить в дальнейших исследованиях.

Авторы выражают благодарность А.А. Приданцеву (ИХФ РАН) за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32073а) и ФЦП Федеральной целевой программы "Интеграция" (код проекта К 0093).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голубева Е.Н., Невская С.М., Воронцов В.В., Абдрашитов Я.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 10. С. 1835.
2. *Воскресенский П.И.* Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1973. 717 с.
3. *Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н. и др.* Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. 216 с.
4. *Нифонтова Г.А., Каплунов М.Г., Лаврентьев И.П.* // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 1. С. 32.

5. *Ishiguro S., Jeliazkova B.G., Ohtaki H.* // Bul. Chem. Soc. Japan. 1985. V. 58. P. 1143.
6. *Голубева Е.Н., Кокорин А.И., Смирнов В.В. и др.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 908.
7. *Сараев В.В., Шмидт Ф.К.* ЭПР металлокомплексных катализаторов. Иркутск: Изд. ИГУ, 1985.
8. *Ростовщикова Т.Н., Кокорин А.И., Смирнов В.В., Пергушов В.И.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1395.
9. *Благутина В.В., Приданцев А.А., Кокорин А.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 481.
10. *Плюснин В.Ф., Усов О.М.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 7. С. 1455.
11. *Ларин Г.М., Минин В.В., Левин Б.В., Буслаев Ю.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 6. С. 1223.
12. *Ларин Г.М., Минин В.В., Левин Б.В., Буслаев Ю.А.* // Там же. 1990. № 12. С. 2725.
13. *Powell D.B., Woolins A.* // Spectrochim. Acta. 1985. V. A41. С. 1023.
14. *Лаврентьев И.П., Кораблева Л.Г., Лаврентьева Е.А. и др.* // Коорд. химия. 1979. Т. 5. № 10. С. 1484.
15. *Кокорин А.И., Власова Н.Н., Приданцев А.А., Давиденко Н.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 10. С. 1765.
16. *Смирнов В.В., Левицкий М.М., Невская С.М., Голубева Е.Н.* // Кинетика и катализ. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 244–246

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8+541.135.5–143:543.257

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ И РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ $SrCl_2$–KCl–NaCl ПРИ 700°C

© 2000 г. В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва

Национальная академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков

Поступила в редакцию 10.11.98 г.

Методом потенциометрического титрования с использованием мембранного кислородного электрода $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ определены произведения растворимости (pP) оксидов MgO, NiO, CoO, MnO, ZnO, CdO в расплаве $SrCl_2$–KCl–NaCl (0.22 : 0.42 : 0.36) при 700°C. Показано, что добавление сильных оснований не приводит к осаждению SrO из расплава (вплоть до pO = 0.5). Установлено, что pP (мол. доли) для всех исследованных оксидов возрастают примерно на 1.95 относительно расплавов KCl–NaCl и CsCl–KCl–NaCl, что близко к pK_{SrO} в этих расплавах (2.30 и 2.14 соответственно). Определена константа диссоциации для PbO. Возрастание растворимости и усиление диссоциации исследованных оксидов объяснено повышенными кислотными свойствами исследуемого расплава вследствие наличия ионов Sr^{2+}.

Расплавы галогенидов щелочных металлов (ГЩМ), широко используемые для проведения практически важных процессов, являются и наиболее изученными фонами для кислотно-основных реакций [1]. Взаимодействие таких катионов щелочных металлов, как Na^+, K^+, Cs^+ с оксид-ионами, являющимися "носителем" основных свойств, относительно невелико, вследствие чего константы равновесий при переходе от одного расплава к другому изменяются незначительно [2]. Исследования оксокислотности в Li-содержащих расплавах показали, что фон в этом случае проявляет сильные кислотные свойства [3]. Это приводит к нивелированию кислотных свойств ряда многозарядных катионов [4, 5] и значительному уменьшению констант кислотно-основных равновесий – смещение шкалы кислотности для Li-содержащих расплавов относительно KCl–NaCl оценивается, как 3.36 ед. pO [5].

Исследования оксокислотности в расплавах на основе ГЩМ, в состав которых входят галогениды поливалентных металлов, более редки [6–8]. Из них представляет интерес работа [8], в которой исследована растворимость MgO в расплаве $CaCl_2$–NaCl, что дает возможность оценить смещение шкалы кислотности для расплавов с хлоридом кальция относительно KCl–NaCl, как ~4 ед. pO. К сожалению, эта работа остается пока единственной в своем роде, поскольку аналогичные исследования в расплавах ГЩМ с добавками галогенидов других щелочно-земельных металлов пока не проводились.

Мы предприняли исследование растворимости оксидов в эвтектическом расплаве $SrCl_2$–KCl–NaCl (0.22 : 0.42 : 0.36) для того, чтобы оценить влияние кислотности катионов расплава на растворимость оксидов металлов различных групп и оценить смещение шкалы кислотности для Sr^{2+}-содержащих расплавов относительно KCl–NaCl. Поскольку кислотные свойства катиона Sr^{2+} значительно сильнее, чем K^+ или Na^+, наличие двух последних не должно приводить к искажению результатов.

Исходный расплав готовили плавлением смеси хлоридов непосредственно в ячейке для потенциометрических измерений, для удаления кислородсодержащих примесей в полученный расплав вводили хлорид аммония:

$$2NH_4Cl + O^{2-} \rightleftharpoons 2NH_3\uparrow + H_2O + 2Cl^-\uparrow.$$

Равновесную концентрацию оксид-ионов в расплаве определяли с помощью индикаторного кислородного электрода $Pt(O_2)|(0.9ZrO_2 + 0.1Y_2O_3)$.

Цепь с переносом:

$$Pt|Ag|Ag^+, AgCl, 0.1\ моль/кг, расплав||расплав + O^{2-}|ZrO_2(Y_2O_3)|Pt(O_2) \quad (1)$$

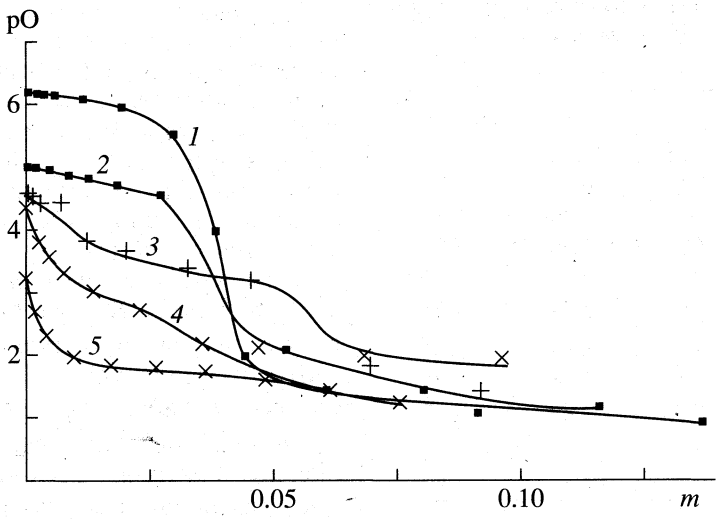
была предварительно отградуирована добавками сильного основания NaOH, которое использовалось и для осадительного титрования.

Градуировочная зависимость E–pO (где $pO \equiv \equiv -\lg m_{O^{2-}}$) для цепи (1), полученная в интервале pO ~ 0.6–3.4, имеет излом при pO ~ 2.5 и может быть аппроксимирована уравнениями

$$E = 0.103(\pm0.024) + 0.105(\pm0.016)pO, \quad E > 0.300\ В,$$

$$E = 0.002(\pm0.014) + 0.144(\pm0.011)pO, \quad E < 0.300\ В,$$

что характерно для работы газового мембранного кислородного электрода $Pt(O_2)|ZrO_2(Y_2O_3)$ в расплавах галогенидов щелочных металлов [9].



Зависимости pO от начальной моляльности титранта $m^0_{O^{2-}}$ при титровании: *1* – Mg^{2+} (0.042 моль/кг); *2* – Co^{2+} (0.044 моль/кг); *3* – Mn^{2+} (0.050 моль/кг); *4* – Pb^{2+} (0.050 моль/кг); *5* – Cd^{2+} (0.050 моль/кг) добавками $2NaOH(\equiv O^{2-})$ в расплаве $SrCl_2$–KCl–NaCl при 700°C.

Следует отметить, что хотя произведение моляльностей $m^0_{Sr^{2+}} m^0_{O^{2-}}$ значительно превышает величину произведения растворимости SrO в расплаве KCl–NaCl, осаждения указанного оксида из исследуемого расплава не наблюдается. По-видимому, оксид-ионы в растворе стабилизируются вследствие образования более сложного продукта взаимодействия типа Sr_2O^{2+}. Подобно этому, авторы [8] также не наблюдали осаждения CaO из расплава $CaCl_2$–NaCl, хотя в условиях эксперимента достигались значения pO ~ 1.

Реакция катионов металлов с оксид-ионами

$$M^{2+} + O^{2-} \rightleftharpoons MO \qquad (2)$$

приводит к образованию оксида в растворенном состоянии; по достижении произведения растворимости он осаждается из расплава. Произведения растворимости KCl–NaCl рассчитывали по данным потенциометрического титрования растворов хлоридов металлов (MCl_2) добавками основания Лукса–Флуда NaOH. Во всех экспериментах производили и расчет лигандного числа *n* [10] ($n = (m^0_{O^{2-}} - 10^{-pO})/m^0_{M^{2+}}$), которое, по сути, является долей катионов, связанных в оксид (в растворенном или твердом состоянии).

Кривые потенциометрического титрования катионов Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+} добавками основания типичны (рисунок), следует отметить, что скачки pO в точке эквивалентности соответствуют соотношению моляльностей катиона металла и оксид-ионов 1 : 1 ($n \sim 1$). Это подтверждает правомерность использования уравнения (2) для описания стехиометрии реакции. Примеры обработки данных титрования для катионов, образующих практически нерастворимый и растворимый (неосаждающийся) оксиды приведены в табл. 1 и 2 соответственно (pP и p*K* – расчетные значения показателей произведений растворимости и констант диссоциации соответственно).

Из данных табл. 1 следует, что исследуемый раствор, содержащий ионы Mg^{2+}, насыщен относительно MgO при всех добавках титранта – об этом свидетельствует дрейф расчетного значения p*K* и практически стабильные значения pP в ходе титрования, это же относится и к данным титрования катионов Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}. В противоположность этому из раствора Pb^{2+} ($PbCl_2$) при всех добавках титранта осаждения PbO не происходит (см. табл. 2), хотя катионы свинца проявляют зна-

Таблица 1. Расчетные данные, полученные при титровании катионов Mg^{2+} (m^0 = 0.042 моль/кг) добавками NaOH ($\equiv(1/2)O^{2-}$)

$m^0_{O^{2-}}$	pO	*n*	p*K*	pP
0.001	6.21	0.02	4.52	7.62
0.003	6.18	0.07	5.04	7.61
0.004	6.17	0.10	5.22	7.62
0.006	6.14	0.15	5.39	7.61
0.011	6.08	0.29	5.68	7.62
0.019	5.93	0.49	5.91	7.62
0.030	5.51	0.76	6.00	7.53
0.044	1.96	0.97	–	–
0.060	1.42	1.00	–	–
0.092	1.08	0.96	–	–
0.137	0.92	–	–	–

Таблица 2. Расчетные данные, полученные при титровании катионов Pb^{2+} (m^0 = 0.050 моль/кг) добавками NaOH (≡(1/2)O^{2-})

$m^0_{O^{2-}}$	pO	n	pK	pP
0.001	4.37	0.01	2.23	5.68
0.003	3.83	0.05	2.56	5.15
0.005	3.59	0.09	2.59	4.93
0.008	3.33	0.15	2.58	4.70
0.014	3.03	0.26	2.56	4.46
0.023	2.70	0.43	2.57	4.25
0.036	2.17	0.58	2.68	4.25
0.047	2.11	0.79	2.68	4.17
0.069	1.99	1.16	–	–
0.096	1.92	–	–	–

Таблица 3. Расчетные данные, полученные при титровании катионов Cd^{2+} (m^0 = 0.050 моль/кг) добавками NaOH (≡(1/2)O^{2-})

$m^0_{O^{2-}}$	pO	n	pK	pP
0.001	3.23	–0.006	–	–
0.002	2.70	0	–	–
0.004	2.33	–0.007	–	–
0.010	1.98	–0.02	–	–
0.017	1.85	0.06	0.66	3.18
0.026	1.81	0.21	1.23	3.21
0.036	1.73	0.25	1.47	3.22
0.049	1.62	0.49	1.60	3.21
0.062	1.43	0.52	1.42	3.03
0.076	1.24	0.56	1.00	2.74

Таблица 4. Параметры растворимости оксидов в расплавах $SrCl_2$–KCl–NaCl и KCl–NaCl [11] при 700°C

Оксид	pK_m	pP_m	pP_N	p$P_{N,\ KCl–NaCl}$	ΔpP
MgO	–	7.61 ± 0.06	9.63	11.62	1.99
NiO	–	7.44 ± 0.09	9.56	11.38	1.82
CoO	–	6.25 ± 0.12	8.37	10.24	1.87
MnO	–	5.20 ± 0.17	7.32	9.13	1.81
ZnO	–	4.97 ± 0.07	7.09	9.28	2.18
CdO	–	3.21 ± 0.07	5.33	7.35	2.02
PbO	2.58 ± 0.05				
Среднее					1.95 ± 0.15

Примечание. Индексом m отмечены значения, рассчитанные на основе моляльностей, индексом N – молярных долей.

чительные кислотные свойства (pK = –2.58 ± 0.05), об этом свидетельствует возрастание значения n по мере прибавления титранта. Практически постоянные значения pK и дрейф (уменьшение) расчетного значения pP подтверждают гомогенность реакции $Pb^{2+} + O^{2-} = PbO$.

Титрование Cd^{2+} привело к следующим результатам (см. табл. 3). Начальный участок потенциометрической кривой характеризуется практически нулевыми значениями n – это обозначает, что кислотные свойства катиона Cd^{2+} и Sr^{2+} близки (первые три точки). Дальнейшее добавление титранта приводит к связыванию оксид-ионов вследствие осаждения CdO из расплава ($n \gg 0$). Эти результаты позволяют классифицировать оксид кадмия, как умеренно растворимый в расплаве $SrCl_2$–KCl–NaCl. Характерно, что в области избытка катиона кривая титрования Cd^{2+} проходит ниже соответствующей кривой Pb^{2+} – это свидетельствует о более слабых кислотных свойствах Cd^{2+}.

Полученные нами данные по растворимости оксидов в расплаве $SrCl_2$–KCl–NaCl вместе с аналогичными данными для расплава KCl–NaCl сведены в табл. 4. Произведения растворимости оксидов в изученном расплаве увеличиваются примерно на два порядка по сравнению с KCl–NaCl вследствие наличия в расплаве катионов Sr^{2+}, обладающих повышенными кислотными свойствами. Изменение pP_N при переходе от одного растворителя к другому составляет 1.95 ± 0.15, что близко к pK_{SrO} в расплавах KCl–NaCl(2.30) [11] и CsCl–KCl–NaCl(2.14) [2].

На основании данных этой и предыдущих работ смещения шкал оксокислотности для исследованных нами хлоридных расплавов, оцененные по растворимости в них оксидов типа MeO, таковы:

KCl–NaCl(0) [2] – $SrCl_2$–KCl–NaCl(+1.95) –

– KCl–LiCl(+3.36) [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чергинец В.Л.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 661.
2. *Cherginets V.L., Khailova E.G.* // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. № 6. P. 823.
3. *Шаповал В.И., Макогон В.Ф., Перчик О.Ф.* // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45. № 1. С. 7.
4. *Шаповал В.И., Макогон В.Ф.* // Там же. 1979. Т. 45. № 3. С. 201.
5. *Чергинец В.Л., Реброва Т.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 687.
6. *Combes R., Levelut M.N., Tremillon B.* // Electrochim. Acta. 1978. V. 23. № 12. P. 1291.
7. *Bocage P., Ferry D., Picard J.* // Ibid. 1991. V. 36. № 1. P. 155.
8. *Castrillejo Y., Martinez A.M., Pardo R., Haarberg G.M.* // Ibid. 1997. V. 42. № 12. P. 1869.
9. *Cherginets V.L.* // Ibid. 1997. V. 42. № 10. P. 1507.
10. *Шаповал В.И., Грищенко В.Ф., Зарубицкая Л.И.* // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. № 9. С. 867.
11. *Чергинец В.Л., Баник В.В.* // Расплавы. 1991. № 1. С. 66.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 247–250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ВЯЗКОСТЬ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ *н*-ДЕКАНА С *н*-АЛКАНОЛАМИ: ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА С УЧЕТОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АССОЦИАЦИИ

© 2000 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, И. А. Лукьянчикова, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 05.01.99 г.

В интервале 283.15–313.15 K измерена кинематическая вязкость ν смесей *н*-декана с *н*-пропанолом, *н*-бутанолом и *н*-пентанолом. Показано, что рассчитанные в рамках теории свободного объема Флори значения вязкости согласуются с экспериментом значительно лучше при учете молекулярной ассоциации *н*-алканолов, чем в ее классическом варианте (т.е. без учета). Установлено, что для изученных смесей значения $\Delta \ln \nu$ отрицательны при всех исследованных температурах и уменьшаются с ее ростом по абсолютной величине.

Вязкость – наиболее характерное свойство вещества в жидком состоянии; она тесно связана со структурой жидкости и межмолекулярными взаимодействиями. С точки зрения возможности проверки различных моделей вязкого течения жидких смесей для исследователей особенно привлекательны системы *н*-алканол + *н*-алкан, поскольку благодаря программе IUPAC хорошо изучены их термодинамические свойства [1], что позволяет иметь совокупный набор параметров для расчета. В продолжение проводимых нами исследований вязкости растворов *н*-алканол + *н*-алкан [2], в данной работе была изучена кинематическая вязкость смесей *н*-декана с *н*-пропанолом, *н*-бутанолом и *н*-пентанолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинематическая вязкость ν указанных систем в интервале температур 293.15–313.15 K (для сис-

Таблица 1. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, м^2/с) системы *н*-пропанол (A)–*н*-декан (B) при различных температурах

x_A, мол. доли	283.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K
0.0000	1.433	1.230	1.146	1.071	0.952
0.1530	1.443	1.231	1.151	1.073	0.947
0.3804	1.601	1.343	1.236	1.142	1.000
0.5161	1.792	1.481	1.353	1.241	1.074
0.6058	1.959	1.601	1.455	1.328	1.139
0.7559	2.334	1.874	1.690	1.527	1.291
0.8920	2.837	2.245	2.009	1.805	1.511
0.9458	3.114	2.451	2.185	1.956	1.627
0.9790	3.323	2.606	2.318	2.070	1.713
1.0000	3.485	2.721	2.417	2.150	1.772

Таблица 2. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, м^2/с) системы *н*-бутанол (A)–*н*-декан (B) при различных температурах

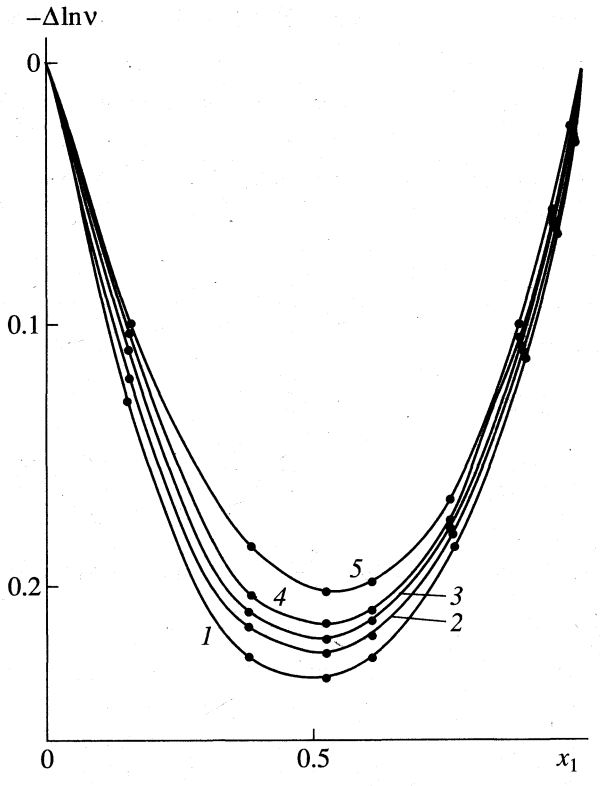
x_A, мол. доли	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K
0.2130	1.284	1.190	1.108	0.980
0.4628	1.523	1.391	1.276	1.107
0.5100	1.600	1.457	1.330	1.149
0.5850	1.745	1.586	1.441	1.235
0.8740	2.773	2.460	2.190	1.798
0.8860	2.836	2.515	2.237	1.836
1.0000	3.592	3.163	2.799	2.265

Таблица 3. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, $м^2/с$) системы *н*-пентанол (А)–*н*-декан (В) при различных температурах

x_A, мол. доли	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K
0.3285	1.477	1.359	1.265	1.097
0.4744	1.728	1.569	1.437	1.229
0.5210	1.865	1.663	1.510	1.291
0.5501	1.944	1.735	1.570	1.338
0.6540	2.286	2.043	1.835	1.539
0.8417	3.305	2.910	2.566	2.090
0.8894	3.680	3.219	2.837	2.292
1.0000	4.762	4.146	3.609	2.870

темы *н*-пропанол + *н*-декан – 283.15–313.15 K) и во всем диапазоне концентраций была измерена на вискозиметре Уббелоде с фотоэлектронной фиксацией времени истечения жидкости [2]. Результаты измерений представлены в табл. 1–3. Точность поддержания температуры составляла 0.01 K. Относительная погрешность измерений – 0.05%. Очистка растворителей производилась по обычным методикам [3, 4].

Остаточное содержание воды определяли потенциометрически по методу Фишера, оно не превышало 0.04% для всех веществ.



Зависимости $\Delta\ln\nu$ от состава для системы *н*-пропанол + *н*-декан при различных температурах: *1* – 283.15, *2* – 293.15, *3* – 298.15, *4* – 303.15, *5* – 313.15 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании проведенных измерений нами были рассчитаны отклонения от аддитивности величины логарифма кинематической вязкости по следующему соотношению:

$$\Delta\ln\nu = \ln\nu - x_A\ln\nu_A - x_B\ln\nu_B, \qquad (1)$$

где x_A и x_B – мольные доли компонентов систем. Здесь и в дальнейшем индекс А относится к *н*-алканолу, а индекс В – к *н*-алкану.

Полученные таким образом зависимости $\Delta\ln\nu = f(x_A)$ при различных температурах для системы *н*-пропанол–*н*-декан приведены на рисунке. Значения $\Delta\ln\nu$ всюду отрицательны и с ростом температуры уменьшаются по абсолютной величине, так как степень ассоциации *н*-алканола при этом становится ниже. Для других систем зависимости имеют аналогичный характер. С увеличением длины углеводородного радикала в *н*-алканолах величина $\Delta\ln\nu$ по абсолютной величине возрастает.

Одним из полуэтеоретических способов описания вязкости жидкостей, не использующим подгоночных параметров, является теория свободного объема. Она связывает вязкость η с так называемым приведенным объемом ($\tilde{V}$) [5]:

$$\eta = A\exp(1/\tilde{V} - 1), \qquad (2)$$

$$\tilde{V} = V/V^*, \qquad (3)$$

где V – молярный объем, V^* – объем, занимаемый молекулами жидкости.

Предэкспоненциальный множитель А в теории свободного объема [6] пропорционален $M^{1/2}/V^{*2/3}$ ($M = M_Ax_A + M_Bx_B$ – молярная масса раствора). Поэтому для смеси получаем

$$\Delta\ln\eta = \Delta\ln(M^{1/2}/V^{*2/3}) + \Delta(1/\tilde{V} - 1) \qquad (4)$$

и соответственно

$$\eta = \exp(x_A\ln\eta_A + x_B\ln\eta_B + \Delta\ln\eta). \qquad (5)$$

До сих пор количественное описание вязкости жидких смесей в рамках теории свободного объе-

Таблица 4. Свойства и параметры чистых компонентов при 298.15 K

Компонент	K	V, см^3	V^*_{A1}, см^3	V^*, см^3	$10^4\alpha/K^{-1}$	$10^4\alpha^*/K^{-1}$
н-Пропанол	197	75.12	66.32	61.09	10.17	1.030
н-Бутанол	175	91.98	80.89	75.70	9.32	0.875
н-Пентанол	153	108.70	95.27	90.10	8.85	0.786
н-Декан	–	195.95	–	–	10.44	–

Таблица 5. Расчетные (1 – аддитивные значения, 2 – без учета ассоциации, 3 – с учетом ассоциации) и экспериментальные значения η ($\eta \times 10^3$, Па с) для системы *н*-пропанол (А) + *н*-декан (В) при 298.15 K

x_A, мол. доли	Расчет			Эксперимент
	1	2	3	
0.1530	1.0006	0.8996	0.8862	0.8405
0.3804	1.2511	1.0410	0.9910	0.9121
0.5161	1.4006	1.1507	1.0790	1.0084
0.6058	1.4994	1.2362	1.1526	1.0931
0.7559	1.6647	1.4128	1.3186	1.2899
0.8920	1.8146	1.6443	1.5719	1.5672
0.9458	1.8739	1.7677	1.7207	1.7245
0.9790	1.9105	1.8620	1.8431	1.8440

Таблица 6. Расчетные (1 – аддитивные значения, 2 – без учета ассоциации, 3 – с учетом ассоциации) и экспериментальные значения η ($\eta \times 10^3$, Па с) для системы *н*-бутанол (А) + *н*-декан (В) при 298.15 K

x_A, мол. доли	Расчет			Эксперимент
	1	2	3	
0.2130	1.1979	0.9682	0.9462	0.8734
0.4628	1.6268	1.2122	1.1471	1.0391
0.5100	1.7078	1.2709	1.1978	1.0929
0.5850	1.8366	1.3767	1.2912	1.1989
0.8740	2.3329	2.0212	1.9335	1.9333
0.8860	2.3535	2.0611	1.9974	1.9809

ма проводились на основе теории Флори [7], которая связывает приведенный объем $\tilde{V}$ с коэффициентом объемного расширения α:

$$\tilde{V}^{1/3} - 1 = \alpha T/3(1 + \alpha T). \quad (6)$$

Величины α известны для чистых растворителей, однако, как правило, отсутствуют для смесей (в том числе и для исследованных в настоящей работе). Вместе с тем имеются значения плотности и соответственно бинарного объема V при температуре 298.15 K [8]. Поскольку занятый объем V^* по своему физическому смыслу величина аддитивная, то для бинарной смеси

$$V^* = V^*_A x_A + V^*_B x_B, \quad (7)$$

где V^*_A и V^*_B для чистых растворителей определяются обычным образом с использованием соотношений (3), (6). Рассчитанные затем по такой процедуре $\tilde{V} = V/V^*$ были использованы для вычисления η из соотношения (5).

Теория Флори не учитывает присутствия молекулярных ассоциатов в растворах неэлектролитов. Хайнтц [9] предложил использовать для расчетов термодинамических свойств (G^E, H^E, V^E) модель, включающую молекулярную ассоциацию в теорию свободного объема.

Занятый объем V^*_{A1} для ассоциированного компонента становится, в этом случае, функцией температуры и состава смеси:

$$V^*_A = V^*_{A1} + \Delta V^* K \varphi_1. \quad (8)$$

Таблица 7. Расчетные (1 – аддитивные значения, 2 – без учета ассоциации, 3 – с учетом ассоциации) и экспериментальные значения η ($\eta \times 10^3$, Па с) для системы *н*-пентанол (А) + *н*-декан (В) при 298.15 K

x_A, мол. доли	Расчет			Эксперимент
	1	2	3	
0.3285	1.6633	1.1632	1.1209	1.0096
0.4744	2.0325	1.3912	1.3205	1.1815
0.5210	2.1504	1.4800	1.4005	1.2584
0.5501	2.2240	1.5398	1.4543	1.3163
0.6540	2.4869	1.7864	1.6831	1.5691
0.8417	2.9619	2.4414	2.3352	2.2949
0.8894	3.0826	2.6701	2.5783	2.5585

Величина V^*_{A1} относится к гипотетической жидкости, состоящей из мономеров, ΔV^* – изменение объема в результате реакции ассоциации, φ_1 – мольная доля мономеров *A* в смеси, определяемая из соотношения

$$\Phi_A = \varphi_1/(1 - K\varphi_1)^2. \quad (9)$$

Тогда вместо соотношения (6) получаем

$$\tilde{V}^{1/3} - 1 = (\alpha - \alpha^*)T/3[1 + (\alpha - \alpha^*)T], \quad (10)$$

где $\alpha^* = \Delta V^*\Delta h^*/RT^2[((4K + 1)^{1/2} - 2K(4K + 1)^{-1/2} - 1)/2K]$.

Величины $\Delta V^* = -5.6$ см$^{-3}$, $\Delta h^* = -25100$ Дж/моль (энтальпия ассоциации) и константы ассоциации *н*-алканолов были взяты теми же, что и в [8, 9] и вместе с другими свойствами чистых компонентов даны в табл. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных значений η (приведенных вместе с аддитивными значениями $\eta = \eta_A x_A + \eta_B x_B$, табл. 5–7) свидетельствует о том, что теория свободного объема с учетом молекулярной ассоциации дает значительно лучшее согласие с экспериментом, чем та же теория свободного объема в ее классическом варианте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Measurement, evaluation and prediction of phase equilibria. Studies in modern thermodynamics, 6 / Ed. by H.V. Kehiaian, H. Renon. Amsterdam: Elsevier, 1986.
2. *Лукьянчикова И.А.* Межмолекулярные взаимодействия в растворах неэлектролитов на основе спиртов, углеводородов и их галогензамещенных по данным вискозиметрии и ЯМР-спектроскопии: Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1995. 193 с.
3. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
4. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 543 с.
5. *Doolittle A.K., Doolittle D.B.* // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 901.
6. *Cohen M.N., Turnbull D.J.* // Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1164.
7. *Abe A., Flory P.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 1838.
8. *Bender M., Heintz A.* // Fluid Phase Eq. 1991. V. 67. P. 241.
9. *Heintz A.J.* // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1985. B. 87. S. 1838.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 251–262

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБВОДНЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ И ОСУШКИ СИСТЕМЫ АКРИЛАМИД–ВОДА

© 2000 г. В. Е. Островский, Б. В. Цуркова, Е. А. Кадышевич, Б. В. Гостев

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 26.01.99 г.

Исследованы тепловые эффекты и кинетика процессов обводнения водяным паром и вакуумной осушки в системе акриламид (АА)–вода при $0 < n < 74$ (n – число сорбированных молекул воды в расчете на одну молекулу АА); из воздуха при 100%-ной влажности АА сорбирует воду, по-видимому, неограниченно. Показано, что дифференциальные теплоты сорбции составляют около 25 кДж/моль на сухом АА, проходят максимум вблизи $n = 1$ (42 кДж/моль), минимум вблизи $n = 2$ (24 кДж/моль) и затем приближаются к уровню теплоты конденсации воды на поверхности чистой воды; вероятность вакуумной десорбции молекул воды в целом увеличивается по мере роста n, на этом фоне имеют место минимумы при $n = 5–6$ и $n = 15–17$. Проведено сопоставление с системой полиакриламид (ПАА)–вода, механизм обводнения и осушки системы АА–вода обсужден на основе новых результатов и механизма, предложенного ранее для системы ПАА–вода.

Механизм взаимодействия амидов с водой интенсивно изучается (например, [1–16]). Интерес к таким процессам определяется, главным образом, тем, что амиды, наряду с аминами, играют исключительно важную роль в живой природе, а также тем, что обводненные амиды, как мономерные, так и полимерные, имеют различные применения в химической практике. Однако многие детали механизма взаимодействий амид–вода, особенно в концентрированных системах, остаются невыясненными.

Дифференциальные тепловые эффекты при разбавлении систем амид–вода водой и при концентрировании таких систем, видимо, не измерялись вплоть до работ [14–16]. Было известно, что интегральная теплота растворения акриламида (АА) в жидкой воде отрицательна и невелика по абсолютной величине [6], как и интегральные теплоты растворения формамида и ацетамида [5, 8], а также – полиакриламида (ПАА) [1, 9]. Но не было ясно, когда именно формируется отрицательная составляющая теплового эффекта растворения – при присоединении амидогруппой первой, второй, третьей или, может быть, десятой молекулы жидкой воды, или, наконец, может быть, каждая из молекул воды, последовательно входящих в систему амид–вода, поглощается с одинаковым и очень малым по величине отрицательным тепловым эффектом. Этот вопрос непосредственно связан с другим, не менее важным для понимания сущности живой материи вопросом: которые именно (по счету) молекулы, будучи сорбированными вблизи амидогруппы, характеризуются "избыточной" энтропией, связана ли эта избыточная энтропия с особой подвижностью этих молекул и, если связана, то каков механизм этой подвижности.

Эти и некоторые другие актуальные вопросы механизма взаимодействий амид–вода обсуждены нами ранее [14–16] применительно к системе полиакриламид–вода, которую мы рассматриваем как модель для формулирования представлений о системах белок–вода. Наиболее принципиальным мы считаем вопрос о возможности протекания спонтанной наноструктуризации в очень концентрированных растворах белок–вода в результате межмолекулярного взаимодействия между амидогруппами полимерных молекул, осуществляемого через молекулы воды. Обсуждение наших результатов, полученных для системы полиакриламид–вода, совместно с различными литературными данными привело нас к предположению о существовании, в качестве квазиравновесной фазы, клатратоподобного соединения состава xAG · 17xH$_2$O, где x – число амидогрупп (AG) в системе. В литературе описано множество клатратных соединений, содержащих именно 17 гостевых молекул воды в расчете на одну молекулу-хозяина, например, фурана, тетрагидрофурана, хлороформа, пропилена и др., $C_4H_4O \cdot 17H_2O$ [17], $(CH_2)_4O \cdot 17H_2O$ [18], $CH_3Cl \cdot 17H_2O$ [19], $C_3H_6 \cdot 17H_2O$ [20] и так называемых смешанных гидратов $C_3H_8 \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$ [21], $(CH_2)_4O \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$ [22], $C_3H_8 \cdot 2CH_4 \cdot 17H_2O$ [23] и др.: $C_4H_4O \cdot 17H_2O$ [17], $(CH_2)_4O \cdot 17H_2O$. Известны также клатратные гидраты *н*-пропиламина [24], диэтиламина [25] и *трет*-бутиламина [26]. Все эти гидраты имеют так называемую структуру II, в которой малые полости заполнены молеку-

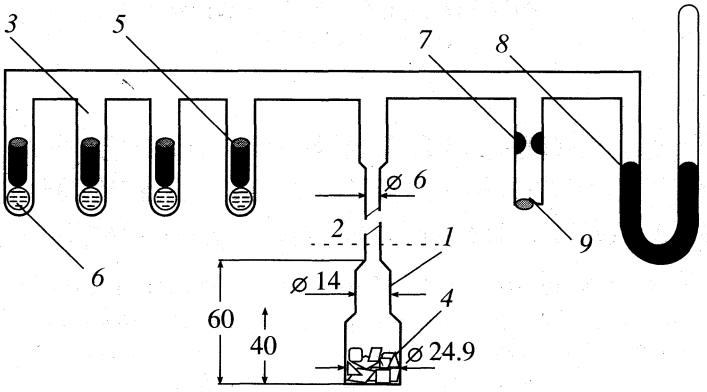


Рис. 1. Схема прибора для порционной сорбции воды: *1* – калориметрическая ампула, *2* – крышка калориметра, *3* – пробирка, *4* – обводняемый образец, *5* – "разбивалка", *6* – запаянный стеклянный шарик с водой, *7* – перетяжка, *8* – ртутный манометр, *9* – трубка к вакуумной установке.

лами одного "гостя", а большие полости заполнены молекулами другого "гостя", причем размеры этих полостей хорошо известны.

В данной работе мы преследовали следующие основные цели: проверку некоторых следствий из предложенного механизма взаимодействий в системе ПАА–вода, которые в случае его правильности должны выполняться в системе АА–вода; прояснение роли углеродной цепи в механизме взаимодействий в системе ПАА–вода; получение оригинальных дифференциальных данных о термодинамике и о механизме взаимодействий в системе АА–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики проведения опытов мало отличались от методик изучения системы ПАА–вода, описанных в работах [14–16]. Поэтому мы опишем их лишь настолько, чтобы эксперименты, рассматриваемые в данной статье, можно было понять, не прибегая к другим публикациям.

Степень обводнения n мы характеризуем мольным отношением воды и амидогрупп в конденсированной фазе, $n = (H_2O)_{сорб}/(-C(O)NH_2)$.

Ниже перечислены основные исследованные процессы с указанием измерявшихся параметров: 1) порционная сорбция паров воды из обезгаженного объема на предварительно осушенном АА с измерением дифференциальных теплот сорбции и равновесных давлений водяного пара в зависимости от степени обводнения АА; 2) порционная вакуумная десорбция воды из системы АА–вода с измерением дифференциальных теплот десорбции, скоростей десорбции и равновесных давлений водяного пара в зависимости от степени обводнения; 3) сорбция паров воды из атмосферы при 100%-ной влажности на предварительно осушенном АА с измерением дифференциальных скоростей сорбции.

Кроме перечисленных выше, были выполнены вспомогательные опыты для разработки методики осушки АА перед основными опытами.

Калориметр. Использовали дифференциальный теплопроводящий двойной микрокалориметр типа "ФОСКА" с термометрами сопротивления в качестве датчиков теплового потока [27, 28]. Термокинетическая кривая характеризовала тепловой эффект и кинетику теплового процесса; если тепло выделялось в результате единственного процесса, то термокинетическая кривая характеризовала кинетику этого процесса. Площадь под термокинетической кривой, измеренная от нулевой линии перед опытом до возвращения системы после опыта в исходное состояние теплового равновесия, пропорциональна тепловому эффекту. Коэффициент пропорциональности определяли по теплу Джоуля и проверяли, измеряя известные тепловые эффекты химических реакций. Чувствительность измерения мощности тепловыделения и теплопоглощения составляла 2.3×10^{-5} Вт. Постоянная времени калориметра составляла 170 с. Подробно методики калибровки и проверки описаны в [27–29].

Стеклянные приборы и способы проведения опытов. Схема стеклянного прибора для порционной сорбции воды приведена на рис. 1. Прибор – переносной, он предназначен для проведения опытов в среде, изолированной от окружающей атмосферы, т.е. в отсутствие воздуха. Перед опытами прибор, снаряженный исследуемым образцом *4*, "разбивалками" *5* из покрытого стеклом магнитного материала и запаянными стеклянными шариками *6* с точными навесками дистиллированной воды, припаивали по сечению *9* к вакуумной установке, содержащей ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Затем обезвоживали и обезгаживали образец и прибор. Для этого откачивали воздух и выдерживали прибор с образцом в контакте с охлажденной ловушкой 3 ч при 305 K и

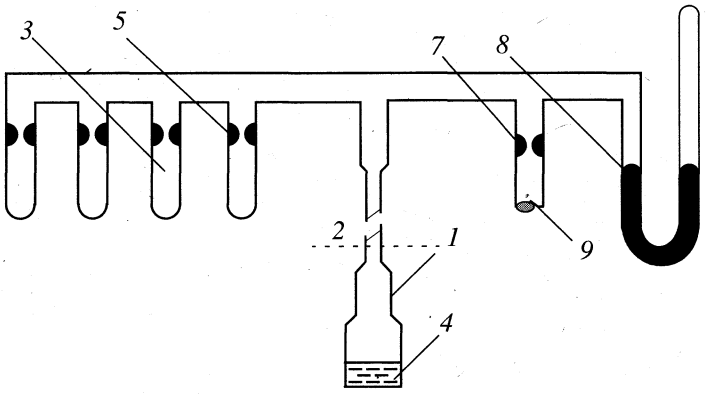


Рис. 2. Схема прибора для порционной десорбции воды: *5* – перетяжка; остальные обозначения см. рис. 1.

остаточном давлении 10^{-3} Торр. Затем прибор отпаивали под вакуумом по перетяжке *7* от вакуумной установки и опускали ампулу *1* с образцом в калориметр таким образом, что прибор выше пунктира *2* находился над калориметром.

После установления теплового равновесия в калориметре один из шариков с водой разбивали с помощью внешнего магнита, вода начинала испаряться, и пар сорбировался образцом в ампуле, находящейся в калориметре; записывали термокинетическую кривую и следили за показаниями ртутного манометра *8*. Следующий шарик разбивали лишь после установления равновесного давления пара воды и полного завершения теплового процесса в калориметрической ампуле с образцом и т.д. (каждый прибор содержал до 14 пробирок с шариками). От опыта к опыту скорость сорбции снижалась; опыты заканчивали, если после разбивания очередного шарика с водой в течение 10–12 ч вода не сорбировалась полностью.

На рис. 2 дана схема переносного стеклянного прибора для порционной десорбции воды из обезгаженной системы АА–вода. Прибор содержит ампулу с образцом, которая может быть опущена в калориметр, а также пробирки и манометр, которые при этом остаются вне калориметра. В ампулу помещали образец системы АА–вода строго известного состава, припаивали ампулу к прибору, а прибор припаивали к вакуумной установке. Затем обезгаживали образец и прибор. Для этого охлаждали ампулу с образцом жидким азотом, вакуумировали до 10^{-3} Торр, отключали от вакуумного насоса, нагревали до температуры комнаты, вновь охлаждали, повторно вакуумировали до 10^{-3} Торр, отпаивали под вакуумом прибор от установки, нагревали ампулу с образцом до температуры комнаты, выдерживали его для старения образца в течение времени, указанного на рисунках, и переносили ампулу в калориметр.

Опыты по десорбции проводили по следующей методике. После установления теплового равновесия ампулы с образцом и калориметра охлаждали жидким азотом одну из пробирок *3* и через некоторое время отпаивали эту пробирку с замороженным в ней небольшим количеством десорбировавшейся воды. Продолжительность десорбции фиксировали с помощью секундомера. Калориметр записывал термокинетическую кривую в течение десорбции и в течение постдесорбционного периода вплоть до установления равновесия в системе. По манометру фиксировали равновесные давления паров воды над образцом до и после опыта. После установления в системе равновесия, временно нарушенного десорбцией, охлаждали жидким азотом вторую пробирку и т.д. (каждый прибор содержит до 14 пробирок). Чтобы определить количества десорбированной воды в каждом опыте, отпаянные пробирки взвешивали, разрезали пополам, высушивали и вновь взвешивали.

Опыт по сорбции из атмосферы, насыщенной парами воды до равновесия, проводили в эксикаторе, в котором находились сосуд с дистиллированной водой и бюкс с навеской обводняемого АА. Время от времени бюкс накрывали притертой крышкой, вынимали из эксикатора и взвешивали.

Вспомогательные опыты проводили вне калориметра, используя стеклянный прибор, аналогичный показанному на рис. 2.

В каждом опыте по сорбции (десорбции) интеграл термокинетической кривой дает теплоту сорбции (десорбции) известной навески воды, для строго фиксированного небольшого интервала изменения степени обводнения системы, заключенного между двумя фиксированными равновесными состояниями. В каждом опыте по сорбции термокинетическая кривая представляет собой множество мгновенных тепловых мощностей, которые могут быть выражены в единицах скорости сорбции и отнесены к определенной степени обводнения системы. По результатам каждого десорбционного опыта, зная количество десорбированной воды и продолжительность десорбционного процесса, можно рассчитать для единич-

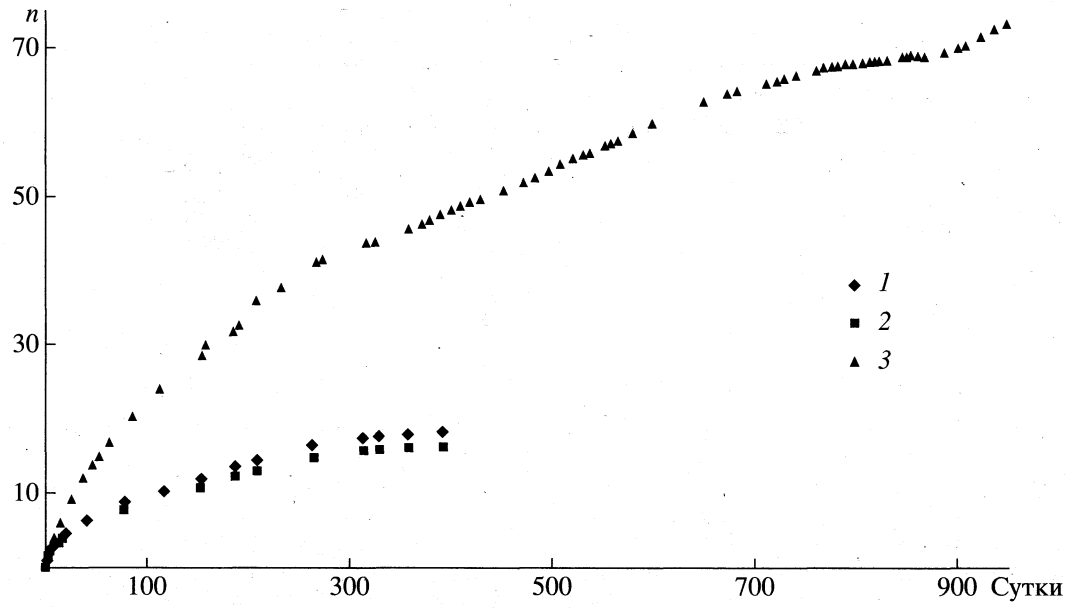


Рис. 3. Кинетика сорбции паров воды из атмосферы при 100%-ной влажности: *1* – ПАА, образец 1; *2* – ПАА, образец 2; *3* – АА, образец 2.

ной молекулы воды значение P как среднюю вероятность быть десорбированной в вакуум за единицу времени при средней за опыт степени обводнения системы. Далее мы называем эту характеристику системы вероятностью десорбции.

Погрешности измерений. Вопросы, относящиеся к погрешностям измерений, рассмотрены в [14] и менее подробно в [16] на примере системы ПАА–вода. Это рассмотрение, в основном, справедливо и для данной системы. Случайные ошибки в измерении массы сорбированной (десорбированной) воды составляют 0.5%, а ошибки в измерении мольного теплового эффекта находятся в пределах 0.7%. Средняя абсолютная погрешность дифференциальных мольных тепловых эффектов составляет 0.30–0.35 кДж/моль. Абсолютная погрешность (Δn) значений n для образца перед началом опытов по десорбции находится в пределах 0.05 ± 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительные опыты показали, что в атмосфере комнаты при влажности на уровне 80–85% содержание воды в АА составляет не более 2–3 мг/г, т.е. значение n не превышает 0.01; в вакууме вода испаряется, причем нагревание образца в вакууме до 325 K приводит к его возгонке.

На рис. 3 приведены данные о сорбции паров воды акриламидом (образец 2) из воздуха, насыщенного парами воды до 100%-ной влажности в закрытом эксикаторе при температуре комнаты. Видно, что величина n достигла значения $n = 74$ и продолжает увеличиваться. Для сопоставления приведены результаты двух аналогичных опытов с системой ПАА–вода. Видно, что в этой системе равновесие отвечает значению $n = 17$–18.

На рис. 4 приведены данные о дифференциальных тепловых эффектах сорбции (десорбции) паров воды системой АА–вода в приборе, свободном от воздуха при степени обводнения $0 < n < 30$. Опыты по сорбции проводили с образцами исходно сухого АА, образцы 6, 7, 9, 11, 12 и 13, а опыты по десорбции – с образцами 1 и 4, растворенными в дистиллированной воде. Перед опытами раствор образца 4 состарили в течение 13 суток, раствор образца 1 старили 6 суток, а после пяти опытов – еще 10 суток. Температура опытов указана в подписи к рисунку, ее изменения от 290 до 296 K не оказывают существенного влияния на результаты. Уровень QL, 373 K на рисунке отвечает значению мольной теплоты конденсации паров воды на поверхности чистой воды при 373 K.

На рис. 5 приведены для сопоставления данные о дифференциальных тепловых эффектах сорбции (десорбции) паров воды системой ПАА–вода.

На рис. 6 приведены данные о вероятности десорбции P в зависимости от степени обводнения системы. Точнее, значение P пропорционально величине, показывающей сколько раз в течение одной минуты могла бы десорбироваться в обезгаженный объем с границы раздела фаз каждая молекула воды при данном значении n. Мы предполагаем, что скорость десорбции воды лимитируется десорбцией с границы раздела паровой и конденсированной фаз, а не диффузией в массе образца. Данный метод представления вероятности десорбции обоснован в [16] для системы ПАА–вода, находящейся в аналогичных условиях. На рис. 7 приведены для сопоставления данные об

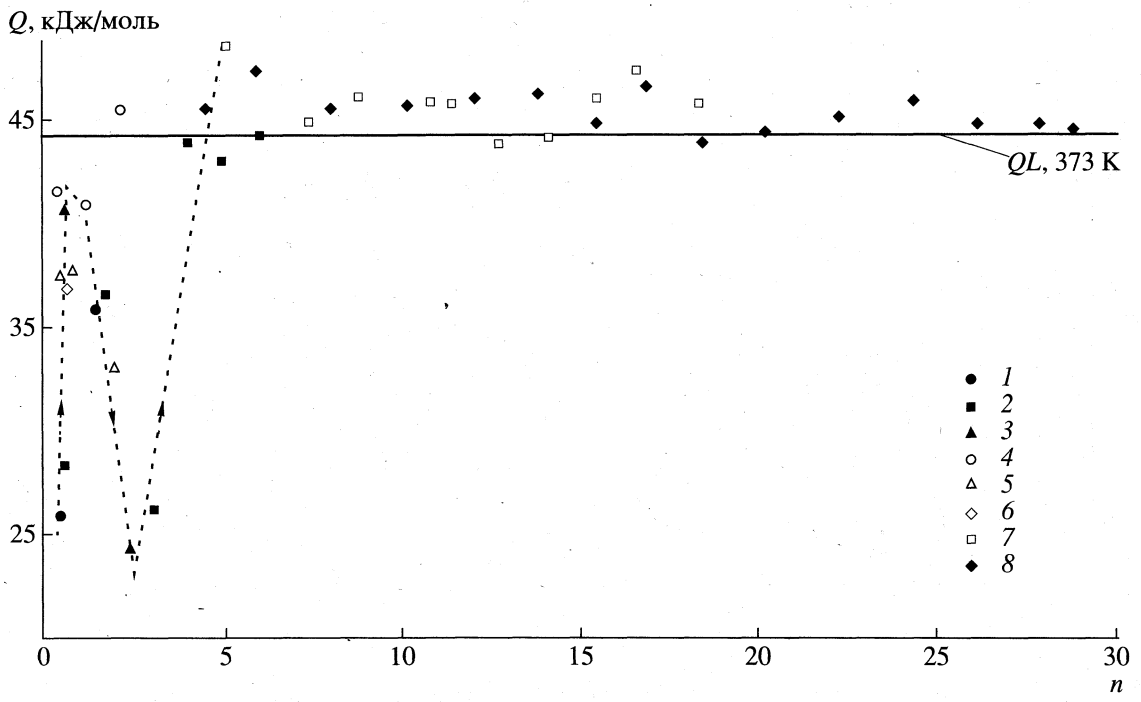


Рис. 4. Дифференциальные теплоты сорбции (десорбции) паров воды в системе АА–вода при сорбции на образцах 6, 295 K (*1*); 7, 294 K (*2*); 9, 292 K (*3*); 11, 290 K (*4*); 12, 296 K (*5*); 13, 296 K (*6*) и при десорбции с образцов 1, 291 K, состарен 6 суток (*7*) и 4, 290 K, состарен 12 суток (*8*); уровень *QL*, 373 K – значение теплоты конденсации паров воды на поверхности чистой воды при 373 K.

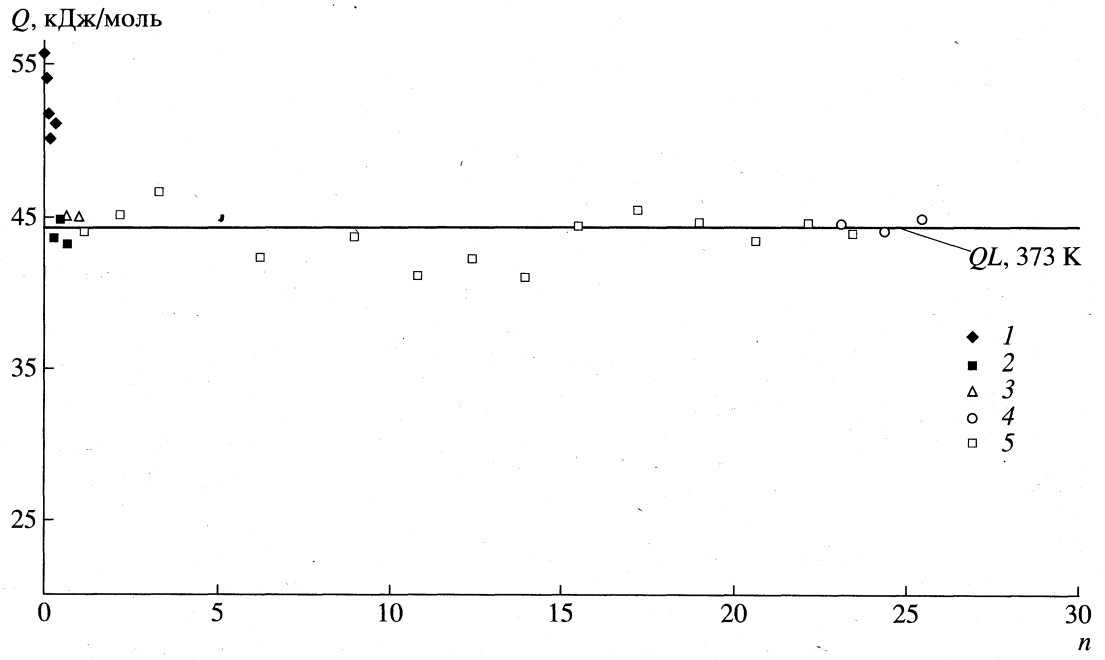


Рис. 5. Дифференциальные теплоты сорбции (десорбции) паров воды в системе ПАА–вода при сорбции на образце 8, 292 K (*1*) и при десорбции с образцов 7, 292 K, состарен 14 суток (*2*); 10, 297 K, состарен 6 суток (*3*); 11, 291 K, состарен 16 суток (*4*); 9, 288 K, состарен 9 суток (*5*); уровень *QL*, 373 K, см. рис. 4.

относительной вероятности десорбции воды из конденсированной системы ПАА–вода. При $n > 30$ (на рисунке не указано) значение P возрастает, достигая предельного значения $P = 47 \pm 10\%$ при $44 < n < 58$. Видимо, это значение n соответствует в наших условиях такой толщине слоя конденсированной системы, при которой десорбция начинает лимитироваться скоростью диффузии.

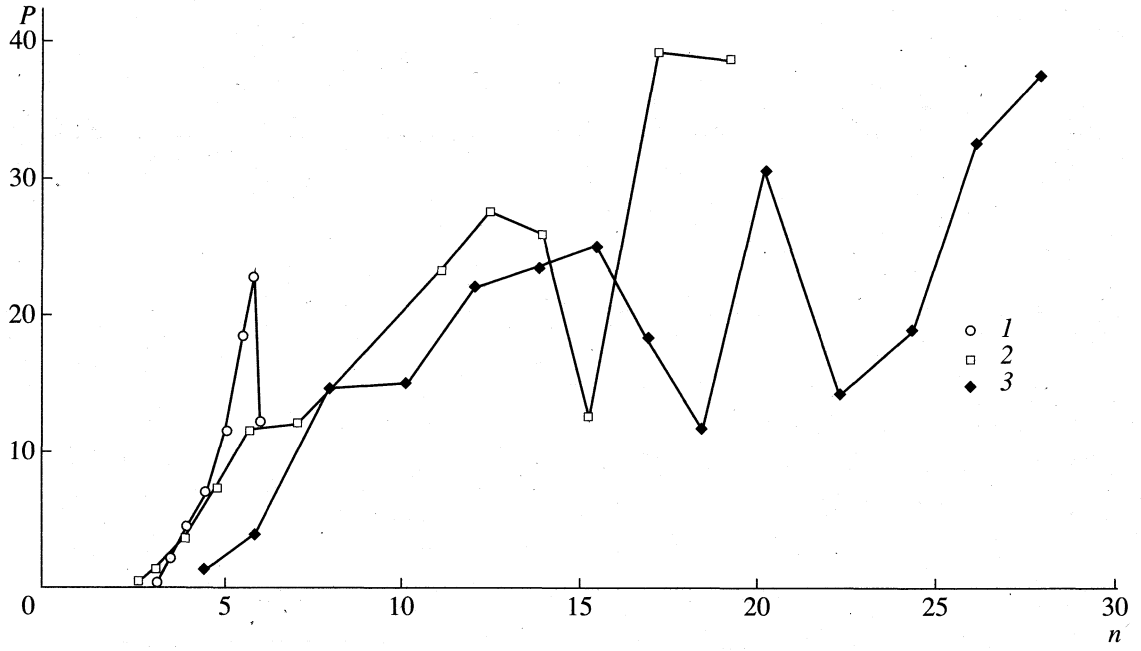


Рис. 6. Дифференциальные вероятности вакуумной десорбции воды из системы АА–вода с образцов 11, 290 K, состарен 2 суток после опытов по сорбции (*1*); 2, 290 K, состарен 13 суток (*2*); 4, 284 K, состарен 13 суток (*3*).

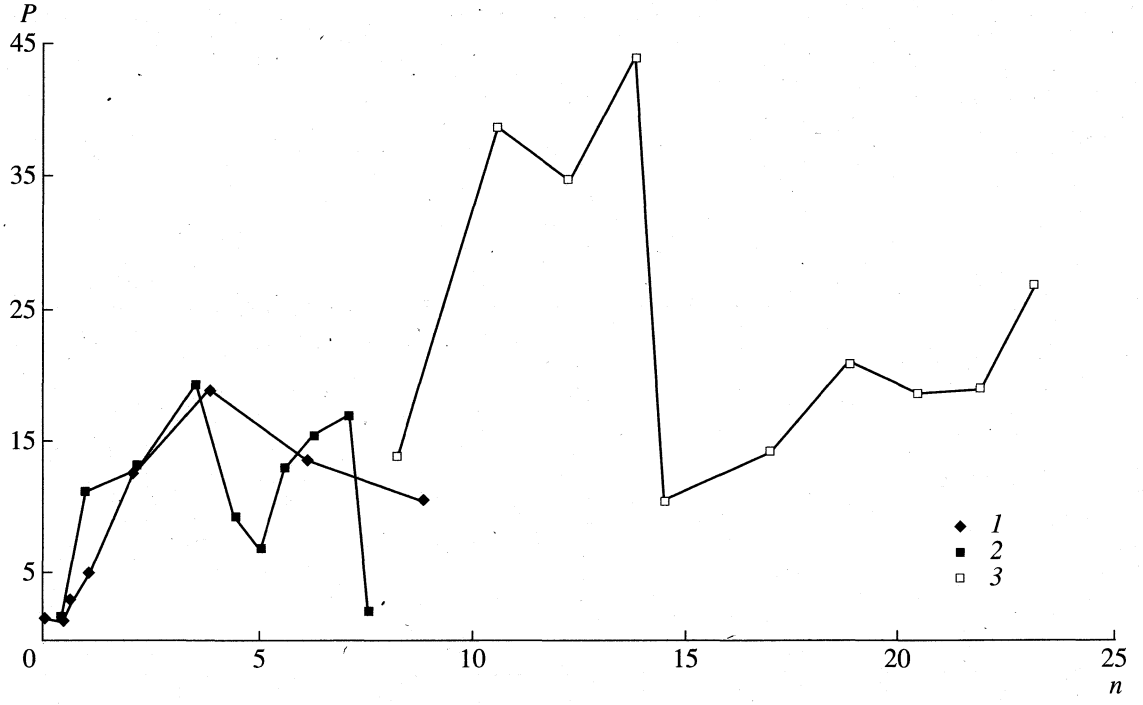


Рис. 7. Дифференциальные вероятности вакуумной десорбции воды из системы ПАА–вода с образцов 6, 292 K, состарен 30 суток (*1*); 7, 292 K, состарен 14 суток (*2*); 9, 288 K, состарен 9 суток (*3*).

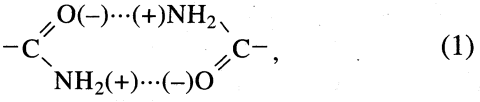
Некоторые важные результаты, демонстрирующие нетривиальный эффект влияния газовой атмосферы на процесс сорбции–десорбции воды в рассматриваемых системах, не отражены на рисунках. Эти результаты перечислены ниже. Из среды, свободной от воздуха, ПАА сорбирует воду лишь до значения $n = 2$, а в присутствии воздуха, как уже отмечалось выше до n = 17–18. Акриламид сорбирует воду из среды, свободной от воздуха, до n = 6–7, а в присутствии воздуха сорбция

протекает, по-видимому, неограниченно. Из системы АА–вода, в приборе, лишенном воздуха, при 100%-ной влажности и температуре 301–302 K, вода самопроизвольно испаряется и конденсируется на стенках прибора, хотя в атмосфере воздуха в этих условиях система АА–вода поглощает воду. К этой группе результатов относится еще один, наблюдавшийся в системе ПАА–вода, но почти не проявлявшийся в системе АА–вода. Это "закипание" деаэрированной системы ПАА–вода сразу после начала вакуумной десорбции воды. Мы намерены более подробно описать данное явление в другой публикации. Сейчас отметим лишь, что оно заключается в выделении пузырей вакуума из системы, продолжается некоторое время после окончания десорбции каждой порции воды и не сопровождается тепловым эффектом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсуждение будем проводить в рамках основных целей работы, перечисленных в начале данной статьи и на базе механизма обводнения и растворения ПАА, предложенного нами в [14] и развитого в [16].

Мы предполагаем, что в ПАА именно AG являются центрами сорбции воды. Большинство AG сухого полимера спарены в квадруполи



(1)

остальные существуют в виде диполей. (Водородное связывание в кристаллическом АА установлено в [30].) Сорбция воды ПАА протекает в три этапа по всему объему образца. На этапе I одна молекула воды сорбируется вблизи каждой неспаренной AG. На этапе II вода сорбируется между AG, во внутреннюю область каждой молекулы ПАА вплоть до $n = 2$. На этапе II происходят следующие преобразования в обводняющейся системе: линеаризация полимерных молекул; разрушение нерегулярных внутримолекулярных и межмолекулярных AG–AG взаимодействий; внутримолекулярная структуризация молекул ПАА; межмолекулярная структуризация молекул ПАА, "наполненных" водой. На этом этапе AG располагаются нормально к полимерным цепям и образуют спираль вокруг них, причем каждая AG повернута на угол 60° по отношению к ближайшей соседней AG; каждая молекула ПАА линеаризована и "наполнена" водой до $n = 2$. Вновь сформировавшаяся межмолекулярная структуризация состоит в том, что каждая молекула ПАА окружена "частоколом" из шести подобных ей молекул и образует регулярные AG–AG связи между ближайшими молекулами ПАА. Мы полагаем на основании наших результатов и с учетом литературных данных, что система имеет тенденцию самоорганизовываться, как описано выше, и реализуется ближний порядок, если поглощение воды происходит настолько медленно, что в ходе сорбции равновесие успевает устанавливаться.

На этапе III вода сорбируется вокруг каждой молекулы ПАА внутрь структуры, показанной на рис. 8. На этом этапе происходит образование центров конденсации в результате связывания молекул воды каждым AG–AG квадруполем и идет дальнейший рост льдоподобных кластеров вокруг этих центров. При этом молекулы ПАА в структуре (рис. 8) раздвигаются без разрушения общей упорядоченности. Такая структура отвечает наблюдавшемуся нами равновесному составу $x\text{AG} \cdot 17x\text{H}_2\text{O}$. Существенно, что этот состав коррелирует с составом известных смешанных гидратов, таких как $C_3H_8 \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$, $(CH_2)_4O \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$ и $C_3H_8 \cdot 2CH_4 \cdot 17H_2O$, если учесть, что каждой AG в ПАА сопутствуют группы CH_2 и CH и записать равновесную систему ПАА–вода в виде $\text{AG} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; он коррелирует также с составом названных выше гидратов типа $\text{M} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (M – "гостевая" частица), если считать, что мономерное звено полимера целиком помещается в одной большой полости структуры II.

Сорбцию воды исходно сухим веществом можно формально рассматривать как сумму двух процессов – плавления субстрата с образованием переохлажденной жидкости и поглощения воды расплавом. В связи с этим укажем, что сухой АА плавится при 357.5 K, а сухой ПАА размягчается вблизи 438 K, т.е. увеличение молекулярной подвижности в массе АА достигается значительно легче, чем в массе ПАА. Плавлению предшествует процесс так называемого предплавления, состоящий в интенсивном разупорядочивании структуры субстрата.

Отметим два обстоятельства, имеющих значение для анализа результатов. Во-первых, априори ясно, что идеальное структурирование в объеме рассматриваемых полужидких систем невозможно. Как видно из рис. 4 и 5, мольная энтальпия молекул воды в системах АА–вода и ПАА–вода отличается от мольной энтальпии жидкой воды не более чем на 5000 Дж/моль во всей области значений $n > 3$ в условиях, когда тепловая энергия молекул $RT = 2400$ Дж/моль. Это означает, что упорядочение в системе, если тенденция к нему существует, должно в существенной степени нарушаться тепловым движением, и изменения температуры на несколько градусов должны заметно влиять на степень упорядочения. Поэтому, хотя брутто-значения n в системе мы определяем весьма точно, реальные значения n в сформированных структурах могут отличаться от брутто-ве-

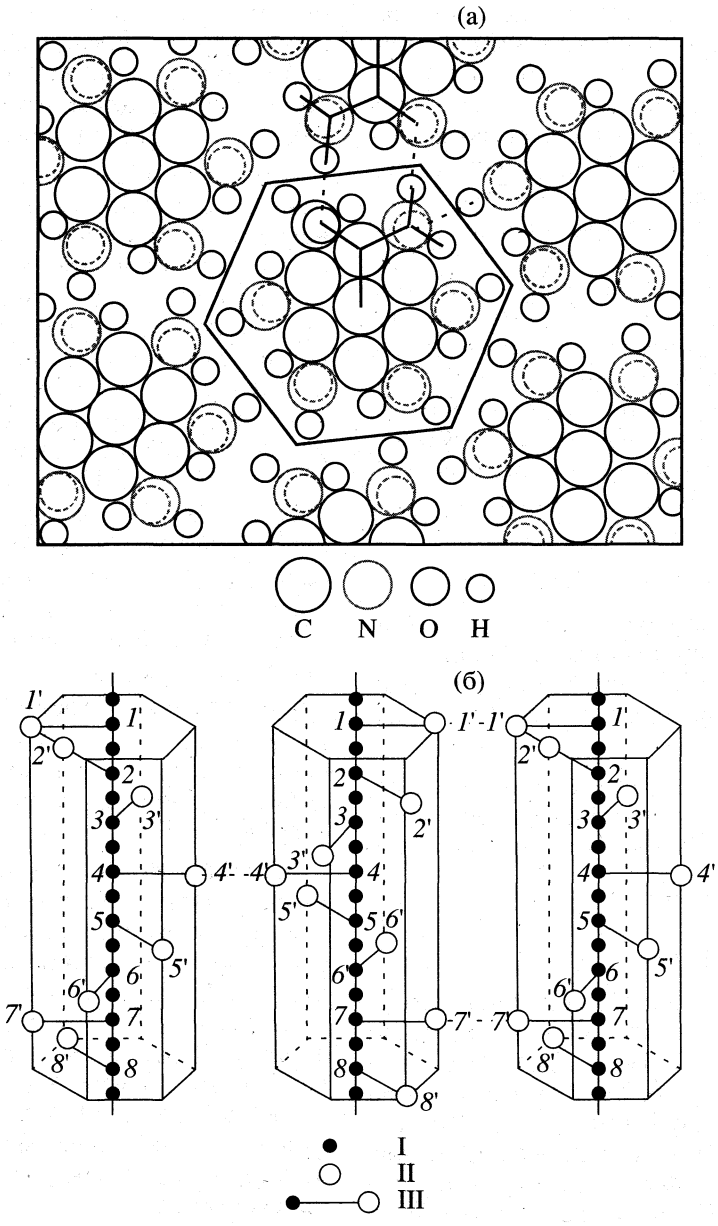


Рис. 8. Предполагаемая структуризация в системе ПАА–вода при $n = 2$; а – сечение, перпендикулярное углеродным цепям ПАА: шестиугольник ограничивает поверхность сечения, приходящуюся на одну молекулу ПАА; штриховые линии показывают водородные связи O···H–N между центральной молекулой ПАА и ближайшими соседними молекулами; сплошными линиями показаны в качестве примера две связанные между собой AG соседних молекул ПАА; б – сечение вдоль основных цепей ПАА: I – C – атом цепи ПАА; II – амидогруппа; III – внутримолекулярная связь C–AG; вертикальные ряды цифр обозначают третичные C-атомы главных цепей молекул ПАА; цифры со штрихами обозначают центры амидогрупп; пунктирные линии 1'1', 4'4' и 7'7' обозначают межмолекулярные водородные связи AG–AG.

личины и варьировать от опыта к опыту, так как при небольших колебаниях температуры различная доля молекул воды может находиться вне структуры. Указанное обстоятельство в большей степени должно влиять на данные о вероятности десорбции, чем на данные о теплотах сорбции и десорбции. Дело в том, что тепловой эффект мы измеряем от одного до другого равновесного состояния, включая небольшой тепловой эффект постсорбционного изменения в системе, а при обсуждении данных о вероятности десорбции мы предполагаем, что равновесие в конденсированной фазе успевает устанавливаться во время десорбции. Во-вторых, необходимо иметь в виду следующее. Мы измеряем вероятности десорбции (рис. 6, 7) гораздо менее точно, чем массу и тепло (рис. 3–5). Однако данные о вероятности десорбции важны для суждения о структуризации в систе-

ме, так как значения P весьма чувствительны к структуризации, ибо скорость десорбции воды экспоненциально зависит от энергии сродства молекул воды к субстрату. В связи со сказанным выше, для лучшего совпадения между собой данных, приведенных на рис. 6, по-видимому, целесообразно мысленно передвинуть данные, полученные на образце 4, влево на Δn = 1.5–2. Видимо, равновесие в этих опытах не устанавливалось, так как температура была очень низка, а масса порций воды, десорбированной в каждом опыте, была достаточно велика.

На рисунках видны следующие аналогичные проявления принципиальных характеристик процессов сорбции–десорбции воды в системах ПАА–вода и АА–вода. Во-первых, дифференциальные теплоты сорбции в области значений вблизи n = 5–6 и n = 17–18 повышены; при n > 17–18 происходит снижение тепловых эффектов до значений вблизи QL (рис. 4, 5). Во-вторых, по мере движения по оси абсцисс справа налево, на фоне общего снижения вероятности десорбции (вероятности десорбции при высоких значениях n на рисунке не показаны, см. выше) проявляются хорошо выраженные минимумы вероятности десорбции из систем АА–вода и ПАА–вода вблизи n = 16–17 и менее выраженные минимумы вблизи n = 5–6 (рис. 6, 7).

Эти аналогии позволяют полагать, что в системе АА–вода при определенных степенях обводнения имеет место тенденция к клатратизации, сходная с тенденцией, проявляющейся в системе ПАА–вода. Эта тенденция в системе АА–вода выражена менее отчетливо, а именно, упорядочение вблизи n = 17 легко разрушается при дальнейшем обводнении системы в контакте с насыщающими парами воды. Рисунок 3 показывает, что в отношении сорбции воды из атмосферы при 100%-ной влажности АА принципиально отличается от ПАА. Вблизи 290 K равновесная сорбция полимером отвечает составу xAG · (17–18)xH$_2$O, а мономер сорбирует воду, видимо, неограниченно. Этот результат позволяет предположить, что на воздухе при 100%-ной влажности ПАА образует клатратное соединение с водой, устойчивое около 290 K, а АА устойчивого соединения с водой в этих условиях не образует. Причина относительной неустойчивости клатратной системы АА–вода при n = 17 состоит в том, что гидратированные молекулы АА гораздо подвижнее, чем гидратированные громоздкие структуры ПАА и потому система АА–вода чувствительна к тепловым флуктуациям.

При температуре опытов структура xAG · · 17xH$_2$O в системе АА–вода неустойчива и сравнительно легко распадается на отдельные фрагменты. Процесс распада приводит к тому, что сорбция воды сопровождается добавочным энтропийным термом, по сравнению с энтропией при конденсации пара на поверхности чистой воды. Этот терм обусловлен тем, что число способов расположения молекул в системе, состоящей из молекул двух сортов, больше, чем в эквимолекулярной системе из молекул одного сорта. По мере увеличения степени обводнения, степень структурирования уменьшается, и раствор все более приближается к модели идеального раствора, но имеет определенные особенности. Основное условие идеальности выполняется или приближенно выполняется, а именно, мольная теплота разбавления близка к нулю и, по крайней мере, она много меньше энергии теплового движения молекул. Однако молекулы АА гидратированы, и этот факт влияет на энтропию системы.

Данные из предыдущего абзаца, видимо, надо интерпретировать как свидетельствующие об образовании в обеих системах структурированных гидратов состава xAG · (5–6)xH$_2$O и xAG · (17–18)xH$_2$O, которые отвечают составам гидратов, образующихся при заполнении всех полостей и при заполнении только больших полостей структуры II соответственно.

Как следует из [12], в разбавленных растворах амида состав гидратного комплекса близок к соотношению xAG · 5xH$_2$O. Согласно нашим данным, в малоувлажненных системах ПАА–вода и АА–вода вблизи такого состава наблюдаются повышенная энергия связи воды и пониженная вероятность вакуумной десорбции воды. В сильно обводненной, разбавленной системе АА–вода, как и в разбавленной системе ПАА–вода, число гидратации, видимо, составляет 5–6 [15].

Наши результаты относительно нехарактерного для обычных химических соединений эффекта влияния газовой атмосферы на сорбцию–десорбцию воды косвенно подтверждают, что мы имеем дело с образованием и разрушением гидратных структур. Давно известно о стабилизирующем влиянии инертных, так называемых вспомогательных, газов на образование гидратов [31]. Этот эффект был интерпретирован [32] в рамках формальной термодинамической теории [23, 33] в предположении, что молекулы газа входят в полости метастабильной структуры льда и своим присутствием изменяют значения параметров, характеризующих степень заполнения этих полостей. Например, известно [32], что вблизи 0°C и при 700 Торр гидрат хлороформа поглощает в десятки раз больше воздуха, чем вода.

Наряду с общими для систем ПАА–вода и АА–вода проявлениями их принципиальных характеристик рисунки отражают ряд особенностей, требующих специального обсуждения.

Рисунки 4, 5 показывают, что сорбция воды при 100%-ной влажности в отсутствие воздуха на ПАА практически заканчивается при $n = 1–2$, а на АА – при $n = 7$ и что эндотермический вклад в интегральную теплоту растворения субстрата в жидкой воде (определенный по теплотам сорбции и десорбции воды) в случае ПАА вносится, в основном, в области $5 < n < 15$, а в случае АА – в области $0 < n < 4$. Если не вдаваться в природу явления, можно сказать, что на фоне поглощения воды эндотермическое плавление ПАА заканчивается вблизи $n = 15$, а АА – вблизи $n = 4$ и что именно процессы предплавления и собственно плавления являются основной причиной эндотермичности интегрального процесса растворения. Однако в присутствии воды плавление неотделимо от взаимодействия с водой и поэтому такой подход не прояснил бы природу явления.

Из других различий систем АА–вода и ПАА–вода отметим следующие: начальные теплоты сорбции на АА намного ниже, чем *QL*, а на ПАА – выше, чем *QL*; дифференциальные теплоты сорбции на АА проходят через максимум вблизи $n = 1$ и через минимум вблизи $n = 2$, а на ПАА в этой области степеней обводнения теплоты сорбции находятся вблизи *QL*.

Очевидно, что центрами сорбции воды в обеих системах являются полярные AG. Почти неполярная углеродная цепь, сама по себе не может сильно влиять на сорбцию воды. Ясно, что различия в сродстве мономера и полимера к воде определяются различиями во взаимном пространственном расположении AG в массе мономера и полимера. В отличие от мономера взаимные конформации AG в ПАА ограничены, так как вдоль полимерной цепи между каждыми двумя соседними AG расположен атом С. Это обстоятельство создает в массе ПАА структурные помехи для мультикоординации между AG. Поэтому в сухом АА дипольные моменты каждой AG в гораздо большей степени нейтрализованы соседними AG, чем в сухом ПАА. Скорее всего, каждая AG в сухом ПАА либо спарена с другой AG, либо изолирована, а каждая AG в сухом АА координирована с несколькими соседними AG. Именно такое предположение было сделано нами в [14–16] для объяснения повышенных начальных мольных теплот сорбции воды на ПАА, рис. 5. Из этого предположения следовало, что начальные теплоты сорбции воды на АА должны быть ниже теплоты конденсации воды на поверхности чистой воды. Действительно, при сорбции воды должны разрываться водородные связи между AG и координированным вокруг них окружением. Энергия этих связей в АА больше энергии связи молекулы H_2O с ее окружением в жидкой воде, так как дипольный момент у AG выше, чем у молекулы воды; он равен 3.8 D [34] для AG и 1.87 D [35] для воды.

Результаты рис. 4 показывают, что начальные теплоты сорбции паров воды АА действительно низки, они примерно на 18 кДж/моль ниже, чем *QL*. Чтобы процесс со столь низким тепловым эффектом был термодинамически возможен, необходимо, чтобы при его протекании убыль энтропии была меньше, чем при конденсации пара на поверхности воды, по крайней мере, на 62.07 Дж/(моль К) (14.83 кал/(моль К). Эта величина получается из условия, что при температуре опытов около 290 К и при равновесии с водяным паром изменение свободной энергии Гиббса в системе равно нулю, как и изменение свободной энергии при равновесии с насыщающим паром воды, $\Delta(\Delta S) = (18000/290)$ Дж/(моль К). Одной из причин повышенной энтропии обводняющейся системы при $0 < n < 1$ является увеличение колебательной энтропии AG в результате разрушения координации в системе амидогрупп. Однако вряд ли одного лишь увеличения колебательной энтропии AG достаточно для объяснения столь высокой начальной энтропии обводняющейся системы АА–вода. Видимо, второй причиной повышения энтропии конденсированной системы на первом этапе сорбции является повышенная энтропия сорбированной воды, по сравнению с энтропией жидкой воды. Представления о природе повышения энтропии изложены в [14]. Суть их сводится к следующему. На начальном этапе сорбции, связи в системе ослабевают, и происходит увеличение объема. Первые молекулы воды, сорбирующиеся в системе, в каждый момент времени с равной вероятностью могут быть в разных точках образца, они более или менее свободно "путешествуют" в его структуре. Вследствие множественности равноэнергетических состояний парциальная энтропия сорбированных молекул на первом этапе сорбции повышена, по сравнению с энтропией в чистой воде.

Рисунок 4 показывает, что система АА–вода на самых начальных стадиях обводнения проходит через некоторое стабильное состояние при $n = 1$ и через метастабильное состояние при $n = 2$; при $n > 2$ система приобретает свойство текучести. Наши данные не дают возможности надежно идентифицировать природу этих состояний. Мы позволим себе высказать лишь некоторые предположения на основании общих представлений о природе межмолекулярных взаимодействий. Состояние с $n = 1$ не обладает свойством текучести; скорее всего, молекулы воды входят в димер AG–AG(1) по связям $O(-)\cdots(+)NH_2$ и образуют подструктуру, в которой каждая молекула находится в центре тетраэдра из таких же молекул воды. Увлажнение системы до такого состояния не требует принципиальных перегруппировок в кон-

денсированной фазе, оно осуществляется как в атмосфере, так и в обезгаженной среде, в обеих изученных системах. Образование метастабильного состояния при $n = 2$, происходящее при увлажнении из обезгаженной среды в системе АА–вода, сопровождается разрывом каких-то существенных связей в системе и увеличением ее подвижности, выражающемся в значительном возрастании энтропии. Это состояние находится на грани между твердым и преимущественно структурированным текучим телом. Вероятно, процесс его образования включает разъединение AG соседних молекул АА и начало обводнения каждой AG в отдельности. Повышение энтропии при $n = 2$ обусловлено тем, что в окрестности каждого диполя AG находятся лишь по две молекулы воды, т.е. водные тетраэдры вблизи AG-диполей недостроены, и каждая из двух молекул воды с равной вероятностью может занимать любую из четырех вершин тетраэдра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различия между механизмами обводнения АА и ПАА определяются тем, что молекулы АА подвижны, а в ПАА подвижность AG ограничена наличием цепи и регулярностью расположения AG вдоль цепи. Поэтому, благодаря свободной ротации, обводняющиеся молекулы АА на каждом этапе обводнения занимают энергетически оптимальные положения в нарастающем водном континууме, и уже при $n > 4$ энтальпийные и энтропийные эффекты, связанные с "плавлением" АА и с его молекулярным диспергированием, проявляются в минимальной степени. Напротив, в обводняющемся ПАА взаимное расположение AG является в определенной степени принудительным, и поэтому ослабление связей между AG соседних молекул ПАА, происходящее по мере обводнения, проявляет себя в пониженных значениях энтальпии и убыли энтропии процесса обводнения вплоть до $n = 15$, т.е. почти до образования совершенного гидрата. Как указывалось выше, существование квазиравновесного гидрата ПАА вблизи 290 K обусловлено иммобилизацией молекул ПАА, в отличие от молекул АА.

Приведенные результаты и их обсуждение говорят в пользу гипотезы [14–16] о том, что полужидкая система ПАА–вода способна к обратимой самоорганизации вплоть до критического соотношения вода/субстрат, отвечающего значению $n = 17–18$. Характер и степень самоорганизации зависят от соотношения вода/субстрат и от экспериментальных условий. Полученные результаты имеют отношение не только к химии, но и к биохимии, так как ПАА является моделью белковых тел, в которых взаимодействия субстрат–вода осуществляются, в основном, через амидо- и аминогруппы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silberberg A., Eliassaf J., Katchalsky A.* // Polym. Sci. 1957. V. 23. P. 259.
2. *Hagan M.M.* // Clathrate Inclusion Compounds. N.Y., 1962.
3. *Assarsson P., Eirich F.R.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 71. P. 2710.
4. *Arnett E.M., McKelvey D.R.* Solute-Solvent Interactions / Eds by J.F. Coetzee, C.D. Ritchie. N.Y.: M. Dekker, 1969.
5. *Stimson E.R., Schrier E.E.* // J. Chem. Eng. Data. 1974. V. 19. P. 354.
6. *Островский В.Е., Артамонов С.А., Корнева Г.П., Мамин Е.А.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1974. С. 84.
7. *Soulier J.-P., Escoubes M., Douillard A., Chabert B.* // J. Chim. Phis. 1976. V. 73. P. 423.
8. *Skold R., Suurkuusk J., Wadso I.* // J. Chem. Therm. 1976. V. 8. P. 1075.
9. *Day J.C., Robb I.D.* // Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1530.
10. *Kulicke W.-M., Knievske R., Klein J.* // Progress in Polymer Sci. 1982. V. 8. P. 373.
11. *Atwood J.L.* Inclusion Compounds. Vols. 1–3. L.: Acad. Press, 1984.
12. *Kaatze U., Gottman O., Podbielski R., Potel R.* // J. Molec. Liq. 1988. V. 37. P. 127.
13. *Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др.* Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
14. *Островский В.Е., Цуркова Б.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 967.
15. *Ostrovskii V.E., Tsurkova B.V.* // J. Thermal Anal. 1998. V. 51. P. 369.
16. *Ostrovskii V.E., Tsurkova B.V.* // Thermoch. Acta. 1998. V. 316. P. 111.
17. *Stackelberg M.* // Z. Electrochem. 1958. B. 62. S. 130.
18. *Pinder K.Z.* // Can. J. Chem. Eng. 1965. V. 43. P. 271.
19. *Stackelberg M., Muller H.* // Z. Electrochem. 1954. B. 58. S. 25.
20. *Clarke E.C., Ford R.M., Grew D.N.* // Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 2027.
21. *Platteeuw J.C., van der Waalls J.H.* // Requeil trav. chim. 1959. V. 78. P. 126.
22. *Pinder K.L.* // Can. J. Chem. Eng. 1964. V. 42. P. 132.
23. *Van der Waalls J.H., Platteeuw J.C.* // Adv. Chem. Phys. 1959. V. 2. P. 41.
24. *Ponyet B., Mealier P.* // C.R. Acad. Sci. 1964. V. 25. P. 2427.
25. *Jordan T.H., Mac T.C.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1222.
26. *McMullan R.R., Jordan T.H., Jeffrey G.A.* // Ibid. 1967. V. 47. P. 1218.

27. *Островский В.Е., Добровольский Н.Н., Карпович И.Р., Фролов Ф.Я.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 550.

28. *Островский В.Е., Дятлов А.А., Веселов О.С.* // Метрология. 1976. № 12. С. 38.

29. *Островский В.Е.* // Исследование каталитических процессов (Методические вопросы калориметрических исследований). М.: НИИТЕХИМ, 1977. С. 3–11.

30. *Исаков И.В.* // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. С. 898.

31. *Schroeder W.* Die Geschichte der Gashydrate. Stuttgart, 1925.

32. *Barrer R.M., Ruzicka D.J.* // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 2239.

33. *Barrer R.M., Stuart W.I.* // Proc. Roy. Soc. 1957. V. A243. P. 172.

34. *Thompson H., LaPlanche L.A.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2230.

35. *Pauling L.* General Chemistry. San-Francisco: Freeman and Co., 1970.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 263–266

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

СВЯЗЬ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕРНИЗИРОВАННОЙ ТЕОРИИ БЬЕРРУМА С ЭНЕРГИЯМИ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

© 2000 г. А. И. Мишустин

Московский государственный университет инженерной экологии

Поступила в редакцию 04.02.99 г.

Установлена связь параметра некулоновской части потенциала межионного взаимодействия в ионной паре модернизированной теории Бьеррума с энергией Гиббса сольватации катионов в растворах солей лития и натрия в бинарных растворителях диметилформамид–ацетон и диметилформамид–метилэтилкетон. Зависимости от энергии сольватации анионов не обнаружено. На основе развитого формализма объяснен характер зависимости константы ассоциации от состава бинарного растворителя.

Растворы электролитов в бинарных растворителях широко применяются в промышленности и лабораторных исследованиях. К их преимуществам относится возможность плавно в широких пределах изменять физические и химические свойства растворов. Для оптимального подбора компонентов и состава бинарного растворителя необходимо знать термодинамические характеристики растворов и их связь со свойствами ионов и растворителей.

Большинство электролитов в неводных растворах ассоциировано, и для описания структуры и свойств растворов необходимо учитывать образование ионных ассоциатов – ионных пар, тройников и более сложных образований. Для многих случаев можно ограничиться учетом равновесия между сольватированными ионами и ионными парами, которое характеризуется константой ассоциации K_a. Знание K_a необходимо для расчетов термодинамических и других свойств растворов, в особенности электропроводности, так как она сильно зависит от ионной ассоциации. Существующие теории ионной ассоциации, позволяющие рассчитать K_a на основе характеристик растворителя и растворенного вещества, основаны на континуальной модели, которая не учитывает специфической сольватации ионов. Некоторые возможности учета ионной сольватации дает модернизированная теория Бьеррума [1, 2], использующая потенциал межионного взаимодействия в ионной паре следующего вида:

$$U_{+-} = U^*_{+-} - z^2e^2/\varepsilon r, \qquad (1)$$

где z – зарядовое число иона, e – заряд электрона, r – расстояние между ионами в ионной паре, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя, U^*_{+-} – некулоновская часть потенциала межионного взаимодействия. Величину U^*_{+-} принимают равной бесконечности при $r < a$, нулю при $r > a + d$ и параметру h_{+-} для $a < r < a + d$, где a – расстояние наибольшего сближения между ионами в ионной паре, d – диаметр молекулы растворителя. Константу ассоциации можно выразить следующим уравнением [3]:

$$K_a = \frac{4\pi N}{1000}\left[\exp\left(-\frac{h_{+-}}{kT}\right)\int_a^{a+d}\exp\left(\frac{2q}{r}\right)r^2dr + \int_{a+d}^{q}\exp\left(\frac{2q}{r}\right)r^2dr\right], \qquad (2)$$

где N – число Авогадро, $q = ab / 2$, где b – безразмерная величина, равная $z^2e^2/\varepsilon kTa$. Из уравнения (2) получается выражение для параметра h_{+-}:

$$\exp\left(-\frac{h_{+-}}{kT}\right) = \frac{K_a - K_B(b')}{K_B(b) - K_B(b')}, \qquad (3)$$

где $K_B(b)$ – константа ассоциации, рассчитываемая по простой теории Бьеррума [4]:

$$K_B = \frac{4\pi N}{1000}a^3b^3Q(b), \qquad (4)$$

где

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4}e^x dx, \qquad (5)$$

$K_B(b')$ – такая же константа, как и K_B, но рассчитанная с параметром b', равным $2q/(a + d)$; K_a – константа ассоциации, определяемая из эксперимента.

Физический смысл параметра h_{+-} до сих пор не совсем ясен. Его теоретический расчет требует знания электронной структуры ионной пары и ближайшего электронного окружения ионов, входящих в состав ионной пары, т.е. сольватных оболочек ионов. По этим причинам теоретические расчеты h_{+-} наталкиваются на большие трудности. Величина h_{+-} зависит от некулоновского взаимодействия между ионами в паре (отрицательные значения h_{+-} свидетельствуют о более сильном по сравнению с кулоновским притяжении между ионами), а также от специфической сольватации ионов, затрудняющей тесное сближение ионов (что приводит к положительным значениям h_{+-}). Возможно влияние и других эффектов окружения. Ввиду недостаточной теоретической изученности актуальной задачей остается выяснение относительных вкладов различных факторов в величину h_{+-}. В данной работе развивается подход к выяснению роли сольватации катионов и анионов в ионной ассоциации растворов электролитов в бинарных растворителях.

Идея предлагаемого подхода заключается в том, что анализируются не численные значения h_{+-} в чистых растворителях, которые вследствие приближенного характера уравнения Бьеррума и неточности экспериментального определения K_a содержат заметную ошибку, а функциональная зависимость h_{+-} от состава бинарного растворителя. Такой подход позволяет использовать имеющиеся данные о предпочтительной сольватации катионов и анионов в бинарном растворителе и выяснить, в какой мере величина h_{+-} зависит от сольватации катионов и анионов.

Для анализа использована координационная модель ионной сольватации [5, 6], которая успешно применяется для анализа термодинамических и спектроскопических данных. Перенос иона из растворителя А в бинарный растворитель А + В рассматривается как последовательное замещение молекул А на молекулы В в координационной сфере иона X, описываемое серией последовательных равновесий:

$$XA_{n+1-i}B_{i-1} + B \rightleftharpoons XA_{n-i}B_i + A,$$

каждая стадия которого характеризуется константой K_i. Обычно принимается "статистическое" соотношение между этими константами:

$$K_i = K^{1/n}(n+1-i)/i. \qquad (6)$$

Согласно [6], мольные доли ϕ_i сольватных комплексов $XA_{n-i}B_i$ можно рассчитать по уравнениям:

$$\phi_0 = 1/(1+K^{1/n}y)^n, \qquad (7)$$

$$\phi_i = y^i \prod_i K_i (1+K^{1/n}y)^n \quad (i \neq 0), \qquad (8)$$

где K – общая константа замещения всех молекул А на все молекулы В в координационной сфере иона, n – координационное число иона, принимаемое в данной работе одинаковым для растворителей А и В, $y = x/(1-x)$, x – мольная доля компонента В в смеси А + В. Константа К связана со стандартной энергией Гиббса переноса иона из А в В соотношением

$$\Delta G^\circ_\text{п} = -RT\ln K = -nRT\ln K^{1/n}. \qquad (9)$$

Соотношение (9) соответствует изменению ΔG° сольватации иона на одинаковую величину при замещении одной молекулы А на одну молекулу В, и стандартная энергия Гиббса переноса иона из растворителя А в смесь А + В выражается уравнением [6]:

$$\Delta G^\circ(A \longrightarrow \text{см}) = (1/n)\Delta G^\circ_\text{п} \sum_{i=1}^{n} i\phi_i. \qquad (10)$$

Согласно уравнению (10), если ион предпочтительно сольватирован молекулами одного из компонентов, энергия Гиббса сольватации иона резко изменяется в области, богатой слабо сольватирующим компонентом, и плавно изменяется в области, богатой сильно сольватирующим компонентом. Если предположить, что величина h_{+-} зависит от энергии сольватации только одного иона, то естественно ожидать симбатное изменение h_{+-} при изменении x. Такое поведение наблюдалось в [7] в системе LiCl–диметилформамид–ацетон для сольватации катиона. Однако для более полного анализа необходимо учесть возможное влияние сольватации обоих ионов. Графики зависимости $\Delta G^\circ_\text{п}$ от x для катиона и аниона могут различаться, поэтому можно ожидать различия зависимостей h_{+-} от x для двух случаев: если h_{+-} зависит от энергии сольватации только катиона или аниона.

Предположим, что параметр h_{+-} изменяется на одинаковую величину при последовательной замене молекул А на молекулы В в координационной сфере иона, т.е. симбатно с изменением энергии Гиббса сольватации иона. Обозначим через h_A и h_B значения параметра h_{+-} в чистых компонентах А и В соответственно. Тогда зависимость h_{+-} от x следует из уравнения:

$$h_{+-} = h_\text{A}\left(\phi_0 + \frac{n-1}{n}\phi_1 + \ldots + \frac{1}{n}\phi_{n-1}\right) + h_\text{B}\left(\frac{1}{n}\phi_1 + \frac{2}{n}\phi_2 + \ldots + \phi_n\right). \qquad (11)$$

Для расчета h_{+-} необходимо знать $\Delta G^\circ_\text{п}$ для каждого иона, рассчитать значения K для катиона и аниона и затем ϕ_i, которые необходимы для расчета h_{+-}.

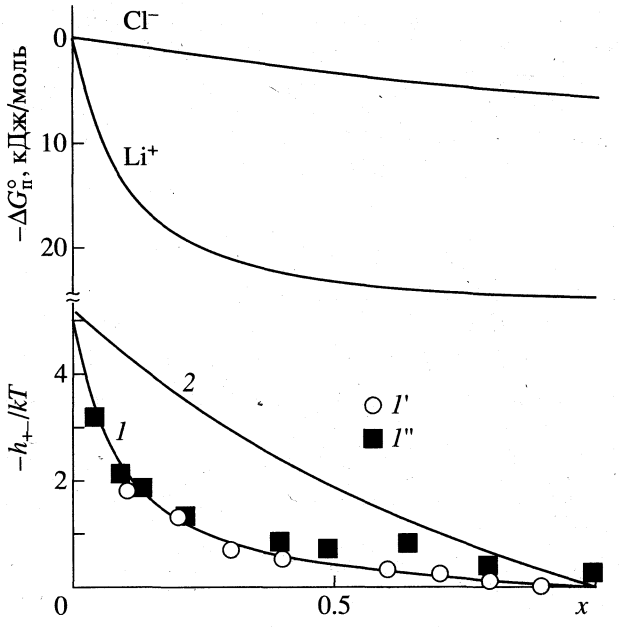


Рис. 1. Стандартные энергии Гиббса переноса катионов Li^+ и Cl^- из ацетона в диметилформамид и параметр некулоновского взаимодействия между ионами в ионной паре, рассчитанный в предположении его зависимости от энергии сольватации только катионов (*1*) или только анионов (*2*); *x* – мольная доля амида в бинарном растворителе; *1'* – экспериментальные значения h_{+-}, рассчитанные по данным [8], *1''* – по данным [9].

Расчеты проводились для ряда растворов солей щелочных металлов в бинарном растворителе диметилформамид–ацетон, а также для раствора LiCl в смеси диметилформамид–метилэтилкетон. Для этих растворов имеются экспериментальные значения констант ассоциации, полученные кондуктометрическим методом [8, 9]. Стандартные энергии Гиббса переноса катионов лития и натрия между указанными растворителями были определены методом спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер ионов [10], а для анионов – взяты из [11]. Координационное число *n* для катионов взято равным 4, а для анионов – 6; расчеты, проведенные для $n = 8$, показали, что выбор того или иного значения *n* не существен. Отметим, что данные о сольватации анионов в метилэтилкетоне не были найдены в литературе и поэтому были заменены данными для ацетона. Значения *a* были взяты равными сумме кристаллографических ионных радиусов по Полингу. Результаты расчетов приведены на рис. 1–4.

Как видно из рисунков, в рассмотренных системах ионы сольватированы предпочтительно молекулами диметилформамида, однако, для катионов предпочтительность выражена сильно, а для анионов очень мала, практически отсутствует. Во всех рассмотренных случаях полученные из экспериментальных данных значения h_{+-} ложатся на кривые, рассчитанные в предположении, что величина h_{+-} зависит только от энергии сольватации катиона. Таким образом, энергия сольватации анионов, очевидно, не влияет на h_{+-}. Отметим, что во всех случаях при переносе элек-

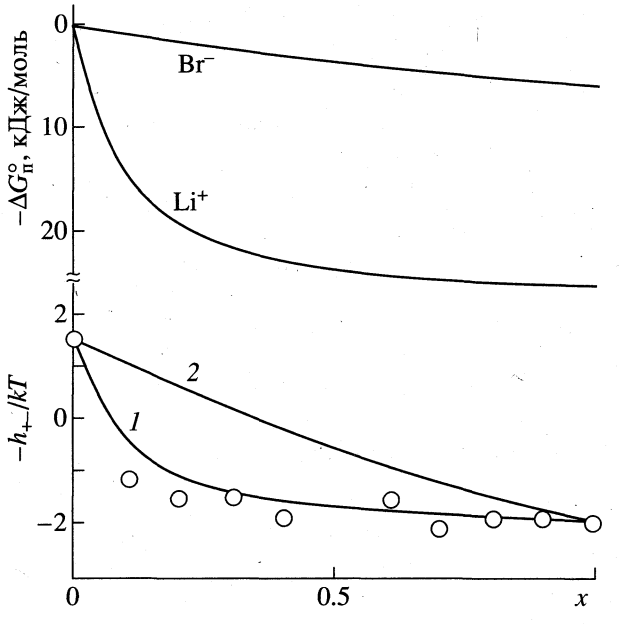


Рис. 2. Зависимости $\Delta G^\circ_п$ и h_{+-}/kT от *x* для ионов Li^+ и Br^- в смеси ацетон + диметилформамид, точки – экспериментальные значения h_{+-}, рассчитанные по данным [8]. Остальные обозначения см. рис. 1.

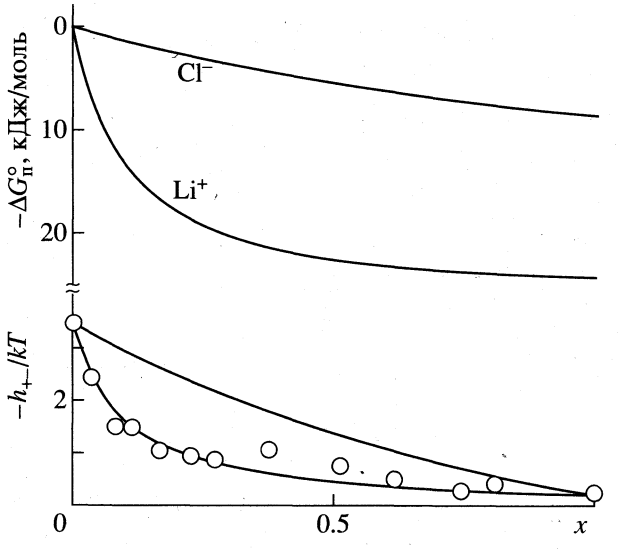


Рис. 3. Зависимости $\Delta G^\circ_п$ и h_{+-}/kT от *x* для ионов Li^+ и Cl^- в смеси метилэтилкетон + диметилформамид; точки – экспериментальные значения h_{+-}, рассчитанные по данным [9].

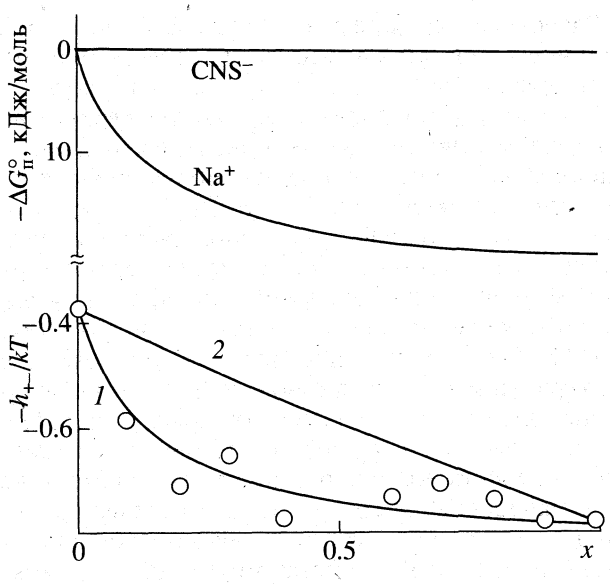


Рис. 4. Зависимости $\Delta G^\circ_п$ и h_{+-}/kT от x для ионов Na^+ и CNS^- в смеси ацетон + диметилформамид; точки – экспериментальные значения, рассчитанные по данным [8].

тролита из ацетона или метилэтилкетона в амид величина h_{+-} сдвигается в сторону более положительных значений, в соответствии с усилением сольватации. Однако изменение h_{+-} при этом примерно вдвое меньше, чем изменение энергии Гиббса сольватации катиона.

В большинстве случаев, проанализированных здесь, некулоновский вклад существен и поэтому определяет форму зависимости K_a от x. Разработанный подход, таким образом, позволяет предсказывать зависимость константы ассоциации от состава бинарного растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Justice J.C., Justice M.C.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1977. V. 64. P. 265.
2. *Barthel J., Wachter R., Gores H.J.* // Ibid. V. 64. P. 285.
3. *Gilkerson W.R., Kendrick K.L.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 22. P. 5352.
4. *Bjerrum N.K.* // Danske Videns. Selsk. 1926. V. 7. № 9.
5. *Cox B.G., Parker A.J., Waghorne W.E.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 17. P. 1731.
6. *Covington A.K., Newman K.E.* // Adv. Chem. Series. 1976. № 155. P. 153.
7. *Мишустин А.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1067.
8. *Gill D.S., Sharma A.N.* // Indian J. Chem. 1982. V. 21A. № 11. P. 1060.
9. *Niazi M.S.K., Fischer O., Fischerova E.* // J. Solution Chem. 1986. V. 15. № 11. P. 957.
10. *Мишустин А.И.* // Современные проблемы химии растворов / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1986. С. 191.
11. *Marcus Y., Kamlet M.J., Taft R.W.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 12. P. 3613.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 267–272

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.312.62

НОВАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФАЗА $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (δ = 0.1–1.7)

© 2000 г. А. В. Фетисов, Б. В. Слободин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Выполнены рентгеновское, термогравиметрическое, калориметрическое и аналитическое исследования системы $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ в интервале 298–773 K при изменяющихся параметрах p_{O_2} и p_{H_2O}. Предположено существование новой тетрагональной фазы с кислородным индексом 6.1–7.7, зарождающейся на сорбированных решеткой центрах OH^-. Установлено, что верхняя температура стабильности фазы в интервале $0 < p_{O_2} < 4$ кПа близка к 400 K, однако, выше 3 кПа метастабильная структура существует при более высоких температурах. Построены схемы структурно-фазовой диаграммы системы $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ для переменных значений температуры, p_{O_2} и δ.

Известно [1], что фазовый состав соединения $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (YBCO) определяется, в основном, значением его кислородного индекса. При этом областям существования доминирующих модификаций YBCO – тетрагональной (ТМ) и двум орторомбическим (OII, OI) соответствуют интервалы $(6 + \delta) \cong 6.0–6.5$; 6.5–6.75 и 6.75–7.0. Вместе с тем вблизи комнатной температуры ($T_{комн} \approx 298$ K) фазовая неустойчивость YBCO наблюдается при фиксированном кислородном содержании: длительная экспозиция соединения на воздухе приводит к изменениям дефектной структуры [2], а выдержка орторомбического ($\delta = 0.7$) образца при 473 K – к появлению низкокислородной ТМ-модификации [3]. В ряде работ [4–6], напротив, зафиксирована нестабильность вблизи $T_{комн}$ кислородного состава YBCO. В приведенном ниже исследовании перечисленные явления трактуются с единых позиций – переходом структур ТМ, OII и OI при низких температурах в новое, не установленное ранее состояние с измененными параметрами решетки, тетра-симметрией и индексом при кислороде, варьируемым в интервале 6.1–7.7. Установлено, что в условиях $p_{H_2O} > 120$ Па указанные превращения реализуются крайне медленно, в связи с чем на практике проявляют себя редко.

Образцы YBCO готовили твердофазным синтезом (823–1213 K) из Y_2O_3, $Ba(NO_3)_2$ и CuO квалификации "х. ч.", после чего их отжигали в атмосфере кислорода при 913 K в течение 20 ч, затем 2 ч при 698 K. Из спеченого материала получали гранулы сферической формы, диаметром 4–5 мм (образцы I-го типа) и порошок со средней крупностью частиц 30 мкм (образцы II-го типа). Перед последующим экспериментом препараты сохраняли в атмосфере воздуха влажностью 30 Па. Термический анализ образцов (I тип) проводили с использованием батареи из шести медьконстантановых термопар, размещенных на дне теплоизолированной чашки. Последняя вставлялась в камеру, продуваемую газом (кислородом или гелием) с заданными значениями p_{O_2} и p_{H_2O}. В камере предусматривался шлюз для быстрого ввода ("сброса") образца непосредственно в чашку. Градуировку прибора выполняли по результатам сбросов сферических гранул с известной теплоемкостью, нагретых относительно измерительной ячейки.

Величину теплового эффекта (кДж/моль) вычисляли по уравнению

$$Q = a\int_0^\tau \varepsilon d\tau,$$

где ε – регистрируемое прибором мгновенное значение термо-ЭДС, характеризующее выделяемую образцом тепловую мощность (Вт/моль); a – коэффициент связи, определяемый во время градуировки. Относительная погрешность измерения Q, определенная на серии идентично приготовленных образцов YBCO, составляла ±10% при доверительной вероятности 95%.

Термогравиметрическое исследование (образцы II типа) проводили на термоанализаторе "Du Pont 2000". В частности, осуществляли изотермическую выдержку образца при $T_{комн}$ – его вводили в рабочее пространство установки, продуваемое газом с заданными p_{O_2} и p_{H_2O}, и регистрировали изменение массы. Осуществляли также политермический ТГ-анализ: материал предварительно выдерживали во влажном (параметр p'_{H_2O}) воздухе в течение 0.5 мин, после чего вводили в рабочее пространство установки, продуваемое осушенным ($p_{H_2O} = 0$) газом с заданным p_{O_2}, и вы-

Параметры кристаллической решетки (нм) YBCO после восстановления при низких (образец А) и высоких (образец Б) температурах до равных значений δ

δ (±0.005)	А			Б		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
0.850	0.3809(1)	0.3876(1)	1.1619(5)	0.3813	0.3875	1.1657
0.735	0.3810(1)	0.3875(1)	0.1622(5)	0.3819	0.3875	1.1670
0.515	0.3814(1)	0.3857(1)	0.1675(5)	0.3839	0.3857	1.1718
0.445	0.3815(1)	0.3852(1)	0.1680(5)	0.3848	0.3848	1.1722
0.280	0.3816(1)	0.3842(1)	0.1711(5)	0.3854	0.3854	1.1794

полняли цикл нагрев–охлаждение со скоростью 10 K/мин.

Содержание кислорода в YBCO определяли нестандартным методом иодометрического титрования [7], позволяющим выполнять измерения с высокой точностью (±0.005 мол. ед.) на образцах массой 50 мг. Для исходных образцов I, II оно составило 6.850 ± 0.005 мол. ед. Рентгеноструктурный анализ YBCO проводили на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α-излучении. Параметры решетки рассчитывали исходя из дифрактограмм рефлексов: 200, 020, 006, 110, 103 и 013.

В таблице приведены параметры кристаллической решетки и содержание кислорода (6 + δ) исследованных при $T_{комн}$ образцов YBCO. Различие между образцами заключалось в способе восстановления исходно окисленного соединения до приводимых значений δ: путем их обработки при $T_{комн}$, p_{O_2} = 0.2 кПа, P_{H_2O} = 100–120 Па (образец А); восстановлением такого же соединения методом закалки от температур 700–1200 K [8]

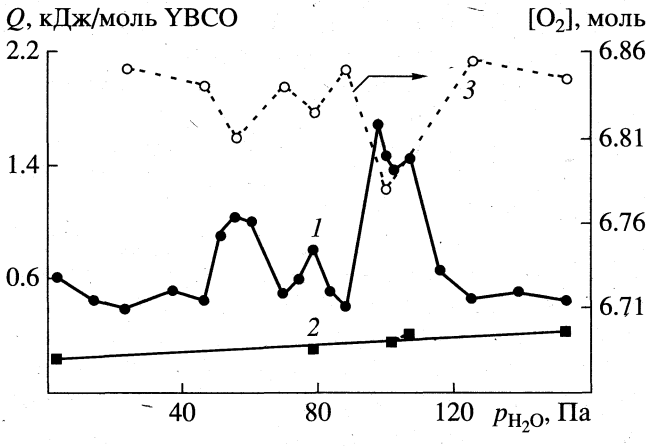


Рис. 1. Зависимость величины термического эффекта Q (кривые *1*, *2*) от p_{H_2O} и p_{O_2}: *1* – p_{O_2} = 0.2 кПа, *2* – p_{O_2} = 21 кПа. Кривая *3* – результирующее содержание кислорода в образцах, обработанных при p_{O_2} = 0.2 кПа.

(образец Б). Можно констатировать небольшое отличие параметров решетки в этих двух группах, возрастающее по мере уменьшения величины δ.

Для установления термодинамических параметров процесса восстановления YBCO, проводимого при $T_{комн}$, выполнен термический анализ образцов методом "сброса" на термопарную батарею (кривая *1* на рис. 1). В интервале $p_{H_2O} \approx 40$–120 Па термический эффект Q имеет три отчетливых максимума, при которых, согласно [6], восстановление протекает наиболее интенсивно. Значения кислородного индекса образцов (кривая *3*), определенные после эксперимента, подтверждают соответствие пиков Q интенсивному режиму восстановления YBCO. Вместе с тем являются неожиданными положительный знак и незначительность величины Q (при p_{H_2O} = 100 Па получено $Q = Q_{max}$ = 1.7 кДж/моль YBCO или 48.6 кДж/моль выделившегося O_2). Так, изменение энтальпии ΔH = –184 кДж/моль O_2 наблюдалось для процесса восстановления YBCO при температурах 700–1200 K [9]. Сброс образцов в воздушную атмосферу, когда восстановление YBCO не протекает [6], также сопровождается положительным тепловым эффектом (кривая *2*). Таким образом, отмеченный выше положительный эффект, по-видимому, не связан с процессом восстановления YBCO.

Вместе с тем, имеются свидетельства фазовой нестабильности YBCO вблизи $T_{комн}$. Помимо прямых экспериментальных данных [2, 3], получены результаты, указывающие на временную эволюцию температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c, происходящую совместно с изменением степени η вакансионного упорядочения структуры O-фазы в интервале температур $T_{комн}$ – 573 K [10, 11]. Эта эволюция необъяснима с точки зрения химической деградации YBCO. Авторы [10] полагают, что отмеченные изменения являются результатом перехода OI ⟶ OII, так как структура OI, по их мнению, при T < 573 K является метастабильной. Расчетные данные [12, 13] подтверждают это предположение.

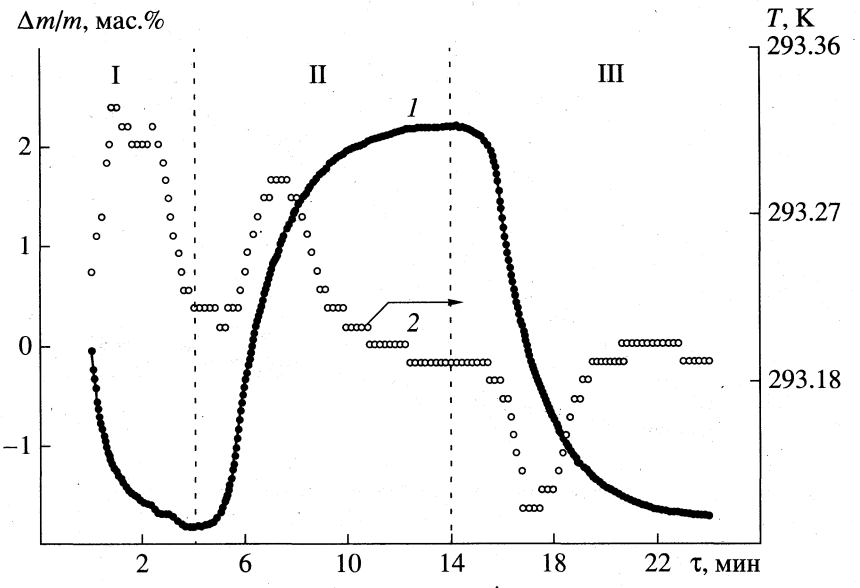


Рис. 2. Зависимость массы YBCO от времени выдержки (кривая *1*) при различных значениях p_{O_2} : области I, III – 0.3 кПа, область II – 3.0 кПа. Кривая *2* – температура образца.

Высказанное позволяет описать возникающий при сбросе YBCO во влажную атмосферу термический эффект с позиции протекания в соединении структурного перехода. В частности, влияние воды (p_{H_2O}) на величину эффекта (рис. 1, кривая *2*) объясняется преимущественностью зарождения новой фазы на частицах OH^-, сорбируемых во время эксперимента. В восстановительной атмосфере играет роль фактор обеднения приповерхностных слоев YBCO кислородом. В этих условиях протонсодержащие ионы попадают в объем соединения особенно быстро (по кислородным вакансиям), ускоряя тем самым процесс фазообразования и обусловливая усиление теплового эффекта (кривые *1* и *2*). По тем же соображениям изменения параметров решетки YBCO (таблица), отвечающие процессу восстановления при комнатной температуре, являются суперпозицией изменений, происходящих за счет выделения кислорода, и изменений, вызванных действием структурной трансформации. Последние предопределяют наблюдаемую разницу решеточной метрики восстановленных образцов А и Б. Экстраполяция параметров кристаллической решетки образца А (таблица) на состав $\delta = 0$ позволяет получить сведения о симметрии образовавшейся новой фазы – она, подобно высокотемпературной ТМ-фазе YBCO, является тетрагональной.

Результаты ТГА образца YBCO, выполненного в изотермическом режиме (293 K, p_{H_2O} = 100 Па) при значениях p_{O_2} атмосферы, равных 0.3, 3.0 и 0.3 кПа соответственно в областях I, II и III, представлены на рис. 2 (кривая *1*). После очередного переключения p_{O_2} регистрируемая масса *m* резко (~3 мас. %/мин) изменяется вследствие выделения или поглощения кислорода. Амплитуда изменения *m* на изобарных участках I, II, III составляет соответственно 1.8, 4.1, 3.9 мас. %, а параметра δ (в предположении, что протекают только процессы с участием O_2) – 0.75, 1.70, 1.60 мол. ед. Таким образом, общее содержание кислорода в образце $(6 + \delta)$ в ходе эксперимента варьирует от 6.10 до 7.80. Многократно показано (например, [8, 9]), что кислородный индекс известных модификаций YBCO при p_{O_2}, не превышающем 10^5 Па, принимает значения, лежащие в интервале 6–7 (имеются указания на превышение этого интервала при повышенных давлениях кислорода [14]). Представленные выше экспериментальные результаты позволяют предположить, что при $T_{комн}$ образуется фаза, назовем ее γ-фаза, не входящая в число известных и обладающая более широким интервалом изменений δ. С этих позиций и с учетом данных [6] трем пикам на кривой *1* (рис. 1) логично поставить в соответствие трансформацию трех существующих в исходном образце YBCO модификаций OI, OII и TM в γ-фазу.

Кривая *2* на рис. 2 показывает зарегистрированную в ходе термогравиметрического анализа температуру возле образца, по всплескам которой оценивалась величина термического эффекта на различных участках зависимости. При производимой циклической обработке экспозиция окисленного образца при p_{O_2} = 0.3 кПа происходит, как указано выше, дважды – на участках I и III. В обоих случаях это приводит к восстановле-

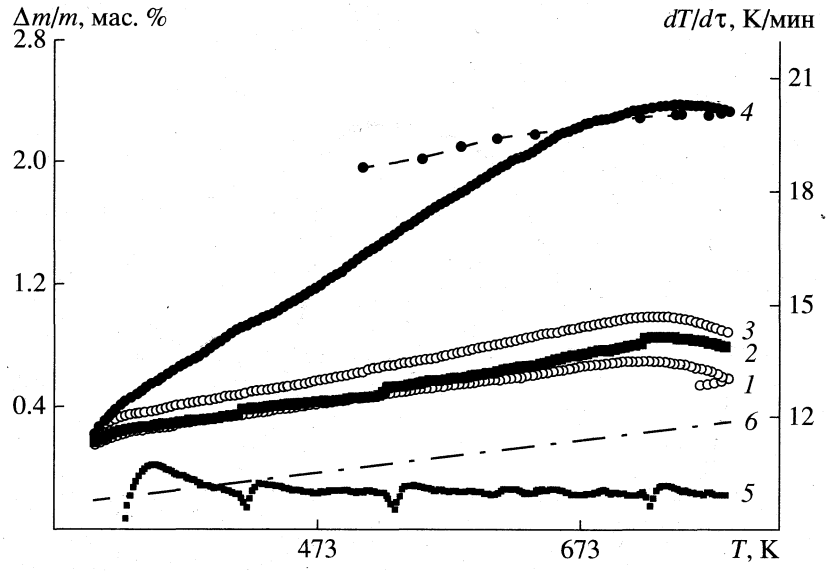


Рис. 3. Изменение массы YBCO (кривые *1–4*) в зависимости от T, p_{O_2} и p'_{H_2O} (кПа): *1* – $p_{O_2} < 3.0$, $p'_{H_2O} = 1.4$; *2* – $p_{O_2} < 0.3$, $p'_{H_2O} = 0$; *3* – $p_{O_2} > 3.0$, $p'_{H_2O} = 0$; *4* – $p_{O_2} > 3.0$, $p'_{H_2O} = 1.4$; *5* – производная от T по времени (случай $p_{O_2} < 0.3$, $p'_{H_2O} = 0$); *6* – линия холостого хода $\Delta m/m(T)$.

нию YBCO, однако на участке III химический процесс не сопровождается фазообразованием. Если сопоставить термический эффект на участке I с найденной выше (рис. 1, кривая *1*) величиной 48.6 кДж/моль O_2, то путем сравнительного анализа температурных пиков кривой *2* (рис. 2) получим значение энтальпии реакции восстановления, протекающей при $T_{комн}$, равное $\Delta H_в = -14.2$ кДж/моль O_2. Это значение разумно по знаку, однако оно остается не равноценным аналогичному параметру для высоких (≥700 K) температур [9][1]. Суммирование термоэффектов участков I и III позволяет определить энтальпию фазового перехода OI ⟶ γ: $\Delta H_{ф.п} \approx 62.8$ кДж/моль O_2 или 31.4 кДж/моль YBCO.

Результаты ТГА, полученные при нагреве предварительно гидратированных образцов и варьировании значений p_{O_2} и p_{H_2O}, представлены на рис. 3. Кривые *1*, *3*, отвечающие соответственно парциальным давлениям $p_{O_2} < 0.3$ кПа, $p'_{H_2O} = 1.4$ кПа и $p_{O_2} > 3.0$ кПа, $p'_{H_2O} = 0$, отражают поведение, которое, по данным большинства авторов, характерно для YBCO: начало массообмена фиксируется выше 673 K, а ход зависимости $\Delta m/m(T)$ предполагает изменение кислородного состава соединения от 6 до 7. В условиях $p_{O_2} < 0.3$ кПа, $p'_{H_2O} = 0$ (кривая *2*) наблюдаются ступенчатые изменения массы YBCO ($+\Delta m$) в точках 414, 523 и 721 K; они сопровождаются кратковременными колебаниями температуры образца (кривая *5*), обусловленными проявлением эндотермических эффектов ($-Q$). Зависимость *4* ($p_{O_2} > 3.0$ кПа, $p'_{H_2O} = 1.4$ кПа) показывает необратимое увеличение массы образца в интервале $T = 300$–673 K, причем величине $m_{кон} - m_{нач}$ при любом p_{O_2} соответствует $\Delta\delta \approx 0.9$, т.е. конечное значение δ составляет ~1.7 (по данным химического анализа, проведенного для образца после ТГА, $\delta = 1.610 \pm 0.005$). При нагреве в атмосфере $p_{O_2} = 0.3$–3.0 кПа увеличение массы YBCO также имеет место, однако, в уменьшенной степени.

Результаты ТГ-анализа интерпретируем, исходя из предположения, что вблизи $T_{комн}$ устойчивой является фаза γ, принимающая значения кислородного индекса 6.1–7.7. При нагреве эта фаза трансформируется в другие структурные модификации (подтверждением этому служит известный факт – длительный отжиг при 623–673 K приводит к получению OI-моноструктуры). Интервал $p_{O_2} = 0.3$–3.0 кПа, в пределах которого меняется ход зависимости $\Delta m/m(T)$, является переходным между окисленным и восстановленным состояниями фазы γ (далее, пользуясь целочисленными индексами, обозначим их как γ_6- и γ_8-состояния). Степень гидратирования образца (параметр p'_{H_2O}) определяет количество центров зарождения (OH^-) γ-фазы и, кроме того, отвечает за

[1] Вместе с тем, существует мнение [15, 16], что часть подвижного кислорода в высокотемпературных фазах YBCO находится в аналогичном "супер-слабосвязанном" состоянии.

создание газоплотной оболочки вокруг частиц YBCO [6], обеспечивая замкнутость реакционной системы до температур десорбции H_2O. При нагреве гидратированная система открывается, вследствие чего в условиях $p_{O_2} \geq 3.0$ кПа реализуется фазовая инверсия, сопровождаемая процессом окисления $O_7 \longrightarrow \gamma_8$ (см. кривую *4* на рис. 3). В отсутствие насыщения образца влагой перед нагревом ($p'_{H_2O} = 0$), образование новой фазы не происходит. В то же время в образцах изначально содержится некоторое ее количество – как результат "мягкой" гидратации (при $p_{H_2O} = 30$ Па), протекающей во время хранения материала.

В начальный момент нагрева (незарегистрированный) фаза γ принимает, в соответствии с p_{O_2}, степень окисленности γ_6 или γ_8. Фаза γ_6 при дальнейшем повышении температуры претерпевает трансформации $\gamma_6 \longrightarrow$ ТМ $\longrightarrow$ OII $\longrightarrow$ OI соответственно при 414, 523 и 721 K, что сопровождается возрастаниями массы и тепловыми эффектами (кривые *2* и *5* на рис. 3), а фаза γ_8 остается, по-видимому, метастабильной до ~723 K. В данном случае фазообразование возможно только при наличии сильных флуктуаций δ в областях зарождения. Вместе с тем, поведение образца в условиях $p_{O_2} < 0.3$ кПа, $p'_{H_2O} = 1.4$ кПа не укладывается в описанную общую схему – в нем не происходит сопровождаемое восстановлением интенсивное образование новой фазы на существующих центрах зарождения OH^-. Экспериментально имеем кривую *1* (рис. 3), совпадающую с линией холостого хода. Однако подобное поведение закономерно на основании результатов в [6]: попытка восстановления YBCO в полностью осушенной атмосфере ($p_{H_2O} \approx 0$) не приводила к выделению из образцов кислорода вследствие формирования на поверхности зерен "запирающего" слоя.

На основании представленных выше результатов построены схематичные фрагменты фазовой диаграммы (рис. 4) для открытой системы YBCO–O_2 (а) и для закрытой YBCO (с непроницаемым H_2O-слоем на поверхности частиц), характерной при хранении образцов или при их нагреве в естественных условиях (б). Межфазные линии γ/ТМ, ТМ/OII и OII/OI на схеме а проведены на основании экспериментальных точек (T, p_{O_2}), соответствующих условиям ступенчатого возрастания массы образцов (рис. 3, кривая *2*). Таким образом, верхняя температура стабильности новой фазы в интервале $0 < p_{O_2} < 4$ кПа близка к 400 K, однако, выше 3 кПа метастабильная структура существует при более высоких температурах. С ростом парциального давления кислорода возрастает также значение δ. Указанные схемы, учитывающие как влияние на систему YBCO паров воды, так и присутствие в ней новой низкотемпературной тетрагональной γ-фазы с $\delta = 0.1$–1.7, развивают и уточняют ранее предложенные [12, 13] варианты аналогичных схем.

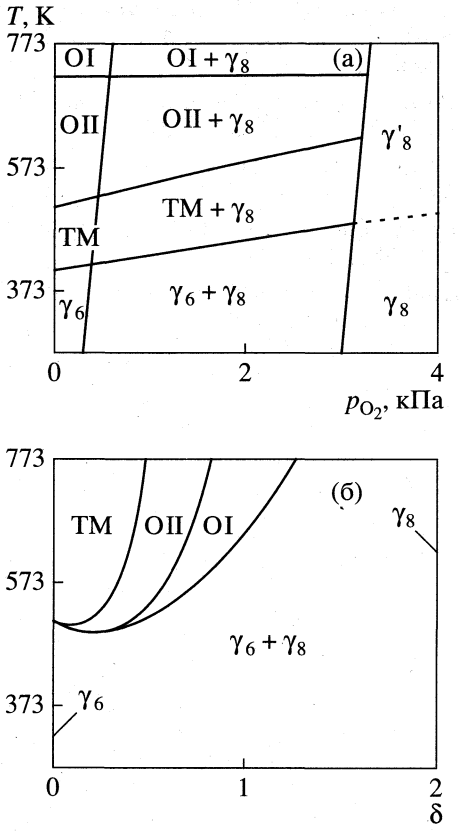


Рис. 4. Схема структурно-фазовой диаграммы YBCO для температур $T < 773$ K: а – открытая система; б – закрытая система; γ'_8 – метастабильная фаза.

Работа выполнена в рамках Российской программы "Высокотемпературная сверхпроводимость" (код проекта № 96006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shi D., Capone D.W.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 2. P. 159.
2. *Романов Е.П., Сухарева С.В., Нугаева Л.Л., Кобелев Л.Я.* // Физика металлов и металловедение. 1990. Т. 70. № 5. С. 122.
3. *Sood A.K., Sankaran K., Sastry V.S. et al.* // Physica C. 1988. V. 156. № 5. P. 720.
4. *Мержанов А.Г., Баринов Ю.Н., Боровинская И.П. и др.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 11. С. 1.
5. *Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Кодесс Б.Н. и др.* // Поверхность. 1996. № 6. С. 36.
6. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 5. С. 649.

7. *Нечитайлов А.А., Нечитайлов А.П., Красинькова М.В., Гурин В.Н.* // СФХТ. 1992. Т. 5. № 6. С. 1106.
8. *Ikeda K., Nagata M., Ishihara M. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 2. P. L202.
9. *Verweij H.* // Sol. Stat. Commun. 1988. V. 67. № 2. P. 109.
10. *Yang S., Claus H., Veal B.W. et al.* // Physica C. 1992. V. 193. № 3–4. P. 243.
11. *Kircher J., Cardona M., Zibold A. et al.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 13. P. 9684.
12. *Morris J.W., Khachaturyan A.G., Semenovskaya S.V. et al.* // Ibid. 1988. V. 37. № 4. P. 2243.
13. *Andersen J.V., Bohr H., Ole Mouritsen G.* // Ibid. 1990. V. 42. № 1. P. 283.
14. *Okai Bin, Ohta Masatsune* // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. Pt. 2. V. 30. № 8A. P. L1378.
15. *Pavlyuhin Yu.T., Hainovsky N.G., Medikov Y.Y., Pykov A.I.* // J. Phys. 1988. V. 31. № 5. P. L445.
16. *Фетисов В.Б., Фетисов А.В., Фотиев А.А.* // СФХТ. 1990. Т. 3. № 11. С. 2627.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 273–276

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12:535.338.42

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ *о*-КРЕЗОТИНОВОЙ, ИЗО- И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

© 2000 г. **Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник**

Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 09.02.99 г.

Исследованы ИК-спектры поглощения в области 400–4200 $см^{-1}$ парообразных *о*-крезотиновой, изо- и терефталевой кислот в интервале ~150–270°С. Дана интерпретация полученных спектров. Установлено, что указанные ароматические кислоты в парообразном состоянии в изученных условиях существуют только в форме мономеров. На основе полученных экспериментальных данных обсуждено их возможное строение.

Исследования ИК-спектров поглощения ряда однозамещенных бензойных кислот показали [1, 2], что в парообразном состоянии они находятся в форме мономеров. Нами изучены ИК-спектры поглощения *о*-крезотиновой *о*-ОН, *м*-$CH_3C_6H_4COOH$, изофталевой *м*-$C_6H_4(COOH)_2$ и терефталевой *п*-$C_6H_4(COOH)_2$ кислот в парообразном состоянии. О характере частот ν(ОН) и ν(С=О) сообщалось ранее [1, 3].

Методика получения ИК-спектров поглощения ароматических кислот в парообразном состоянии аналогична использованной ранее [1–3]. ИК-спектры тех же кристаллических кислот, полученные для сравнения, записывали в области 400–4200 $см^{-1}$ на спектрофотометре ИКС-29 с использованием методики растирания образцов с вазелиновым маслом. Идентичность кристаллических кислот проверяли по их температурам плавления и по ИК-спектрам поглощения.

ОРТО-КРЕЗОТИНОВАЯ КИСЛОТА

Карбоксильная группа в *о*-крезотиновой (3-метил-2-оксибензойной) кислоте испытывает влияние двух заместителей: метильной и гидроксильной групп. Гидроксильная группа в кристаллической кислоте, согласно рентгеноструктурным данным [4], участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи (ВВС) с карбонильным атомом кислорода.

Нами получены ИК-спектры газообразной (рис. 1) и кристаллической *о*-крезотиновой кислоты. Найденные колебательные частоты и их отнесение представлены в табл. 1. При отнесении колебательных частот кристаллической кислоты учитывались результаты изучения колебательных спектров салициловой кислоты [2, 5].

Как показывает рассмотрение полученных ИК-спектров (рис. 1, табл. 1), *орто*-кризотиновая кислота, как и монозамещенные бензойные кислоты, в парообразном состоянии существует только в форме мономеров (в изученных условиях), о чем свидетельствуют значения характерных для мономеров частот гидроксильной ν(ОН) и карбонильной ν(С=О) групп. В ИК-спектрах кислоты как в парообразном, так и в кристаллическом состояниях, не найдены частоты валентных колебаний ν(ОН) свободной фенольной группы. Следова-

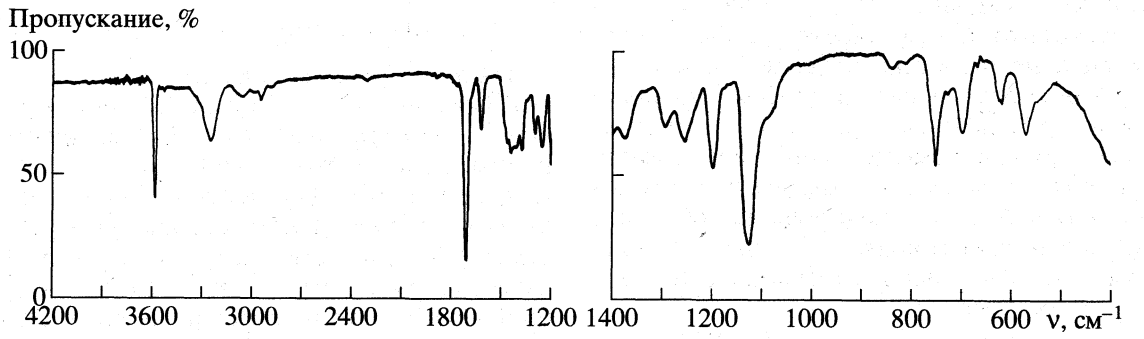


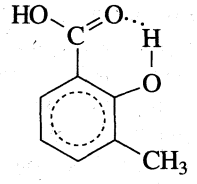
Рис. 1. ИК-спектр поглощения *о*-крезотиновой кислоты в парообразном состоянии при 147°С.

Таблица 1. Некоторые колебательные частоты ($см^{-1}$) *о*-крезотиновой кислоты в парообразном (I) и кристаллическом (II) состояниях

3-CH_3-2-OHC_6H_3COOH		Отнесение
I	II	
3579 ср	~2850 ш	$\nu(OH)_к$
~3240 ср, ш	~3240 ср, ш	$\nu(OH)_ф$
1708 с	1672 с	$\nu(C=O)$
1612 ср 1464 ср	1612 ср 1465 ср	ν(кольца)
1445 ср	1445 ср	$\delta_{as}(CH_3)$
~1400	?	$\delta(OH)_ф$ плоские
1375 сл	1424 ср	$\delta(OH)_к$ плоские
1200 ср	1370 сл	$\nu(C–O) + \delta(OH)$ плоские
1293 сл	1300 с	ν(кольца)
1256 ср	1235 с	$\nu(C–O)_ф$
1128 с	900 ср	$\delta(OH)_к$ неплоские
756 ср	750 с	$\delta(CH)$ неплоские
630 ср	?	$\delta(O=C–O)$

Обозначения: $(OH)_к$ – карбоксильная, $(OH)_ф$ – фенольная гидроксильные группы; ш – широкая, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая полосы поглощения.

тельно, эта группа, вовлеченная в образование прочной ВВС в кристаллической кислоте, остается связанной ею в мономере и в парообразном состоянии:



Валентное колебание $\nu(OH)$ связанной фенольной группы проявляется в ИК-спектрах парообразной и кристаллической кислоты в форме широкой полосы с максимумом при ~3240 $см^{-1}$. Эта частота несколько ниже соответствующей частоты в ИК-спектре парообразной салициловой кислоты [2]. Такое ослабление связи O–H в фенольной группе обусловлено, вероятно, влиянием метильной группы, смещающей электронную плотность по цепи атомов от себя, в результате чего карбонильный атом кислорода приобретает несколько больший отрицательный заряд и сильнее притягивает фенольный атом водорода, чем в салициловой кислоте.

Образование ВВС при участии карбонильного атома кислорода сильно понижает частоту $\nu(C=O)$ – до 1708 $см^{-1}$. Это можно объяснить участием π-электронов связи C=O, а также сопряженных с ней π-связей всей молекулы в образовании ВВС, в результате чего связь C=O несколько ослабляется.

Свободная гидроксильная группа в мономере *о*-крезотиновой кислоты с ВВС не испытывает существенных стерических влияний со стороны заместителей. Частота $\nu(OH)$ этой группы довольно высока (3579 $см^{-1}$), как и для *о*-аминобензойной кислоты [1], по сравнению с $\nu(OH)$ остальных *орто*-замещенных бензойных кислот, что обусловлено, очевидно, значительным положительным эффектом сопряжения фенольной группы OH, как и в случае аминогруппы. Метильная группа в значительно меньшей степени влияет на указанные частоты по сравнению с фенольной, однако, вносит вклад в общее влияние двух групп.

Частоты валентного $\nu(C–O)$ и плоского деформационного $\delta(OH)$ колебаний карбоксильного гидроксила найдены в интервалах, характерных для соответствующих частот в ИК-спектрах монозамещенных бензойных кислот, но обе несколько выше. Повышена и частота неплоского деформационного колебания гидроксильной группы карбоксила (1128 $см^{-1}$).

Плоское деформационное колебание фенольного гидроксила, включенного в шестичленный цикл ВВС, сильно взаимодействует с другими колебаниями. В ИК-спектре кристаллической салициловой кислоты это колебание, согласно расчетам [5], имеет частоту ~1385 $см^{-1}$. Наличие плеча в ИК-спектре *о*-крезотиновой кислоты при ~1400 $см^{-1}$ согласуется с частотой плоских деформационных колебаний фенольного гидроксила. При нагревании (в интервале 135–200°C) кислоты в газовой фазе наблюдалось незначительное увеличение интенсивности этого плеча, связанное, видимо, с небольшим ослаблением ВВС.

Частоты колебаний ароматического кольца и метильной группы в ИК-спектрах кристаллической и газообразной кислот близки.

ИЗО- И ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТЫ

Наличие двух карбоксильных групп в молекулах фталевых кислот обусловливает более прочное связывание молекул с образованием бесконечных цепей в кристаллическом состоянии [6, 7]. Для получения ИК-спектров поглощения этих кислот в парообразном состоянии потребовались более высокие температуры (~200–280°C). Как известно, при нагревании *о*-фталевой кислоты происходит ее дегидратация с образованием фталевого ангидрида. Получить ее ИК-спектр поглощения в газовой фазе не удалось. Спектры же га-

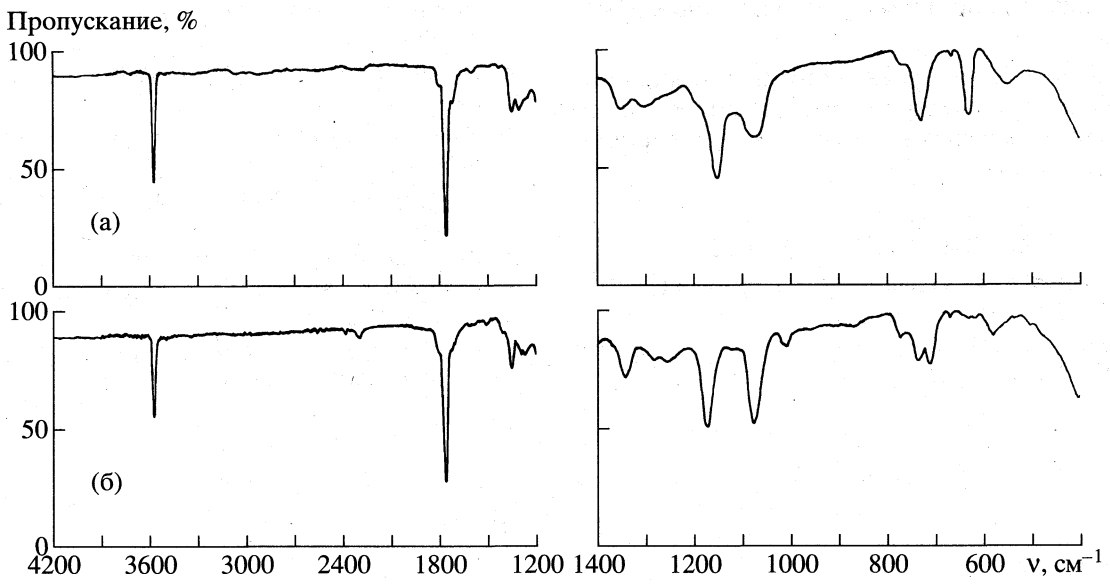


Рис. 2. ИК-спектры поглощения в парообразном состоянии: а – *м*-$C_6H_4(COOH)_2$ при 258°C, б – *п*-$C_6H_4(COOH)_2$ при 271°C.

зообразных изофталевой (*мета*-изомер) и терефталевой (*пара*-изомер) кислот нами получены.

На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения газообразных кислот. Найденные колебательные частоты и их отнесение даны в табл. 2. При этом отнесение частот в ИК-спектрах кристаллических кислот проводили с учетом данных [8]. Как и в случае монокарбоновых замещенных бензойных кислот, в ИК-спектрах фталевых кислот наблюдаются полосы гидроксильной и карбоксильной групп только мономерных молекул. Полосы димеров или других ассоциатов в спектрах отсутствуют. Следовательно, изо- и терефталевая кислоты в газовой фазе в изученных условиях существуют только в форме мономеров.

Частоты плоских колебаний карбоксильной группы, найденные в ИК-спектрах газообразных кислот, согласуются с расчетными частотами для монокарбоновых кислот [9]. В кристаллическом состоянии молекулы изофталевой кислоты имеют симметрию, близкую к C_{2v} [6], когда бензольное кольцо незначительно искажено, а геометрические параметры карбоксильных групп несколько различаются. Молекулы терефталевой кислоты, имеющие центр симметрии, в кристаллическом состоянии также незначительно искажены [7]. В газовой фазе при отсутствии межмолекулярных взаимодействий эти искажения, очевидно, устраняются. Связи OH и C=O обеих карбоксильных групп становятся равноценными, и в ИК-спектрах проявляются узкие полосы ν(OH), ν(C=O) антисимметричных колебаний гид-

Таблица 2. Некоторые колебательные частоты (см$^{-1}$) фталевых кислот в парообразном (I) и кристаллическом (II) состояниях

м-$C_6H_4(COOH)_2$		*п*-$C_6H_4(COOH)_2$		Отнесение
I	II	I	II	
3575 ср	3000–2500 ср, ш	3575 ср	3000–2500 ср, ш	ν(OH)
1760 с	1690 с, ш	1760 с	~1680 с, ш	ν(C=O)
1350 сл	1417 ср	1347 сл	1422 ср	δ(OH) плоские
1154 ср	1277 с, ш	1175 ср	1284 с, ш	ν(C–O) + δ(OH) плоские
1076 сл	925 ср, ш	1080 ср	940 ср, ш	δ(OH) неплоские
732 ср	727 с	737 сл	732 с	δ(CH) неплоские
633 ср	669 ср	715 сл	–	δ(O–C=O)

роксильных и карбонильных групп мономерных молекул.

В целом в ИК-спектрах обеих кислот в газовой фазе наблюдается небольшое число полос (рис. 2), что согласуется с высокосимметричным строением их мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Харитонов Ю.Я., Олейник И.И.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 151.
2. *Харитонов Ю.Я., Туйебахова З.К.* // Там же. 1989. Т. 307. № 6. С. 1426.
3. *Харитонов Ю.Я., Олейник И.И.* // Там же. 1987. Т. 294. № 2. С. 422.
4. *Gupta V.P., Prasad S.V.* // Indian J. Phys. 1969. V. 43. № 4. P. 223.
5. *Volovsek V., Colombo L., Furić K.* // J. Raman Spectrosc. 1983. V. 14. № 5. P. 347.
6. *Dorissen J.L.* // Acta Cristallogr. 1974. V. B30. № 11. P. 2764.
7. *Bailey M., Brown C.J.* // Ibid. 1967. V. 22. № 3. P. 387.
8. *Arenas J.T., Marcos J.I.* // Spectrochim. Acta. 1980. V. A36. № 12. P. 1075.
9. *Hadži D., Kidric J., Obradovic M., Trampuž C.* // Vestnic SKD. 1976. V. 23. № 1–4. P. 25.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 277–282

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542.61

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СОРБЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ α-АМИНОКИСЛОТ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ИОНИТАМИ ИЗ БИНАРНЫХ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

© 2000 г. Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркштович, Г. Л. Старобинец, П. М. Бычковский, Т. И. Борщенская

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 02.02.99 г.

При 293 K изучена молекулярная сорбция цвиттер-ионных форм четырех алифатических α-аминокислот (от глицина до лейцина включительно) двумя карбоксильными катионитами – монокарбоксилцеллюлозой (МКЦ) и КБ-4п2 в водородной форме из водно-этанольных растворов переменного состава. На основе представлений теории стехиометрической локализованной сорбции рассчитаны константы: сорбционного равновесия, предельной сорбционной емкости, межфазного распределения кислот и рассмотрены их свойства. Для всех кислот рассчитана энергия Гиббса сорбционного процесса в зависимости от мольной доли спирта (N_2). На основе метода инкрементов рассчитаны сольвофобные и полярные слагаемые энергии Гиббса. Обнаружено обращение сольвофобного эффекта при значениях N_2, превышающих 0.20 и 0.27 для КБ-4п2 и МКЦ соответственно. Рассмотрены следствия, обусловленные этим явлением: пересечение изотерм $\Delta G_t^\circ - N_2$ в одной точке, обращение правила Траубе и тенденция к уменьшению сорбционных характеристик аминокислот, содержащих массивные углеводородные радикалы (валин, лейцин), четко проявляющаяся при сорцбии на МКЦ.

Закономерности ионообменной сорбции органических ионов ионитами из водных и бинарных водно-органических сред с учетом влияния дополнительных (ван-дер-ваальсовских) взаимодействий установлены в работах [1–3]. Экспериментальные результаты исследований ионообменных равновесий в таких средах с участием аминокислот (АК) обобщены в [4], однако, закономерности молекулярной сорбции АК из этих сред изучены крайне недостаточно [2, 5, 6]. Результаты такого изучения позволяют оценить на основе принципа аддитивности вклад слагаемых гидрофобных, сольвофобных и полярных взаимодействий в энергию Гиббса сорбции, аналогично тому, как это выполнено в работе [7] при изучении переноса АК из водных в бинарные водно-органические среды. Дальнейшая детализация метода аддитивности позволяет оценить гидрофобные и сольвофобные эффекты групп CH_3, CH_2, CH и атомов C и H боковых радикалов АК. Сольвофобные эффекты играют большую роль в теории водно-органических и органических растворов, в теории сорбционных и биологических процессов (например, денатурация белков в смешанных водно-органических средах), но они недостаточно изучены экспериментально, и их природа далеко не выяснена [8, 9].

В настоящей работе изучена молекулярная сорбция алифатических α-АК двумя карбоксильными катионитами в водородной форме: монокарбоксилцеллюлозой (МКЦ) и промышленным катионитом КБ-4п2 (Н) (в дальнейшем КБ-4) из водно-этанольных растворов переменного состава. Карбоксильные катиониты взяты благодаря широкому проявлению ими разнообразных дополнительных взаимодействий [1, 2], МКЦ – как сорбент, весьма перспективный в качестве носителя и пролонгатора действия лекарственных веществ [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Сорбцию АК изучали при 293 ± 1 K методом отдельных навесок [11] при значениях pH (6–6.5), близких к нейтральным, когда подавляющей формой АК является цвиттер-ионная [12]. Использовали АК: глицин, DL-аланин, D-валин, DL-лейцин марки "х. ч." и этанол-ректификат. МКЦ (обменная емкость 3.5 мг-экв/г) получали по методике [10], а промышленный катионит КБ-4 (обменная емкость 9.5 мг-экв/г) очищали и кондиционировали в соответствии с методиками [13]. Определение АК во внешнем растворе производили по нингидринной методике [14]. Результаты измерений сорбции удовлетворительно воспроизводились, относительная погрешность измерений не превышала ±8 отн. %. Практическое отсутствие ионообменной сорбции подтверждается не только pH-метрически, но и определением степени диссо-

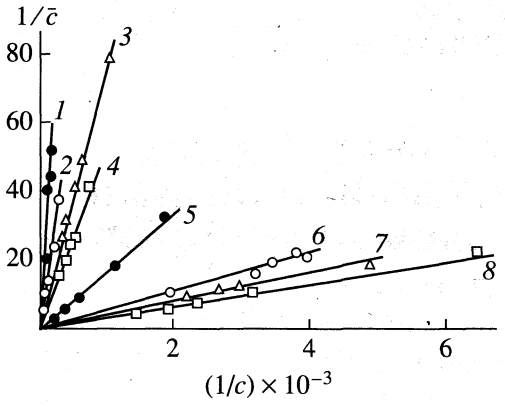


Рис. 1. Изотермы сорбции глицина $1/\bar{c}$ –$1/c$ катионитами КБ-4 (*1–4*), МКЦ (*5–8*) при N_2 = 0.00 (*1*, *5*), 0.27 (*2*, *6*), 0.54 (*3*, *7*), 0.73 (*4*, *8*).

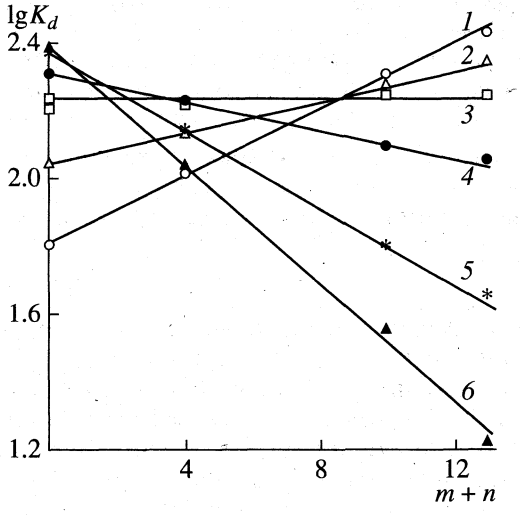


Рис. 2. Зависимости $\lg K_d$ от $(m + n)$ – суммы атомов С и Н в боковом радикале АК при сорбции АК на МКЦ из водных (*1*) и водно-этанольных растворов (*2–6*) при N_2 = 0.10 (*2*); 0.27 (*3*); 0.40 (*4*); 0.60 (*5*) и 0.80 (*6*). Значение углового коэффициента меньше 0.01 считается равным нулю.

циации карбоксильных групп методом ИК-спектроскопии [2, с. 166], а также путем оценки вкладов полярных и сольвофобных слагаемых в энергию Гиббса сорбции (см. ниже).

Практическое отсутствие ионного обмена объясняется подавлением ионизации слабокислых карбоксильных групп ионитов даже при очень слабом протекании ионного обмена и конкуренцией электростатических притяжений и отталкиваний, обусловленных очень большими дипольными моментами цвиттер-ионных групп АК [12]. Во всех случаях сорбционный процесс описывается изотермами типа ленгмюровских, линеаризация которых методом Бенези–Гильдебранда [15] приводит к уравнению стехиометрической локализованной сорбции [5]

$$\frac{1}{\bar{c}} = \frac{1}{KK_0}\frac{1}{c} + \frac{1}{K_0}, \qquad (1)$$

где $\bar{c}$ – равновесная моляльная концентрация АК в фазе сорбента (ммоль/г), c – равновесная моляльная концентрация АК во внешнем растворе (ммоль/г), K – константа сорбционного равновесия, K_0 – константа предельной сорбционной емкости. Значения этих констант рассчитывали по линейным зависимостям $1/\bar{c}$ –$1/c$ (см. рис. 1).

Из уравнения (1), записанного в виде

$$\bar{c}/c = KK_0/(1 + KC), \qquad (1a)$$

следует

$$\lim\left(\frac{\bar{c}}{c}\right)_{c\to 0} = \lim\left(\frac{KK_0}{1+KC}\right)_{c\to 0} = K_d = KK_0, \qquad (2)$$

где K_d – безразмерные константы межфазного распределения АК. Их значения рассчитывали также по тангенсам углов наклона касательных к начальным участкам изотерм $\bar{c}$–c. Оба способа расчета K_d хорошо согласуются (отклонение от среднего ~6%). Для дальнейших расчетов брали средние значения K_d, рассчитанные обоими методами. Энергию Гиббса при сорбции АК рассчитывали по уравнению

$$\Delta G_t^\circ = -2.3RT\lg K_d. \qquad (3)$$

Погрешность определения ΔG_t° не превышает 0.5 кДж/моль.

Для оценки инкрементов групп в величину $\lg K_d$ использовали экспериментально установленное и широко применяемое в исследованиях по экстракции [16] соотношение

$$I_{CH_3} = (4/3)I_{CH_2}, \text{ т.е. } I_C = I_H. \qquad (4)$$

Теоретическое обоснование соотношения (4) рассматривается в [17–19]. С учетом соотношения (4) может быть записано уравнение

$$\lg K_d = I_{пол} + (m+n)I_{сфб}, \qquad (5)$$

где $I_{пол}$ – инкремент глицина (в зависимости от N_2), m и n – число атомов С и Н соответственно в боковом радикале АК, $I_{сфб}$ – сольвофобный инкремент каждого из этих атомов (при N_2 = 0 – гидрофобный инкремент), равный тангенсу угла наклона прямой $\lg K_d$–$(m + n)$. Уравнение (5) хорошо соблюдается для обоих сорбентов (см. рис. 2 и табл. 1, 2).

Сольвофобные слагаемые ΔG_t° рассчитывали по соотношению

$$\Delta G_{t(сфб)}^\circ = -2.3RT(m+n)I_{сфб}, \qquad (6)$$

Таблица 1. Параметры сорбции АК на МКЦ из водно-этанольных растворов

N_2	K, г/ммоль	K_0, ммоль/г	K_d	$-\Delta G_t^\circ$, кДж/ моль	I_{CH_2}	$\Delta C_{t(сфб)}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta C_{t(пол)}^\circ$, кДж/моль
			глицин				
0.00	80	0.80	64	10.2			10.2
0.10	145	0.78	113	11.5			11.5
0.20	197	0.78	154	12.3			12.3
0.27	219	0.77	169	12.5			12.5
0.40	278	0.74	206	13.0			13.0
0.54	290	0.70	203	13.0			13.0
0.60	345	0.67	231	13.2			13.2
0.73	406	0.62	252	13.5			13.5
0.80	407	0.57	232	13.3			13.3
			аланин				
0.00	145	0.77	112	11.5	0.15	–1.1	10.4
0.10	178	0.76	135	12.0	0.08	–0.6	11.4
0.20	209	0.75	157	12.3	0.02	–0.2	12.1
0.27	223	0.74	165	12.4	0.00	0.0	12.4
0.40	216	0.69	149	12.2	–0.06	0.5	12.7
0.54	210	0.60	126	11.8	–0.14	1.1	12.9
0.60	216	0.58	125	11.8	–0.17	1.3	13.1
0.73	221	0.53	117	11.6	–0.24	1.8	13.4
0.80	221	0.48	106	11.6	–0.26	1.9	13.5
			валин				
0.00	299	0.67	200	12.9	0.15	–2.7	10.2
0.10	294	0.65	191	12.8	0.08	–1.4	11.4
0.20	290	0.63	183	12.7	0.02	–0.4	12.3
0.27	295	0.59	174	12.6	0.00	0.0	12.6
0.40	235	0.55	129	11.8	–0.06	1.2	13.0
0.54	138	0.50	69	10.3	–0.14	2.6	12.9
0.60	134	0.47	63	10.1	–0.17	3.1	13.2
0.73	123	0.43	53	9.7	–0.19	3.6	13.3
0.80	90	0.40	36	8.7	–0.26	4.8	13.5
			лейцин				
0.00	389	0.62	241	13.4	0.15	–3.6	9.8
0.10	352	0.61	215	13.1	0.08	–1.8	11.3
0.20	318	0.60	191	12.8	0.02	–0.5	12.3
0.27	295	0.59	174	12.6	0.00	0.0	12.6
0.40	222	0.55	122	11.7	–0.06	1.5	13.2
0.54	117	0.48	56	9.8	–0.14	3.4	13.2
0.60	100	0.46	46	9.3	–0.17	4.1	13.4
0.73	50	0.42	21	7.4	–0.24	5.8	13.2
0.80	41	0.39	16	6.8	–0.26	6.3	13.1

Таблица 2. Параметры сорбции АК на КБ-4 из водно-этанольных растворов

N_2	K, г/ммоль	K_0, ммоль/г	K_d	$-\Delta G_t^\circ$, кДж/ моль	I_{CH_2}	$\Delta C_{t(сфб)}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta C_{t(пол)}^\circ$, кДж/моль
			глицин				
0.00	12	0.25	3.0	2.9			2.9
0.10	17	0.24	4.0	3.0			3.0
0.20	22	0.23	5.0	3.8			3.8
0.27	22	0.23	5.0	3.9			3.9
0.40	27	0.22	6.0	4.5			4.5
0.54	50	0.20	10.0	5.7			5.7
0.60	58	0.19	11.0	5.8			5.8
0.73	94	0.17	16.0	6.7			6.7
0.80	113	0.15	17.0	7.0			7.0
			аланин				
0.00	20	0.20	4.0	3.1	0.06	–0.4	2.7
0.10	20	0.20	4.0	3.3	0.02	–0.2	3.1
0.20	21	0.19	4.0	3.4	0.00	0.0	3.4
0.27	26	0.19	5.0	3.7	–0.05	0.4	4.1
0.40	28	0.18	5.0	4.0	–0.08	0.6	4.6
0.54	41	0.17	7.0	4.9	–0.10	0.8	5.7
0.60	50	0.16	8.0	5.0	–0.11	0.8	5.8
0.73	79	0.14	11.0	5.8	–0.12	0.9	6.7
0.80	85	0.13	11.0	5.8	–0.13	1.0	6.8
			валин				
0.00	36	0.14	5.0	3.9	0.06	–1.1	2.8
0.10	29	0.14	4.0	3.4	0.02	–0.4	3.0
0.20	29	0.14	4.0	3.3	0.00	0.0	3.3
0.27	31	0.13	4.0	3.1	–0.05	0.9	4.0
0.40	23	0.13	3.0	3.0	–0.08	1.5	4.5
0.54	42	0.12	5.0	3.9	–0.10	1.9	5.8
0.60	45	0.11	5.0	3.8	–0.11	2.1	5.9
0.73	55	0.11	6.0	4.3	–0.12	2.3	6.6
0.80	70	0.10	7.0	4.6	–0.13	2.5	7.1
			лейцин				
0.00	58	0.12	7.0	4.6	0.06	–1.4	3.2
0.10	42	0.12	5.0	3.8	0.02	–0.6	3.2
0.20	33	0.12	4.0	3.1	0.00	0.0	3.1
0.27	25	0.12	3.0	2.8	–0.05	1.2	4.0
0.40	27	0.11	3.0	2.6	–0.08	1.9	4.5
0.54	36	0.11	4.0	3.3	–0.10	2.5	5.8
0.60	40	0.10	4.0	3.1	–0.11	2.7	5.8
0.73	50	0.10	5.0	3.8	–0.12	3.0	6.8
0.80	56	0.09	5.0	3.7	–0.13	3.2	6.9

Характерно, что полярные слагаемые энергии Гиббса, рассчитанные по разности $\Delta G_t^\circ - \Delta G_{t(\text{сфб})}^\circ$, при всех значениях N_2 (включая $N_2 = 0$) хорошо совпадают со значениями ΔG_t° глицина (см. табл. 1 и 2). Это служит дополнительным подтверждением того, что цвиттер-ионные группы не участвуют в ионообменном процессе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрациям этанола в бинарном растворе, выраженным через мольные доли (N_2), соответствуют два состава ($N_2 = 0.18$, $N_2 = 0.27$ – для КБ-4 и МКЦ соответственно), которые назовем для краткости "особыми". При этих составах для обоих сорбентов значения I_{CH_2} и сольвофобных слагаемых энергии Гиббса $\Delta G_{t(\text{сфб})}^\circ$ равны нулю (см. табл. 1 и 2). Следовательно, при указанных составах энергия Гиббса переноса всех АК в фазу сорбента становится равной ΔG_t° глицина, у которого нет бокового радикала, и все изотермы $\Delta G_t^\circ - N_2$ пересекаются в точке, абсцисса которой соответствует "особому" составу, а ордината равна ΔG_t° глицина. До точки пересечения порядок чередования изотерм $\Delta G_t^\circ - N_2$ соответствует правилу Траубе, т.е. сильнее всех кислот сорбируется лейцин, обладающий наибольшей массой бокового радикала и проявляющий самый большой сольвофобный эффект. При составах бинарного раствора, превышающих "особые", значения I_{CH_2} и $\Delta G_{t(\text{сфб})}^\circ$ становятся термодинамически невыгодными (см. табл. 1, 2). По-видимому, при таких значениях N_2 фаза сорбента становится более полярной, чем внешний раствор, и АК выталкиваются из этой фазы тем сильнее, чем больше масса бокового радикала, что сопровождается уменьшением сорбции и обращением правила Траубе: сильнее всех АК сорбируется глицин. Однако при всех составах бинарного раствора энергия Гиббса сорбции АК свидетельствует о том, что сорбция остается термодинамически выгодной благодаря преобладанию вклада полярного слагаемого $\Delta G_{t(\text{пол})}^\circ$ энергии Гиббса сорбции (ΔG_t°), обусловленного диполь-дипольными и индуцированными диполь-дипольными взаимодействиями цвиттерионных групп кислот и ионогенных групп ионитов.

Мы полагаем, что возрастание полярного эффекта с увеличением концентрации спирта обусловлено, главным образом, микрорасслоением бинарного раствора фазы набухшего ионита. Оно протекает таким образом, что гидрофобные радикалы молекул спирта ориентируются в сторону гидрофобных участков матрицы ионита, а спиртовые ОН-группы, силовые поля которых возрастают благодаря ослаблению экранирующего действия радикалов, участвуют в формировании полярной микрофазы, содержащей воду, ионогенные группы сорбентов и ОН-группы МКЦ. При достижении "особого" состава бинарного раствора сольвофобные эффекты фазы сорбента и внешнего раствора становятся равными, а при дальнейшем возрастании концентрации спирта происходит обращение сольвофобного эффекта.

Рассмотрим характер изменения констант сорбционного процесса в зависимости от природы АК и состава бинарного раствора. У глицина константы сорбционного равновесия (K) и межфазного распределения (K_d) растут симбатно полярному инкременту ($I_{\text{пол}}$), который возрастает с увеличением N_2 (табл. 1, 2). По мере возрастания массы бокового радикала АК значения констант K и K_d имеют наибольшие значения при малых значениях N_2, при которых полярные и сольвофобные слагаемые энергии Гиббса суммируются. Значения этих констант сильно уменьшаются при составах бинарного раствора, превышающих "особые", когда сольвофобные вклады становятся термодинамически невыгодными (табл. 1, 2).

Значения K_0 во всех случаях уменьшаются с увеличением N_2, вероятно, потому, что по мере возрастания концентрации спирта количество активных сорбционных центров уменьшается вследствие экранирования их силовых полей ОН-группами этанола.

Численные значения ΔG_t° при сорбции на МКЦ значительно выше, чем при сорбции на КБ-4. Это обусловлено тем, что степень ионизации ионогенных групп МКЦ ($pK \approx 4$) [20] гораздо выше степени ионизации ионогенной группы КБ-4 ($pK \approx 7$) [13, с. 41]. При одинаковых составах внешнего раствора величина сорбции на МКЦ приблизительно на порядок выше, чем на КБ-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 224 с.
2. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е.* Ионный обмен, сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 330 с.
3. *Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Е.* Карбоксильные катиониты в биологии / Под ред. Г.В. Самсонова. Л.: Наука, 1979. 270 с.
4. *Либинсон Г.С.* Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 179 с.
5. *Старобинец Г.Л., Борщенская Т.И., Максимова С.Г.* // Докл. АН Беларуси. 1983. Т. 27. № 2. С. 138.

6. *Ныс П.С., Савицкая Е.М.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 1536.
7. *Nozaki J., Tanford A.C.* // J. Biol. Chem. 1971. V. 216. № 7. P. 2211.
8. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 297 с.
9. *Куликов М.В., Зайчиков А.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 9. С. 1581.
10. *Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л.* Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Мн.: Университетское, 1989. 109 с.
11. *Старобинец Г.Л., Максимова С.Г.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 2079.
12. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Химия, 1964. С. 107.
13. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 195 с.
14. *Кононова К.А., Фаворская И.Н.* // Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим. 1961. Вып. 3. № 16. С. 135.
15. *Маршелл Э.* // Биофизическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 83.
16. *Коренман И.Н.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. С. 96.
17. *Grill S.J., Wadso J.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1976. V. 73. № 9. P. 2955.
18. *Tse J.S., Klein M.L.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 25. P. 2055.
19. *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 74.
20. *Устиченко Г.В.* Сорбция алкалоидов монокарбоксилцеллюлозой из водно-органических сред: Дис. … канд. хим. наука. Мн., 1986. 130 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 283–287

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.6:543.8

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И КОНСТАНТ ИОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ТРИПТОФАН–ВОДА–ВЫСОКООСНОВНЫЙ АНИОНИТ АВ-17-2П (ОН-ФОРМА) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПОДХОДОВ

© 2000 г. А. В. Казначеев, О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 08.02.99 г.

Рассчитаны коэффициенты активности ионов в фазе сорбента и константы ионного обмена в системе триптофан–вода–высокоосновный анионит АВ-17-2П (ОН-форма) с использованием различных подходов. Показана применимость методов В.С. Солдатова и Е.М. Кузнецовой для неосложненного ионного обмена.

Сорбция органических ионов на ионообменниках существенно отличается от сорбции минеральных ионов прежде всего тем, что первые, как правило, сорбируются ионитами не только за счет кулоновских сил, но и за счет специфических взаимодействий между ними и матрицей смолы. Аминокислоты взаимодействуют друг с другом, с растворителем и фазой ионообменника различными способами, включающими одновременно электростатические, гидрофобные и гидрофильные эффекты [1]. Для количественной оценки этих взаимодействий необходимо знание термодинамических параметров процессов сорбции (коэффициентов активности ионов в фазе ионообменника, констант ионного обмена, энергии сорбции Гиббса). Наибольшую трудность вызывает определение коэффициентов активности ионов в фазе сорбента и констант ионного обмена.

Ионный обмен можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию между электролитами раствора и нерастворимыми электролитами ионита (резинатами). Такая точка зрения [2] одинаково хорошо соответствует ионитам всех типов и позволяет применить для расчета коэффициентов активности ионов в фазе сорбента и констант ионного обмена следующие подходы: 1) термодинамический метод описания ионообменного равновесия [2], 2) описание термодинамических свойств электролитов [3].

Необходимо отметить, что подход [3] в отличие от метода [2] применим для систем, в которых основной вклад вносят электростатические взаимодействия. Поэтому для проверки адекватности моделей, применяемых для расчетов коэффициентов активности ионов в фазе сорбента и констант ионного обмена, необходимо исследовать систему, в которой протекает ионный обмен, не осложненный необменным поглощением. Нами изучалась сорбция двухзарядных анионов триптофана (Tp^{2-}) на аниоците АВ-17-2П в ОН-форме в концентрациях, не превышающих емкость сорбента по минеральным ионам. Растворы триптофана пропускали со скоростью 2 мл/мин через центрифужные стаканчики, содержащие по 0.2000 г (±0.0002) смолы до выравнивания концентраций аминокислоты на входе и выходе. Условия эксперимента приводили к установлению равновесия $ROH–Tp^{2-}$ для всех выбранных концентраций сорбата. Это позволило в дальнейшем рассматривать процесс как стационарный и рассчитывать некоторые параметры поглощения Tp^{2-} в приближении к равновесным условиям.

Данные условия при проведении эксперимента сводят к минимуму явление сверхэквивалентной сорбции, так как структуры, образующиеся за счет сорбат-сорбатных взаимодействий, разрушаются [1]. Контроль за содержанием триптофана в растворах вели спектрофотометрически при длине волны 279 нм на приборе "Specord M40" (Германия). Значение pH растворов составляло 11.5–12, что обеспечивало наличие только двухзарядных анионов аминокислоты и протеканию процесса сорбции в основном за счет кулоновских взаимодействий. Значение pH достигали путем прибавления NaOH к исходным растворам и контролировали с помощью универсального иономера "ЭВ-47". Для учета влияния воды на сорбцию триптофана определяли ее количество в фазе ионообменника гравиметрическим методом с использованием центрифугирования [4].

В процессе сорбции аминокислоты наряду с ионным обменом происходит перераспределение растворителя между внутренним и внешним растворами. Для каждой полимерной матрицы суще-

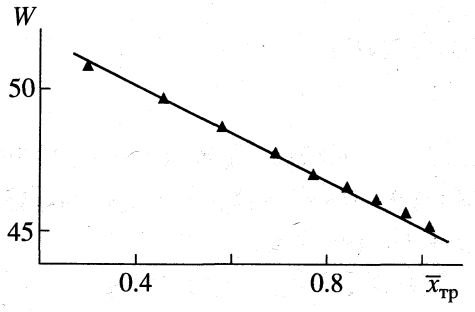


Рис. 1. Зависимость содержания воды W (моль H_2O/экв) от степени заполнения $\bar{x}_{тр}$.

ствует предельное набухание, при достижении которого упругие силы препятствуют дальнейшему росту объема ионита. В этом состоянии любое увеличение содержания осмотически активных частиц в фазе ионита (в данном случае двухзарядных анионов аминокислоты) приводит к уменьшению содержания растворителя, так как часть пространства в ионите занята этими осмотически активными частицами. Следовательно, с увеличением количества аминокислоты в фазе сорбента происходит дегидратация смолы (рис. 1). Необходимо подчеркнуть, что в данном случае вытесняется слабосвязанная вода гидратных оболочек. Общее количество вытесненной при сорбции воды составляет 13% от начального содержания ее в фазе ОН-анионита.

Термодинамический метод [2] применяется для непосредственного определения коэффициентов активности компонентов в фазе сорбента. Он выведен из основных термодинамических положений и представляет собой, таким образом, макроскопический подход. Уравнения для расчета коэффициентов активности ионов в фазе сорбента ($\bar{\gamma}$) имеют вид

$$\ln\bar{\gamma}_1 = -z_1\bar{x}_2 d\ln K_c + z_1\int_{\bar{x}_1}^{1}\ln K_c d\bar{x}_1 + z_1\int_{\bar{c}_1}^{\bar{c}_{01}}\frac{d\bar{c}_0}{z_1\bar{c}_1 + z_2\bar{c}_2} - \quad (1)$$
$$- z_1\bar{x}_2\left(\frac{dW}{d\bar{x}_1}\right)\ln\bar{a}_w + z_1 W_1\ln\bar{a}_{w1} - z_1 W\ln\bar{a}_w,$$

$$\ln\bar{\gamma}_2 = z_2\bar{x}_1 d\ln K_c - z_2\int_{0}^{\bar{x}_1}\ln K_c d\bar{x}_1 - z_2\int_{\bar{c}_{02}}^{\bar{c}_0}\frac{d\bar{c}_0}{z_1\bar{c}_1 + z_2\bar{c}_2} + \quad (2)$$
$$+ z_2\bar{x}_1\left(\frac{dW}{d\bar{x}_1}\right)\ln\bar{a}_w - z_2 W\ln\bar{a}_w + z_2 W_2\ln\bar{a}_{w2},$$

и константы ионообменного равновесия (K_a)

$$\ln K_a = \int_0^1\ln K_c d\bar{x}_1 + \int_{\bar{c}_{02}(\bar{x}_1=0)}^{\bar{c}_0(\bar{x}_1=1)}\frac{d\bar{c}_0}{z_1\bar{c}_1 + z_2\bar{c}_2} + \quad (3)$$
$$+ W_1\ln\bar{a}_{w1} - W_2\ln\bar{a}_{w2},$$

где z_1 и z_2 – заряды Tp^{2-} и OH^- соответственно; $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ – степени заполнения по Tp^{2-} и OH^-; K_c – кажущаяся константа ионного обмена; $\bar{c}_1$, $\bar{c}_2$ и $\bar{c}_0$ – концентрации Tp^{2-} и OH^- и их общее содержание соответственно в фазе ионита; W, W_1 и W_2 – содержание воды в ионите в ходе сорбции и в чистых моноионных формах Tp^{2-} и OH^- соответственно; $\bar{a}_w$, $\bar{a}_{w1}$, $\bar{a}_{w2}$ – активность растворителя в ионите в ходе сорбции и в чистых моноионных формах Tp^{2-} и OH^- соответственно. Уравнения (1)–(3) выводятся путем решения системы дифференциальных уравнений, одно из которых – уравнение Гиббса–Дюгема, другое – получается после дифференцирования логарифмической формы уравнения константы обмена.

Авторы работы [5] приводят вариант вывода уравнений, основанный на том же принципе [2], сокращая кажущуюся константу ионного обмена K_c, подчеркивая таким образом основной смысл расчета (расчет коэффициентов активностей компонентов-резинатов фазы ионита по активностям компонентов равновесного внешнего раствора). Выражения (1) и (2) состоят из трех частей: первая характеризует протекание ионного обмена в системе и состоит из первых двух слагаемых уравнения, вторая – концентрационный член, возникающий вследствие разновалентности обмена ионов OH^- и Tp^{2-}, третья – описывает изменение количества растворителя и его активности в фазе соорбента и состоит из трех последних слагаемых уравнения. С увеличением степени заполнения возрастает вклад концентрационного члена. Величина же первой части убывает, так как с увеличением степени заполнения происходит ослабление процесса ионного обмена. Влияние третьей части на величину коэффициента активности определяется степенью дегидратации смолы в процессе сорбции.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов активности Tp^{2-}, OH^- в фазе сорбента, рассчитанные данным способом, от степени заполнения. При выводе используемых для расчетов уравнений устанавливается, что коэффициент активности резината равен единице в набухшей моноионной форме смоле, т.е. при $\bar{x}_{тр} = 1$ коэффициент активности $\bar{\gamma}_{тр} = 1$. На величину коэффициентов активности аминокислоты влияют различ-

ные факторы, одни из них – количество частиц $Тр^{2-}$ внутри ионита и их состояние (связь с функциональными группами смолы, структурирование). С увеличением степени заполнения $\bar{x}_{тр}$ количество частиц $Тр^{2-}$ в фазе сорбента возрастает, и увеличиваются их коэффициенты активности. Результаты, полученные нами, подтверждают данные представления.

Действительно, ход зависимости $\bar{\gamma}_{тр} = f(\bar{x}_{тр})$ свидетельствует о росте коэффициентов активности с увеличением степени заполнения сорбента; в случае же, когда $\bar{x}_{тр} = 1$, что соответствует набухшей моноионной форме ионита, коэффициент активности триптофана в фазе сорбента $\bar{\gamma}_{тр} \approx 1$. Зависимость $\bar{\gamma}_{OH} = f(\bar{x}_{тр})$ носит иной характер (рис. 2, кривые *2*, *2'*). Коэффициенты активности ОН-ионов в фазе сорбента незначительно изменяются в процессе сорбции. Это, вероятно, обусловлено наличием во внешнем растворе большой концентрации гидроксил-ионов (pH 11.5–12), сдвигающих динамическое равновесие $\overline{OH}^- \rightleftharpoons OH^-$ влево. Даже при больших степенях заполнения, когда $\bar{x}_{тр}$ приближается к 1, значение коэффициента активности ОН-ионов в фазе сорбента мало отличается от величины на начальных стадиях процесса сорбции.

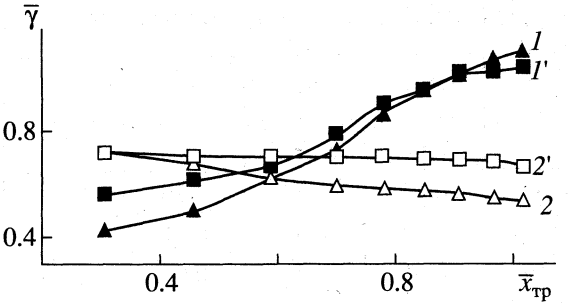


Рис. 2. Зависимости коэффициентов активности ионов $Тр^{2-}$ (*1*, *1'*) и OH^- (*2*, *2'*) от степени заполнения $\bar{x}_{тр}$ для метода [2] с учетом (*1*, *2*) и без учета (*1'*, *2'*) изменения количества воды в фазе сорбента.

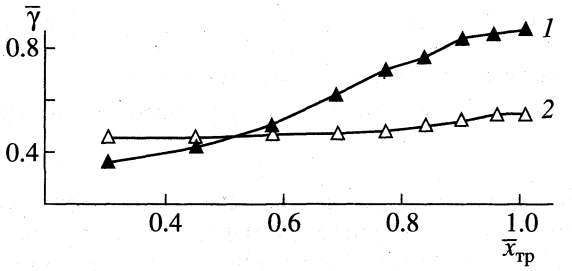


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности ионов $Тр^{2-}$ (*1*) и OH^- (*2*) от степени заполнения $\bar{x}_{тр}$ для метода [3].

Аналогичные выводы позволяет сделать и метод [3]. Зависимости коэффициентов активности ионов $Тр^{2-}$, OH^- в фазе сорбента, рассчитанные данным способом, от степени заполнения (рис. 3) подобны полученным по методу [2]. Подход [3] предлагается для расчета коэффициентов активности электролитов (γ) в различных растворителях и широком интервале концентраций:

$$\ln\gamma = -\frac{(2/3)\pi e_0^2 z_+ z_- q N_A^{1/3}}{10\sqrt{2}\varepsilon(\nu_+ + \nu_-)^{2/3} kT} m^{1/3} + \frac{\pi e_0^2 z_+ z_- q N_A m}{1000\sqrt{2}\varepsilon kT}\left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right) + \frac{(7/6)\pi e_0^2 z_+ z_- q N_A^{4/3}(\nu_+ + \nu_-)^{1/3} m^{4/3}}{10^4\sqrt{2}\varepsilon kT}\Phi, \quad (4)$$

где e_0 – заряд электрона; N_A – постоянная Авогадро, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ε – диэлектрическая проницаемость, m – моляльность, d_0 – расстояние наибольшего сближения ионов,

$$q^2 = (z_+^2\nu_+ + z_-^2\nu_-)/2 = z_+z_-(\nu_+ + \nu_-)/2;$$

z_+ и z_- – заряды катиона и аниона соответственно, ν_+ и ν_- – число катионов и анионов в формульном составе электролита

$$\Phi = \alpha_-\nu_-/\nu_+ + \alpha_+\nu_+/\nu_-;$$

α_+ и α_- – поляризуемости катиона и аниона соответственно. Этот метод носит микроскопический характер, расчеты проведены на уровне Макмилланда–Майера [6], в соответствии с которым, система рассматривается как набор заряженных частиц, помещенных в непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью, равной ее статическому значению. Подход [3] предполагает возможность сжатия ионной атмосферы (что имеет место при ионном обмене) и учитывает поляризационный эффект (который особенно заметен при больших концентрациях и наиболее характерен для органических ионов).

Уравнение (4) для вычисления коэффициентов активности ионов по способу [3] содержит малое число переменных, что упрощает расчеты по сравнению с методом [2]. Однако данный подход применим для систем, в которых основной вклад вносят электростатические взаимодействия. Кроме того, метод [3] не учитывает переноса растворителя между фазами ионита и раствора. Расхождения в результатах, полученных данным спосо-

Коэффициенты активности триптофана ($\bar{\gamma}_{тр}$) и гидроксил-ионов ($\bar{\gamma}_{OH}$) в фазе сорбента

$\bar{x}_{тр}$	$\bar{\gamma}_{тр}$	$\bar{\gamma}_{OH}$	$\bar{\gamma}_{тр}$	$\bar{\gamma}_{OH}$	$\bar{\gamma}_{тр}$	$\bar{\gamma}_{OH}$	$*\varepsilon_{тр}$, %	$*\varepsilon_{OH}$, %	$*\varepsilon_{тр}$, %	$*\varepsilon_{OH}$, %
	1	1	1'	1'	2	2	1, 2	1, 2	1', 2	1', 2
0.31	0.42	0.72	0.56	0.72	0.55	0.65	30.9	9.7	1.8	9.7
0.46	0.49	0.68	0.61	0.70	0.60	0.64	22.4	5.8	1.7	8.5
0.59	0.61	0.61	0.66	0.70	0.68	0.65	11.8	6.5	3.0	7.1
0.70	0.72	0.58	0.78	0.69	0.79	0.65	9.7	12.1	1.3	5.8
0.78	0.85	0.57	0.89	0.69	0.88	0.65	3.5	14.0	1.1	5.8
0.85	0.96	0.56	0.94	0.68	0.93	0.67	3.1	19.6	1.1	1.4
0.91	1.03	0.55	1.00	0.68	1.00	0.68	2.9	23.6	0	0
0.97	1.06	0.53	1.01	0.67	1.02	0.71	3.8	33.9	1.0	5.9
1.00	1.09	0.52	1.03	0.65	1.03	0.71	5.5	36.5	0	9.2

Обозначения: $*\varepsilon_i$ – относительное отклонение величин $\bar{\gamma}_{тр}$ и $\bar{\gamma}_{OH}$, рассчитанных методом Солдатова с учетом (1) и без учета (1') изменения количества воды в фазе сорбента и методом Кузнецовой (2).

бом и методом [2] с учетом изменения количества воды в фазе сорбента, достигают значительных величин (см. таблицу). Особенно ярко это проявляется на начальных стадиях процесса сорбции для коэффициентов активности $\bar{\gamma}_{тр}$ и при высоких степенях заполнения по триптофану для коэффициентов активности $\bar{\gamma}_{OH}$. Относительное отклонение соответствующих величин при этом достигает 30%. В остальных случаях значение ε не превышает 10%. Когда же для расчета применяется уравнение Солдатова, не содержащее части, описывающей изменения количества растворителя и его активности в фазе сорбента, полученные результаты практически совпадают с данными метода [3]. Таким образом, указанный вариант метода [2] и подход [3] применимы для систем, в которых имеет место незначительное изменение количества растворителя в фазе сорбента в процессе сорбции. В противном случае получаются недостоверные результаты и для расчета необходимо использовать метод [2], учитывающий перенос растворителя между фазами ионита и раствора.

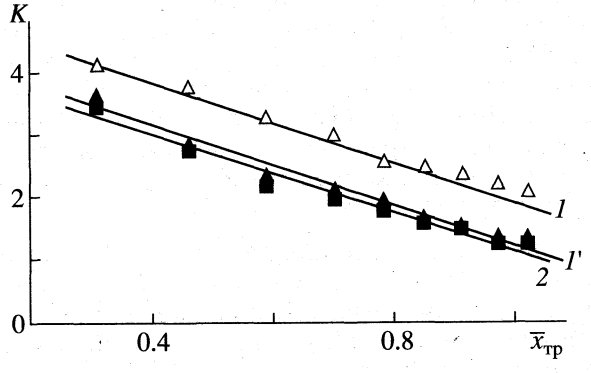


Рис. 4. Зависимости констант ионного обмена от степени заполнения $\bar{x}_{тр}$ для метода Солдатова с учетом (*1*) и без учета (*1'*) изменения количества воды в фазе сорбента и метода Кузнецовой (*2*).

Если протекает обмен анионов и тип зарядности катионов в обменнике и внешнем растворе одинаков (например, R^+ и Na^+ для нашей работы), то уравнение для расчета K_a можно представить, согласно [7], в следующей форме:

$$K_a = \frac{\bar{\gamma}_{-2}^{1/z_2}\bar{\gamma}_{-1}^{1/z_1}}{\bar{\gamma}_{-1}^{1/z_1}\bar{\gamma}_{-2}^{1/z_2}}\left(\frac{E}{c}\right)^{1/z_2 - 1/z_1}, \qquad (5)$$

где E – емкость обменника; c – общая концентрация внешнего раствора. Зависимости $K = f(\bar{x}_{тр})$ представлены на рис. 4. С увеличением степени заполнения наблюдается падение величин констант ионного обмена. Это объясняется тем, что по мере заполнения фазы сорбента процесс продолжает идти на труднодоступных группах, экранированных уже сорбированными частицами аминокислоты.

Таким образом, установлено, что при расчете коэффициентов активности аминокислоты в фазе сорбента и констант ионного обмена применимы методы [2] и [3] для неосложненного ионного обмена. Подход [2] описывает все возможные взаимодействия в системе в процессе сорбции и учитывает перенос растворителя между фазами ионита и раствора. Метод [3] применим для систем, в которых основной вклад вносят электростатические взаимодействия и имеет место незначительное изменение количества растворителя в

фазе сорбента в процессе сорбции. В данном случае можно также использовать сокращенное уравнение метода [2], без учета части, описывающей изменения количества растворителя и его активности в фазе сорбента. При изменении степени дегидратации смолы более чем на 10% необходимо применять только полное уравнение метода [2], так как погрешность расчета коэффициентов в фазе сорбента и констант ионного обмена другими подходами при этом резко возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Либинсон Г.С.* Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 182 с.
2. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 286 с.
3. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1765.
4. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.А., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 207 с.
5. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
6. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 359 с.
7. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химия. 1997. Т. 71. № 2. С. 378.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 288–292

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ

© 2000 г. И. В. Аристов, В. Ю. Хохлов, О. Н. Хохлова, О. В. Бобрешова, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.02.99 г.

Методами статистического многомерного анализа (метод главных компонент и регрессионный анализ) построены феноменологические математические модели зависимости констант распределения K_p и коэффициентов диффузии аминокислот в фазе ионита $\overline{D}$ от различных факторов (температуры и pH раствора, типов аминокислоты и анионита, ионной формы анионита). Сделан вывод, что анализ полученных моделей позволяет прогнозировать избирательность ионообменной сорбции аминокислот из их смесей анионитами.

Решение современных задач выделения и разделения многокомпонентных смесей, содержащих ароматические и гетероциклические аминокислоты, влияние которых на метаболизм в живых организмах трудно переоценить, является приоритетным [1–3]. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный и теоретический материал, позволяющий представить суть физико-химических процессов, протекающих в системе ионит–аминокислота. На его основе были разработаны методы выделения некоторых аминокислот [2, 3]. Наиболее перспективны ионообменные и электромембранные методы очистки и выделения индивидуальных аминокислот. Это связано с тем, что в водных растворах аминокислоты вследствие ионизации проявляют электрохимическую активность.

Сорбционные процессы, лежащие в основе указанных способов очистки и разделения аминокислот, характеризуются равновесными (константы распределения K_p) и кинетическими (коэффициент диффузии в фазе ионита $\overline{D}$) параметрами, которые сложным образом зависят от pH раствора, температуры, типа аминокислоты, пористости и исходной ионной формы анионита [4, 5].

Цель настоящей работы – разработка методов оптимизации условий сорбционного и электромембранного разделения ароматических и гетероциклических аминокислот с использованием методов многомерного статистического анализа.

Сущность процессов, происходящих в системе ионит–аминокислота при ионообменном и электромембранном выделении аминокислот, можно выразить простой феноменологической схемой: аминокислота избирательно сорбируется ионитом, затем диффундирует в фазе ионита и десорбируется (рис. 1).

Для оптимального проведения процесса ионообменной сорбции смесей аминокислот необходимо значительное различие в значениях K_p и $\overline{D}$ для каждой аминокислоты. В этом случае максимальное количество одной аминокислоты, имеющей наибольшее сродство к данному иониту в конкретных условиях, перейдет из раствора в фазу смолы (рис. 1а). Затем эта аминокислота может быть десорбирована в другой раствор.

Для того, чтобы оптимально проводить электромембранное выделение аминокислоты из многокомпонентного раствора (рис. 1б), необходимо также обеспечить наибольшее различие в параметрах K_p и $\overline{D}$ для разделяемых аминокислот. Наибольшему сродству аминокислоты к мембране будет соответствовать случай одновременного возрастания K_p и $\overline{D}$.

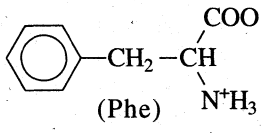
Увеличение селективности мембран обычно связывают с поиском новых мембранных материалов с повышенными значениями коэффициентов распределения (к примеру, константы растворимости Генри) и параметров переноса. Другим путем повышения избирательной селективности может быть поиск условий, обеспечивающих сродство целевого компонента и материала мембраны. При исследовании механизма проводимости катионо- и анионообменных мембран, приведенных в равновесие с различными аминокислотами [6], показано, что, в зависимости от значений констант равновесия (pK и pI) исследуемых аминокислот удельные электропроводности (а следовательно, коэффициенты диффузии ионов аминокислот в фазе мембран) существенно различаются. Этот факт подтверждает целесообразность развития методов оптимизации влияния и взаимодействия параметров проведения ионообменных и мемб-

ранных процессов разделения и очистки аминокислот на эффективность процессов сорбции–десорбции.

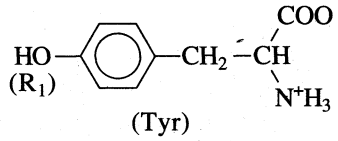
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены равновесные (K_p) и кинетические ($\bar{D}$) параметры процессов сорбции ароматических (Tyr – тирозин, Phe – фенилаланин) и гетероциклических (Trp – триптофан, His – гистидин) аминокислот высокоосновными анионитами макропористой (АВ-17-2П) и гелевой (АВ-17-8) структуры в Cl^- и OH^--ионных формах [3, 7]. Большинство используемых ионообменных мембран изготовлено на основе известных ионообменных смол, что и определяет общность механизмов сорбции–десорбции в системах ионит–раствор и мембрана–раствор. Сорбцию аминокислот анионитами проводили при различных температурах (293 и 333 K) и pH (7 и 11) равновесных растворов [3, 6].

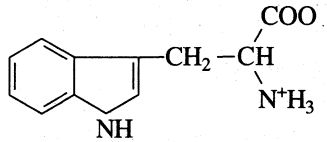
Структура аминокислот при pH 5.5–6.7 представлена ниже:



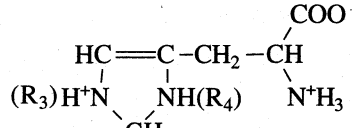
(Phe)



(Tyr)



(Trp)



(His)

В табл. 2 приведены некоторые физико-химические свойства изучаемых аминокислот.

Таким образом, в эксперименте было семь переменных, причем первые пять переменных (температура, pH, аминокислоты, тип анионита, ионная форма анионита), представленных в табл. 1, являются независимыми, т.е. задаются экспериментатором с высокой точностью, а две последние переменные (K_p, $\bar{D}$) зависят от условий про-

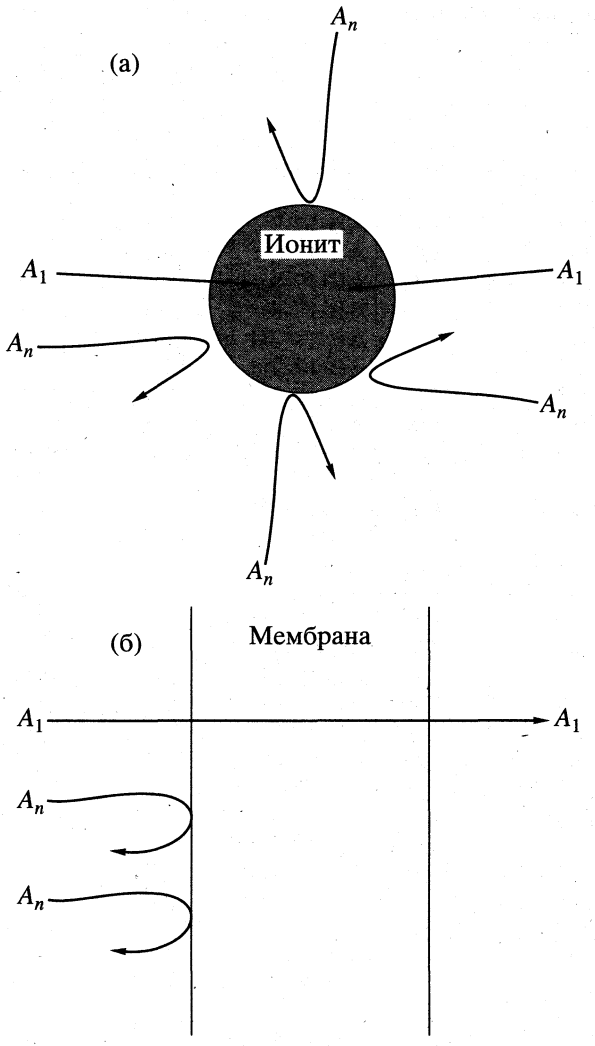


Рис. 1. Схема выделения аминокислоты из многокомпонентного раствора ионообменным (а) и мембранным (б) методами; $A_1, \ldots, A_n$ – компоненты раствора.

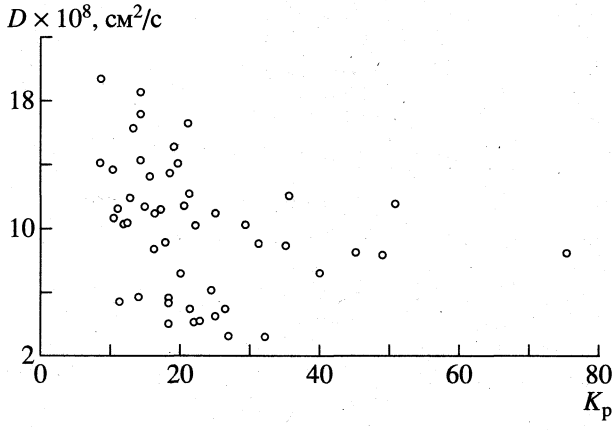


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии аминокислоты в анионите от величины константы распределения.

Таблица 1. Результаты эксперимента

T, K	pH	Ф	Ионит	Kp	$\bar{D} \times 10^8$, см^2/с
			Phe		
293	11	Cl	АВ-17-8	16.2	8.8
333	11	Cl	АВ-17-8	14.3	11.2
293	7	Cl	АВ-17-8	11.0	11.3
293	11	OH	АВ-17-8	19.7	9.2
333	11	OH	АВ-17-8	8.7	19.4
293	7	OH	АВ-17-8	35.6	12.1
293	11	Cl	АВ-17-2П	25.0	4.5
333	11	Cl	АВ-17-2П	18.6	13.5
293	7	Cl	АВ-17-2П	16.3	11.0
293	11	OH	АВ-17-2П	24.5	6.2
293	11	OH	АВ-17-2П	21.1	16.6
			His		
293	7	OH	АВ-17-2П	20.5	11.5
293	11	OH	АВ-17-8	14.1	5.7
333	11	OH	АВ-17-8	14.3	18.5
293	7	OH	АВ-17-8	14.9	11.4
293	11	Cl	АВ-17-2П	22.0	4.2
333	11	Cl	АВ-17-2П	14.3	14.3
293	7	Cl	АВ-17-2П	12.5	10.4
293	11	OH	АВ-17-2П	11.4	5.4
333	11	OH	АВ-17-2П	13.3	16.3
293	7	OH	АВ-17-2П	25.0	11.0
333	7	OH	АВ-17-8	10.4	13.7
333	7	Cl	АВ-17-8	8.6	14.1
333	7	OH	АВ-17-2П	21.3	12.2
333	7	Cl	АВ-17-2П	17.3	11.2
293	11	Cl	АВ-17-8	8.6	14.1
333	11	Cl	АВ-17-8	21.3	12.2
293	7	Cl	АВ-17-8	17.3	11.2
			Trp		
293	11	Cl	АВ-17-8	8.6	14.1
333	11	Cl	АВ-17-8	21.3	12.2
293	7	Cl	АВ-17-8	17.3	11.2
293	11	OH	АВ-17-8	19.6	14.1
333	11	OH	АВ-17-8	21.5	5.0
293	7	OH	АВ-17-8	11.9	10.3
293	11	Cl	АВ-17-2П	18.4	5.7
333	11	Cl	АВ-17-2П	19.1	15.2
293	7	Cl	АВ-17-2П	50.8	11.6
293	11	OH	АВ-17-2П	26.5	5.0
333	11	OH	АВ-17-2П	22.1	10.2
293	7	OH	АВ-17-2П	20.0	7.2
293	11	Cl	АВ-17-8	18.3	5.3
293	11	Cl	АВ-17-8	15.6	13.3
293	11	Cl	АВ-17-8	40.0	7.3
			Tyr		
293	11	Cl	АВ-17-8	27.0	3.3
333	11	Cl	АВ-17-8	29.4	10.3
293	7	Cl	АВ-17-8	75.2	8.7
293	11	OH	АВ-17-8	22.8	4.2
333	11	OH	АВ-17-8	12.8	11.9
293	7	OH	АВ-17-8	31.2	9.1
293	11	Cl	АВ-17-2П	32.4	3.2
333	11	Cl	АВ-17-2П	45.2	8.6
293	7	Cl	АВ-17-2П	49.0	8.4
293	11	OH	АВ-17-2П	18.4	4.1
333	11	OH	АВ-17-2П	10.5	10.7
293	7	OH	АВ-17-2П	35.0	9.0

ведения эксперимента. Общее количество экспериментов составило 52.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ МЕТОДОМ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

Метод главных компонент (МГК) является классическим методом снижения размерности пространства экспериментальных данных путем определения незначительного числа линейных комбинаций исходных признаков, объясняющих большую часть изменчивости данных в целом. Подробно МГК рассмотрен в ряде монографий по многомерному статистическому анализа (см., например [8]). Анализ главных компонент способствует лучшему пониманию мгогомерных объектов. Каждой главной компоненте можно придать определенный физический смысл.

В табл. 3 представлены собственные значения (x_i) и факторные нагрузки пяти главных компонент для исследуемых переменных. Из величин x_i видно, что >90% общей дисперсии относится к пяти основным компонентам и 29.7% – к первой главной компоненте (1 в табл. 3). Факторные нагрузки для каждой компоненты являются коэффициентами корреляции между исходными переменными и основными факторами. Именно факторные нагрузки используются для интерпретации главных компонент. Следует отметить, что две зависимые переменные (K_p и $\bar{D}$) являются значащими лишь в первом факторе с факторными нагрузками 0.71 и –0.80. Для переменных T и A (тип аминокислоты) факторные нагрузки в первом факторе соответственно равны –0.66 и 0.62. Таким образом, первый фактор выражает соотношение между двумя измеряемыми в эксперименте величинами (K_p, $\bar{D}$) и двумя независимыми переменными (T, A). Коэффициент распределения K_p возрастает в ряду аминокислот Phe < His < Trp < Tyr и со снижением температуры от 333 до 293 K, в то время как для коэффициента диффузии $\bar{D}$ характерна обратная зависимость от этих переменных. Кроме того, между переменными K_p и $\bar{D}$ существует отрицательная корреляция (рис. 2), которая показывает, что увеличение $\bar{D}$ сопровождается снижением K_p.

Второй, третий и четвертый факторы в табл. 3 описываются соответственно переменными pH, формой и пористостью ионита. Эти переменные практически не оказывают значимого влияния на величины K_p и $\bar{D}$. В пятом факторе проявляется слабая корреляционная связь между ионной формой ионита и типом аминокислоты.

Таким образом, метод главных компонент позволил более точно определить структуру экс-

Таблица 2. Некоторые свойства аминокислот

Аминокислота	a	b	c	M	S	T_p, K	pI	pK_1	pK_2	pK_R
Phe	26.68	6.98	5.34	165	3.00	557	5.91	2.58	9.24	–
Tyr	11.07	9.03	5.09	181	0.05	617	5.63	2.20	10.07	9.40
Trp	5.30	8.61	16.20	204	1.10	555	5.88	2.38	9.49	11.60
His	15.36	8.92	6.88	155	4.19	550	7.64	1.77	9.18	5.92 10.90

Обозначения: a, b, и c – размеры элементарной ячейки, Å; M – молекулярная масса; S – растворимость в воде, г/100 г H_2O; T_p – температура разложения; pK_1, pK_2 и pK_R – значения pK протолиза α-COOH-, α-NH_2- и R-групп соответственно.

периментальных данных, учитывающую внутренние взаимосвязи между переменными. Можно утверждать, что параметры K_p и $\bar{D}$, определяющие сорбционные процессы, в основном, зависят от типа аминокислоты и температуры.

Для составления феноменологической модели, учитывающей количественную зависимость величин K_p и $\bar{D}$ от исходных факторов применим множественный регрессионный анализ.

РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Метод многомерного регрессионного анализа [9] позволяет установить количественную связь между независимыми переменными, их комбинациями и экспериментальными откликами. В результате проведения регрессионного анализа были получены два полиномиальных уравнения:

$$K_p = 5.0A^2 + 6.5A + 17.6(\text{pH})^2 + \\ + 5.8\text{pH} - 3.2\Phi - 4.7\Phi A - 3.8A\text{pH} \quad (1)$$

с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.91$ и

$$\bar{D} \times 10^8 = 11.1T^2 - 4.6T - 1.8A + \\ + 1.7T\text{pH} - 0.9TA \quad (2)$$

с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.96$.

Полученные регрессионные уравнения с высокой степенью значимости описывают связь K_p и $\bar{D}$ с независимыми переменными. Высокие коэффициенты детерминации означают, что соответственно 91 и 96% разброса экспериментальных результатов описываются уравнениями (1) и (2). Таким образом, полученные уравнения могут быть использованы как для содержательного (физико-химического) анализа происходящих процессов, так и для прогнозирования (интерполяции) величин K_p и $\bar{D}$ в различных условиях проведения экспериментов.

Покажем на некоторых примерах возможности применения уравнений (1) и (2) для оптимизации условий избирательной сорбции из двухкомпонентной аминокислотной смеси.

Система тирозин–гистидин. Подставляя соответствующие кодированные значения A (+1 и –0.5) для обеих амнокислот в уравнения (1) и (2), получаем следующую систему уравнений, характеризующих сорбционную активность этих аминокислот:

$$K_p(\text{Tyr}) = 11.5 + 17.6(\text{pH})^2 - 7.9\Phi + 2.0\text{pH}, \\ K_p(\text{His}) = -2.0 + 17.6(\text{pH})^2 - 0.9\Phi + 7.7\text{pH}, \\ \bar{D} \times 10^8(\text{Tyr}) = 11.1T^2 - 5.5T + 1.7T\text{pH} - 1.8, \\ \bar{D} \times 10^8(\text{His}) = 11.1T^2 - 4.1T + 2.7T\text{pH} + 0.9. \quad (3)$$

Анализ системы уравнений (3) показывает, что при одинаковой температуре коэффициенты диффузии тирозина и гистидина практически идентичны и не могут оказать существенного влияния на избирательность поглощения аминокислот анионитами, тогда как константы распределения K_p зависят от pH равновесного раствора и ионной формы ионита. Причем эти зависимос-

Таблица 3. Собственные значения (x_i) пяти главных (1–5) компонент и факторные нагрузки

Переменные	1	2	3	4	5
T	–0.66*	–0.43	–0.40	–0.20	0.31
pH	–0.16	–0.87*	0.20	0.11	–0.28
Ф	–0.20	0.03	0.71*	–0.35	0.53*
И	–0.18	0.05	0.17	0.92*	0.28
A	0.62*	–0.45	–0.06	0.02	0.53*
K_p	0.71*	0.05	–0.45	–0.01	0.27
$\bar{D}$	–0.80*	0.20	–0.37	0.03	0.26
x_i	2.08	1.19	1.07	1.02	0.96
σ_i, %	29.7	17.1	15.3	14.6	13.7

Примечание. Звездочкой обозначены факторные нагрузки, превышающие 0.5; σ_i – дисперсия; Ф – форма ионита (И), A – тип аминокислоты.

ти имеют различный характер для тирозина и гистидина, что обусловлено кислотно-основными свойствами их *R*-радикалов. На константу межфазного распределения тирозина наибольшее влияние оказывает ионная форма ионита, тогда как на K_p гистидина – величина pH раствора. Тип ионита не оказывает заметного влияния на константы распределения аминокислот.

Если мы возьмем анионит в хлоридной форме, а исходную смесь аминокислот при значении pH раствора, равном 7, то величины констант распределения тирозина и гистидина соответственно составят 35.0 и 12.7. Такого различия в константах распределения будет достаточно, чтобы анионит избирательно поглощал тирозин, а гистидин преимущественно оставался в растворе.

Эти результаты имеют довольно тривиальную физико-химическую интерпретацию. Если мы обратимся к значениям изоэлектрических точек изучаемых аминокислот (табл. 2), то станет ясно, что в растворе при pH 7 тирозин находится в цвиттерионной и анионной формах, тогда как гистидин – в цвиттер-ионной и катионной формах. Именно поэтому анионитами преимущественно будет поглощаться тирозин, а не гистидин.

Система фенилаланин–гистидин. В этом случае получаются следующие зависимости величин K_p и $\bar{D}$ от условий проведения разделения:

$$\begin{aligned} K_p(\text{Phe}) &= -1.5 + 17.6(\text{pH})^2 - 1.5\Phi + 9.6\text{pH}, \\ K_p(\text{His}) &= -2.0 + 17.6(\text{pH})^2 - 0.9\Phi + 7.7\text{pH}, \\ \bar{D}\times 10^8(\text{Phe}) &= 11.1T^2 - 3.5T + 1.7T\text{pH} + 1.8, \\ \bar{D}\times 10^8(\text{His}) &= 11.1T^2 - 4.1T + 2.7T\text{pH} + 0.9. \end{aligned} \quad (4)$$

Все коэффициенты регрессии в (4) практически не зависят от типа исследуемой аминокислоты. В этом случае очень трудно подобрать условия для того, чтобы избирательно выделить только одну аминокислоту ионообменной сорбцией на анионите.

По своим физико-химическим показателям, в частности, значениям изоэлектрических точек система фенилаланин–гистидин практически идентична системе тирозин–гистидин, рассмотренной выше. Несмотря на это, разделение данной смеси представляет трудности, так как величины K_p для фенилаланина и гистидина равны 17.6 и 20.5 соответственно. Этим значениям констант распределения соответствуют экспериментальные условия: pH 7 и хлоридная форма анионита. Увеличение pH равновесного раствора до 11 приводит к одновременному возрастанию величин K_p до 27.2 и 28.2.

Рассмотренные примеры показывают, что несмотря на похожесть двухкомпонентных аминокислотных смесей фенилаланин–гистидин и тирозин–гистидин, они проявляют различные свойства при избирательной реакции ионного обмена.

Система тирозин–триптофан. В отличие от предыдущих систем, аминокислоты в рассматриваемой смеси имеют близкие изоэлектрические точки. Поэтому представляет интерес изучить подобную систему. Для нее получаем следующие регрессионные зависимости:

$$\begin{aligned} K_p(\text{Tyr}) &= 11.5 + 17.6(\text{pH})^2 - 7.9\Phi + 2.0\text{pH}, \\ K_p(\text{Trp}) &= 4.5 + 17.6(\text{pH})^2 - 5.6\Phi + 3.9\text{pH}, \\ \bar{D}\times 10^8(\text{Tyr}) &= 11.1T^2 - 5.5T + 1.7T\text{pH} + 0.9, \\ \bar{D}\times 10^8(\text{Trp}) &= 11.1T^2 - 5.1T + 2.7T\text{pH} - 0.9. \end{aligned} \quad (5)$$

В этом случае зависимости $\bar{D}$ от условий проведения эксперимента также одинаковы для обеих рассматриваемых аминокислот. Поэтому представляет интерес просчитать, насколько сильно различаются величины K_p при различных условиях сорбции. Значения K_p для обеих аминокислот возрастают при переходе от OH^- к Cl^--форме анионитов и при увеличении pH от 7 до 11. Максимальные значения K_p для триптофана и тирозина соответственно равны 31.3 и 39.0. Эти значения показывают, что обе аминокислоты хорошо сорбируются анионитами в данных условиях, но немного более селективной сорбции следует ожидать от тирозина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беликов А.М.* // Вестн. АН СССР. 1973. № 8. С. 33.
2. *Dechow F.* // Ion Exchangers / Ed. K. Dortner. N.Y.: Springer, 1992. P. 1097–1117.
3. *Селеменев В.Ф.* Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит–вода–аминокислота: Дис. … докт. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1993. 653 с.
4. *Гельферих Ф.* Иониты, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 460 с.
5. *Fang Z.* // Spectrochim. Acta. Rev. 1991. V. 14. P. 235.
6. *Кулинцов П.И., Бобрешова О.В., Аристов И.В. и др.* // Электрохимия. В печати.
7. *Хохлов В.Ю.* Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами: Дис. … канд. хим. наук. Воронеж, 1997. 140 с.
8. *Иберла К.* Факторный анализ. М.: Финансы и статистика, 1980. 400 с.
9. *Себер Д.* Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. 456 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 293–296

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 547:532.783

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ ДИСКОТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2000 г. О. Б. Акопова*, Л. С. Шабышев*, З. П. Ветрова**, Н. Т. Карабанов**

*Ивановский государственный университет

**Нижегородский государственный университет

Поступила в редакцию 11.12.98 г.

Описана новая жидкокристаллическая столбчатая фаза, которую изучали в качестве неподвижной фазы как индивидуально, так и в двухкомпонентных смесях. Смеси гомологического ряда тетраалканоилоксигидрохинонов изучены с помощью дифференциального термического анализа, рентгеноструктурного анализа и поляризационного микроскопического анализа: построены фазовые диаграммы смесей в циклах нагрева и охлаждения, рассмотрены их особенности. Газохроматографическим методом исследованы смеси седьмого, восьмого и девятого гомологов. Показано, что при изучении фазовых переходов газохроматографическим методом гомологов со столбчатыми фазами следует учитывать фактор "чет–нечет" в длине углеводородного радикала. Определены характеристики удерживания тестовых соединений и коэффициенты селективности (K_c) для трудно разделяемых пар соединений. Для системы Хроматон–ДЖК (дискотические жидкие кристаллы) по эталонным соединениям рассчитаны факторы полярности Роршнайдера. Для исследованных гомологов установлены аналоги среди предпочтительных неподвижных фаз в хроматографии.

Особенности надмолекулярной структуры жидких кристаллов (ЖК) позволяют применять их в газовой хроматографии как высокоселективные стационарные фазы. Число публикаций по таким фазам постоянно растет. В данной работе описывается новая ЖК-столбчатая фаза, которую изучали в качестве неподвижной фазы как индивидуально, так и в двухкомпонентных смесях. Только несколько статей по применению таких фаз в хроматографии было опубликовано [1–4]. Гомологическая серия тетраалканоилоксигидрохинонов – дискотических жидких кристаллов (ДЖК) и нежидкокристаллических членов ряда была синтезирована на базе тетрагидроксихинона по методике [5]. Температуры фазовых переходов синтезированных ЖК соответствовали литературным данным [5]. Эти соединения образуют мезофазы с гексагональной упаковкой молекул в колонки в узком интервале температур [5, 6]. Седьмой гомолог имеет наиболее широкий интервал существования дискофазы, но и он не превышает шести градусов Цельсия [7]. С целью поиска смесей с широким интервалом существования дискофазы и изучения их поведения в газохроматографическом анализе были приготовлены смеси пяти гомологов этого ряда (от шестого до десятого) друг с другом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовые диаграммы. Фазовые диаграммы смесей соединений ряда тетраалканоилоксигидрохинонов строились на основе данных дифференциального термического анализа (ДТА) и уточнялись с помощью политермической поляризационной микроскопии (ПМА), а также рентгеноструктурного анализа (РСА). Соединения изученного ряда полностью смешиваются в изотропножидкой фазе. Жидкокристаллические члены ряда полностью смешиваются и в мезофазе. Большинство смесей образуют непрерывные твердые растворы. Следует отметить некоторые особенности фазовых диаграмм смесей (рис. 1). Линии ликвидуса мезофазы при нагреве и охлаждении в изученных смесях не совпадают. Запаздывание в появлении мезофазы при охлаждении является характерным для дискотических мезофаз [8]. У смесей область существования дискофазы значительно расширяется и смещается в сторону более низких температур.

Анализ фазовых диаграмм смесей показал, что смесь седьмого гомолога с девятым (70/30 мол. %) имеет при охлаждении наиболее низкие температуры фазовых переходов в дискофазу (рис. 1г). Восьмой гомолог с девятым также неограниченно смешиваются. Эти две смеси уже имеют энантиотропные переходы в довольно широком интервале температур (рис. 1г, 1и). Исследования фазовых переходов в смесях седьмого гомолога с девятым позволило выявить появление высокотемпературной кристаллической фазы, которая не обнаруживается у чистых компонентов смеси (рис. 1г). В данной работе описываются газохро-

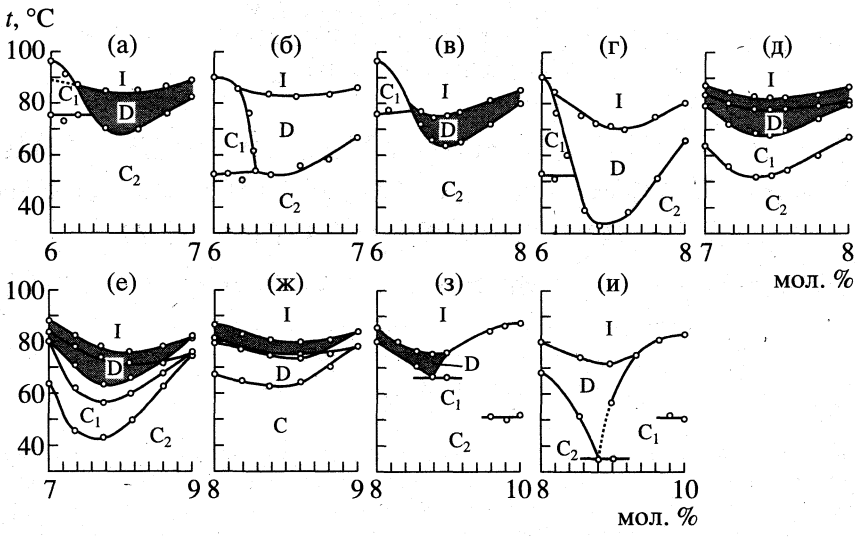


Рис. 1. Фазовые диаграммы смесей в цикле нагрева (а, в, з и д, е, ж – заштрихованная область) и в цикле охлаждения (б, г, и и д, е, ж – незаштрихованная область); 6–10 – номера гомологов; I – изотроп, D – колончатая фаза, C, C_1, C_2 – твердые фазы.

матографические исследования соединений этого ряда и их смесей.

Газохроматографические исследования (материалы и приборы). Газохроматографические исследования проводили с соединениями одного гомологического ряда. Гомологи 7, 8 и 9 были нанесены на Хроматрон–NAW в количестве 10 мас. %, методом послойного формирования [9]. Измерения выполняли в изотермических условиях, используя хроматограф модели "Цвет" с пламенным ионизационным детектором. В цикле нагрева колонка выдерживалась 30 мин, в цикле охлаждения – 60 мин. В циклах нагрева и охлаждения хроматографическая колонка с жидкокристаллическим сорбентом характеризовалась временем удерживания t_r, мин; удерживаемым объемом V_r, мл/г; коэффициентом селективности K_c; хроматографическим фактором полярности, а также оценивалась сорбционная емкость различных форм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер кривых зависимости логарифма объема удерживания как функции обратной температуры (рис. 2а) для системы Хроматон–10 мас. % 8-го гомолога (четного) в цикле нагрева и охлаждения колонки для сорбатов при переходе ДЖК из твердого состояния в дискофазу не подчиняется общепринятому представлению о фазовых переходах каламитных ЖК с толщиной пленки на твердом носителе 60–80 нм [10]. В точке перехода не наблюдается резкого скачкообразного изменения величины V_r. Наоборот, начиная с 79°C, имеется постепенное увеличение значения V_r вплоть до t = 82°C, а затем происходит спад в изотропной области (рис. 2а). По этим данным интервал существования мезофазы для восьмого гомолога всего лишь 3°C. В цикле охлаждения этот интервал составляет 4°C, однако он сдвинут в область низких температур, при этом наблюдается резкое увеличение значения V_r при переходе из одного агрегатного состояния в другое.

Для 9-го гомолога (нечетного) имеем иную картину (рис. 2б). Характер кривых логарифма объема удерживания, как функция обратной температуры подчиняется общепринятому представлению о фазовых переходах каламитных жидких кристаллов, но из кривых видно все-таки, что имеется некоторое запаздывание, т.е. наблюдается "точка предплавления" (76–79°C). Начиная с 79°C, происходит резкое увеличение объема удерживания, вплоть до 83°C. В цикле нагрева, таким образом, интервал существования мезофазы равен 7°C, в цикле охлаждения – 8°C. Однако по данным ПМА и РСА при нагреве девятого гомолога не обнаружена колончатая фаза. Этот гомолог является монотропным дискотическим жидким кристаллом. Возможно, наблюдаемое явление объясняется наличием высокотемпературного твердофазного перехода, который обнаружен у девятого гомолога при изучении фазовых диаграмм смесей его с седьмым гомологом (рис. 1е).

Для выяснения причин такого поведения была изучена смесь 8-го и 9-го гомологов в эквимолярном отношении, когда возможно проявление конкурентной способности молекул за адсорбционные центры носителя (Хроматона). Кроме того, расположение молекул ДЖК относительно друг друга должно влиять на величину V_r сорбатов. Исследование зависимости $\lg V_r = f(1/T)$ (рис. 2в) для

системы Хроматон–10% смеси 8-го и 9-го гомологов в цикле нагрева показало, что в области мезофазы характеристики удерживания резко возросли, а именно, в 20 раз по сравнению с четным гомологом и только в 2 раза по сравнению с нечетным. Следует отметить, что при наличии четных и нечетных заместителей в молекулах смеси гомологов изменение температурного интервала носит знакопеременный характер, при этом возможно расширение температурного интервала существования мезофазы. Эти данные согласуются с результатами, полученными ранее для производных трифенилена [11].

В цикле нагрева не удалось обнаружить точки "предплавления". В цикле охлаждения точка "предплавления", соответствующая 59°C, была зафиксирована (рис. 2г). Поэтому здесь наблюдаем расширение температурного интервала существования дискофазы с 82 до 59°C. Необходимо также отметить, что в цикле охлаждения при $t = 82$°C наблюдается инверсия пиков для бензола и циклогексана (рис. 2г), поэтому правомочно предположение о конкурентоспособности адсорбции, в результате которой происходит разупорядочение молекул с частичной потерей свойств, присущих ДЖК.

Из вышеизложенного следует, что при газохроматографическом изучении фазовых переходов гомологического ряда ДЖК следует учитывать фактор "чет–нечет" в длине углеводородного радикала. Этот фактор влияет на характеристики удерживания сорбатов и селективность хроматографической колонки. Действительно, при сравнении коэффициента селективности (K_c), рассчитанного для нескольких пар соединений, было показано, что величина K_c отличается при переходе от одного гомолога к смеси гомологов (таблица). Лучшее разделение сорбатов достигается в цикле

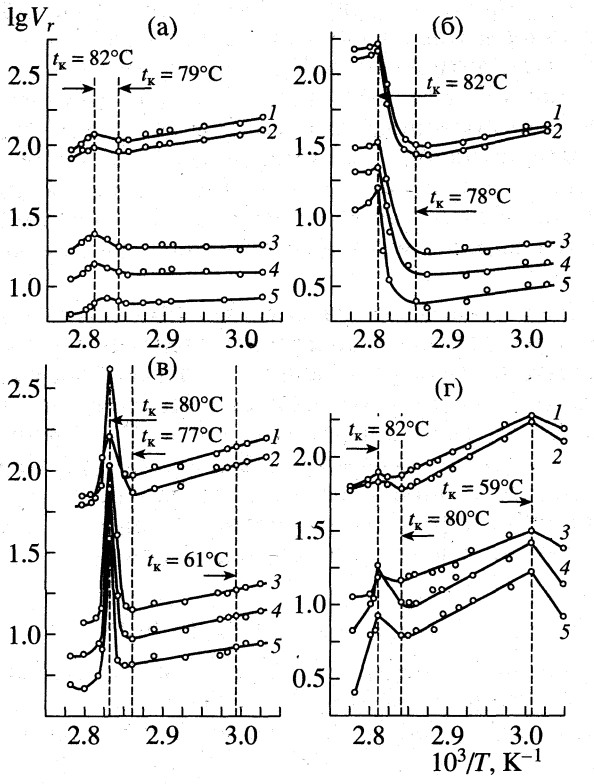


Рис. 2. Температурные зависимости исправленных объемов удерживания для систем Хроматон NAW + + 10 мас. % 8-го (а), 9-го (б), 8-го и 9-го (в) гомологов в цикле нагрева и +10 мас. % 8-го и 9-го гомологов (г) в цикле охлаждения: *1* – *м*-ксилол, *2* – этилбензол, *3* – бензол, *4* – циклогексан, *5* – гексан.

охлаждения колонки. В случае смеси двух гомологов ДЖК целесообразнее проводить разделение в цикле нагрева колонки.

Сорбционные свойства ДЖК были оценены по методу Роршнайдера при использовании хро-

Коэффициенты селективности K_c в циклах нагрева и охлаждения хроматографической колонки

t, °C	ТПС	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
		цикл нагрева					цикл охлаждения				
66	А	0.62	0.30	0.10	1.74	1.76	0.69	0.30	0.11	1.74	1.76
73	А	0.62	0.40	0.11	1.74	1.76	0.72	0.49	0.12	1.74	1.77
82	А	0.63	0.41	0.11	1.73	1.76	0.68	0.41	0.12	1.73	1.76
66	Б	0.25	0.29	0.07	1.60	1.62	0.57	0.30	0.10	1.70	1.73
78	Б	0.62	0.33	0.09	1.68	1.70	0.65	0.48	0.12	1.73	1.76
83	Б	0.42	0.33	0.12	1.65	1.68	0.66	0.37	0.13	1.72	1.75
78	В	0.56	0.63	0.13	1.76	1.79	0.40	0.45	0.13	1.68	1.72
80	В	0.63	0.42	0.13	1.71	1.74	0.56	0.41	0.14	1.70	1.74
82	В	0.79	0.37	0.11	1.76	1.78	0.78	0.25	0.11	1.58	1.62

Обозначения: ТПС – тестовые пары сорбатов Хроматон NAW + 8-й гомолог (А), Хроматон NAW + 9-й гомолог (Б), Хроматон NAW + 8-й и 9-й гомологи (В); I – *м*-ксилол–этилбензол, II – этилбензол–бензол, III – циклогексан–гексан, IV – *м*-ксилол–циклогексан, V – *м*-ксилол–гексан.

матографических факторов полярности на основе стандартных сорбатов: бензола (X), этанола (Y), метилэтилкетона (Z), нитрометана (U) и пиридина (S). Каждый из пяти стандартных сорбатов способен подвергаться только одному роду межмолекулярных взаимодействий, т.е. донорно-акцепторному, включая образование водородных связей (бензол, этанол, нитрометан, пиридин) и ориентационному взаимодействию (метилэтилкетон).

Как показали исследования, абсолютные величины факторов полярности невелики и соответствуют таким неподвижным фазам, как Кастровакс – аналог 8-го гомолога, Цитрофлекс А – аналог смеси 9-го и 8-го гомологов, Дибутилфталат – аналог 9-го гомолога. Однако следует отметить, что разность факторов полярности $(y - x)$ для дибутилфталата составляет лишь 1.23, а для 9-го гомолога эта разность равна 1.54.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lianya W., Pingenen Z.* // 11th ILCC Scient. ses. Berkly, California, 3 June 1986. Abs. 0-144-NM.
2. *Witkiewicz Z., Szule J., Dabrovski R.* // J. Chromatogr. 1984. V. 315. P. 145.
3. *Witkiewicz Z., Goca B.* // Ibid. 1987. V. 402. P. 73.
4. *Акопова О.Б., Ветрова З.П., Иванова Л.А., Карабанов Н.Т.* Высокоэффективная жидкокристаллическая неподвижная фаза для газовой хроматографии: Патент № 2019828 // Б. И. 1995. № 3.
5. *Акопова О.Б., Тюнева Г.А., Шабышев Л.С., Ерыкалов Ю.Г.* // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 3. С. 650.
6. *Валькова Л.А., Круглов Н.Н., Акопова О.Б.* // Тез. докл. 8-го Всесоюз. симп. по межмолекулярным взаимодействиям и конформации молекул. Новосибирск: Наука, 1990. Ч. 2. С. 66.
7. *Ветрова З.П., Иванова Л.А., Карабанов Н.Т., Акопова О.Б.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1994. Т. 59. № 3. С. 154.
8. *Chandrasekhar.* Advances in liquid crystals. N.J. etc.: Acad. Press, 1982. V. 5. P. 47.
9. *Ветрова З.П., Иванова Л.А., Карабанов Н.Т., Шувалова Т.Н.* Способ получения адсорбента для газовой хроматографии: А. с. № 1125002 СССР // Б. И. 1984. № 43.
10. *Сушина В.* Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977. С. 113.
11. *Акопова О.Б., Бобров В.И., Ерыкалов Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1460.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 297–299

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОРБАТОВ С КОМБИНИРОВАННЫМИ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2000 г. Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко, Т. Н. Матвеева, Н. В. Пожидаева

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 21.12.98 г.

Определены некоторые термодинамические характеристики взаимодействия сорбатов с комбинированными фазами на основе полиэтиленгликоля (20М) и ацетилацетонатов меди, алюминия и никеля.

В настоящее время существует значительное число фаз для газовой хроматографии на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) 20М и его аналогов, включающих различные добавки [1, 2]. Однако, несмотря на значительный экспериментальный материал, физико-химические аспекты взаимодействия с сорбатами фаз, модифицированных неорганическими комплексами, исследованы недостаточно. Целью данной работы является изучение термодинамических характеристик фаз ПЭГ-20М с введенными ацетилацетонатами никеля, алюминия и меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполняли на газовом хроматографе "Chrom 5" с пламенно-ионизационным детектором, в работе использовали стальные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Объемная скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 $см^3$/мин. Фазу наносили на поверхность Хроматона NAW HMDS ("Лахема", Брно) 0.20–0.25 мм из раствора хлороформа в количестве 5% ПЭГ-20М и 5% ацетилацетоната металла от массы носителя. Термическую модификацию осуществляли, постепенно повышая температуру до 150°С в течение 10 ч, а затем 10 ч при 170°С в потоке гелия. Объем вводимой пробы не превышал 0.2 мкл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При термомодификации смешанной фазы ПЭГ-20М с ацетилацетонатами металлов протекает ряд процессов, основным из которых является образование ассоциатов хелата с растворителем и его включение в полимерную цепь [3, 4]. Особенности строения модифицирующих комплексов обусловливают различия в хроматографических свойствах комбинированных фаз. Данные по относительному удерживанию органических соединений приведены в табл. 1.

Диффузия *н*-алканов внутрь полярных фаз обычно относительно невелика и основой механизма их взаимодействия является адсорбция на границе раздела фаз "газовая фаза–НЖФ" [3].

Таблица 1. Относительное время удерживания (*н*-гептан) органических соединений на различных комбинированных фазах (I–III)

Соединение	I	II	III
Пентан	0.74	0.70	0.76
Гексан	0.88	0.89	0.95
Гептан	1.00	1.00	1.00
Октан	1.34	1.07	1.05
Нонан	1.55	1.15	1.10
Декан	1.67	1.23	1.15
Ундекан	2.08	1.29	1.20
Додекан	2.55	1.38	1.26
Тридекан	3.07	1.45	1.32
Метанол	1.02	0.98	1.02
Этанол	1.37	1.04	1.55
Пропанол-1	1.79	1.26	1.78
Бутанол-1	2.39	2.40	2.09
Пентанол-1	3.35	3.37	2.45
Бензол	1.00	1.07	1.04
Толуол	1.80	1.99	1.50
м-Ксилол	2.62	3.16	1.70
Псевдокумол	4.14	4.44	1.99

Примечание. Римскими цифрами обозначены: I – 5% ПЭГ-20 М + 5% $Al(AA)_3$, II – 5% ПЭГ-20 М + 5% $Cu(AA)_2$, III – 5% ПЭГ-20 М + 5% $Ni(AA)_2$.

Таблица 2. Мольная энтальпия растворения (ΔH, кДж/моль) и теплота адсорбции (Q, кДж/моль) сорбатов для различных НЖФ

Соединение	I		II		III	
	ΔH	Q	ΔH	Q	ΔH	Q
Октан	68.67	7.24	65.47	4.56	41.05	2.10
Нонан	59.80	7.43	54.98	5.08	32.03	2.43
Декан	57.36	7.30	41.20	5.45	30.22	3.00
Ундекан	58.42	7.60	41.98	5.36	21.68	4.03
Додекан	65.14	8.67	38.90	7.02	16.95	4.25
Тридекан	70.70	8.91	34.57	7.28	14.24	5.34
Метанол	47.45	6.11	41.81	5.43	100.77	12.54
Этанол	39.08	5.10	35.27	4.64	60.03	7.63
Пропанол-1	52.97	6.78	14.20	2.10	55.85	7.12
Бутанол-1	45.32	5.85	54.76	6.99	48.10	6.19
Пентанол-1	40.12	5.22	55.65	7.10	25.41	3.45
Бензол	11.17	1.73	61.25	7.78	42.96	5.57
Толуол	49.10	6.31	71.45	9.01	41.61	5.40
м-Ксилол	71.52	9.01	62.42	7.92	22.55	3.10
Псевдокумол	32.91	4.36	50.08	6.43	15.20	2.22

Примечание. Обозначения I–III см. табл.1.

Таблица 3. Мольная свободная энергия растворения сорбата ($-\Delta G$, кДж/моль) в НЖФ

Соединение	I		II		III	
	100°C	120°C	100°C	120°C	100°C	120°C
Октан	0.84	1.29	0.43	0.96	0.25	0.71
Нонан	0.80	0.93	0.40	1.10	0.24	0.33
Декан	0.76	0.71	0.26	0.22	0.23	0.67
Ундекан	0.92	0.57	0.37	0.52	0.23	0.47
Додекан	0.77	0.48	0.23	0.45	0.22	0.36
Тридекан	0.52	0.41	0.19	0.35	0.19	0.28
Метанол	4.11	0.92	3.66	0.90	2.36	1.01
Этанол	5.83	4.10	5.63	4.15	4.53	3.41
Пропанол-1	7.67	5.04	6.80	6.53	5.61	5.24
Бутанол-1	8.66	6.92	8.26	7.89	7.84	6.87
Пентанол-1	10.13	7.22	10.01	9.44	9.47	8.32
Бензол	3.95	2.84	5.88	4.24	4.76	3.31
Толуол	5.88	5.21	7.79	5.54	7.79	4.34
м-Ксилол	9.23	7.56	8.87	7.08	7.97	6.79
Псевдокумол	12.43	10.15	11.63	9.47	10.31	8.63

Примечание. Обозначения I–III см. табл. 1.

Полиэтиленгликоль ПЭГ-20М, модифицированный комплексами меди и никеля, гораздо меньше удерживает алканы, чем смешанная фаза с ацетилацетонатом алюминия. Пирамидальная структура этого комплекса создает дополнительную возможность, по сравнению с плоскими комплексами меди и никеля, для образования специфических межмолекулярных связей активных центров НЖФ с сорбатами. Наиболее полярна к низшим спиртам фаза с ацетилацетонатом никеля, но с увеличением массы сорбата ее полярность возрастает меньше, чем у ПЭГ-20М с хелатами алюминия и меди, что связано с повышенной способностью плоских комплексов никеля к внешнесферному комплексообразованию [5] и, как следствие, преимущественному протеканию взаимодействий на поверхности НЖФ. Хелаты алюминия и меди в меньшей мере обладают этой способностью, поэтому для них относительно велика роль абсорбции сорбата в объем НЖФ. По той же причине молекулы ароматических соединений, несмотря на избыточную электронную плотность, слабо взаимодействуют с ионами Ni^{2+}, что объясняется эффективностью только тех молекул комплекса, которые близки к поверхности раздела "газовая фаза–стационарная фаза".

Из экспериментальных данных рассчитана мольная энтальпия растворения [6] сорбатов (табл. 2). Отдельно определена теплота адсорбции [7] на поверхности НЖФ–подвижная фаза, что позволило оценить вклад адсорбционных процессов в общее удерживание сорбата.

Вклад адсорбции на поверхности НЖФ составляет 11–14% в зависимости от класса органических соединений, при этом с увеличением числа углеродных атомов молекулы сорбата его абсолютное значение несколько увеличивается. Взаимодействие носит сложный характер, поскольку наряду с физической адсорбцией присутствует и хемосорбция за счет донорно-акцепторного комплексообразования с активными центрами поверхности. В табл. 3 приведены значения свободной энергии растворения, характеризующей способность сорбата вступать в межмолекулярное химическое взаимодействие с компонентами НЖФ. По своей величине мольная энергия растворения сравнима с теплотой адсорбции и зависит как от свойств сорбата, так и от природы модифицирующего внутрикомплексного соединения.

Из представленных данных следует, что роль хемосорбции достаточно велика. Способность к образованию нестойких комплексов уменьшается с повышением температуры, что характерно для внешнесферного комплексообразования. Значения мольной свободной энергии коррелируют с данными табл. 1, что позволяет сделать вывод о важности вклада хемосорбции в удерживание сорбатов.

Таким образом, при расчете термодинамических параметров удерживания сорбатов на хелатсодержащей полиэтиленгликолевой фазе необходимо, наряду с адсорбцией на поверхности раз-

дела "газ–НЖФ" и абсорбцией в объем фазы, учитывать вклад хемосорбции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-03050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лурье А.А.* Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. 278 с.
2. *Король А.Н.* Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985. 240 с.
3. *Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Смольянинов В.Ю. и др.* // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 42. № 8. С. 2103–2109.
4. *Давыдова С.Л.* // β-Дикетонаты металлов. Владивосток: Изд-во ДальГУ, 1990. 220 с.
5. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990. 432 с.
6. *Березкин В.Г.* Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 112 с.
7. *Вигдергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 248 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 300–303

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 593:194

РАЗДЕЛЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70} НА СИЛИКАГЕЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

© 2000 г. Л. Л. Гуманов*, Б. Л. Корсунский, В. Я. Давыдов*****

* *Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской обл.*

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

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

Поступила в редакцию 11.01.99 г.

Синтезированы и исследованы хроматографические свойства нескольких сорбентов на основе тетрасульфотетрафенилпорфирина меди и тетра(1-пиридиниометил-4-фенил)порфирина, связанных с силикагелем ионными связями. Для некоторых из синтезированных сорбентов обнаружены высокие хроматографические характеристики при разделении фуллеренов C_{60} и C_{70}. Показано, что хроматографические характеристики сорбентов существенно зависят от содержания в нем тетрафенилпорфирина. Этот факт объяснен тем, что наиболее эффективно в сорбции молекул фуллеренов участвуют сразу несколько оптимально расположенных молекул тетрафенилпорфирина. Установлено, что синтезированные сорбенты прочно связаны с поверхностью носителя ионными связями, поэтому они не смываются с колонки, что полностью исключает потери стационарной фазы.

Жидкостная хроматография является одним из важнейших методов разделения и очистки фуллеренов. Несмотря на то, что несколько стационарных фаз было специально разработано для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) фуллеренов, их хроматографические характеристики в целом не позволяют использовать сорбенты на их основе в крупномасштабных системах разделения. Одним из самых перспективных по селективности разделения и факторам удерживания фуллеренов является сорбент, содержащий связанный с силикагелем монокарбокситетрафенилпорфирин [1–4]. Однако количество смеси C_{60} и C_{70}, разделяемое этим сорбентом, оказалось низким, а факторы удерживания – недостаточно высокими. Например, в случае толуола как подвижной фазы $k(C_{60}) = 0.56$ и $k(C_{70}) = 2.43$. Кроме того, широкому применению данного сорбента препятствует малая доступность исходного монокарбокситетрафенилпорфирина. В работах [5, 6] было показано, что сорбенты на основе легко синтезируемых тетрахлорметил- и тетрасульфохлорпроизводных тетрафенилпорфирина (ТФП) обладают примерно такими же хроматографическими характеристиками, а что касается сорбента на основе адсорбированного на силикагеле ТФПАl(X), то он показал исключительно высокие факторы удерживания $k(C_{60}) = 7.2$ и $k(C_{70}) = 25.1$ в толуоле и, что особенно важно, способность разделять значительные количества смеси C_{60} и C_{70} (полное разделение 2 мг смеси C_{60} и C_{70} на колонке 150 × 3 мм). Неподвижная фаза (ТФПАl(X)) слабо смывается с колонки растворами C_{60} и C_{70} и сильнее – растворами высших фуллеренов [6].

В данной работе осуществлен синтез и исследованы хроматографические свойства нескольких сорбентов на основе тетрасульфотетрафенилпорфирина меди ($CuТФПS_4$) и тетрахлорида тетра(1-пиридиниометил-4-фенил)порфирина ($ТФПРу_4$), приготовленных из ТФП (методы синтеза которого хорошо разработаны [7]) и связанных с силикагелем ионными связями. Некоторые из полученных сорбентов показали высокие хроматографические характеристики при разделении C_{60} и C_{70}. Так, селективность разделения C_{60} и C_{70} сорбентами 4 и 7 (см. таблицу) составляет соответственно 7.1 и 6.9, сорбент 7 имеет факторы удерживания $k(C_{60}) = 0.7$ и $k(C_{70}) = 2.6$ в таком сильном для фуллеренов растворителе, как *о*-дихлорбензол, сорбент 4 может разделять в толуоле 0.4 мг смеси C_{60} и C_{70} с разрешением 80% на колонке 60 × 2 мм. В отличие от изученного ранее сорбента на основе адсорбированного ТФПАl(X), все синтезированные сорбенты прочно связаны с поверхностью носителя и не смываются с колонки ароматическими углеводородами, сероуглеродом, спиртами и водой, что полностью исключает потери стационарной фазы.

Факторы удерживания (k) и селективности (α) разделения фуллеренов C_{60} и C_{70} на сорбентах 1–7

Сорбент	Подвижная фаза	$M \times 10^3$, мг	$k(C_{60})$	$k(C_{70})$	$\alpha(C_{60}/C_{70})$
1(10)	толуол	4	0.11	0.43	3.9
2(15)	толуол	4	0.53	2.07	3.9
		16	0.47	1.63	3.5
3(24)	толуол	16	1.4	4.7	3.4
4(29)	толуол	80	1.8	12.7	7.1
		400	1.4	4.3	3.1
	сероуглерод	16	0.43	1.8	3.8
	о-дихлорбензол	4	0.45	1.7	3.8
		16	0.33	1.5	4.5
5(4)	толуол	16	0.27	0.77	2.9
6(11)	толуол	4	1.0	3.9	3.9
		16	0.71	2.7	3.8
7(14)	толуол	80	2.1	14.5	6.9
	о-дихлорбензол	16	0.7	2.6	3.7
[4]	толуол		0.56	2.53	4.5

Примечание. В скобках для каждого сорбента указано содержание ТФП на носителе (%), M – величина пробы C_{60} и C_{70}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Медный комплекс тетрасульфотетрафенилпорфирина ($CuТФПС_4$) синтезирован по методике [8], тетрахлорид тетра(1-пиридиниометил-4-фенил)порфирина ($ТФПРу_4$) приготовлен по методике [9], тетрамер хромотроповой кислоты (ТХК) по методу [10] (см. рис. 1). При синтезе сорбентов 1–7 были использованы γ-аминопропилсиликагели: Separon-NH_2 7 мкм, Lichrosphere Si 300-NH_2 10 мкм. Количество связанных с носителем производных ТФП определяли колориметрическим методом.

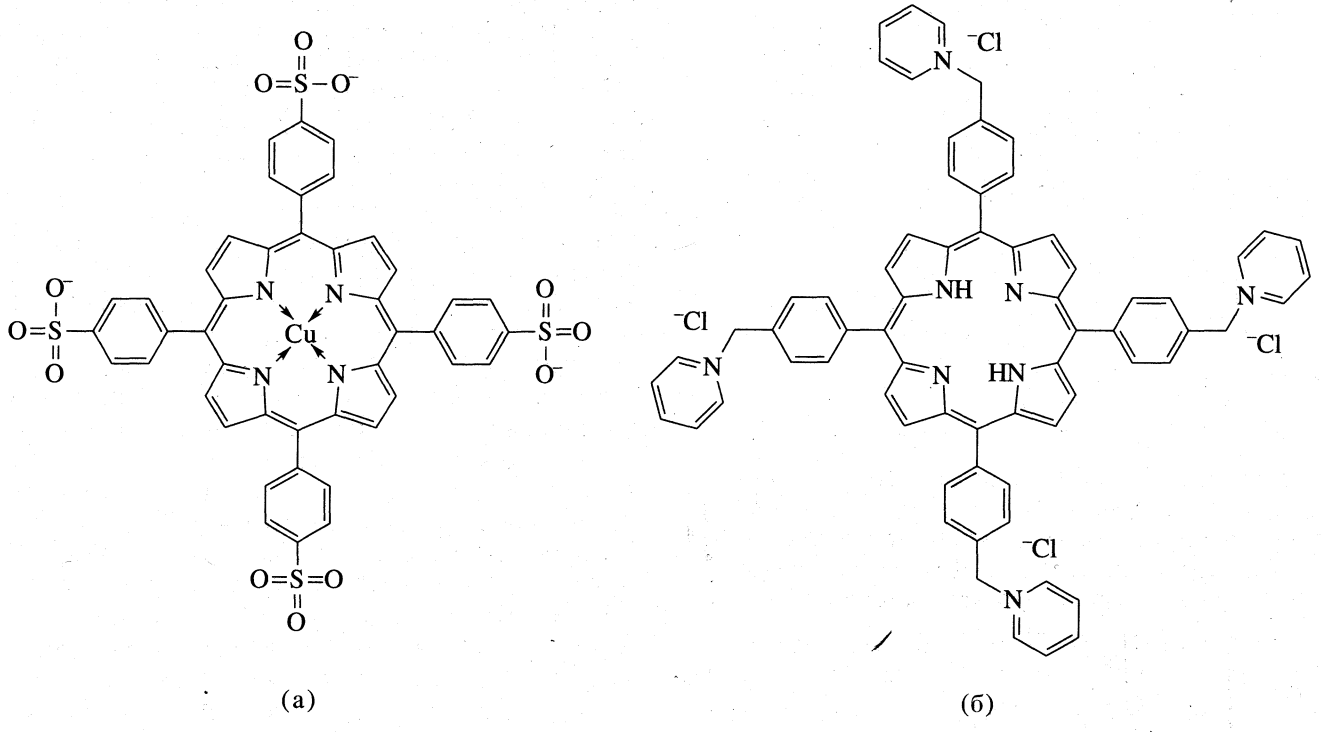
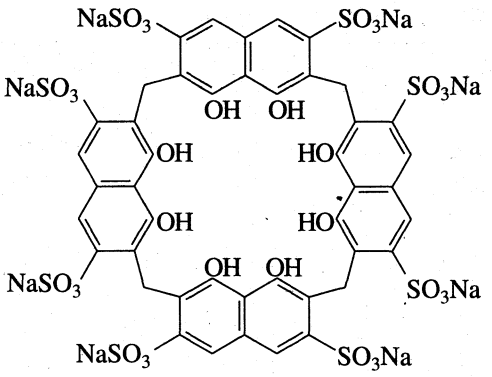


Рис. 1. Структурные формулы $CuТФПС_4$ (а), $ТФПРу_4$ (б) и ТХК (в).



(в)

Рис. 1. Окончание.

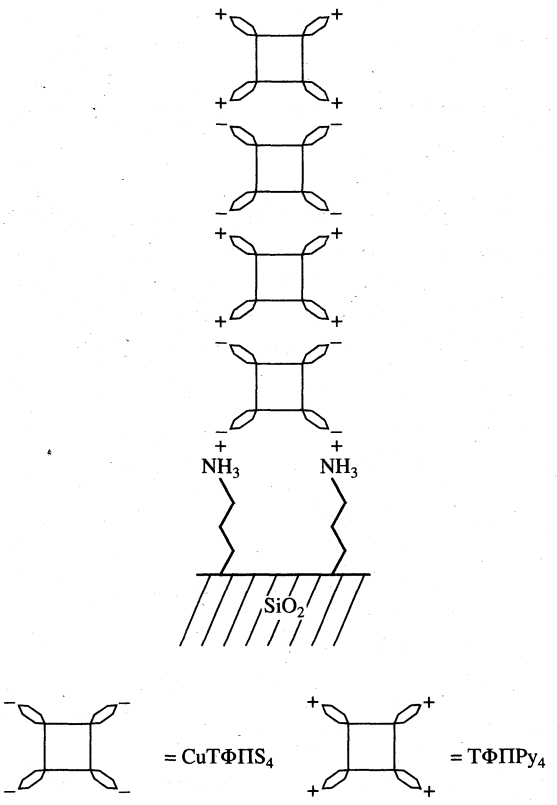


Рис. 2. Сорбент 7.

Сорбенты 1–4. К 0.2 г Separon-NH_2, обработанного 0.1 н. раствором HCl и промытого водой, добавляли определенное количество водного раствора натриевой соли $CuТФПS_4$, перемешивали 0.5 ч и промывали дистиллированной водой.

Сорбент 5. Приготовлен аналогично сорбентам 1–4 на Lichrosphere Si 300-NH_2.

Сорбент 6. К 0.2 г Separon-NH_2 добавляли водный раствор 10 мг тетрамера хромотроповой кислоты (ТХК) в 10 мл H_2O, перемешивали, промывали водой, добавляли раствор, содержащий 50 мг $ТФПРу_4$ в 10 мл H_2O, перемешивали 0.5 ч и промывали водой.

Сорбент 7. 0.2 г Lichrosphere Si 300-NH_2 промывали 0.1 н. раствором HCl, затем водой и обрабатывали два раза по очереди водными растворами $CuТФПS_4$ и $ТФПРу_4$. С носителем связалось соответственно 7 мг $CuТФПS_4$, 5.6 мг $ТФПРу_4$, 6.8 мг $CuТФПS_4$, 8.4 мг $ТФПРу_4$ (см. рис. 2).

Упаковка колонок для ВЭЖХ. Образцы сорбентов суспендировали в 10 мл H_2O, суспензию помещали в систему для упаковки ВЭЖХ-колонок (60 × 2 мм) и упаковывали, прокачивая воду снизу вверх при давлении 30 МПа; ВЭЖХ проводили на хроматографе "Миллихром" с УФ-детектором (330 нм). Скорость потока подвижной фазы составляла 0.2 мл/мин, температура колонки 20°C. Мертвый объем удерживания (V_0) колонок с сорбентами 1–7, необходимый для расчета факторов удерживания, определяли, элюируя толуолом пробу CS_2. Величины V_0 для всех колонок составляли 0.14–0.16 мл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных, приведенных в таблице, увеличение содержания ТФП на поверхности носителя очень сильно влияет на хроматографические свойства полученного сорбента. Так, сорбент 4 (29% ТФП) по сравнению с сорбентом 1 (10% ТФП) показал примерно в 25 раз больший фактор удерживания для C_{70}. Что касается емкости по количеству разделяемых фуллеренов, то при лучшем разрешении сорбент 4 (29% ТФП) может разделять в пять раз больше C_{60} и C_{70}, чем сорбент 3 (24% ТФП), и в сто раз больше, чем сорбент 1 (10% ТФП). Хроматографические свойства полученных сорбентов также зависят от взаимного расположения макроциклов ТФП на поверхности носителя. Так, сорбент 6 (11% ТФП), для которого в среднем две молекулы $ТФПРу_4$ связаны с одной молекулой ТХК, и, следовательно, можно ожидать определенного упорядочивания расположения $ТФПРу_4$ на поверхности носителя, показал $k(C_{60}) = 1.0$ и $k(C_{70}) = 3.9$, тогда как для сорбента 2 (15% ТФП), в котором молекулы $CuТФПS_4$ расположены произвольно, $k(C_{60}) = 0.53$, $k(C_{70}) = 2.07$. Сорбент 7 (14% ТФП), приготовленный на основе крупнопористого носителя, поверхность которого последовательно покрыта два раза слоями $CuТФПS_4$ и $ТФПРу_4$ (рис. 2), имеет факторы удерживания $k(C_{60}) = 2.1$ и $k(C_{70}) = 14.5$, более высокие, чем сорбент 4 (29% ТФП). Правда, в данном случае не совсем корректно сравнивать эти два сорбента, так как они приготовлены на носителях с различными средними диаметрами пор и удельными поверхностями.

Характерно, что для всех синтезированных нами сорбентов, а также вообще для всех сорбентов на основе ТФП [1, 6] пики C_{60} и C_{70} имеют асимметричную форму. В общем случае это приводит к зависимости фактора удерживания от величины разделяемой пробы C_{60} и C_{70} (см. таблицу). В работе [4] авторы объясняют этот факт низкой скоростью взаимодействия фуллеренов с иммобилизованным ТФП. Еще одно объяснение асимметрии пиков можно предложить, исходя из того факта, что относительно небольшое увеличение содержания ТФП на поверхности носителя резко улучшает хроматографические характеристики сорбента. Так, увеличение содержания ТФП с 10 до 15% приводит к увеличению факторов удерживания $k(C_{60})$ с 0.11 до 0.53, $k(C_{70})$ – с 0.43 до 2.07, при увеличении содержания ТФП с 24 до 29% значение $k(C_{70})$ увеличивается с 4.7 до 12.7, а количество разделяемой с тем же разрешением смеси C_{60} и C_{70} (емкость сорбента) возрастает примерно в двадцать раз. По нашему мнению, это означает, что наиболее эффективно в сорбции молекулы C_{60} или C_{70} участвуют сразу несколько оптимально связанных с поверхностью молекул производных ТФП.

Поскольку силы межмолекулярных взаимодействий очень сильно зависят от расстояния, то любые незначительные изменения взаимного расположения макроциклов ТФП должны оказывать значительное влияние на энергию межмолекулярного взаимодействия с ними молекулы фуллерена. Понятно, что число таких центров оптимальной сорбции должно нелинейно возрастать с увеличением количества ТФП на поверхности, но все-таки относительно невелико даже в сорбентах 4 и 7 с высоким содержанием ТФП. Дальнейшее увеличение емкости сорбентов на основе ТФП, по-видимому, возможно только в том случае, если синтезировать сорбент с заранее размещенными на поверхности оптимальным образом молекулами ТФП, обеспечивающими эффективную сорбцию C_{60} и C_{70}. В настоящее время проводится работа в данном направлении.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32198).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kibbey C.E., Meyerhoff M.E.* // J. Chromatogr. 1993. V. 641. P. 49.
2. *Kibbey C.E., Meyerhoff M.E.* // Anal. Chem. 1993. V. 65. № 10. P. 2189.
3. *Kibbey C.E., Savina M.R., Parseghian B. et al.* // Ibid. 1993. V. 65. № 18. P. 3717.
4. *Xiao Jie, Meyerhoff M.E.* // J. Chromatogr. 1995. V. 715. A. P. 19.
5. *Gumanov L.L., Korsounskii B.L.* // Mendeleev Comm. 1997. № 4. P. 158.
6. *Gumanov L.L., Volkov G.A., Korsounskii B.L.* // The 3rd International workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters". IWFAC-97. June 30–July 4, 1997. St. Peterburg. 1997. P. 69.
7. *Gualillas Ana, del Campo Carmen, Sinisterra Jose V. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1995. P. 2611.
8. *Busby C.A., DiNello R.K., Dolphin D.* // Can. J. Chem. 1975. V. 53. № 6. P. 1554.
9. *Петрова Р.А., Березин Б.Р., Потапова Т.И., Торопова Е.Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. № 9. С. 55.
10. *Bo-Long Poh, Chooi Seng Lim, Khoo K.S.* // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. № 8. P. 1005.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 304–308

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ РАБОТА ПРЕПАРАТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

© 2000 г. В. П. Чижков, А. А. Игнатьев

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 22.01.99 г.

Общая теория разделения распространена на область препаративной хроматографии с использованием принципа противоточного каскада, движущегося в системе, обеспечивающей отбор наиболее чистых концевых частей хроматографической полосы. Получены уравнения, определяющие теоретическую работу препаративного разделения компонентов эквимолярной бинарной смеси.

Вопрос о наименьших энергетических затратах при хроматографическом разделении компонентов идеальной газовой смеси или совершенного раствора, образующегося без теплового эффекта ($\Delta H = 0$), обсуждался в [1] на основе представлений об идеализированных полупроницаемых перегородках и возможности получения абсолютно чистых веществ при конечных затратах энергии или вообще без затрат энергии.

В данной работе предпринята попытка интерпретировать вопрос о достижимой в препаративной хроматографии чистоты выделяемых фракций и наименьших энергетических затратах с использованием концепции идеального каскада [2–4].

Из общей теории разделения [2] следует, что разделительная мощность каскада непрерывного действия определяется из уравнений

$$\Delta U = \Pi_p\Phi(x_p) + \Pi_w\Phi(x_w) - \Pi_0\Phi(x_0),$$

$$\Phi(x) = (2x-1)\ln x/(1-x),$$

где Π_0, Π_p и Π_w – поток питания каскада и потоки продуктов (моль/ч); x_0, x_p и x_w – концентрации одного из двух разделяемых компонентов смеси в соответствующих потоках; $\Phi(x)$ – разделительный потенциал или функция ценности [2].

Разделительный потенциал при $x_0 = 0.5$ равен нулю. При других значениях концентрации $\Phi(x_p) > 0$; при $x_p \longrightarrow 1$ функция $\Phi(x) \longrightarrow \infty$. Это, по данным [2], означает, что для получения абсолютно чистых компонентов нужен каскад бесконечных размеров.

На практике реализуют каскад [2, 3] в виде системы последовательно соединенных ступеней, состоящих из параллельно включенных разделительных элементов (ячеек) с постоянным расходом, который в то же время уменьшается при переходе от ступени питания к концевым ступеням каскада [4]. В случае каскадов из элементов однократного разделительного действия разделительная мощность характеризует увеличение ценности продукта в единицу времени [2]. В частном случае симметричного каскада [4]

$$\Delta U = \Pi_0\Phi(x_p) = \Pi_0\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln(\tilde{\alpha}^{1/2}) =$$

$$= \varphi\Pi_0\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

где φ – число элементов (ячеек) в каскаде и $\tilde{\alpha}$ – степень разделения, достигаемая в каскаде, или коэффициент разделения каскада. Эту величину определяют в [4] из уравнения

$$\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2} = x_p/(1-x_p) = \alpha^{(N+1)/4}.$$

Здесь α – коэффициент разделения, характеризующий однократный эффект разделения, $\tilde{\beta}$ – эффективный коэффициент разделения каскада (при $\beta = \alpha^{1/2}$, где β – эффективный коэффициент однократного разделения [2–4]). Последнее уравнение позволяет оценить чистоту фракций, выделяемых на концевых ступенях каскада ($x_w = 1 - x_p$).

Соответственно, подразумевая под Π_0 порцию исходной смеси q моль [2], получим следующее уравнение работы разделения рассматриваемого каскада:

$$A = q\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln(\tilde{\alpha}^{1/2}) = \varphi q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}).$$

Для симметричного каскада тонкого разделения ($\alpha - 1 \ll 1$), включающего относительно небольшое число ступеней (например, $N = 25$ при $\alpha = 1.0043$ и $\alpha \cong 1.1$), можно принять (по данным [4]) следующее равенство:

$$\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1} = \frac{N+1}{2}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}.$$

Тогда

$$A = [(N+1)/2]^2 q[(\alpha^{1/2}-1)/(\alpha^{1/2}+1)]\ln(\alpha^{1/2}).$$

Для того чтобы лучше понять физический смысл полученного уравнения, рассмотрим изоб-

раженный на рис. 1 симметричный каскад непрерывного действия, состоящий из семи ступеней разделения ($N = 7$). Процесс непрерывного разделения компонентов бинарной смеси интерпретируется на рисунке как бесконечное множество импульсных вводов q моль смеси на ступень питания каскада. Тогда работу разделения каскада, функционирующего в стационарном режиме, можно определить как сумму работ на каждой ступени каскада [4]

$$A = \sum_{N=1}^{N=7} A_N,$$

где

$$A_1 = A_7 = q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_2 = A_6 = 2q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_3 = A_5 = 3q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_4 = 4q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2})$$

и

$$\sum_{N=1}^{N=7} A_N = 16q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}).$$

Рассматриваемый каскад, включающий 7 ступеней, можно представить состоящим из 16 элементов (ячеек) [4].

Можно показать, что для идеального симметричного каскада, в котором $\Pi_0 = \Pi_w/2 = \Pi_p/2$, $x_0 = 0.5$, $x_p = 1 - x_w$, $\beta = \alpha^{1/2}$, а концентрации составляющих питание ступеней равны и при смешении фракций (в узлах каскада на рис. 1) не происходит возрастание энтропии [2, 3], справедливы в действительности следующие равенства:

$$A_1 = A_7 = q\frac{(\alpha^{1/2}+1)(\alpha^{3/2}+1)}{2(\alpha^2+1)}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_2 = A_6 = 2q\frac{(\alpha^{1/2}+1)^2(\alpha+1)}{4(\alpha^2+1)}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_3 = A_5 =$$

$$= 3q\frac{(\alpha^{1/2}+1)^2(\alpha+\alpha^{1/2}+1)}{6(\alpha^2+1)}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A_4 = 4q\frac{(\alpha^{1/2}+1)^2(\alpha+1)}{4(\alpha^2+1)}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}).$$

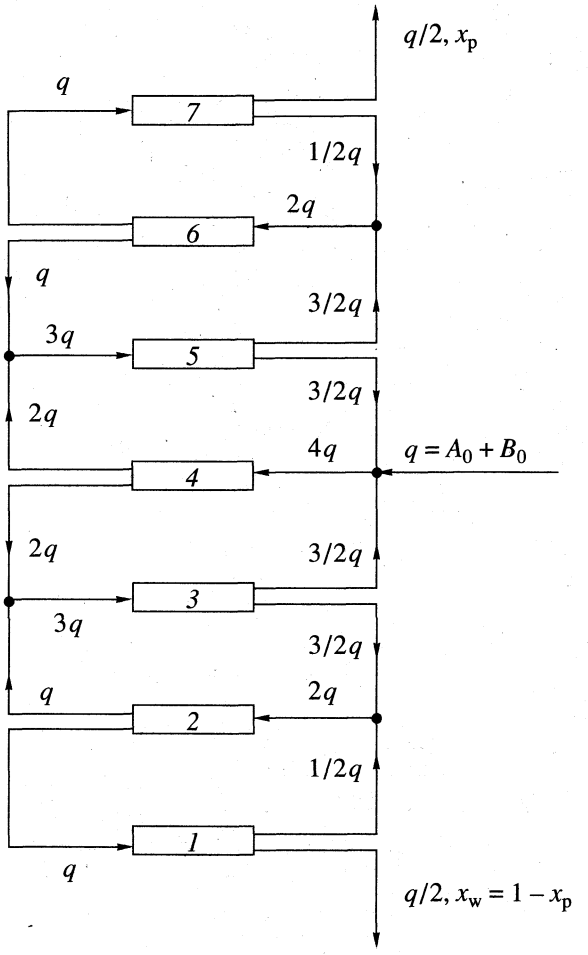


Рис. 1. Схема каскада непрерывного действия.

Суммирование этих работ приводит к уравнению

$$A = q\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln(\tilde{\alpha}^{1/2})$$

при $\ln(\tilde{\alpha}^{1/2}) = [(7+1)/2]\ln(\alpha^{1/2})$.

Принимая во внимание полученные уравнения, перейдем теперь к интерпретации теоретической работы разделения [4, 5] в проявительной (элюентной) хроматографии. Проявительная хроматография является переодическим процессом и служит основой для создания препаративных систем и высокоэффективных процессов тонкого разделения, используемых для выделения обогащенных фракций из смеси [6]. Реальные процессы препаративной хроматографии являются неравновесными и необратимыми. В связи с этим представляет большой интерес [5, 7–11] определение теоретической работы в гипотетическом равновесном процессе препаративного разделения. Тогда сравнением с минимальной потребной работой можно будет оценивать совершенство тех или иных реальных препаративных систем, обеспечи-

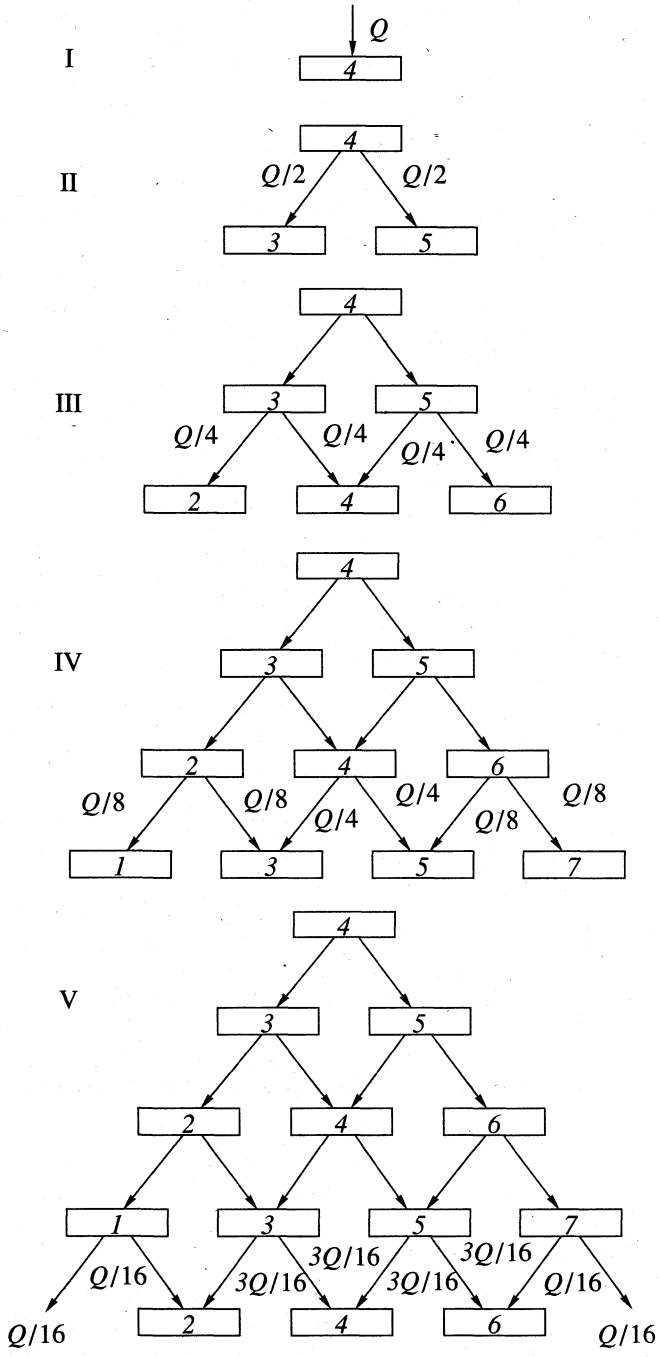


Рис. 2. Начальные стадии процесса препаративного разделения одной порции смеси в каскаде.

вающих отбор наиболее чистых концевых частей хроматографической полосы [6, 12–14], отдельные зоны которой описываются функцией нормального распределения.

В [4, 13] общая теория разделения была распространена на область проявительной хроматографии с использованием принципа движущегося противоточного хроматографического каскада [15, 16]. Разработаны и распространены на распределительные системы фракционирования модель ступени равновесного разделения компонентов бинарной смеси и схема идеального хроматографического каскада, состоящая из ряда ступеней равновесного разделения. С использованием предложенной схемы имитирован процесс разделения эквимолярной бинарной смеси проявительной хроматографией и термодинамически обосновано уравнение теоретической работы разделения симметричного идеального хроматографического каскада без учета процесса отбора обогащенных фракций. Это уравнение имеет вид [4, 17]

$$A(T,k) = \frac{N+1}{2} Q \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} \ln(\alpha^{1/2}),$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура и $Q = \tilde{A}_0 + \tilde{B}_0$ – исходное количество моль разделяемых компонентов А и В на ступени питания каскада ($\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$). При $\Delta n_A = \Delta n_B = 1$ моль [4] соответственно имеем

$$A(T,k) = \frac{N+1}{2} RT \ln(\alpha^{1/2}) = RT \ln(\tilde{\alpha}^{1/2}).$$

Отметим, что полученные уравнения работы разделения справедливы для хроматографического каскада тонкого разделения без каких-либо ограничений в числе N используемых ступеней разделения.

С учетом вышеизложенного и данных [4] представляет интерес и определение теоретической работы разделения в равновесном препаративном процессе. Так как движущийся хроматографический каскад и схема имитации процесса равновесного разделения одной порции смеси в таком каскаде были подробно описаны и обсуждены в [4, 13], на рис. 2 представлена лишь схема имитации процесса препаративного разделения одной порции смеси в хроматографическом каскаде, включающем семь ступеней ($N = 7$).

На стадии I осуществляется ввод порции бинарной смеси в количестве Q моль на ступень питания 4 каскада (симметричная ступень равновесного разделения [4, 17]). На стадии II обогащенные фракции переводятся на ступени 3 и 5. Стадия III включает перенос обогащенных фракций на ступени 2, 4 и 6. На стадии IV процесс аналогичным образом продолжается. Последующие стадии сопровождаются уже выделением фракций на концевых ступенях 1 и 7 изучаемого каскада. Выделенные фракции в дальнейшем не участвуют в процессе разделения. Таким образом можно осуществить n стадий.

Суммарное количество смеси, разделяемое на любой ступени каскада, обозначим Σ_N. Препаративный процесс сопровождается многократным разделением количественно изменяющихся порций смеси на каждой ступени каскада. Графики

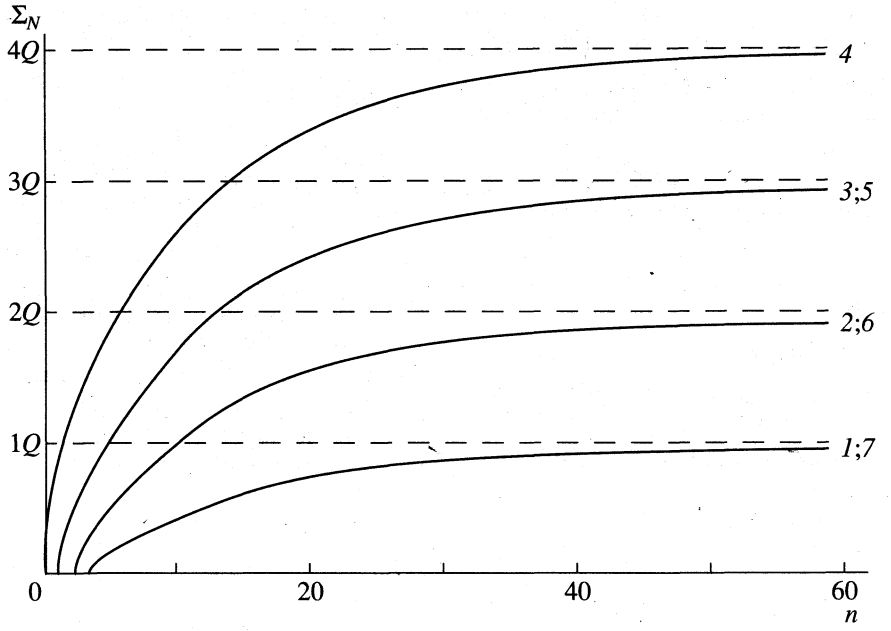


Рис. 3. Графики $\Sigma_N = f(n)$, иллюстрирующие изменение суммарного количества смеси, разделенной каждой ступенью каскада, в зависимости от числа стадий разделения (например, $\Sigma_4 = Q + Q/2 + 3Q/8 + 17Q/64 + 29Q/128$ и т.д. до $n = 60$).

$\Sigma_N = f(n)$, подобные ранее полученным для непрерывного хроматографического процесса [4], представлены на рис. 3. На основе приведенных графиков и в соответствии с результатами исследований, обобщенными в [4], имеем следующие уравнения работы равновесного разделения на каждой ступени

$$A(T, 4) = 4Q\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A(T, 3) = A(T, 5) = 3Q\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A(T, 2) = A(T, 6) = 2Q\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

$$A(T, 1) = A(T, 7) = Q\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

и

$$A(T, k) = \sum_{N=1}^{N=7} A(T, N) = 16Q\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}).$$

В общем случае каскада тонкого разделения, включающего относительно небольшое число ступеней, получим следующее уравнение работы равновесного препаративного разделения:

$$A(T, k) = \left(\frac{N+1}{2}\right)^2 Q\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

где (см. рис. 1) $Q = q(N + 1)/2$ (при $N = 7$, $\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0 = 4q$). Отсюда [4]

$$A(T, \text{уд}) = \frac{A(T, k)}{\varphi Q} = \frac{\Delta U}{\Sigma\Pi} = \frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln(\alpha^{1/2}),$$

где $\Sigma\Pi$ – суммарный межступенчатый поток [2] в каскаде непрерывного действия [4].

Таким образом, подтверждается высказанная в [2] мысль о том, что "величину, характеризующую увеличение ценности определенного количества продукта, логично назвать работой разделения", подразумевая под Π_0 количество Q моль исходной смеси, разделяемой в препаративном процессе.

Полученные в данной работе и ранее [4, 13, 17] уравнения могут быть использованы в теории и на практике для оценки чистоты выделяемых фракций и сравнения на основе термодинамического коэффициента полезного действия степени совершенства неравновесных процессов тонкого хроматографического разделения компонентов бинарных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 9–10.
2. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 231–247.
3. *Шамля М., Перье Ж.* Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. С. 52–64.

4. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
5. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э.* Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225–228.
6. Препаративная жидкостная хроматография / Под ред. Б. Бидлингмейра (Перевод О. Ларионова). М.: Мир, 1990. 258 с.
7. *Нисельсон Л.А., Калашник О.Н.* // Высокочистые вещества. 1990. № 4. С. 220.
8. *Аллахвердов Г.Р.* // Там же. 1989. № 4. С. 244.
9. *Лазукин В.Ф., Балабанов В.В.* // Там же. 1989. № 4. С. 246.
10. *Степанов В.М.* // Там же. 1990. № 3. С. 230.
11. *Девятых Г.Г., Степанов В.М.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 362.
12. *Чижков В.П.* // Теорет. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. С. 518.
13. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
14. *Чижков В.П., Варивончик Н.Э.* // Там же. 1994. Т. 68. № 4. С. 766.
15. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 146–151.
16. *Чижков В.П.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 161.
17. *Чижков В.П., Ландау В.В., Забокрицкий М.П.* // Тез. докл. VI Дунайского симпозиума по хроматографии. Варна, 1987. С. 36.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 309–315

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.18

ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ПЕРЕСЫЩЕНИИ РАСТВОРА С УЧЕТОМ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛ СОРБЕНТА

© 2000 г. Н. А. Тихонов*, Р. Х. Хамизов, В. В. Киршин***

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет*

***Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

Поступила в редакцию 27.11.98 г.

Рассмотрена гипотеза, состоящая в том, что при изотермическом пересыщении раствора на поверхности гранул сорбента формируется слой, препятствующий ионному обмену и стабилизирующий раствор. В рамках этой гипотезы получено соотношение, описывающее плотность слоя в зависимости от концентрации компонентов в растворе. Найдено выражение для зависимости кинетического коэффициента ионного обмена от плотности поверхностного слоя. Составлена математическая модель рассматриваемого процесса, проведены расчеты и сопоставление с экспериментальными данными. Проверено, что результаты моделирования на количественном уровне соответствуют теоретически полученным соотношениям.

В работах [1, 2] был установлен общий характер явления изотермического пересыщения растворов в ионном обмене (ИП). Оно состоит в следующем: при пропускании через ионообменный слой раствора, содержащего ион, который образует слаборастворимое соединение при взаимодействии с одним из исходных компонентов ионита, в слое формируется пересыщенный раствор, а после выхода раствора из слоя происходит спонтанная кристаллизация продукта ионообменной реакции. Понятие изотермического пересыщения в ионном обмене было введено в литературу Д.Н. Муравьевым и В.И. Горшковым, обнаружившим подобный эффект для аминокислот [3, 4]. Ранее в работе Г. Клейна [5] было упомянуто об экспериментальном наблюдении подобного эффекта в ионообменном процессе с получением сульфата кальция. В последние годы было продемонстрировано явление ИП для целого ряда ионообменных процессов с участием неорганических веществ различной природы [6–9].

Практическое значение ИП состоит в том, что появляется возможность эффективно перерабатывать концентрированные растворы, и тем самым, преодолеть одно из главных ограничений в применении ионного обмена для технологии. Изотермическое пересыщение позволяет сдвигать ионообменное равновесие и повышать эффективность регенерации ионитов; совмещать в одной стадии десорбцию, регенерацию и выделение твердых продуктов; селективно выделять чистые индивидуальные вещества; создавать необычные условия для ионообменного получения новых веществ. Кроме того, на основе ИП можно интерпретировать геохимические процессы рудообразования, при которых происходит движение природных растворов через пористые среды [10].

Интерес к теории ИП связан, прежде всего, с проблемой стабилизации пересыщенных растворов в порах и плотном слое ионообменников. В работах [1, 2] было дано объяснение стабилизации пересыщенного раствора в микропорах гелевых ионитов. Суть его состоит в том, что образование кристаллических зародышей энергетически выгодно лишь начиная с некоторого количества входящих в него частиц, в то время как в микропорах этого количества может не быть. Этот фактор сочетается с известным фактором стабилизации раствора за счет увеличения растворимости малых частиц, имеющих большую кривизну поверхности, по сравнению с крупными частицами [11].

Вопрос о причинах стабилизации в слое ионита остается открытым. В работе [1] приведены результаты исследований электромиграции карбоната магния в пересыщенном растворе, полученном ионообменным методом. Выяснено, что заряд коллоидных частиц, образующихся в ходе самопроизвольного разрушения пересыщенного раствора, совпадает с зарядом противоионов. Это позволило выдвинуть гипотезу о том, что стабилизация пересыщенного раствора в слое (и в макропорах) происходит за счет сорбции на поверхности ионита коллоидных частиц, несущих одинаковый с противоионами заряд.

Такое представление кажется вполне допустимым, так как гипотеза об образовании в процессах с ИП некоторого слоя на поверхности гранул сорбента, снижающего скорость ионного обмена, была выдвинута ранее в работах [9, 10] на основании других соображений при использовании анализа

динамики ионного обмена. Это позволило объяснить необычный характер выходных кривых (концентрационных профилей) ионного обмена с ИП, а именно, наличия на них "плато" в отсутствие межфазного равновесия, а также предложить феноменологическое описание процесса и проверить его правомерность путем математического моделирования [12, 13]. Однако при этом вид функциональной зависимости плотности слоя от состава определялся путем прямого подбора. При таком подходе остается неясным физический смысл полученного результата. В настоящей работе ставится цель восполнить этот пробел. В статье предложена модель динамики ионообменных процессов с ИП с учетом зависимости плотности слоя коллоидных частиц на поверхности гранул сорбента от концентрации компонентов в растворе.

Приведенные ниже рассуждения и оценки, как нетрудно будет заметить, имеют достаточно общий характер. Однако нам представляется более удобным излагать их на примере конкретного процесса образования пересыщенного раствора $MgCO_3$ при обмене ионов Mg^{2+} на ионы Na^+ в системе, содержащей ионы CO_3^{2-}. Это объясняется как стремлением к более ясному изложению, так и тем, что для указанной системы существует обширный экспериментальный материал в виде динамических выходных кривых специфической формы, которые трудно описать с помощью известных моделей.

Итак, рассмотрим следующий процесс. Имеется колонка, заполненная карбоксильным катионитом (КБ-4) в Mg-форме. Через эту колонку пропускается раствор соединений Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, смешанных в определенной пропорции. Вышедшие из сорбента в результате обмена ионы Mg^{2+} и находящиеся в растворе ионы CO_3^{2-} образуют малорастворимое соединение $MgCO_3$. В результате в слое ионита образуется пересыщенный раствор, однако кристаллизация происходит лишь после выхода раствора из колонки. В работах [2, 13] и далее в данной статье приведены экспериментально полученные выходные кривые зависимости суммарного количества Mg ($c_{Mg} + c_{MgCO_3}$) от объема прошедшего раствора для случаев различных концентраций Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ в исходном растворе. Эти кривые имеют две особенности, а именно, наличие хорошо выраженного "плато" при отсутствии равновесия между фазами, а также существенно меньшая суммарная концентрация Mg на выходе (по сравнению с расчетной по известным моделям динамики ионного обмена).

Возникает два вопроса: чем вызваны указанные особенности и как зависит величина "плато" от концентрации во входном растворе. В дальнейших рассуждениях делается попытка ответить на эти вопросы.

ПЛОТНОСТЬ СЛОЯ

Пересыщенный раствор является сложной неравновесной системой, которую в рассматриваемом случае можно представить себе состоящей из следующих компонентов: ионов Mg^{2+}, Na^+, CO_3^{2-}, H^+, OH^-, молекул $MgCO_3$ и надмолекулярных или ионных агрегатов, в частности, коллоидных частиц типа $(MgCO_3)_p(Mg^{2+})_q(CO_3^{2-})_s$. Последние имеют ядра, состоящие из $MgCO_3$, и окружающие ядра оболочки, состоящей из ионов Mg^{2+} и CO_3^{2-}. Оболочка включает потенциалообразующий слой ионов Mg^{2+} и, возможно, штерновский слой сорбированных ионов. Обозначим поверхностную плотностью заряда оболочки как σ. То, что оболочки ядер коллоидных частиц имеют положительный заряд ($q > s$), было определено экспериментально [1].

Рассмотрим модель взаимодействия коллоидных частиц с поверхностью ионита, представленную на рис. 1. Частицы садятся, образуя ионные связи: ион Mg^{2+} (входящий в оболочку)–функциональные группы ионита. Ядро частицы остается отодвинутым от поверхности. При этом заряд осевших частиц создает как бы пленку, отталкивающую другие частицы, подходящие из раствора.

Рассмотрим, как зависит плотность слоя частиц на поверхности гранул ионита (в дальнейшем просто "слоя") от концентрации компонентов в растворе. Обозначим суммарную концентрацию $MgCO_3$ в растворе как c, а поверхностную плотность слоя как n. На частицу, находящуюся вблизи поверхности гранулы ионита (рис. 1), действуют силы ионной связи со стороны поверхности, и сила со стороны наведенного в растворе отрицательного заряда, тянущая частицу от поверхности. Возле поверхности частица находится в потенциальной яме. Ширина этой ямы "мала": как только частица отходит от поверхности настолько, что между ними входят ионы раствора, то последние нейтрализуют заряды функциональных групп ионита, разрывая ионные связи коллоидных частиц с поверхностью сорбента. Существует некоторая энергия A ухода коллоидной частицы из слоя. Плотность слоя будет определяться условием динамического равновесия между подходящими из раствора и отрывающимися от поверхности частицами.

Как известно, в растворе имеет место распределение Больцмана частиц по энергиям: число частиц с энергией U пропорционально $c\ \exp(-U/kT)$. Поверхностный слой пополняется частицами, находящимися в растворе вблизи поверхности ионита и имеющих недостаточную кинетическую энергию, чтобы преодолеть потенциальный барьер A и уйти от поверхности. Будем отсчитывать потенциальную энергию от поверхности ионита. Тогда ко-

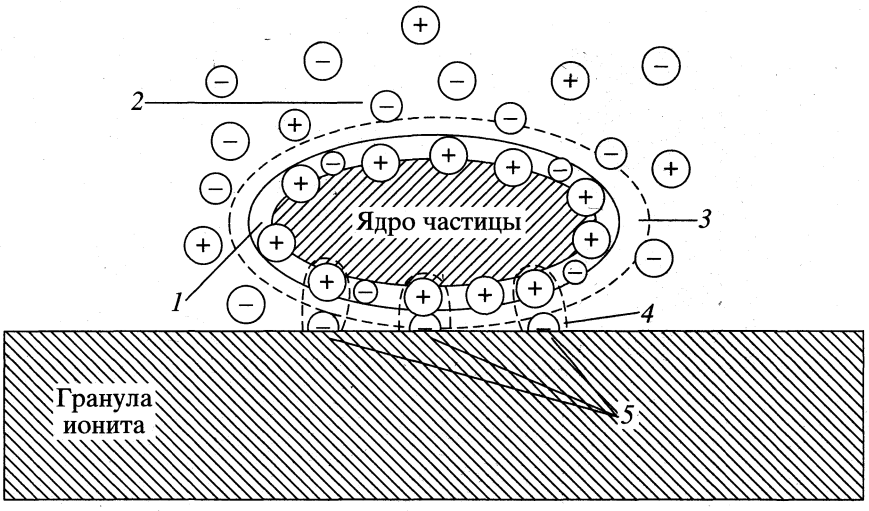


Рис. 1. Схема расположения коллоидной частицы на поверхности ионита: *1* – заряд оболочки, *2* – наведенный заряд в растворе, *3* – коллоидная частица, *4* – ионные связи, *5* – функциональные группы.

личество частиц, задерживающихся у поверхности, будет пропорционально величине

$$\int_0^A c\exp(-U/kT)dU = c(1-\exp(-A/kT))kT.$$

Число частиц, отрывающихся от слоя, соответственно будет пропорционально

$$n\int_A^\infty \exp(-U/kT)dU = n\exp(-A/kT)kT.$$

Динамическое равновесие имеет место при $\alpha c(1 - \exp(-A/kT)) = n\exp(-A/kT)$ или

$$n = \alpha c(\exp(A/kT) - 1), \qquad (1)$$

где α – некоторый коэффициент. Если $A \ll kT$, то $\exp(A/kT) - 1 \approx A/kT$ и

$$n \sim cA. \qquad (2)$$

Как отмечалось выше, ядро частиц окружено слоем зарядов с поверхностной плотностью σ. Такой же плотности отрицательный заряд на поверхности сорбента создает ионное взаимодействие с коллоидной частицей. Отсюда $A \sim \sigma^2$.

Заряд σ образовался пока мицелла плавала в растворе. Согласно известным результатам Гуи–Чепмена, поверхностная плотность σ заряда частицы будет пропорциональна произведению $u_0N^{1/2}$, где u_0 – потенциал электрического поля на заряженной поверхности ядра частицы, а N – концентрация зарядов в растворе. Вблизи поверхности ядра частицы концентрация i-го компонента в растворе будет

$$c_i^{\text{пов}} \sim c_i\exp(-u_0/kT),$$

где c_i – концентрация в отсутствие электрического поля. Если $u_0/kT \gg 1$, то изменение концентрации c_i компенсируется незначительным изменением u_0. Поэтому, хотя величина u_0 зависит от концентраций c_i, но эта зависимость слабая и в первом приближении мы можем считать $\sigma \sim N^{1/2}$. Таким образом, $n \sim cN$ (или, в более сложном случае (1), $n \sim c(\exp(N\alpha) - 1)$, где α – коэффициент).

ВЛИЯНИЕ СЛОЯ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА

Рассмотрим влияние слоя коллоидных частиц на поверхности гранул сорбента на кинетику ионного обмена. Ион Mg^{2+}, сорбированный на поверхность гранулы, может меняться на два иона Na^+ из раствора. Вероятность такого обмена W_{Mg-2Na} в первом приближении пропорциональна вероятности встречи рассматриваемого иона Mg^{2+} с ионами Na^+, т.е. пропорциональна величине $(c_{Na})^2$. Отсюда $W_{Mg-2Na} = \alpha_1(c_{Na})^2$, где α_1 – коэффициент. Максимальная возможность обмена будет в начале процесса при $c_{Na} = c_{Na}^\circ$, где c_{Na}° – концентрация в поступающем в колонну растворе. Поэтому в качестве единицы нормировки выберем $\alpha_1(c_{Na}^\circ)^2$.

Пусть на поверхности гранулы образовался слой коллоидных частиц с плотностью n. Вероятность W_{bl} того, что рассматриваемый ион Mg^{2+} будет блокирован какой-либо коллоидной частицей и не сможет вступить в обычный ионный обмен, пропорциональна n, т.е. $W_{bl} = \alpha_2 n$. Рассмотрим величину $\alpha_2W_{bl}/\alpha_1W_{Mg-2Na}$. В контексте сказанного она характеризует степень "исключения" ионов Mg^{2+} из обмена.

Используем соотношение $n \sim cN$. Будем называть безразмерную величину $R = h[cN/(c_{Na}^\circ)^2]$, где h безразмерный коэффициент, "фактором бло-

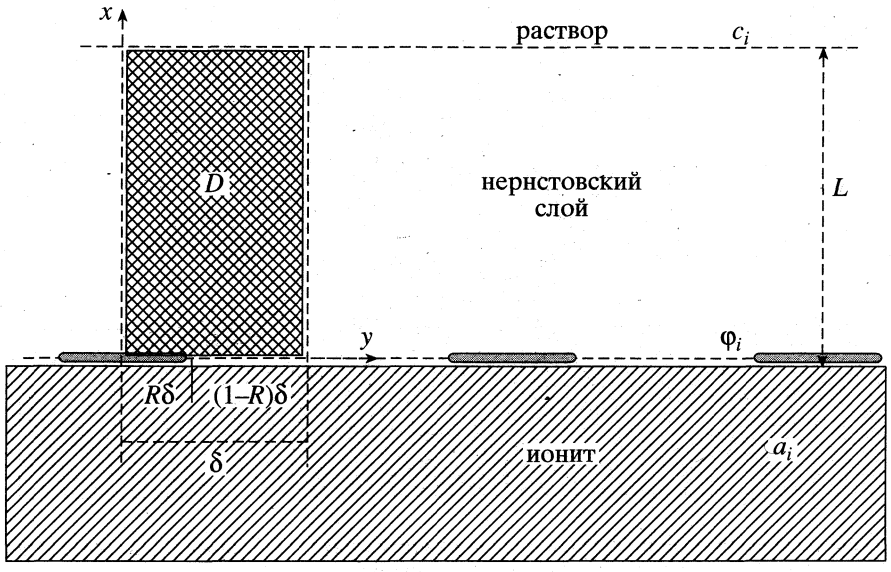


Рис. 2. Схема участка нернстовского слоя (области D).

кировки ионного обмена коллоидными частицами". Величину h в дальнейшем, при математическом моделировании, будем выбирать так, чтобы при $R = 1$ ионный обмен отсутствовал.

Обратимся к кинетике ионного обмена. Пусть a_i – концентрация ионов i-го типа в сорбенте, c_i – его концентрация в растворе, φ_i – концентрация в растворе, равновесная значению a_i. Тогда уравнение кинетики будет

$$\partial a_i/\partial t = \beta_i(R)(c_i - \varphi_i). \qquad (3)$$

По своему физическому смыслу параметры R и $(1 - R)$ определяют соответственно доли открытой и закрытой коллоидными частицами частей поверхности гранул сорбента. При $R = 0$ поверхностного слоя частиц нет и величина β имеет максимальное значение $\beta(0) = \beta^0$. При $R = 1$ слой полностью блокирует ионный обмен и $\beta(1) = 0$.

Как известно, диффузия из раствора к сорбенту хорошо описывается моделью, в которой процесс лимитируется нернстовским слоем – тонким слоем жидкости, прилегающем к поверхности гранулы, в котором раствор можно считать неподвижным и в котором градиент концентрации компонентов имеет наиболее высокое значение. Рассмотрим процесс стационарной по времени диффузии какого-либо компонента сквозь нернстовский слой (НС). Обозначим эффективную толщину этого слоя (рис. 2) как L, а коэффициент диффузии в растворе как d. Поскольку в окрестности поверхности гранул сорбента имеется слой заряженных коллоидных частиц, то концентрация в растворе, равновесная сорбенту, может быть переменна в этой области. Поэтому, чтобы не учитывать влияние переменного по пространству потенциала электрического поля на диффузию, рассмотрим функцию $U(x, y)$ – отклонение концентрации компонента в растворе от равновесной. Ограничимся двумерным случаем. Пусть $x = 0$ соответствует поверхности сорбента (рис. 2), а $x = L$ – внешняя граница нернстовского слоя. Слой коллоидных частиц на поверхности сорбента (при $x = 0$) представим себе, как периодическую структуру участков ширины $2R\delta$, через которые диффузия отсутствует (в частности, это могут быть отдельные частицы), и свободных участков ширины $2(1 - R)\delta$, через которые диффузия происходит. Величина 2δ – это расстояние между центрами закрытых участков. Очевидно, что $\delta \ll L$.

Рассмотрим процесс диффузии через область D на рис. 2. Эта область имеет форму прямоугольника. Его положение выбрано так, что закрытые участки поверхности расположены симметрично относительно сторон D, параллельных x. Поэтому поток вещества через эти стороны, так же как и через закрытый участок поверхности, отсутствует. В результате, процесс описывается соотношениями

$$\Delta U = 0,$$

$$U(0, R\delta < y < \delta) = 0, \quad U(L, y) = C - \varphi,$$

$$\frac{\partial U}{\partial y}(x, 0) = \frac{\partial U}{\partial y}(x, \delta) = \frac{\partial U}{\partial x}(0, 0 < y < R\delta) = 0.$$

Средняя плотность потока вещества J из раствора к сорбенту зависит от R (от величины открытых участков) и определяется выражением

$$J = \frac{1}{\delta}\int_0^{\delta} d\frac{\partial U}{\partial x}(L, y)dy. \qquad (4)$$

Для нахождения J используем преобразование области D. Считаем D принадлежащей плоскости комплексной переменной z, где $z = x + iy$. Нетрудно проверить [14], что конформное преобразование

$$w = f(z) = (2\delta/\pi)\times \\ \times \operatorname{arcth}\{\cos(\pi R/2)[\operatorname{th}^2(\pi z/2\delta) + \operatorname{tg}^2(\pi R/2)]^{1/2}\} \quad (5)$$

переводит область D в область G (рис. 3) на плоскости комплексной переменной $w = \xi + i\eta$. Из (5) легко проследить, что область G имеет прямые участки границы – 1, 2, 4, 5 и, вообще говоря, криволинейный участок границы 3. Соответствующие друг другу участки границ областей D и G обозначены на рис. 3 одинаковыми цифрами. Учитывая, что $\delta \ll L$, в приведенных ниже преобразованиях будем пренебрегать величиной $\exp(-2\pi L/\delta)$ по сравнению с $\exp(-\pi L/\delta)$. Тогда в окрестности границы $x = L$ имеем: $\operatorname{th}(\pi z/2\delta) \approx 1 - 2\exp(-z\pi/\delta)$. Следовательно,

$$\operatorname{th}^2(\pi z/2\delta) \approx 1 - 4\exp(-z\pi/\delta)$$

и

$$\pi w/2\delta \approx \operatorname{arcth}\{\cos(\pi R/2)[\operatorname{tg}^2(\pi R/2) + 1 - \\ - 4\exp(-z\pi/\delta)]^{1/2}\} = \\ = \operatorname{arcth}\{[1 - 2\cos^2(\pi R/2)\exp(-z\pi/\delta)]^{1/2}\} \approx \\ \approx \operatorname{arctg}(1 - 2\exp(-z\pi/\delta)\cos^2(\pi R/2)) = \\ = -(1/2)\ln(\exp(-z\pi/\delta)\cos^2(\pi R/2)) = \\ = -(1/2)\ln(\exp(-x\pi/\delta)\cos^2(\pi R/2)) + i(y\pi/2\delta).$$

Отсюда, в рамках указанной точности, в окрестности границы $x = L$ имеется взаимнооднозначное соответствие $\xi = x - (2\delta/\pi)\ln(\cos(\pi R/2))$ и $y = \eta$. Получаем, что область G является прямоугольником $(0 < \xi < \xi_0 = L - (2\delta/\pi)\ln(\cos(\pi R/2)),\ 0 < \eta < \delta)$. В этой области имеем задачу:

$$\Delta U = 0,$$

$$U(0, \eta) = 0, \quad U(\xi_0, \eta) = c - \varphi,$$

$$\frac{\partial U}{\partial \eta}(\xi, 0) = \frac{\partial U}{\partial \eta}(\xi, \delta) = 0.$$

Решение этой задачи очевидно: $U = [(c - \varphi)/\xi_0]\xi$. Отсюда $\dfrac{\partial U}{\partial \xi}(\xi_0, \eta) = (c - \varphi)/\xi_0$.

Возвращаемся в область D. Имеем

$$\left.\frac{\partial U}{\partial x}\right|_{x=L} = \left.\frac{\partial U}{\partial \xi}\right|_{\xi=\xi_0}\left.\frac{\partial \xi}{\partial x}\right|_{x=L} = \frac{c-\varphi}{\xi_0}\times 1 = \\ = \frac{c-\varphi}{L}\times\frac{1}{1-(2\delta/\pi L)\ln\cos(\pi R/2)}. \quad (6)$$

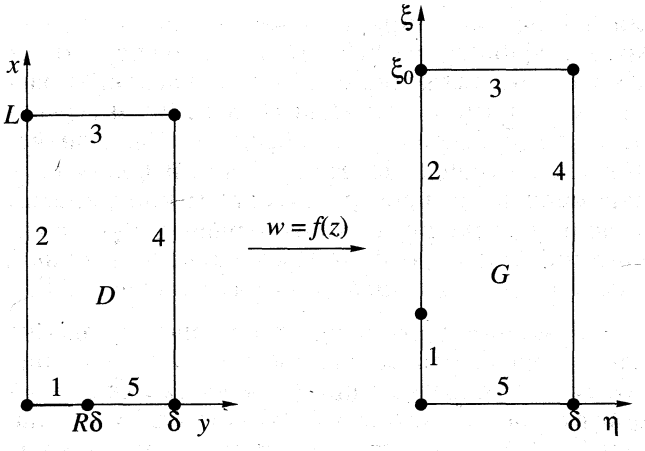


Рис. 3. Конформное преобразование области D. На участках границы 1, 2, 4 выполнено условие $\partial U/\partial h = 0$, на участке 5 – $U = 0$, на участке 3 – $U = c - \varphi$.

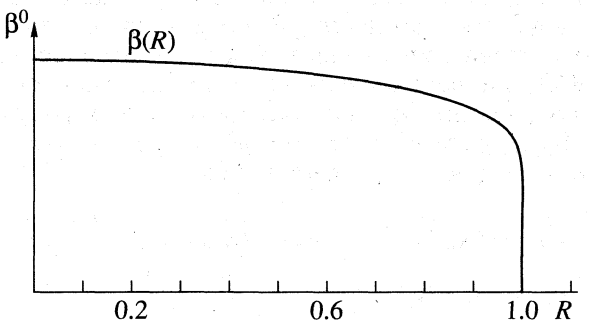


Рис. 4. Зависимость β от R для $\alpha = 0.1$.

Величина $\partial a/\partial t$ пропорциональна J и в то же время при фиксированных значениях c и φ пропорциональна β. Отсюда, используя (4) и (6), находим

$$\beta(R)/\beta^0 = J(R)/J(0) = (1 - \alpha\ln\cos(\pi R/2)^{-1}),$$

где $\alpha = 2\delta/\pi L$.

На рис. 4 приведена зависимость $\beta(R)$ для $\alpha = 0.1$.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Сформулируем математическую модель процесса ионного обмена в колонке, учитывающую приведенные выше соображения, и на количественном уровне проверим соответствие модели экспериментальным данным.

В настоящей работе мы исходим из представления о том, что при пересыщении раствора внутри ионита на поверхности зерен возникает тонкий слой частиц, стабилизирующий раствор и влияющий на кинетику ионного обмена. Процесс диффузии на границе зерно–сорбент в направлении, перпендикулярном поверхности зерен, при наличии этого слоя был рассмотрен подробно для

того, чтобы получить выражение для кинетического коэффициента $\beta(R(c_i))$. Далее мы переходим к описанию динамики сорбции и сравнению расчетов с опытными данными. Нас будут интересовать уже усредненные по сечению колонки значения концентраций. Поэтому будем использовать одномерную по пространственным координатам модель, рассматривая концентрацию, как функцию времени и продольной координаты колонки, и используя найденный функциональный вид β.

Обозначим продольную координату в колонне как z, порозность слоя сорбента как ε, величину потока раствора на единицу сечения как q, константы ионного обмена K_i, константы диссоциации k_i, обменную емкость ионита a_Σ. Остальные обозначения были введены выше. Концентрацию компонентов будем указывать в моль/л.

В подходе, развиваемом в данной работе, мы считаем, что поверхностный слой тонкий. Формулируем математическую модель, предполагая, что в уравнении баланса вещества количеством $MgCO_3$ в поверхностном слое можно пренебречь по сравнению с его количеством во всем растворе. Тогда математическая модель будет включать в себя следующие соотношения:

$$
\begin{cases}
c^{\Sigma}_{Na} = c_{Na}, \quad c^{\Sigma}_{Mg} = c_{Mg} + c_{MgCO_3}, \\
c^{\Sigma}_{H} = c_{H} + c_{HCO_3}, \\
c^{\Sigma}_{CO_3} = c_{CO_3} + c_{MgCO_3} + c_{HCO_3}, \\
\varepsilon\dfrac{\partial c^{\Sigma}_i}{\partial t} + q\dfrac{\partial c^{\Sigma}_i}{\partial z} + (1-\varepsilon)\dfrac{\partial a_i}{\partial t} = 0, \quad i = \mathrm{Na, Mg, H}, \\
\varepsilon\dfrac{\partial c^{\Sigma}_{CO_3}}{\partial t} + q\dfrac{\partial c^{\Sigma}_{CO_3}}{\partial z} = 0, \\
\dfrac{\partial a_i}{\partial t} = \beta_i(c_i - \varphi_i), \quad \beta_i = \dfrac{\beta^0_i}{1 - a\ln\cos(\pi R/2)}, \\
R = h\dfrac{c_{MgCO_3}(2c_{CO_3} + c_{HCO_3})}{(c^{\circ}_{Na})^2}, \\
K_{Mg}\left(\dfrac{\varphi_{Mg}}{a_{Mg}}\right)^{1/2} = \varphi_{Na}/a_{Na} = K_H(\varphi_H/a_H), \\
(a_H + a_{Na}) + 2a_{Mg} = a_\Sigma, \\
k_{Mg} = c_{MgCO_3}/c_{Mg}c_{CO_3}, \quad k_H = c_{HCO_3}/c_H c_{HCO_3}; \\
\text{при } t = 0\text{: } c_{CO_3} = c_i = 0, \quad a_{Na} = a^{init}_{Na}, \\
a_{Mg} = a^{init}_{Mg}, \quad a_H = 0, \\
\text{при } z = 0\text{: } c_{Mg} = 0, \quad c_{Na} = a^{\circ}_{Na}, \\
c_{CO_3} = c^{\circ}_{CO_3}, \quad c_H = c^{\circ}_H.
\end{cases}
$$

В этих соотношениях константы диссоциации k_i известны из справочников, а величины ε, a_Σ, K_i и β°_i были найдены при предварительном исследовании сорбента КБ-4. В частности, $K_{Mg} = 3.4$, $a_\Sigma = 3.5$ г-экв/л, $\beta^{\circ}_i = 0.06$ мин$^{-1}$, $\varepsilon = 0.35$. Размер зерен сорбента 0.25–0.50 мм. Величина потока q известна из условий проведения экспериментов, значения c°_i соответствуют известным концентрациям в поступающем в колонку растворе. Начальные условия a^{init}_{Na} и a^{init}_{Mg} были сформированы в колонке на предварительной стадии, путем сорбции ионов Na^+ и Mg^{2+}, до наступления равновесия с раствором концентрации $c_{Na} = 0.42$ М, $c_{Mg} = 0.06$ М. Величина $K_H c_H$ на несколько порядков меньше, чем c_{Na}. Поэтому непосредственное влияние водорода на ионный обмен пренебрежимо мало. Его учет необходим лишь для определения отношения c_{CO_3}/c_{HCO_3}. Значения α и h неизвестны.

Как известно, физические параметры одного и того же сорбента в различных опытах могут несколько отличаться. Это связано с изменением плотности набивки сорбционных колонок, размером зерен, изменением обменной емкости при повторных циклах и т.д. Кроме того, в рассматриваемых опытах варьировалась площадь сечения сорбционной колонки и скорость потока раствора, поэтому может заметно меняться кинетический параметр β. Соответственно могут меняться параметры модели в различных опытах. Однако относительное изменение параметров не должны выходить за рамки интервала порядка 10%. (Для параметра β интервал может быть несколько больше.) Концентрации же компонентов и "высота плато" в различных опытах меняется в несколько раз. Поэтому цель математического моделирования в рассматриваемой задаче заключается в том, чтобы проверить: можно ли при некотором выборе параметров α и h получить соответствие рассчитанных с помощью модели и полученных экспериментально выходных кривых сразу во всем диапазоне изменения концентрации во входном растворе (7 различных кривых). При этом значения параметров модели могут отличаться в разных опытах, а также по сравнению с предварительно найденными величинами не более, чем указано выше. Соответствие расчетных и экспериментальных кривых будет означать, что функциональный вид $R(c_i)$ выбран верно, это в свою очередь будет являться подтверждением правомочности приведенных выше рассуждений.

Результаты моделирования и экспериментов приведены на рис. 5, расчетные кривые получены при значениях $\alpha = 0.05$, $h = 8.8 \pm 0.4$, $a_\Sigma = 3.5 \pm 0.2$ г-экв/л, $\beta^{\circ}_i = 0.55 \pm 0.1$ мин$^{-1}$. На наш взгляд,

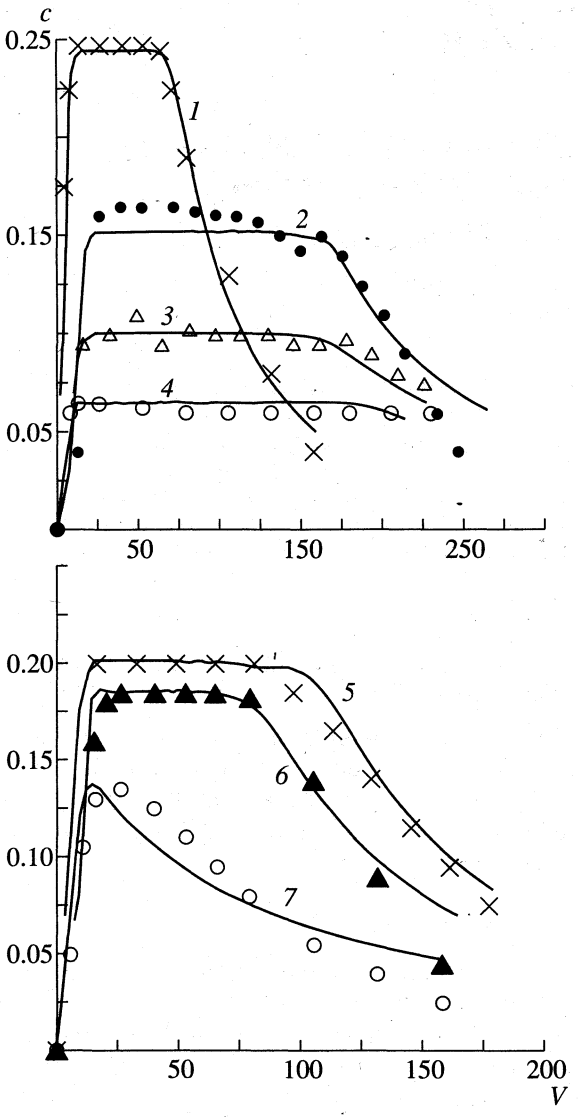


Рис. 5. Зависимости суммарной концентрации $c = c_{Mg} + c_{MgCO_3}$ (ммоль/мл) на выходе из колонки от количества раствора V (мл), прошедшего через единичное сечение колонки. Сплошные кривые – результаты моделирования, точки – экспериментальные результаты. Концентрации пропускаемого раствора: *1* – 1.5 M Na_2CO_3 + 0.59 M $NaHCO_3$, *2* – 0.57 M Na_2CO_3 + + 0.87 M $NaHCO_3$, *3* – 0.57 M Na_2CO_3 + 0.37 M $NaHCO_3$, *4* – 0.5 M Na_2CO_3, *5* – 1.13 M Na_2CO_3 + 0.73 M $NaHCO_3$, *6* – 1.5 M Na_2CO_3, *7* – 1 M $NaHCO_3$. Длины колонок, их сечения и величины пропускаемых потоков раствора: *1*, *4*, *6*, *7* – 20 см, 1.9 $см^2$, 1.4 мл/мин; *2* – 26 см, 7.7 $см^2$, 7 мл/мин; *3*, *5* – 25 см, 6.7 $см^2$, 5 мл/мин соответственно.

соответствие результатов опытов и моделирования получилось хорошим, учитывая значительное различие в соотношении концентраций компонентов и различие высоты "плато" в разных опытах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-01-00545).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А.* // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 2. С. 216.
2. *Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1998. V. 16. № 1. P. 151.
3. *Муравьев Д.Н.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 438.
4. *Муравьев Д.Н., Горшков В.И.* // Там же. 1982. Т. 56. С. 1560.
5. *Klein G., Cherney S., Ruddick E.L., Vermeulen T.* // Desalination. 1968. V. 4. P. 158.
6. *Селеменев В.Ф., Орос Г.Ю., Огнева Л.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2525.
7. *Мясоедов Б.Ф., Сенявин М.М., Хамизов Р.Х., Руденко Б.А.* Перспективные направления по созданию технологии переработки минерального сырья. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1991. С. 218–231.
8. *Khamizov R., Muraviev D., Warshawsky A.* Ion Exchange and Solvent Extruction. Ser. Adv. Chem. N.Y.: Marsel Dekker, 1995. V. 12. P. 93–148.
9. *Khamizov R.Kh., Mironova L.I., Tikhonov N.A. et al.* // Sep. Sci. and Technol. 1995. V. 31. P. 1.
10. *Putnis A., Prieto M., Fernandez Diaz L.* // Geol. Mag. 1995. V. 132. № 1. P. 1.
11. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
12. *Тихонов Н.А.* // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1995. Т. 35. № 3. С. 467.
13. *Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Kirshin V.V.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 24. P. 7186.
14. *Лаврентьев М.А., Шабат Б.В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: ГИТТЛ, 1951.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 316–323

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.133

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

© 2000 г. В. Н. Афанасьев, Е. С. Паненко

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 18.12.97 г.

Предложен новый подход к анализу внутреннего трения жидкостей в широком интервале параметров состояния. Показана ограниченность использования коэффициентов динамической и кинематической вязкости как при описании переноса импульса при различных температурах и давлениях, так и при анализе диаграмм состав–свойство. Введено понятие об изомолярной вязкости. Предложено уравнение взаимосвязи между характеристиками внутреннего трения и объемными свойствами жидкостей. Показано, что найденное соотношение может быть использовано для прогнозирования вязкости жидкостей при высоких параметрах по данным вблизи нормальных температур и давлений.

Несмотря на известные успехи статистических методов, до настоящего времени отсутствуют априорные возможности прогнозирования внутреннего трения жидкостей в широком интервале параметров состояния с точностью, сопоставимой с точностью экспериментального определения. Вместе с тем, вязкость во многих случаях является определяющим фактором в процессах поступательной и вращательной диффузии, существенно влияет на молекулярную и ионную подвижность, кинетическую сольватацию и ряд других процессов в растворах. В данной работе рассматривается возможность описания внутреннего трения жидкостей в широком диапазоне параметров состояния.

Изомолярная вязкость. Основы подхода, названного методом рациональных параметров, заложены в [1]. Можно показать, что дифференциальное уравнение движения "моля" линейной вязкости имеет вид

$$M(dv/dt) = M(f - \nabla P) + \eta V \nabla^2 v + V(\xi - (1/3)\eta)\nabla \mathrm{div}\, v, \quad (1)$$

где M, V – мольные масса и объем; v – скорость, f – "плотность" массовой силы; P – давление; η и ξ – коэффициенты динамической сдвиговой и объемной вязкости. Два последних слагаемых уравнения (1) определяются мольными потоками импульса, возникающими за счет трения при относительном перемещении слоев и при изменении объема соответственно. Тогда произведение динамической вязкости на мольный объем – молярная вязкость ($\eta_м = \eta V$) – может рассматриваться как показатель, характеризующий внутреннее трение одного моля жидкости. Впервые на возможность использования молярной вязкости указано в [2, 3]. Целесообразность ее применения в физико-химическом анализе продемонстрирована в работах [4–7].

Несмотря на очевидную полезность применения молярной вязкости, следует отметить ее ограниченность: $\eta_м$ является мольной характеристикой только в отношении количества вещества. Согласно уравнению

$$d^2(mv)/dtdn = \eta V \nabla^2 v, \quad (2)$$

молярная вязкость характеризует мольный поток импульса, но при импульсе, выраженном в (кг м)/с, и лапласиане скорости ($\nabla^2 v$), выраженном в $м^{-1}$ $с^{-1}$. При этом не учитывается, что одинаковая масса или объем различных жидкостей содержат разное количество частиц, а изменение состава раствора или параметров состояния приводит к тому, что на единице длины в жидкости меняется число структурных элементов системы. Подставляя mv и $\nabla^2 v$ в мольном масштабе, получаем для полной молярной (изомолярной) вязкости W следующее выражение:

$$W = \eta V^{1/3}/M. \quad (3)$$

Таким образом, коэффициент изомолярной вязкости характеризует мольный поток импульса при выражении объема, длины, скорости, массы и импульса в системе единиц, приведенной к молю частиц вещества. Поэтому он является истинно физико-химическим показателем (в отличие от гидродинамических коэффициентов η и ν), характеризующим внутреннее трение моля вещества при любых T и P и однозначно согласующимся, например, в бинарной смеси с координатой состава, выраженной в мольных долях. Это позволяет рекомендовать величину W для анализа ассоциа-

тивных равновесий, делать более обоснованным поиск корреляций между характеристиками внутреннего трения и другими мольными свойствами жидкостей и растворов.

Объемные эффекты температурной зависимости вязкости. Обобщение большого экспериментального материала [8–10] показало, что изомолярная текучесть $F = 1/W$ в широком интервале температур (в некоторых случаях от $T_{пл}$ до $T_{кип}$) является линейной функцией объема. Предлагаемое уравнение имеет вид

$$(F - F^{\varnothing})/F^{\varnothing} = (V - 2\omega)/\omega \qquad (4)$$

или

$$F = F^{\varnothing}(V - \omega)/\omega,$$

где ω – предельный объем, определяемый соотношением $\omega = \lim_{F \to 0} V$; $F^{\varnothing}$ – мольная текучесть жидкости в условиях, когда свободный объем равен предельному, $F^{\varnothing} = F$ при $V - \omega = \omega$. Величина мольного объема зависит от размера и формы молекул, особенностей межмолекулярного взаимодействия, тогда как $F^{\varnothing}$ характеризует молекулярное движение при указанных выше условиях. Переход к относительному свободному объему $(V - 2\omega)/\omega$ позволяет учесть как наличие в жидкости "свободного пространства", так и размеры перемещающихся при течении частиц. Вполне очевидно, что такая модель имеет вполне ясные ограничения. Она строго справедлива для индивидуальных жидкостей без специфического взаимодействия, а отклонения от него должны давать информацию о роли последних во внутреннем трении жидких систем.

Ниже представлены результаты проверки возможности использования уравнения (4) для жидкостей с различным типом межмолекулярного взаимодействия в широком интервале температур. Было рассмотрено более 300 жидкостей от сжиженных газов до расплавов, включая предельные и непредельные углеводороды, галогенпроизводные, спирты, эфиры, карбоновые кислоты, органометаллические и другие жидкости [8–10]. В качестве примера часть из них представлена в табл. 1.

Неассоциированные жидкости. В этом случае предлагаемое соотношение характеризуется низкими значениями среднеквадратичных отклонений, не превышающих, как правило, нескольких процентов, что сопоставимо с погрешностью экспериментальных данных. В качестве примера на рис. 1 показана зависимость (4) для ряда растворителей в широком интервале температур. Предлагаемое уравнение дает более адекватное описание экспериментальных данных, чем уравнение

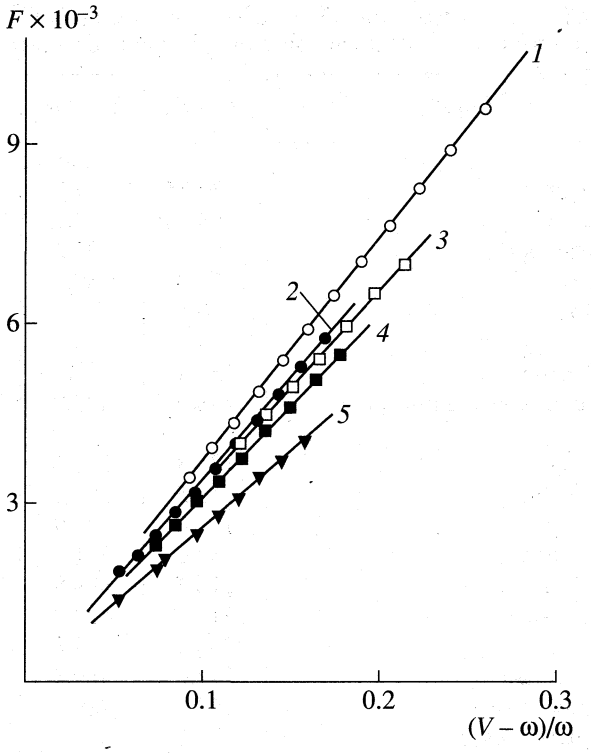


Рис. 1. Зависимости изомолярной текучести от относительного свободного объема для некоторых неассоциированных жидкостей в широком интервале температур: *1* – октан (283–393 K), *2* – этилбензол (253–353 K), *3* – хлороформ (210–353 K), *4* – тиофен (273–353 K), *5* – пиридин (273–363 K).

А.И. Бачинского или Дж. Гильдебранда, в которых мольный объем сопоставляется с коэффициентом динамической вязкости, не являющейся мольной величиной.

Вместе с тем, следует отметить, что анализ большого экспериментального материала показал нередко имеющую место фетишизацию экспоненциального уравнения температурной зависимости вязкости, которое используется для сглаживания первичных экспериментальных данных при изменении температуры. Это приводит к неадекватной выборке экспериментальных данных и, следовательно, к дополнительной погрешности. Например, использование этого уравнения для описания динамической вязкости 1,1,2,3,3-гексафторпропана и 1,1,1,3,3,3-гексафторпропана по сглаженным экспериментальным значениям [25] дает $\varepsilon_\eta = 1.30\%$ и $\varepsilon_\eta = 2.58\%$, а по несглаженным и уравнению (3) значения $\varepsilon_\eta = 0.83\%$ и $\varepsilon_\eta = 0.73\%$ соответственно.

Замена коэффициента динамической вязкости в уравнении Аррениуса на изомолярную вязкость при $M = \text{const}$ приводит к соотношению, эквивалентному уравнению Андраде [11].

Таблица 1. Предельный объем (ω), постоянная $F^{\varnothing}$, коэффициент корреляции и погрешность расчета динамической вязкости ε(η) по уравнению (3) для растворителей различных классов в широком интервале температур

Вещество	$T_{пл}$, K	$T_{кип}$, K	ΔT, K	$\omega \times 10^5$, моль/м^3	$F^{\varnothing} \times 10^{-4}$, с/моль$^{2/3}$	$R_{корр}$	ε(η), %	Литература
неорганические жидкости								
*Аргон	83.85	87.25	90–150	2.274	2.073	0.9937	3.7	[12]
Азот	63.15	77.35	64–77	2.952	3.778	0.9972	1.8	[13]
Кислород	54.4	90.2	75–90	2.198	1.695	0.9970	1.0	[13]
Фтор	53.2	85.2	65–83	2.105	2.767	0.9992	0.8	[13]
Бром	280.4	332.4	283–323	4.591	3.742	0.9999	0.2	[14]
Сероуглерод	161.3	313.4	170–304	5.005	0.5761	0.9974	1.0	[15]
Фосфин	139.4	185.7	145–176	4.013	3.995	0.9877	5.0	[15]
Тетрабромид кремния	278.7	425.9	283–382	10.45	3.758	0.9969	1.2	[15]
н-алканы								
Бутан	134.8	272.7	213–273	7.818	2.549	0.9999	0.3	[16]
Пентан	143.5	309.2	153–283	9.355	2.730	0.9996	2.4	[16]
*Гексан	177.8	341.9	283–393	11.10	3.096	0.9996	0.7	[18]
*Гептан	182.6	371.6	293–343	13.11	3.558	1.000	0.06	[18]
*Октан	216.4	398.8	283–393	14.89	3.730	0.9999	0.1	[18]
Нонан	219.7	423.9	263–423	16.40	3.575	0.9999	0.6	[16]
*Декан	243.5	447.3	283–423	18.23	3.346	0.9998	1.0	[18]
Ундекан	247.6	469.1	263–453	19.88	3.664	0.9997	2.6	[16]
*Додекан	263.6	489.4	283–403	21.67	3.782	0.9995	1.7	[18]
*Тетрадекан	279.0	526.7	303–423	25.23	3.898	0.9990	2.2	[18]
Пентадекан	283.1	543.9	293–373	26.78	3.427	0.9989	2.0	[16]
Гексадекан	292.0	560.2	303–513	28.72	3.932	0.9988	4.7	[16]
Гептадекан	295.2	575.7	313–573	30.53	4.001	0.9996	3.8	[16]
Октадекан	301.4	590.5	303–373	31.89	3.200	0.9984	2.5	[16]
Эйкозан	310.1	618.3	323–493	35.67	3.780	0.9984	4.0	[16]
изо-алканы								
2-Метилпропан	113.6	271.7	213–263	8.052	2.420	0.9999	0.2	[17]
2-Метилбутан	113.3	301.0	273–303	9.574	3.107	0.9985	0.6	[17]
2-Метилпентан	119.5	333.4	273–333	11.27	3.547	0.9994	0.7	[17]
2-Метилгексан	154.9	363.2	273–363	12.94	3.660	0.9986	1.2	[17]
2,2,4-Триметилпентан	165.8	372.7	298–313	14.83	3.789	1.000	0.04	[17]
циклоалканы								
Циклопентан	179.3	322.4	273–313	8.256	2.526	0.9999	0.3	[16]
Циклогексан	279.7	353.9	288–333	10.15	2.610	0.9989	0.6	[20]
Метилциклопентан	130.7	345.0	263–313	9.973	2.716	0.9998	0.5	[16]
ароматические углеводороды								
Бензол	278.7	353.2	289–333	8.157	3.024	1.000	0.1	[20]
Толуол	178	383.8	298–350	9.705	3.471	1.000	0.1	[21]
Этилбензол	178.0	409.3	253–353	11.18	3.382	0.9996	1.3	[16]
Изопропилбензол	177.0	425.5	273–313	12.94	3.786	0.9999	0.3	[16]
Бутилбензол	185	456.4	283–313	15.79	3.775	0.9999	0.2	[16]
1,2-Диметилбензол	247.8	417.6	273–413	11.25	3.724	0.9999	0.6	[16]
1,3-Диметилбензол	225.3	412.3	233–493	11.29	3.972	0.9989	0.9	[16]
1,4-Диметилбензол	286.3	411.5	293–403	11.36	3.888	1.000	0.3	[16]
галогенпроизводные соединения								
*Дифторметан		221.6	233–333	3.224	1.734	0.9940	2.6	[22]
Трихлорметан	209.7	279.2	210–353	6.947	3.121	0.9998	1.2	[23]
Трибромметан	281.5	422.7	283–299	8.512	3.975	0.9909	1.9	[24]
Тетрахлорметан	250.3	349.8	280–334	4.416	2.543	0.9998	0.5	[15]
*1,1,1,2,3,3-Гексафторпропан			262–342	8.826	4.024	0.9997	0.8	[25]
*1,1,1,3,3,3-Гексафторпропан			262–353	8.848	4.145	0.9997	0.7	[25]
1,1-Дихлорэтан	176.2	330.4	273–323	7.347	3.240	0.9988	0.8	[16]
1,2-Дихлорэтан	273.3	356.6	273–343	7.223	2.971	0.9998	0.5	[14]
1,2-Дихлорбензол	244.8	445.2	298–338	10.67	4.003	0.9996	0.5	[14]

Таблица 1. (Окончание)

Вещество	$T_{пл}$, K	$T_{кип}$, K	ΔT, K	$\omega \times 10^5$, моль/м^3	$F^{\varnothing} \times 10^{-4}$, с/моль$^{2/3}$	$R_{корр}$	$\varepsilon(\eta)$, %	Литература
азотсодержащие соединения								
Диэтиламин	225.2	329.5	283–325	9.083	3.395	0.9996	0.5	[26]
Триэтиламин	158.4	362.7	286–353	11.80	3.141	0.9985	1.0	[26]
Анилин	276.0	457.6	283–393	8.939	2.661	0.9970	4.3	[16]
N-Метиланилин	216.2	468.9	269–454	10.65	3.836	1.000	0.2	[26]
N-Этиланилин	209.6	477.9	373–469	12.33	3.976	0.9999	0.4	[26]
N-Диметиланилин	275.6	467.3	360–462	12.19	3.867	0.9999	0.2	[26]
Пиридин	231.6	388.4	273–363	7.490	2.585	0.9993	1.0	[16]
Нитрометан	244.6	374.4	273–358	4.667	1.647	0.9984	1.6	[14]
Нитробензол	278.9	484.0	298–313	9.801	3.079	0.9992	0.4	[27]
N,N-Диметилформамид	212.2	426.2	273–348	7.099	2.408	0.9999	0.4	[28]
N,N-Диметилацетоамид	293.2	438.2	298–398	8.679	2.963	0.9977	2.6	[28]
Бензонитрил	260.4	464.3	293–454	9.764	3.031	0.9998	0.8	[29]
серосодержащие соединения								
Диметилсульфит	262.2	446.2	298–348	7.282	2.541	0.9997	0.6	[14]
Диметилсульфид	174.9	310.5	273–303	6.208	2.840	0.9977	0.7	[14]
Диметилсульфоксид	291.6	462.2	298–398	6.846	2.230	0.9997	1.3	[25]
Тиофен	234.9	357.3	273–353	7.198	3.086	0.9997	0.5	[16]
другие органические растворители								
Ацетон	177.8	329.3	273–323	6.232	2.443	0.9990	0.7	[14]
Метилэтилкетон	189.8	352.8	273–353	7.851	2.865	0.9985	1.1	[17]
Диэтиловый эфир	156.9	307.6	163–303	8.525	3.064	0.9997	2.2	[16]
Дипропиловый эфир	151.2	363.3	273–353	12.18	3.722	0.9997	0.5	[17]
2-Метилтетрагидрофуран	135.9	351.2	289–328	8.949	2.925	0.9999	0.2	[30]
Метилацетат	175.1	330.3	273–323	6.837	2.848	0.9997	0.4	[17]
Этилацетат	190.6	350.3	293–350	8.719	3.268	0.9996	0.6	[17]
Пропилацетат	180.7	374.8	273–373	10.41	3.526	0.9998	0.7	[17]
Гексилацетат	192.3	483.2	308–368	15.54	3.741	0.9998	0.4	[31]
Октилацетат	234.7	483.2	308–368	19.06	3.751	0.9996	0.7	[31]
Децилацетат	258.2	517.2	308–368	22.45	3.509	0.9975	2.3	[31]
Ацетальдегид	152.2	294.0	273–293	4.494	1.963	0.9998	0.1	[32]
Диоксолан	284.9	374.5	288–375	8.023	2.440	0.9859	2.1	[33]
Тетраметилгерманий		315.9	277–290	10.07	3.102	0.9996	0.2	[34]
Тетраэтилгерманий		437.9	280–337	17.07	3.946	0.9991	0.7	[34]
некоторые ассоциированные жидкости								
Муравьиная кислота	281.4	373.2	283–353	3.619	1.702	0.9987	2.2	[14]
Уксусная кислота	289.9	391.2	293–373	5.384	2.035	0.9998	0.5	[14]
Метанол	175.3	337.9	253–343	3.705	1.788	0.9974	3.3	[16]
Этанол	158.7	351.5	273–343	5.400	1.841	0.9945	4.2	[16]
Пропанол	147.2	371	273–363	7.202	1.867	0.9931	8.8	[16]
Формамид	275.7	483.9	278–348	3.870	1.402	0.9978	4.5	[14]
Изопропанол	184.2	355.7	273–303	7.347	1.451	0.9950	3.4	[14]
Изобутанол	165.2	381.0	273–373	8.984	1.801	0.9857	18.6	[14]

* Вдоль линии насыщения.

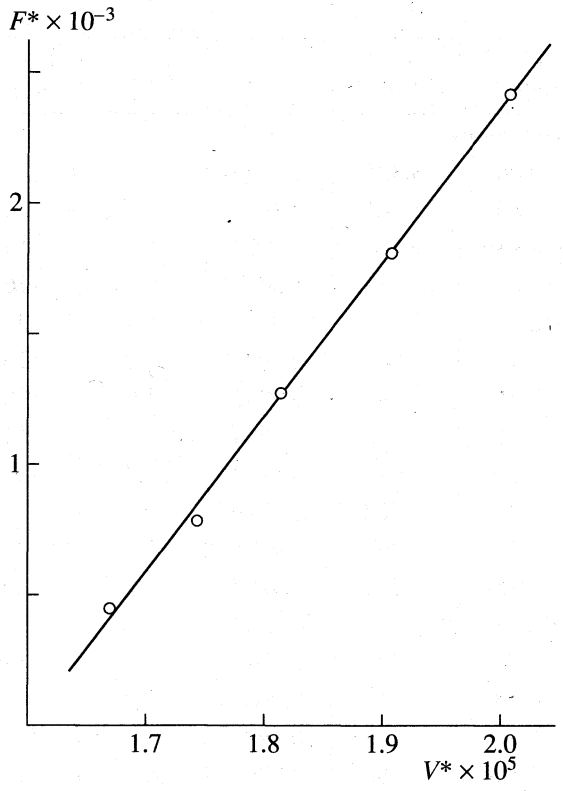


Рис. 2. Зависимость изомолярной текучести разупорядоченной структуры воды F^* от ее мольного объема V^* в интервале температур 273–373 K.

Ассоциированные жидкости. Как и следовало ожидать, для ассоциированных жидкостей могут наблюдаться систематические отклонения от уравнения (4), что связано с неучетом числа частиц сосуществующих молекулярных форм при изменении температуры. Однако в частном случае, когда изменение температуры сравнительно мало влияет на ассоциативные равновесия, уравнение (4) оказывается пригодным и для описания вязкости растворителей с межмолекулярными водородными связями. В качестве примера такой жидкости может служить уксусная кислота, димеры которой способны существовать даже в газовой фазе при высоких температурах. В этом случае изомолярная вязкость CH_3COOH почти во всем диапазоне жидкого состояния подчиняется уравнению (4) с высоким коэффициентом корреляции – 0.9998. Отклонения для алифатических спиртов значительно больше. Может вызвать недоумение увеличение погрешности в ряду метанол–этанол–пропанол (табл. 1), так как хорошо известна тенденция ослабления межмолекулярных взаимодействий в спиртах по мере возрастания гидрофобного радикала. Причина отклонения, по-видимому, связана с расширением диапазона жидкофазного состояния спиртов с возрастанием длины цепи в сторону, прежде всего, низких температур и отсутствием в этой области надежных экспериментальных данных.

Особый интерес представляет вода. Как и ее динамическая характеристика, изомолярная вязкость имеет весьма сложную зависимость от температуры, и линейность зависимости $F = f(V)$ наблюдается только при температурах выше 323 K. Однако использование уравнения (4) и простой модели [12] дает возможность описать вязкость воды в широком интервале температур. В предположении, что в процессе внутреннего трения основную составляющую вносят молекулы воды, не образующие трехмерной структуры, мольный объем разупорядоченной структуры V^* рассчитывался по соотношению

$$V^* = [V - V_{cl}(1 - X_n)]/X_n, \qquad (5)$$

а мольный объем кластеров V_{cl} определялся экстраполяцией температурной зависимости мольного объема льда:

$$V_{cl} \approx V_{льда} = 18.825 + 3.047 \times 10^{-3}T, \qquad (6)$$

X_n – мольная доля разупорядоченной структуры воды при данной температуре. Изомолярная текучесть воды F^*, не образующей сетки водородной связи, определялась по уравнению (3). Таким образом, линейная зависимость $F^* = f(V^*)$, представленная на рис. 2, свидетельствует как о возможностях уравнения (4), так и о достаточности двухструктурного приближения для описания внутреннего трения даже такой сложной системы, какой представляется вода во всем диапазоне жидкого состояния.

Анализ результатов, полученных для растворителей разных классов, позволил выявить некоторые характерные закономерности изменения коэффициентов предлагаемого уравнения (4). В случае органических жидкостей одного химического класса величины ω для изомеров с разветвленной углеродной цепью выше соответствующих значений для изомеров с линейной цепью. Рост ω наблюдается и с увеличением числа атомов углерода в главной цепи, а также с ростом числа функциональных заместителей. Предельный мольный объем ω в гомологических рядах линейно изменяется с увеличением числа атомов углерода (рис. 3). Принимая во внимание, что $\omega = \lim_{F \to 0} V$, можно полагать, что величина предельного объема есть мольный объем плотной упаковки молекул вещества. Тогда для веществ со сферическими и квазисферическими молекулами, для которых характерна кубическая гранецентрированная плотная упаковка, величина предельного объема может быть оценена по соотношению

$$\omega = N_A\sigma^3, \qquad (7)$$

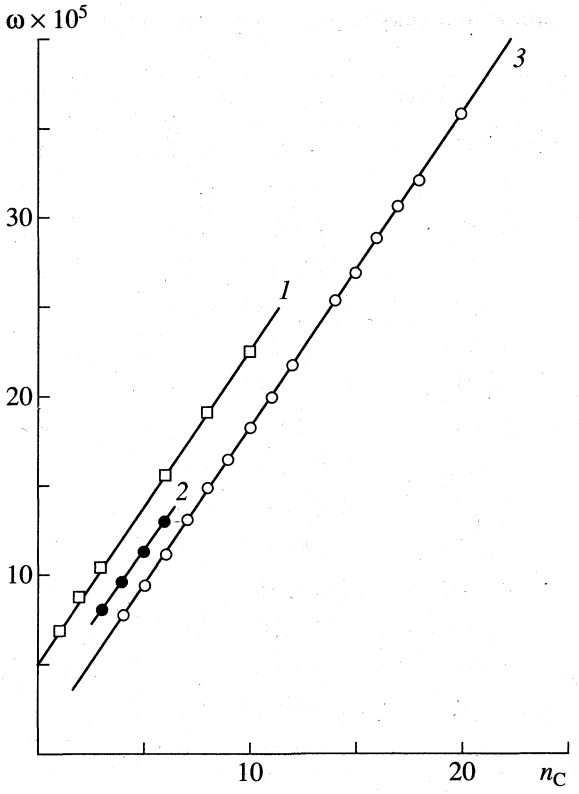


Рис. 3. Зависимости предельного объема (ω) от числа атомов углерода n_C в главной цепи в гомологических рядах: *1* – алкилацетаты, *2* – метилалканы, *3* – *н*-алканы.

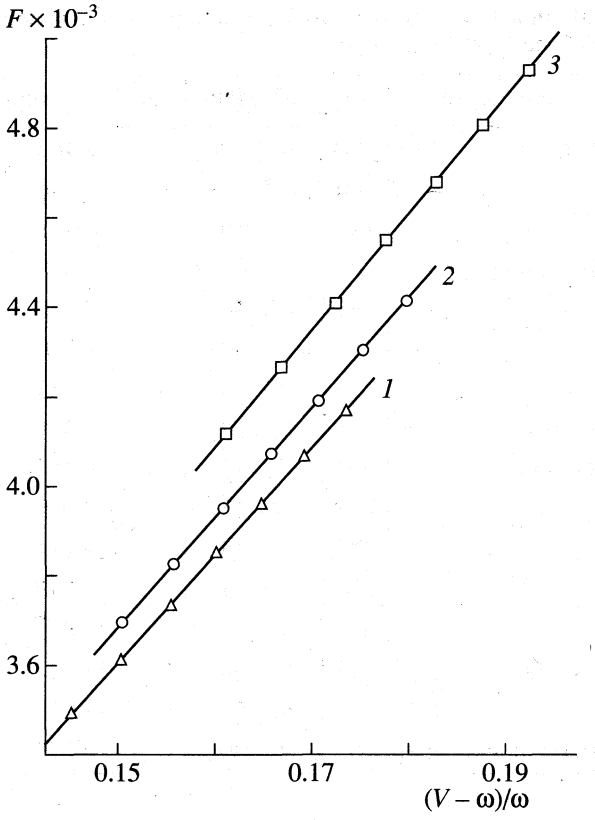


Рис. 4. Полибара изомолярной текучести толуола F от $(V-\omega)/\omega$ в диапазоне 1–300 атм (уравнение (4)): *1* – 298, *2* – 303, *3* – 313 K.

где σ – параметр длины потенциала Леннард-Джонса. Результаты оценки предельного объема представлены в табл. 2.

Численные значения $F^{\varnothing}$ большинства изученных в работе веществ близки между собой и лежат в пределах (2.5–4) × 10^4 с/моль$^{2/3}$. Исключение составляют ассоциированные жидкости, для которых $F^{\varnothing}$ несколько ниже. Можно отметить уменьшение $F^{\varnothing}$ с увеличением степени ассоциации спиртов (табл. 1).

Полибара изомолярной вязкости. Анализ экспериментального материала показал, что зависимость (4) выполняется не только в широком интервале температур, но и при изменении давления при фиксированной температуре (табл. 3). В качестве примера на рис. 4 представлена зависимость $F = f(V/\omega - 1)$ для толуола в диапазоне давлений 1–300 атм. Эта зависимость справедлива до нескольких сотен, а иногда тысячи атмосфер. Дальнейшее увеличение давления приводит к изменению взаимной ориентации молекул, отражается на внутримолекулярных степенях свободы, что ограничивает применение уравнения.

Таким образом, моделирование внутреннего трения на основе введения изомолярной вязкости, характеризующей моль вещества с учетом динамики его движения в мольном масштабе (с введением $V^{1/3}$, V – мольный объем, в качестве единицы длины в жидкости или растворе) позволяет на более строгой основе выявить взаимосвязь сдвиговой вязкости и мольного объема в широком диапазоне параметров состояния. В заключение следует отметить возможность распространения подхода на другие процессы переноса (диффу-

Таблица 2. Сопоставление предельного объема для сферических и квазисферических молекул с характеристическим объемом по Леннард-Джонсу

Вещество	ω × 10^5, моль/м^3	$N_A\sigma^3 \times 10^5$, моль/м^3
Ar	2.347	2.270
N_2	2.95	2.929
O_2	2.30	2.435
F_2	2.105	2.279
Br_2	4.591	4.775
CCl_4	3.90	4.190
PH_3	4.02	3.800

Таблица 3. Коэффициенты полибарической зависимости изомолярной текучести от относительного мольного объема (уравнение (4))

Вещество	T, K	ΔP, МПа	$\omega \times 10^5$, моль/м^3	$F^{\varnothing} \times 10^{-4}$, с/моль$^{2/3}$	$R_{корр}$	$\varepsilon(\eta)$, %	Литература
Аргон	90	0.5–10	2.102	1.443	1.000	0.02	[12]
	100	0.5–30	2.140	1.662	1.000	0.03	
	120	1.5–50	2.168	1.887	1.000	0.10	
Кислород	75	0.1–40	2.378	3.027	0.9986	0.78	[16]
	80	0.1–50	2.385	3.132	0.9998	0.43	
	85	1.1–50	2.390	3.191	1.000	0.14	
	90	0.1–50	2.385	3.115	0.9998	0.34	
Азот	75	0.1–50	2.347	2.614	0.9964	2.29	[16]
Пентан	298	3–15	9.268	2.736	0.9979	0.23	[35]
	323	3–15	9.036	2.425	0.9997	0.09	
	348	3–15	9.214	2.617	0.9996	0.11	
	373	3–15	9.491	3.026	0.9985	0.27	
	398	3–15	10.00	3.681	0.9980	0.39	
Гептан	323	0.1–50	12.10	1.570	0.9998	0.36	[35]
	373	0.1–50	11.92	1.536	0.9987	0.76	
Диэтиловый эфир	303	0.1–20	8.179	2.434	0.9956	4.33	[36]

зию, тепло-, электропроводность и др.) как в индивидуальных жидкостях, так и в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афанасьев В.Н., Крестов Г.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 620.
2. *Креман П., Пестемер М.* Зависимость между физическими свойствами и физическим строением. М.; Л.: ГОНТИ НК ТПСССР, 1939. 216 с.
3. *Торопов А.П.* // Укр. хим. журн. 1966. Т. 32. № 11. С. 2152.
4. *Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А.* Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука, 1979. 102 с.
5. *Афанасьев В.Н., Мерцикова Е.Ю.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 232.
6. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Крестов Г.А.* // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 460.
7. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Крестов Г.А.* // Там же. 1995. Т. 69. № 5. С. 538.
8. *Афанасьев В.Н., Паненко Е.С., Рябова В.В.* М., 1996. 324 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.08.96, № 2699-В96.
9. *Афанасьев В.Н., Паненко Е.С., Рябова В.В.* М., 1996. 33 с. – Деп. в ВИНИТИ 14.10.96, № 3019-В96.
10. *Афанасьев В.Н., Паненко Е.С., Рябова В.В.* М., 1996. 55 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.08.96, № 2700-В96.
11. *Панченков Г.М.* Теория вязкости жидкостей. М.; Л.: Гостоптехиздат, 1947. 158 с.
12. *Вдовенко В.М., Гуриков Ю.В., Легин Е.К.* // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. № 3. С. 403.
13. *Younglove B.A., Hanly H.J.M.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. № 2. P. 1323.
14. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского. Т. I. Л.: Химия, 1962. 1071 с.
15. *Карапетьян Ю.Я., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
16. *Морачевский А.Г., Сладков И.В.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1987. 129 с.
17. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 728 с.
18. *Бачинский А.И.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 49–106.
19. *Dymond J.H., Øye H.A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. № 1. P. 41.
20. *Aminabhavi T.M., Gopalakrishna B.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 3. P. 632.
21. *Knapstad B., SkjØlsvik P.A., Øye H.A.* // Ibid. 1989. V. 34. № 1. P. 37.
22. *Krall A.H., Sengers J.V., Kestin J.* // Ibid. 1992. V. 37. № 3. P. 349.
23. *Sun L.-Q., Zhu M.-Sh., Han L.-Z. et al.* // Ibid. 1996. V. 41. № 2. P. 292.
24. *Pholips T.N., Murphy K.P.* // Ibid. 1970. V. 15. № 2. P. 304.
25. *Swarts F.* // Ibid. 1931. № 28. P. 622.
26. *Laesecke A., Defibaugh D.R.* // Ibid. 1996. V. 41. № 1. P. 59.

27. *Friend J.N., Hargreaves W.D.* // Phyl. Mag. 1944. V. 35. № 248. P. 619.
28. *Joshi S.S., Aminabhavi T.M., Balundji R.H.* // J. Chem. Eng. Data. 1990. V. 35. № 3. P. 377.
29. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справочник. Л.: Химия, 1988. 688 с.
30. *Casteel J.F., Sears P.G.* // J. Chem. Eng. Data. 1974. V. 19. № 3. P. 295.
31. *De Lorenzi L., Fermeglia M., Torriano G.* // Ibid. 1996. V. 41. № 5. P. 1121.
32. *Shigley J.W., Bonhorst C.W., Liang C.C. et al.* // J. Amer. Orl. Chimist's Soc. 1955. № 32. P. 213.
33. *Friend J.N., Hargreaves W.D.* // Phyl. Mag. 1946. V. 36. № 7. P. 262.
34. *Papanastasiou G.E., Ziogas I.I.* // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. № 2. P. 167.
35. *Mogul P.H., Nestel J.K., Wamsley B.L. et al.* // Ibid. 1974. V. 19. P. 4.
36. *Голубев И.Ф., Агаев Н.А.* Вязкость предельных углеводородов. Баку: Азерб. гос. изд-во, 1964. 106 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 324–327

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.226–539.2.21–541.133

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ ЛИТИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МОЛИБДАТА ЛИТИЯ–ГАДОЛИНИЯ, $LiGd(MoO_4)_2$

© 2000 г. Н. У. Венсковский*, А. В. Мосунов, Б. Ш. Галямов**, С. Ю. Стефанович*****

** Российский университет дружбы народов, Москва*

*** Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

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

Поступила в редакцию 13.01.99 г.

Методом диэлектрической спектроскопии показано, что в широком интервале температур в стехиометрическом по кислороду сложнооксидном молибдате $LiGd(MoO_4)_2$ со структурой типа шеелита доминирует ионный механизм проводимости по Li^+. Диэлектрическая релаксация на монокристалле *c*-среза в интервале 400–1000 K исследована в приближении модели тепловых ионных перескоков. В рамках модели определены минимальная длина перескоков катионов Li^+ (1.32 Å) и высота потенциального барьера между их ближайшими позициями (1.65 эВ), которая оказалась близкой к энергии активации электропроводности, измеренной ниже точки плавления кристалла.

Электрические свойства сложнооксидных соединений молибдена представляют значительный научный и прикладной интерес в связи с применением молибдатов в гетерогенном катализе. Широкий полиморфизм многих сложных молибдатов и большие возможности замещения в катионной части [1–3] позволяют направленно изменять их электрофизические свойства, обеспечивая благоприятные условия для анионной, катионной, электронной проводимости. Как показано в [4], в случае не содержащих атомы с переменной валентностью стехиометрических соединений $LiLn(MoO_4)_2$ (Ln = Nd, Gd) со структурой типа шеелита электронная и анионная проводимости лимитируются отсутствием кислородных вакансий в кристаллической решетке. Вместе с тем, неупорядоченный характер размещения катионов лития и редкоземельных элементов (РЗЭ) в структуре шеелита создает предпосылки для повышенной катионной подвижности. Из кристаллохимических соображений ясно, что более мелкие катионы лития [5] дают основной вклад в диэлектрическую проницаемость и электропроводность $LiGd(MoO_4)_2$. С целью уточнения механизма электропроводности смешанных щелочно-редкоземельных молибдатов в настоящей работе предпринято изучение монокристаллов $LiGd(MoO_4)_2$ методом диэлектрической спектроскопии в широком интервале температур, включая область, примыкающую к точке плавления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для диэлектрических измерений использовали монокристалл $LiGd(MoO_4)_2$, выращенный из стехиометрического расплава на затравку по методу Чохральского [4]. Строение кристалла контролировали с помощью рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3. Рентгеновскую порошкограмму проиндицировали в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.202(1)$ и $b = 11.395(2)$ Å, что согласуется с характеристиками шеелитоподобного соединения $LiGd(MoO_4)_2$, полученного методом твердофазного синтеза в работе [2], и соответствует полностью статистическому распределению катионов лития и гадолиния в ячейке с двумя формульными единицами. Бесцветность и прозрачность кристалла отвечала минимальному количеству структурных дефектов. Из кристалла вырезали образцы в виде плоскопараллельных пластин с нормалью вдоль кристаллографического направления {001}. Для получения блокирующих ионный перенос термостойких электродов на большие поверхности пластин наносили палладиевую пасту с вжиганием при 1300 K. Площадь поверхности образцов с электродами составляла ~14 мм^2, толщина образцов 3.4–3.5 мм.

Диэлектрические характеристики исследовали на автоматизированном комплексе, позволяющем регистрировать активную и реактивную составляющие проводимости в интервале температур от комнатной до 1380 K и в интервале частот 0.1–1 МГц. Измерения проводили в режиме медленно изменяющейся температуры (скорость изменения не более 2 K/мин) как при нагреве, так и при охлаждении образца; температурный интервал между измерениями не превышал 0.02 K. Конструкция измерительной ячейки, снабженной горизонтально расположенными плоскими элек-

тродами из платины, допускала проведение измерений при повышении температуры несколько выше точки плавления образца и переходе его в состояние вязкого расплава.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненные в режиме нагрева высокотемпературные измерения электропроводности $LiGd(MoO_4)_2$ на частоте 1 МГц позволили наблюдать переход кристалла в состояние проводящего ионного расплава (рис. 1) при температуре T_m = = 1345 ± 10 K, близкой к определенной термографически (1317 ± 15 K [2]). Сопровождающее плавление кристалла скачкообразное повышение на полтора порядка электропроводности до значения $\sigma \approx 0.1$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$ согласуется с представлениями о ионном характере расплава, состоящего из катионов Li^+, Gd^{3+} и анионных группировок $(MoO_4)^{2-}$. Как видно из данных рис. 1, проводимость расплава относительно слабо зависит от температуры. Ниже T_m удовлетворительное совпадение экспериментальных точек в координатах $\lg(\sigma T)$–$1/T$ с прямой свидетельствует о том, что в кристаллическом состоянии при высоких температурах для электропроводности $LiGd(MoO_4)_2$ выполняется соотношение типа закона Аррениуса, описывающее ионную проводимость в твердой фазе [6]:

$$\sigma T = \text{const} \times \exp(-E_a/kT). \qquad (1)$$

Энергия активации проводимости E_a = 1.56 эВ характерна для ионного транспорта в щелочно-галогенных кристаллах. Подвижность всех других ионов, кроме лития, в кристаллической решетке $LiGd(MoO_4)_2$ сильно ограничена стерическими факторами.

Представленные на рис. 2 экспериментальные данные показывают, что в монокристаллическом $LiGd(MoO_4)_2$ заметная электропроводность, предположительно по литию, присутствует в широком интервале температур – от точки плавления до комнатной. Для уточнения характера электропроводности нами проведен количественный анализ ее температурно-частотных зависимостей при 400–1000 K в рамках модели тепловых ионных перескоков.

Значительное отклонение температурной зависимости электропроводности от закона Аррениуса на частотах f = 1–1000 кГц (рис. 2) делает неочевидным ее единый физико-химический механизм. Наша попытка объяснить нарушение закона Аррениуса для электропроводности в $LiGd(MoO_4)_2$ исходит из представлений о запаздывании при понижении температуры перескоков ионов лития между их позициями в кристалличе-

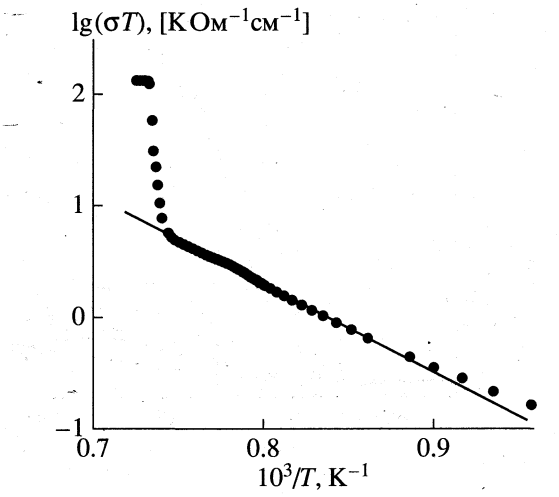


Рис. 1. Электропроводность монокристалла $LiGd(MoO_4)_2$ в высокотемпературной области на частоте 1000 кГц (показана каждая десятая экспериментальная точка).

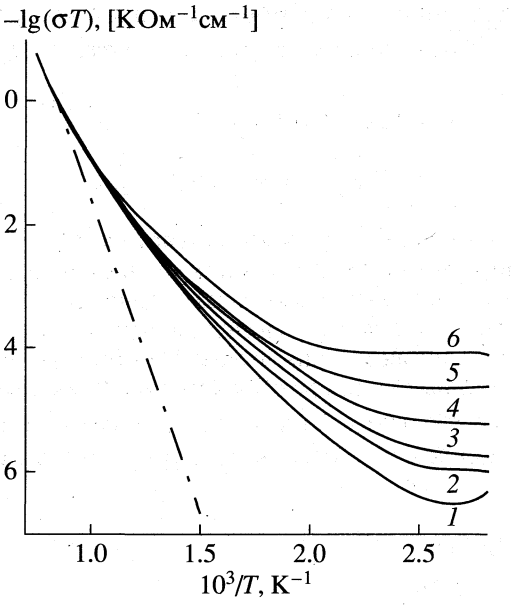


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности монокристалла $LiGd(MoO_4)_2$ в интервале 350–1250 K на частоте 1 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 50 (*4*), 100 (*5*) и 1000 кГц (*6*).

ской решетке под действием переменного электрического поля. Как известно, такие же по физическому смыслу представления были положены Дебаем в основу теории релаксации полярных молекул в жидкостях [7]. Сканави [8] использовал основные положения этой теории для описания диэлектрической релаксации твердых тел, а недавно [9] она была уточнена и развита применительно к ионным проводникам. Было показано, что характеристикам перескока атомов между их

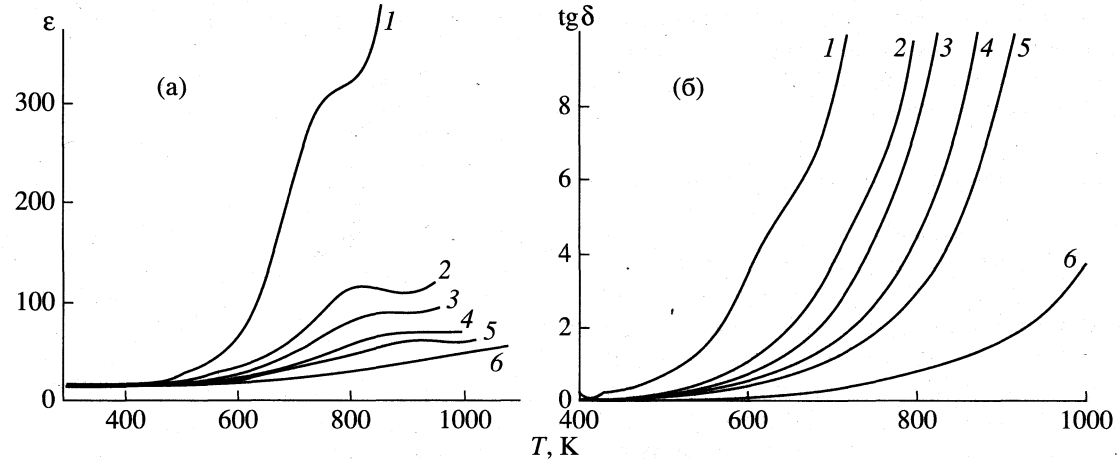


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б); *1–6* см. рис. 2.

позициями в ионном проводнике отвечают определенные частотно-температурные взаимозависимости для положения максимумов (T_{max},f_{max}) соответственно диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ:

$$-U/kT_{max} = \text{const} + \ln(f_{max}T_{max}^{1/2}), \quad (2)$$

$$-U'/kT_{max} = \text{const} + \ln f_{max}. \quad (3)$$

При этом полученная из соотношения (2) между температурным положением и частотой максимума ε энергетическая характеристика U равна высоте барьера, преодолеваемого ионом между двумя позициями равновесия. Величина U' вычисляется аналогичным образом по (3) из температурно-частотного положения максимума tgδ, а выраженная в электрон-вольтах разность $U - U'$ оказывается связанной простым соотношением с длиной ионного перескока l:

$$l = [(U - U')(\varepsilon_0/2\pi)\varepsilon_\infty(V/NZ)^2]^{1/2}. \quad (4)$$

Здесь ε_∞ соответствует высокочастотному значению диэлектрической проницаемости, V обозначает объем элементарной ячейки, а N – количество находящихся в ней подвижных Z-зарядных ионов.

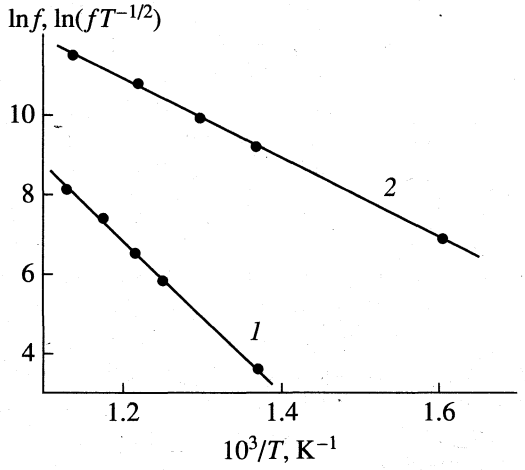


Рис. 4. Температурно-частотные взаимозависимости для релаксационных максимумов диэлектрической проницаемости (*1*) и диэлектрических потерь (*2*).

Представленные на рис. 3 зависимости $\varepsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ действительно демонстрируют максимумы, температурные положения которых закономерным образом изменяются с частотой измерительного поля (рис. 4). Важно отметить, что температурно-частотные координаты максимумов, обозначенные точками на рис. 4, допускают их аппроксимацию с высокой точностью прямыми, предсказанными линейными соотношениями (2) и (3). Достигнутое согласие теории и эксперимента убеждает в правильности выбранной модели и наличии единого механизма проводимости по литию в $LiGd(MoO_4)_2$ во всем изученном широком интервале температур. Определенные по наклону прямых *1* и *2* на рис. 4 значения U и U' составляют соответственно 1.65 и 0.86 эВ. Равная высоте барьера между последовательными позициями иона лития первая из этих величин должна быть сопоставлена с энергией активации проводимости (1.56 эВ), полученной из данных по проводимости ниже точки плавления кристалла. При удовлетворительном согласии указанных двух энергетических характеристик обращает на себя внимание незначительное превышение первой над второй, что может быть воспринято как указание на существование небольшой корреляции ионных перескоков, несколько снижающей энергию активации проводимости. Длина перескоков ионов лития в кристалле $LiGd(MoO_4)_2$, рассчитанная по (4) с использованием измеренного на частоте 1000 кГц

значения $\varepsilon_\infty = 16$ и $N = 2$, составляет 1.32 Å. Эта величина заметно больше лежащих в интервале 0.3–0.95 Å значений катионных перескоков в суперионном литиевом проводнике $LiNbGeO_5$ [10], но представляется вполне реалистичной для менее эффективного проводника $LiGd(MoO_4)_2$.

Недостаточно высокое значение электропроводности в кристаллической фазе ($<10^{-4}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ при 1000 K) и большая энергия активации не позволяют отнести $LiGd(MoO_4)_2$ к числу хороших ионных проводников – суперионников [6]. Тем не менее, катионная составляющая электропроводности в случае использования литий-молибденовых оксидов в качестве катализаторов окисления может оказаться принципиально важной для стимуляции и пространственно-зарядовой компенсации спиловера кислорода.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Интеграция" (контракт К-0250) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32649).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aykan K., Halvorson D., Sleight A.W., Rogers D.B.* // J. Catalysis. 1974. V. 35. № 3. P. 401.
2. *Клевцов П.В., Козеева Л.П.* // Неорган. материалы. 1969. Т. 5. № 10. С. 1842.
3. *Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 2. С. 361.
4. *Галямов Б.В., Рогинская Ю.Е., Провоторов М.В. и др.* // ФТТ. 1978. Т. 20. № 6. С. 1907.
5. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
6. *Goodenough J.B.* // Proc. Roy. Soc. (L.). 1984. V. A393. P. 215.
7. *Дебай П.* Полярные молекулы. М.: ГНТИ, 1931. 218 с. (Debye P. Polar molecules. New York City: Chemical Catalog Co. 1929).
8. *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков. М.; Л.: Техтеориздат, 1949. 500 с.
9. *Мосунов А.В.* Диэлектрические свойства новых нелинейнооптических кристаллов и композиций на их основе: Автореф. дис. … физ.-мат. наук. М.: НИФХИ, 1997.
10. *Stefanovich S.Yu., Mill B.V., Mosunov A.V.* // Abstr. 7th Int. Seminar on Ferroelastic Physics. Kazan. 25–27 June 1997. P. L3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 328–330

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.631

ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА ГЕКСАБОРИДА ЕВРОПИЯ ПРИ 4.5–300 К

© 2000 г. Н. Н. Сирота*, В. В. Новиков**

**Московский государственный университет природообустройства*

***Брянский государственный педагогический университет им. акад. И.Г. Петровского*

Поступила в редакцию 17.04.98 г.

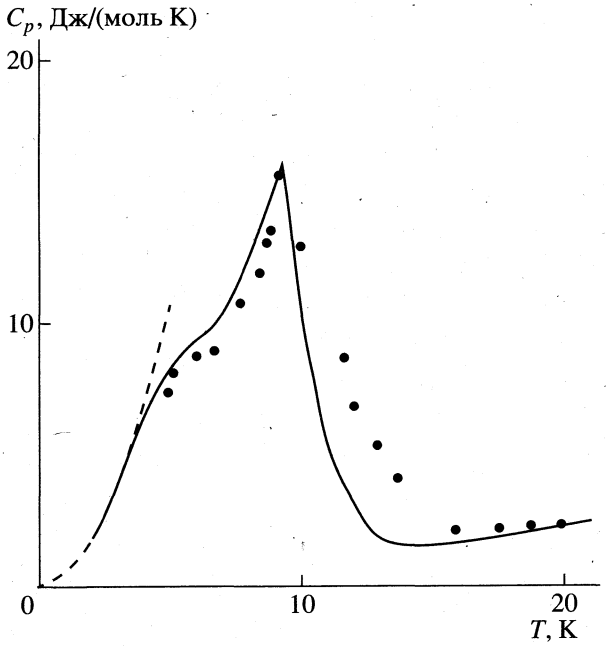
В адиабатическом калориметре с дискретным вводом теплоты измерена теплоемкость поликристаллического гексаборида европия в интервале 4.5–300 K. Обнаружена термическая аномалия магнитной природы. Рассчитаны термодинамические функции: абсолютная энтропия, изменения энтальпии и энергии Гиббса. Выделены электронная, магнитная и решеточные составляющие теплоемкости. На основе температурной зависимости магнитной составляющей рассчитаны энтальпия и энтропия магнитного фазового перехода.

Стехиометрический гексаборид европия – типичный полупроводник с узкой запрещенной зоной [1, 2]. Магнитные измерения [3] показывают, что при низких температурах EuB_6 – ферромагнетик с точкой Кюри около 13.9 K. Температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ гексаборида европия, изученная в работе [4] в интервале 2–77 K, обнаруживает широкую аномалию, форма которой отлична от λ-типа, что свидетельствует о сложном характере магнитного превращения. Максимум аномалии при температуре $T_{c_2} = 8.6$ K авторы [4] связывают с установлением дальнего порядка в магнитной системе, тогда как более высокая критическая температура $T_{c_1} = 13.9$ K соответствует установлению ближнего порядка.

В данной работе приводятся результаты экспериментального изучения теплоемкости поликристаллического образца гексаборида европия, полученного из оксида европия высокотемпературным восстановлением аморфным бором [5]. Получен образец темно-серого цвета, гомогенность которого и соответствие стехиометрическому составу контролировались рентгенографически. Пикнометрическая плотность образца 4.80×10^3 кг/м^3, что на 2.5% ниже рентгеновской, равной 4.936 кг/м^3. Суммарное содержание примесей алюминия, кремния, магния, определенное спектроскопически, не превышало 0.3%.

Теплоемкость измерена в адиабатическом калориметре с периодическим нагревом. Аппаратура и методика измерений аналогичны описанным ранее [6]. При температурах ниже 20 K погрешность измерений составляет около 1%, с ростом температуры она снижается до 0.3% к 300 K. В области магнитного превращения она может быть заметно большей.

Экспериментальные значения удельной изобарной теплоемкости EuB_6 в интервале 5–300 K приведены в табл. 1. На рисунке представлена температурная зависимость молярной теплоемкости в области фазового превращения 0–20 K с максимумом при температуре 9.41 K, сопоставленная с данными [4] для ферромагнитного образца. Данные настоящей работы в большей части температурного диапазона удовлетворительно согласуются с величинами C_p, полученными авторами [4]. Заметное расхождение наблюдается лишь



Теплоемкость EuB_6: точки – данные настоящей работы, сплошная линия – данные [4], пунктир – расчет по соотношению (1).

Таблица 1. Удельная теплоемкость гексаборида европия (C_p, Дж/г К)

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
4.54	0.0325	34.14	0.0416	163.09	0.2369
4.98	0.0356	36.59	0.0436	168.11	0.2461
5.28	0.0382	39.34	0.0582	173.92	0.2525
6.09	0.0422	42.06	0.0615	179.61	0.2594
6.47	0.0411	44.54	0.0634	184.40	0.2664
7.43	0.0506	46.76	0.0677	187.71	0.2725
7.52	0.0491	49.72	0.0723	193.50	0.2778
8.17	0.0552	54.04	0.0774	197.84	0.2554
8.29	0.0569	58.58	0.0875	201.55	0.2883
8.53	0.0607	63.02	0.0952	205.12	0.2961
8.85	0.0630	67.98	0.1039	213.44	0.3012
9.20	0.0735	72.99	0.1088	219.02	0.3107
10.23	0.0610	78.11	0.1166	222.85	0.3122
11.60	0.0413	83.53	0.1283	227.61	0.3210
11.93	0.0327	86.41	0.1351	232.07	0.3248
12.77	0.0271	90.73	0.1457	237.12	0.3294
13.73	0.0191	93.21	0.1462	242.27	0.3401
15.77	0.0100	97.34	0.1540	248.24	0.3336
17.17	0.0105	104.12	0.1608	253.41	0.3424
18.42	0.0109	111.46	0.1707	258.12	0.3509
19.81	0.0126	115.21	0.1738	264.33	0.3514
21.21	0.0148	121.45	0.1818	270.08	0.3715
22.62	0.0180	126.03	0.1888	275.05	0.3626
24.05	0.0209	131.19	0.1935	279.71	0.3614
25.47	0.0214	136.77	0.2021	285.54	0.3774
26.97	0.0287	140.08	0.2075	292.02	0.3823
28.62	0.0305	145.06	0.2147	295.83	0.3899
30.27	0.0336	152.04	0.2224	301.12	0.3901
32.03	0.0365	158.13	0.2318		

в области высокотемпературной части аномалии теплоемкости (см. рисунок), а также при температурах 50–77 К. Первое из них может быть связано с различием теплоемкости моно- и поликристаллического образца, относительно большей погрешностью измерений в области скачка теплоемкости, а также возможным влиянием примесей. Различие в величинах теплоемкости при повышенных температурах может наблюдаться, как отмечено авторами [4], вследствие снижения точности измерений температуры в их опытах.

Для расчета абсолютных значений термодинамических функций зависимость $C_p(T)$ экстраполирована к нулю по соотношению

$$C_p, \text{Дж/(моль К)} = 0.04T + 0.89T^{3/2} + 2.01 \times 10^{-4}T^3, \quad (1)$$

усредняющему результаты [4] для температур ниже 5 К. Слагаемые в этом соотношении представляют собой электронный, ферромагнитный и решеточный вклады соответственно [7].

Интегрированием графически сглаженных зависимостей $C_p(T)$ и $C_p(T)/T$ рассчитаны значения энтальпии $\Delta H_T^\circ = H_T^\circ - H_0^\circ$, энтропии S_T° и энергии Гиббса $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - TS_T^\circ$ гексаборида европия в интервале 0–300 К, приведенные в табл. 2.

Вычитанием электронной и решеточной составляющих (первое и третье слагаемые соотношения (1)) из полной теплоемкости определена температурная зависимость магнитной составляющей теплоемкости. При температуре около 25 К величина магнитного вклада близка к погрешности измерений, доля вклада свободных электронов также мала, поэтому при более высоких температурах вся теплоемкость считается решеточной. Энтальпия и энтропия магнитного фазового перехода, рассчитанные по магнитному вкладу в теплоемкость, составили $\Delta H_m = (86 \pm 4)$ Дж/моль, $\Delta S_m = (15.8 \pm 0.8)$ Дж/(моль К).

Исследование выполнено при частичной поддержке Министерства общего и профессиональ-

Таблица 2. Сглаженные значения молярной теплоемкости C_p, энтальпии $\Delta H_T^\circ = H_T^\circ - H_0^\circ$, энтропии S_T° и энергии Гиббса $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - TS_T^\circ$ гексаборида европия

T, K	C_p, Дж/(моль K)	ΔH_T°, Дж/моль	S_T°, Дж/(моль K)	ΔG_T°, Дж/моль
0	0	0	0	0
1	0.81	0.41	0.41	0
2	2.71	2.17	1.45	0.73
3	4.19	5.62	2.82	2.84
4	6.18	10.80	4.26	6.24
5	7.82	17.80	5.78	11.10
6	8.92	26.17	7.30	17.63
7	9.71	35.49	8.73	25.62
8	11.83	46.26	10.17	35.10
9	15.2	59.77	11.76	46.07
9.41	15.81	62.33	12.43	54.64
10	13.02	71.11	13.32	62.09
12	7.39	91.12	15.17	90.92
14	4.06	102.3	16.05	122.4
16	2.21	105.7	16.44	157.3
18	2.42	108.2	16.71	192.6
20	2.49	112.9	16.96	226.3
30	7.07	153.8	18.87	412.3
40	11.64	247.0	21.52	613.8
50	17.74	384.8	24.58	844.2
60	19.73	562.7	27.81	1106
70	23.42	778.6	31.13	1401
80	27.04	1031	34.49	1728
90	30.51	1319	37.86	2088
100	33.72	1640	41.26	2486
120	39.61	2374	47.94	3379
140	45.46	3225	54.48	4402
160	51.13	4191	60.93	5558
180	56.81	5271	67.28	6839
200	62.14	6460	73.54	8248
220	67.43	7756	79.71	9780
240	72.09	9153	85.78	11430
260	76.10	10640	91.71	13200
280	79.90	12190	97.49	15110
298.15	84.94	13870	101.9	16510
300	85.42	13960	102.3	16730

ного образования Российской Федерации (грант 97-5-1.1-25).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matthias B.T., Geballe T.H., Andres K. et al.* // Science. 1968. V. 1959. P. 530.
2. *Kasaya M., Tarascon J.M., Etourneau J., Hagenmuller P.* // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 751.
3. *Hacker H., Shimada Yr.Y., Chung K.S.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1971. V. 4. P. 459.
4. *Fujita T. et al.* Solid State Communications. 1980. V. 33. № 9. P. 947.
5. *Самсонов Г.В.* Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М.: Металлургия, 1964.
6. *Sirota N.N., Antjukhov A.M., Novikov V.V., Fjodorov V.A.* // Crystal Research and Technology. 1982. V. 17. № 3. P. 279.
7. *Белов К.П.* Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1990. 95 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 331–334

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОВ

© 2000 г. С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений, Менделеево Московской области

Поступила в редакцию 24.11.98 г.

Предложено уравнение, позволяющее вычислять термохимические электроотрицательности элементов, независимо от полярности связей, которые они образуют. Показано хорошее согласие с имеющимися системами экспериментальных и теоретических значений электроотрицательностей.

В 1932 г. Полинг [1,] показал, что энергия диссоциации (E) полярной связи A–B может быть представлена в виде суммы ковалентной энергии (среднеарифметического значения из энергий связей A–A и B–B) и некоего ионного дополнения (ΔE), которое зависит от разности электроотрицательностей (ЭО) атомов (χ), характеризующих их способность к притяжению валентных электронов:

$$E(\text{A–B}) = (1/2)[E(\text{A–A}) + E(\text{B–B})] + \Delta E(\text{AB}), \quad (1)$$

где

$$\Delta E(\text{AB}) = a[\chi(\text{A}) - \chi(\text{B})]^2. \quad (2)$$

Работа [1] позволила обобщить имевшиеся в то время термохимические данные и создала базу для количественной характеристики полярности химических связей. Потенциальные возможности данного подхода сразу же привлекли внимание исследователей и вызвали к жизни множество работ, в которых была расширена и уточнена база данных и соответственно – увеличено число изученных элементов в разных валентных состояниях [2–7]. В результате сформировалась система термохимических ЭО, которая широко используется в научной и учебной литературе по физической, структурной и неорганической химии.

Вместе с тем, основная идея Полинга – зависимость энергии связи только от ее полярности – требует корректировки. Очевидно, что энергия связи зависит также и от ее длины. Отсутствие последнего параметра в уравнении (1) оправдано малой полярностью связей, к которым оно применялось, что эквивалентно предположению о равенстве длин ковалентной и малополярной связей. В качестве критерия применимости уравнения (1) Оллред [3] принял $\Delta\chi \le 1.8$. Однако этот критерий не обоснован и любое расширение базы данных может изменить не только абсолютные величины ЭО, но и их относительный порядок (см. [4, 7]).

Указанный недостаток привел к многочисленным попыткам изменения или даже полной замены уравнения (1) при использовании одновременно термодинамических и геометрических характеристик связей или атомов [8–11]. Однако гениальная интуиция автора термохимической концепции ЭО и многочисленные подтверждения этих величин другими физическими методами обеспечили правильность общей картины в данной системе ЭО. Поэтому нам представляется целесообразным учет геометрического фактора химической связи выполнить в виде поправки к уравнению (1), не изменяя его основы.

В настоящей работе предлагается новая процедура расчета термохимических ЭО, по которой результат не зависит от полярности использованных связей.

ПРОЦЕДУРА ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ АТОМОВ

Физическая основа уравнения (1) состоит, как уже было отмечено, в том, что энергия связи зависит только от ее полярности. Однако в действительности на нее влияет еще ряд факторов, а именно длина связи, поляризационное взаимодействие заряженных атомов, их валентность. В настоящее время отсутствуют точные функции, описывающие эти факторы, и потому они будут охарактеризованы чисто эмпирически.

Поскольку уравнение Полинга правильно отражает основное содержание понятия "энергия полярной связи", влияние остальных факторов будем учитывать с весом на порядок меньшим основного параметра. Очевидно, что увеличение длины связи при прочих равных условиях приводит к увеличению полярности связи, так как уменьшается перекрывание валентных орбиталей. В том же направлении действует и увеличение размера "катиона" по сравнению с "анионом". Напротив, увеличение валентности уменьшает полярность связи, как об этом свидетельствует вся совокупность физико-химических свойств соединений.

Каноническое уравнение (2) можно записать в виде

$$\Delta\chi = q\Delta E^{1/2}, \quad (3)$$

Таблица 1. Электроотрицательность металлов в молекулах типа MX_n

M	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
		MX		
H	1.95	2.15	2.21	2.46
Li	1.10	1.06	0.94	0.82
Na	0.96	1.04	0.94	0.79
K	0.82	0.78	0.72	0.54
Rb	0.76	0.73	0.66	0.53
Cs	0.60	0.59	0.56	0.37
Cu	1.57	1.51	1.51	1.26
Ag	1.69	1.73	1.53	1.49
Tl	1.22	1.11	1.01	0.90
		MX_2		
Be	1.41	1.47	1.45	1.39
Mg	1.36	1.46	1.38	1.31
Ca	1.00	1.08	1.02	0.91
Sr	0.97	1.05	0.95	0.83
Ba	0.83	0.94	0.84	0.68
Cu	1.93	2.12	2.06	–
Zn	1.62	1.66	1.60	1.52
Cd	1.77	1.81	1.69	1.53
Hg	2.02	2.02	1.96	1.80
Sn	1.35	1.44	1.53	1.37
Pb	1.52	1.66	1.57	1.44
Cr	1.42	1.60	1.51	1.60
Mn	1.37	1.42	1.37	1.24
Fe	1.61	1.61	1.56	1.52
Co	1.58	1.72	1.68	1.57
Ni	1.66	1.77	1.74	1.68
		MX_3		
Sc	1.34	1.45	1.37	1.19
Y	1.18	1.38	1.27	1.17
La	1.11	1.22	1.15	1.02
B	1.88	2.00	1.99	1.96
Al	1.60	1.71	1.71	1.55
Ga	1.73	1.85	1.70	1.63
In	1.70	1.87	1.73	1.61
P	1.94	2.15	2.20	2.19
As	1.90	2.12	2.10	2.06
Sb	1.80	2.01	1.95	1.93
Bi	1.85	2.03	2.08	1.94
V		1.87	1.73	
Cr	1.81	2.03		
Mn	1.83	1.96		
Fe	1.86	2.03	2.00	1.99
		MX_4		
C	2.57	2.61	2.63	
Si	1.99	2.10	2.08	2.03
Ge	2.10	2.19	2.19	2.12
Sn	2.08	2.13	2.09	1.92
Pb	2.21	2.26	2.22	2.00
Ti	1.78	1.85	1.80	1.64
Zr	1.59	1.72	1.67	1.55
Hf	1.55	1.66	1.56	1.48
Cr	2.15	2.21		
W		2.19	2.19	
Th	1.44	1.54	1.49	
U	1.59	1.68	1.64	
		MX_6		
W	2.59	2.65	2.63	

Таблица 2. Сравнение электроотрицательностей металлов из различных систем

M	χ [20]	χ [3]	χ [21]	χ*	M	χ [20]	χ [3]	χ [21]	χ*
H	2.1	2.20	2.17	2.19	B	2.0	2.04	1.88	1.96
Li	1.0	0.98	0.91	0.98	Al	1.5	1.61	1.62	1.64
Na	0.9	0.93	0.86	0.93	Ga	1.6	1.81	1.77	1.73
K	0.8	0.82	0.73	0.72	In	1.7	1.78	1.63	1.73
Rb	0.8	0.82	0.71	0.67	Tl	1.8	2.04	2.0	1.06[a]
Cs	0.7	0.79	0.8	0.53	Ti	1.5	1.54	1.5	1.77
Cu	1.9	1.90	1.4	1.46[a], 2.04[b]	Zr	1.4	1.33	1.3	1.63
Ag	1.9	1.93	1.4	1.61	Hf	1.3		1.3	1.56
Be	1.5	1.57	1.45	1.43	C	2.5	2.55	2.45	2.60
Mg	1.2	1.31	1.21	1.38	Si	1.8	1.90	2.12	2.05
Ca	1.0	1.00	1.02	1.00	Ge	1.8	2.01	2.14	2.15
Sr	1.0	0.95	0.96	0.95	Sn	1.8	1.96	2.12	1.42[b], 2.06[d]
Ba	0.9	0.89	0.9	0.82	Pb	1.8	2.33	2.3	1.55[b], 2.17[d]
Zn	1.6	1.65	1.5	1.60	V	1.6	1.63	1.6	1.80[c]
Cd	1.7	1.69	1.4	1.70	Cr	1.6	1.66	1.7	1.53[b], 1.92[c]
Hg	1.9	2.00	2.0	1.95	W	1.7	2.36	2.3	2.19[d], 2.62[e]
Sc	1.3	1.36	1.4	1.34	Mn	1.5	1.5	1.6	1.35[b]
Y	1.2	1.22	1.2	1.25	Fe	1.8	1.88	1.8	1.58[b], 1.97[c]
La	1.1	1.10	1.1	1.12	Co	1.8	1.88	1.9	1.64[b]
					Ni	1.8	1.91	1.9	1.71[b]

* Настоящая работа; *a*) $v = 1$, *b*) $v = 2$, *c*) $v = 3$, *d*) $v = 4$, *e*) $v = 6$.

где $q = 0.1018$, если энергия выражается в кДж/моль. С учетом сказанного выше заменим константу q на варьируемый параметр α

$$\alpha = 0.1 + 0.015(n^* + d - v), \qquad (4)$$

где n^* – отношение эффективных главных квантовых чисел атомов металла и неметалла в данной молекуле (n^*_M/n^*_X), d – длина связи, v – валентность металла. Поскольку уравнение (3) дает разницу ЭО, для определения χ_M надо знать ЭО неметаллов. В качестве последних возьмем следующие принятые в последних работах значения: $\chi_{Cl} = 3.2$, $\chi_{Br} = 3.0$, $\chi_I = 2.7$; в случае фтора специальное исследование [12] показало, что учет электронной дестабилизации связей M–F и F–F приводит к значению $\chi_F = 3.7$, а не к общепринятому 4.0.

Используя энергии и длины связей во всех изученных к настоящему времени молекулярных галогенидах, по уравнениям (3) и (4) и приведенным выше значениям ЭО галогенов, были рассчитаны ЭО большинства металлов Периодической системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ

Экспериментальные значения энергий связей (в кДж/моль), необходимые для вычисления ЭО, были взяты, как правило, из работ [13–17], длины связей (в Å) из [13, 15–18]. Энергии ковалентных связей (E_c) вычислялись как среднеарифметическое из энергий M–M и X–X; при этом для одновалентных металлов были взяты экспериментальные значения энергий связей, а для поливалентных металлов – пересчитанные из энергий атомизации соответствующих твердых тел [19]. В табл. 1 приведены экспериментальные данные и результаты вычислений ЭО одно- и поливалентных металлов.

Как видно из приведенных таблиц, ЭО металлов, определенные из разных галогенидов, согласуются между собой в среднем (по данным для 200 молекул) в пределах ±0.1 независимо от полярности связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку предложенное уравнение дает для одного и того же металла одинаковые результаты при использовании молекул различной полярности, остается выяснить, насколько согласуются полученные значения ЭО с имеющимися литературными данными. Наиболее полными таблицами термохимических ЭО являются системы Полинга и Оллреда; интересно также сопоставить эти данные с результатами независимых вычислений ЭО из потенциалов ионизации и сродства к электрону. В табл. 2 проведено такое сопоставление; в случае

поливалентных элементов указаны степени окисления, для которых даны значения ЭО.

Как видно из табл. 2, вычисленные в настоящей работе ЭО металлов хорошо согласуются с известными системами, причем наши результаты ближе к более поздним данным. Следует заметить также, что различие величин в ряде случаев вызвано тем обстоятельством, что значения Полинга и Оллреда являются средними для ряда степеней окисления данного элемента, тогда как в действительности ЭО атомов существенно зависят от их валентности и следует указывать соответствующие значения.

Таким образом, введение в термохимическое уравнение поправок, отражающих геометрические и валентные особенности атомов, позволило его применять для определения ЭО элементов в различных химических связях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pauling L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 32. № 9. P. 3570.
2. *Haissinsky M.* // J. Phys. Radium. 1946. V. 7. № 1. P. 7.
3. *Allred A.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 17. № 3/4. P. 215.
4. *Dittmer G., Niemann U.* // Phillips J. Res. 1982. V. 37. № 1. P. 1.
5. *Leroy G., Temsamani D.R., Sana M., Wilante C.* // J. Molec. Struct. 1993. V. 300. № 1–3. P. 373.
6. *Leroy G., Temsamani D.R., Wilante C.* // Theochem. 1994. V. 112. № 1. P. 21.
7. *Leroy G., Temsamani D.R., Wilante C., Dewispelaere J.-P.* // Ibid. 1994. V. 115. № 2. P. 113.
8. *Ohashi H.* // Thermochim. Acta. 1986. V. 108. № 1. P. 189.
9. *Ohashi H.* // Ibid. 1988. V. 132. № 1. P. 187.
10. *Ионов С.П., Алиханов А.С., Орловский В.П.* // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 5. С. 979.
11. *Ochterski J.W., Peterson G.A., Wiberg K.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 45. P. 11299.
12. *Бацанов С.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 2. С. 467.
13. *Бацанов С.С.* Экспериментальные основы структурной химии. М.: Стандарты, 1986.
14. Thermodynamic Properties of Individual Substances / Ed. by L.V. Gurvich, I.V. Veyts, S.B. Alcock. V. 2. Pt. 1. N.Y.: Hemisphere Publ. Corp., 1991.
15. *Ежов Ю.С.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1000.
16. *Гиричева Н.И., Лапшин С.Б., Гиричев Г.В.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 5. С. 859.
17. Handbook of Chemistry and Physics. / Ed. by D. Lide. N.Y.: CRC Press, 1995–1996.
18. *Hargittai M.* // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 91. № 1. P. 35.
19. *Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 7. С. 999.
20. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1960.
21. *Bergmann D., Hinze J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. № 3. P. 150.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 335–337

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ Н-ФОРМОЙ СУЛЬФОКАТИОНИТА КУ-2 × 8

© 2000 г. Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, О. И. Рожнова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.12.98 г.

Показано существование энергетического и энтропийного факторов, определяющих высокую избирательность процесса сорбции биполярных ионов фенилаланина и тирозина Н-формой сульфокатионита КУ-2 × 8. Установлено, что полифункциональность в системе проявляется в сочетании ион-ионного и ион-дипольного взаимодействий.

Сорбция аминокислот в виде диполярных ионов часто осуществляется с большой избирательностью [1]. Избирательное поглощение цвиттер-ионов аминокислот может быть обусловлено существованием дополнительных межмолекулярных взаимодействий [2, 3]. Такие взаимодействия отражаются на структурных и энергетических свойствах процесса сорбции цвиттерлитов. Целью работы являлось определение термодинамических функций процесса сорбции ароматических аминокислот в виде диполярных ионов на сульфокатионите КУ-2 × 8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны ароматические аминокислоты: фенилаланин ($Phe^{\pm}$) и тирозин ($Tyr^{\pm}$). Для работы использовали свежеприготовленные растворы аминокислот фирмы "Reanal". Сорбционное равновесие изучали на сульфокатионите КУ-2 × 8 в Н-форме в статических условиях методом переменных концентраций цвиттерлита при температурах 278, 283, 293 K. Использовали узкую фракцию зерен ионообменника сферической формы (0.55–0.58 мм). Исследования проводили в области низких концентраций аминокислот ($c < 5.00$ ммоль/л). Температуру поддерживали при помощи термостата с точностью до 0.2 K. Содержимое колб непрерывно перемешивали стеклянной мешалкой. Время, необходимое для достижения равновесия, установленное по кинетическим кривым, полученным в предварительных опытах, составляло 6 ч. После достижения равновесия в системе раствор отделяли от зерен сорбента фильтрованием. Равновесное поглощение аминокислот определяли по уменьшению концентрации внешнего раствора. Для контроля поглощенного количества цвиттерлита последний десорбировали с ионита. Анализ аминокислот в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом при $\lambda_{Phe} = 257$ нм и $\lambda_{Tyr} = 275$ нм [4].

Зная экспериментальную зависимость константы равновесия от температуры, можно рассчитать энтальпийную составляющую изменения термодинамического потенциала в процессе сорбции по уравнению изобары [5]

$$\Delta H^\circ = -R\frac{d\ln K}{d(1/T)}.$$

Энергию Гиббса и энтропийный фактор рассчитывали по известным соотношениям [2]

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K, \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

где K – константа ионного обмена цвиттер-ионов аминокислоты на Н-катионите, рассчитанная по изотермам равновесной сорбции, которая для малых концентраций цвиттерлита может быть использована для оценки избирательности сорбции аминокислот [2, 6]. Относительное стандартное отклонение при определении K находилось в интервале 0.99×10^{-3}–1.77×10^{-3}.

Состояние фазы ионита, насыщенного аминокислотами, изучали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре "Spekord-IR-75". Для определения содержания воды в фазе сорбента применяли метод термогравиметрии [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные результаты показывают (рис. 1), что для $Tyr^{\pm}$ при исследованных температурах наблюдается возрастание избирательности сорбции по мере увеличения количества аминокислоты в фазе ионита. Для биполярных ионов фенилаланина избирательность сорбции растет до степени заполнения ионита 0.30, а затем убывает. Рост избирательности поглощения с заполнением катионита ионами аминокислоты можно

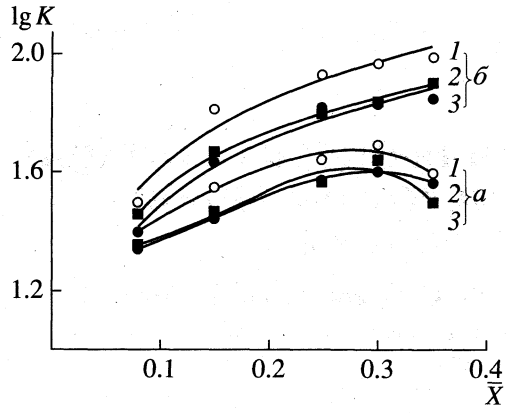


Рис. 1. Зависимости константы ионного обмена цвиттер-ионов аминокислот на Н-сульфокатионите от степени заполнения ионита при 278 (*1*), 283 (*2*), 293 K (*3*): а – Phe±, б – Tyr±.

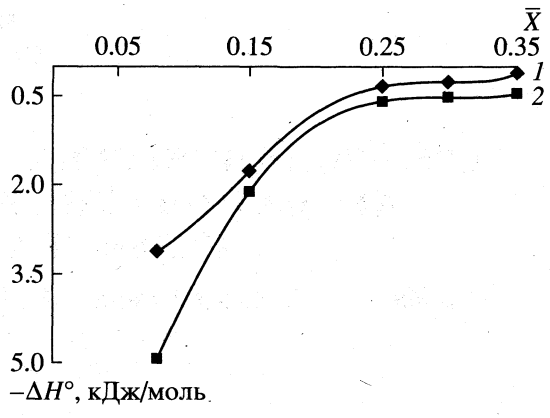


Рис. 2. Зависимости энергетического эффекта сорбции ароматических аминокислот Н-сульфокатионитом от степени заполнения ионита: *1* – Phe±, *2* – Tyr±.

объяснить как увеличением энергии взаимодействия между сорбированными противоионами, так и дополнительными взаимодействиями между сорбатом и сорбентом [1, 2]. Убывание избирательности сорбции для Phe± может быть вызвано уменьшением кооперативного эффекта при появлении некоторого количества аминокислоты вблизи функциональных групп [2]. Несколько бóльшая величина избирательности для тирозина, по-видимому, обусловлена усложнением структуры аминокислоты.

Как следует из полученных результатов (таблица), процесс поглощения Phe± и Tyr± в выбранном интервале концентраций экзотермичен и зависит от степени заполнения ионита (рис. 2). Значение $\Delta H°$ по абсолютной величине убывает по мере введения аминокислоты в фазу сорбента. Такое изменение суммарного энергетического эффекта сорбции аминокислот связано с тем, что наряду с ионным обменом наблюдаются: дегидратация сорбента и сопутствующие ей конформационные изменения матрицы; перестройка гидратной структуры за счет образования ассоциатов "аминокислота–вода"; сорбат-сорбатные взаимодействия [2, 3, 8].

Термодинамические функции обмена цвиттер-ионов фенилаланина и тирозина с ионами водорода на сульфокатионите КУ-2 × 8

$\bar{X}$	$-\Delta G°$, кДж/моль	$-\Delta H°$, кДж/моль	$T\Delta S°$, кДж/моль
	Phe±		
0.08	7.54	3.16	4.38
0.15	8.13	1.76	6.37
0.25	8.87	0.34	8.53
0.30	9.03	0.27	8.76
0.35	8.83	0.11	8.72
	Tyr±		
0.08	7.07	4.93	2.94
0.15	9.19	2.12	7.07
0.25	10.26	0.58	9.68
0.30	10.32	0.52	9.80
0.35	10.44	0.46	9.98

Энтропийная составляющая находится в области положительных значений. Высокая избирательность сорбции биполярных ионов ароматических аминокислот сопровождается ростом энтропии системы (рис. 3). Проявляется полифункциональное взаимодействие за счет образования дополнительных связей сорбата с функциональными группами или матрицей сорбента. Следствием этого могут быть небольшие изменения в структуре ионита, которые способны вызвать уменьшение или возрастание числа активных центров, а тем самым изменить сорбционную способность ионита [5, 9]. Следует отметить, что для фенилаланина с ростом степени заполнения сорбента цвиттер-ионами аминокислоты (при $\bar{X} > 0.30$) значения энтропийного фактора практически не изменяются. Полученные данные показывают, что энергетическая и энтропийная составляющая сорбции отличаются для фенилаланина и тирозина. Возможно, это обусловлено различием в структуре аминокислот. Тирозин имеет дополнительный фенольный радикал, который способен образовывать водородные связи с растворителем, гидратирующим активные группы сорбента. Смещение полосы фенольного радикала от 3602 к 3226 $см^{-1}$ указывает на увеличение энергии и прочности водородной связи, которое характерно при образовании комплекса фенолят-ион–вода [10]. По данным термического анализа степень дегид-

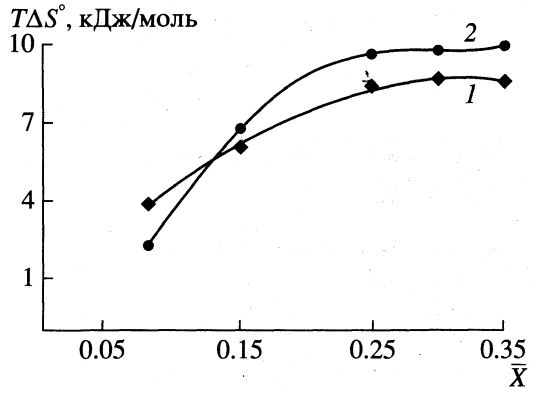


Рис. 3. Зависимости энтропийного эффекта сорбции ароматических аминокислот Н-сульфокатионитом от степени заполнения ионита: *1* – $Phe^{\pm}$, *2* – $Tyr^{\pm}$.

ратации сульфокатионита при сорбции биполярного иона тирозина меньше, чем иона фенилаланина (для $Phe^{\pm}$ – 2.2; для $Tyr^{\pm}$ – 1.6) [6, 7].

Полученные сведения об энергетически-энтропийных соотношениях при сорбции биполярных ионов ароматических аминокислот свидетельствуют о сосуществовании ионного и дополнительного взаимодействий сорбата и сорбента. Высокая избирательность сопровождается положительной энтропией ионного обмена. Большие значения констант ионного обмена для цвиттериона тирозина обусловлены усложнением структуры аминокислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е.* Ионный обмен. Сорбция органических ионов. Л.: Наука, 1969. 336 с.
2. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
3. *Кузнецова Н.П.* Экспериментальное изучение законов сорбции цвиттерионов на ионообменных смолах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛИВМС, 1964. 12 с.
4. *Самсонов Г.В., Клих С.Ф., Гуляева Д.А.* Иониты и ионный обмен. М., 1966. С. 91–92.
5. *Самсонов Г.В., Клих С.Ф., Елькин Г.Е., Кильфин Г.И.* // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 1. С. 11.
6. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.
7. *Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Коренман Н.Я., Орос Г.Ю.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 2. С. 414.
8. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Амелин А.Н., Загородний А.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 996.
9. *Самсонов Г.В., Селезнева А.А., Кузнецова Н.П. и др.* // Коллоид. журн. 1963. Т. 25. № 2. С. 222.
10. *Наканиси К.* Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 338–339

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИИОДИДА БЕРИЛЛИЯ

© 2000 г. С. А. Шлыков, А. В. Тутукин, Г. В. Гиричев

Ивановский государственный химико-технологический университет

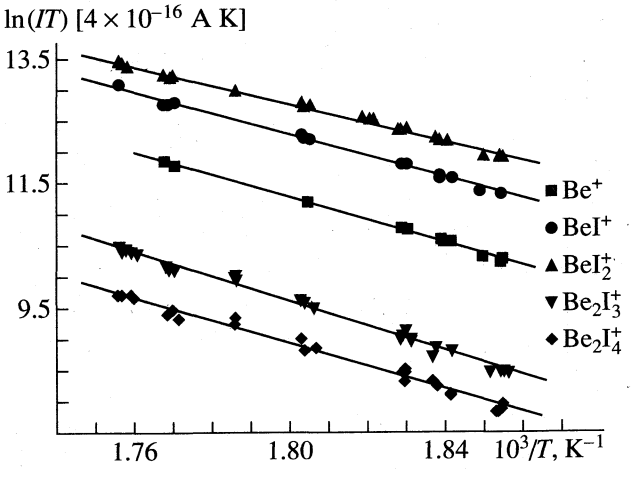
Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара исследованы процессы сублимации и димеризации дииодида бериллия в области 537–570 K. Впервые в насыщенном паре над кристаллическим дииодидом бериллия зарегистрировано присутствие димерных молекул Be_2I_4. По II закону термодинамики определена энтальпия сублимации $\Delta_s H°(BeI_2, 0\ K) = 126 \pm 5$ кДж/моль и рассчитана энтальпия образования $\Delta_f H°(BeI_2$, газ, 0 K) = -65 ± 9 кДж/моль мономерной формы BeI_2. Впервые получены энтальпия сублимации $\Delta_s H°(Be_2I_4$, газ, 0 K) = 167 ± 8 кДж/моль и энтальпия образования $\Delta_f H°(Be_2I_4$, газ, 0 K) = -215 ± 18 кДж/моль димера Be_2I_4, а также энтальпия и энтропия димеризации дииодида бериллия $\Delta_д H°(Be_2I_4$, газ, 0 K) = -94 ± 5 кДж/моль, $\Delta_д S°(Be_2I_4$, газ, 553 K) = -124 ± 7 Дж/(моль K).

В литературе имеется небольшое количество работ, посвященных изучению термодинамических свойств дииодида бериллия. На основании данных работы [1] по энтальпии растворения дииодида бериллия в соляной кислоте авторы [2] рассчитали энтальпию образования кристаллического дииодида бериллия $\Delta_f H°(BeI_2$, кр, 298 K) = -191 ± 8 кДж/моль. Значение энтальпии сублимации $\Delta_s H°(BeI_2, 0\ K) = 130 \pm 15$ кДж/моль, основанное на измерениях давления пара методом точек кипения в работе [3] для температурного интервала 578–703 K, приведено в справочнике [2]. Сведения о существовании в газовой фазе димерной формы дииодида бериллия в литературе отсутствуют.

Препарат дииодида бериллия получали прямым иодированием кристаллического бериллия в вакуумированном реакторе из пирекса при температуре 550–600°C. Масс-спектры регистрировали на модифицированном монополярном масс-спектрометре АПДМ-1 [4, 5]. Эффузионная ячейка была изготовлена из нержавеющей стали Х18Н10Т, отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляло около 500. Все подготовительные операции с препаратом проводили в сухой атмосфере. Процесс сублимации BeI_2 изучали в интервале 537–570 K. Относительные интенсивности ионных токов при температуре 554 K и ионизирующем напряжении 50 В составили 22, 61, 100, 4.4, 2.1 для ионов Be^+, BeI^+, BeI_2^+, $Be_2I_3^+$, $Be_2I_4^+$ соответственно. Кроме указанных ионов наблюдался ион I_2^+ с относительной интенсивностью 2.4, а также ион SiI_3^+ на уровне фона. Наличие ионов $Be_2I_3^+$ и $Be_2I_4^+$ указывает на присутствие димера Be_2I_4. Температурные зависимости ионных токов представлены на рисунке. Коэффициенты наклона линии регрессии, рассчитанные по ионным токам Be^+, BeI^+, BeI_2^+, $Be_2I_3^+$, $Be_2I_4^+$, оказались соответственно равными -18.3 ± 0.7, -17.0 ± 0.7, -14.4 ± 0.4, -19.5 ± 1.1 и -17.6 ± 1.1. Энтальпии сублимации при температуре эксперимента (553 K), рассчитанные по ионным токам Be^+, BeI^+, BeI_2^+, $Be_2I_3^+$, $Be_2I_4^+$, оказались соответственно равными (кДж/моль) 153 ± 7, 137 ± 7, 120 ± 3, 162 ± 9 и 146 ± 9.

Сопоставление коэффициентов наклона приводит к выводу, что вклад димерной формы в ионные токи Be^+ и BeI^+ за счет осколочной иони-



Температурные зависимости ионных токов в масс-спектре насыщенного пара над BeI_2.

зации является наибольшим. В то же время анализ масс-спектров и термодинамических характеристик сублимации дихлорида и дибромида бериллия [6–8] позволяет предположить, что ион BeI_2^+ образуется практически из мономерной формы. Поэтому энтальпия сублимации мономерного дииодида бериллия рассчитывалась по температурной зависимости ионного тока BeI_2^+. В качестве энтальпии сублимации димерной формы было принято средневзвешенное значение, соответствующее температурным зависимостям ионных токов $Be_2I_3^+$ и $Be_2I_4^+$.

Пересчет найденных величин энтальпий сублимации мономерной и димерной форм к температуре 0 K был выполнен в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор (ЖР–ГО). Величины $H_T - H_0$ для кристаллического дииодида рассчитывались по данным справочника [2]. Структурные параметры мономерной и димерной молекул дииодида бериллия, а также частоты мономера заимствованы из работы [8]. Частоты колебаний димера были рассчитаны по схеме, предложенной там же, и составили 15, 47, 71, 83, 145, 153, 207, 238, 430, 491, 660, 679 $см^{-1}$. Найденные таким образом энтальпии сублимации составили 126 ± 5 кДж/моль для мономера и 167 ± 8 кДж/моль для димера.

На основании найденных величин энтальпий сублимации, а также энтальпий образования кристаллического дииодида бериллия [2] были рассчитаны энтальпии образования мономерной $\Delta_f H°(BeI_2, \text{газ}, 0\ K)$ и димерной $\Delta_f H°(Be_2I_4, \text{газ}, 0\ K)$ форм дииодида бериллия. Эти величины составили -65 ± 9 кДж/моль и -215 ± 18 кДж/моль соответственно. Величина энтальпии димеризации $\Delta_д H°(BeI_2, \text{газ}, 0\ K)$ оказалась равной $-85 \pm \pm 13$ кДж/моль.

Энтальпия димеризации $\Delta_д H°(BeI_2, \text{газ}, 0\ K)$ была также определена в результате обработки экспериментальных данных по III закону термодинамики и составила -95 ± 5 кДж/моль. Давление пара над кристаллическим дииодидом бериллия было оценено путем сравнения интенсивностей ионных токов, зарегистрированных в масс-спектрометрических экспериментах по $EuBr_2$ и $ErCl_3$, давление которых рассчитывалось по данным [9, 10], с интенсивностями ионных токов, зарегистрированных в настоящем эксперименте, а также путем сравнения плотностей почернения электронограмм, полученных в экспериментах по газовой электронографии, молекул $EuBr_2$, $ErCl_3$ [11, 12] и BeI_2. При $T = 553$ K давление мономера и димера составило 0.098 и 0.002 мм рт. ст. соответственно. Погрешность в величине энтальпии включает случайную ошибку, а также неопределенность в термодинамических функциях и общем давлении пара. Последняя была принята равной 50%.

Полученные значения энтальпии сублимации и энтальпии образования мономера дииодида бериллия совпадают с приведенными в литературе [2], но обладают существенно меньшей погрешностью. Энтальпия образования и энтальпия сублимации димерной формы, а также энтальпия димеризации найдены впервые. Энтальпия димеризации, рассчитанная по II закону термодинамики, совпадает в пределах погрешности с величиной, полученной по III закону термодинамики. Средневзвешенное значение энтальпии димеризации составляет -94 ± 5 кДж/моль.

Для оценки значения энтропии димеризации при средней температуре эксперимента 553 K были использованы значение энтальпии димеризации, рассчитанное по II закону и значение константы равновесия реакции димеризации. Получено значение величины энтропии димеризации, равное -114 ± 14 Дж/(моль K). Расчет энтропии димеризации на основании энтропий димера и мономера, рассчитанных в приближении ЖР–ГО, приводит к значению -127 ± 8 Дж/(моль K), согласующемуся с учетом погрешностей с величиной, полученной из эксперимента. Средневзвешенное значение энтропии димеризации $\Delta_д S°(Be_2I_4, \text{газ}, 553\ K)$ составляет -124 ± 7 Дж/(моль K).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blitz W., Klatte K., Rahlfs E.* // Z. anorg. und allg. Chem. 1927. B. 166. S. 339.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 3. Кн. 1. М.: Наука, 1970. 472 с.
3. *Fisher W., Rahlfs O.* // Z. anorg. und allg. Chem. 1933. V. 211. S. 349.
4. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 4. С. 167.
5. *Шлыков С.А., Гиричев Г.В.* // Там же. 1988. № 2. С. 105.
6. *Girichev A.G., Giricheva N.I., Vogt N. et al.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 384. P. 175.
7. *Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Гиричева Н.И., Гиричев А.Г.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 429.
8. *Гиричев А.Г.* Структура и энергетика дигалогенидов бериллия: Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТИ, 1997. 124 с.
9. *Haschke J.M., Eick H.A.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1806.
10. *Дудчик Г.П., Поляченок О.Г., Новиков Г.И.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2145.
11. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Пелипец О.В., Шлыков С.А.* // Журн. структур. химии. В печати.
12. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Пелипец О.В., Шлыков С.А.* // Там же. В печати.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 340–344

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12:535.338.42

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ИЗОМЕРНЫХ МЕТОКСИБЕНЗОЙНЫХ И НИТРОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

© 2000 г. Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник

Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 19.01.99 г.

Изучены ИК-спектры поглощения (400–4000 $см^{-1}$) парообразных метоксибензойных и нитробензойных кислот при ~160–190°С. Дано отнесение найденных колебательных частот. Установлено, что все изомеры метоксибензойных и нитробензойных кислот в парообразном состоянии существуют только в форме мономеров. Показано, что мономеры *о*-нитробензойной кислоты имеют плоское строение с *транс*-расположением карбонила; для *о*-метоксибензойной кислоты в парообразном состоянии наряду с мономерами с внутримолекулярной связью присутствуют мономеры и со свободной гидроксильной группой, имеющие плоское строение.

В работах [1–7] проанализированы экспериментальные данные по изучению ИК-спектров поглощения различных карбокси- и гидроксисодержащих органических соединений в парообразном состоянии. Дана интерпретация спектров молекул бензойной, салициловой, коричной, изомерных аминобензойных, галогенбензойных, метилбензойных кислот, не возмущенных какими-либо межмолекулярными взаимодействиями, типичными для конденсированных состояний.

В данном сообщении кратко описаны результаты исследований ИК спектров поглощения изомеров метоксибензойных и нитробензойных кислот в парообразном состоянии, также не возмущенных межмолекулярными взаимодействиями и, следовательно, представляющих собой истинные спектры свободных молекул указанных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры поглощения (400–4000 $см^{-1}$) парообразных веществ получали на инфракрасном спектрофотометре ИКС-29 с использованием специально сконструированной нами температурной газовой кюветы и методик, аналогичных применявшимся ранее [1–7]. ИК-спектры кристаллических веществ (400–4200 $см^{-1}$) записывали на том же спектрофотометре с применением методики растирания с вазелиновым маслом. Подлинность исходных кристаллических кислот контролировали по их температурам плавления и по ИК-спектрам поглощения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метоксибензойные кислоты

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения *о*-, *м*- и *п*-метоксибензойных кислот $CH_3OC_6H_4COOH$, а в табл. 1 – колебательные частоты газообразных и (для сравнения) кристаллических метоксибензойных кислот. В ИК-спектрах поглощения парообразных метоксибензойных кислот не найдены частоты димеров. Частоты мономеров близки к соответствующим частотам в ИК-спектрах других ароматических кислот [4–6]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что метоксибензойные кислоты в парообразном состоянии существуют в изученных условиях только в форме мономеров.

Рассмотрение ИК-спектров поглощения растворов *о*-метоксибензойной кислоты в CCl_4 показало, что мономеры кислоты существуют в двух формах: *цис*-изомер, когда не образуется внутримолекулярная водородная связь (ВМС), и *транс*-изомер, когда гидроксильная группа и атом кислорода метоксигруппы образуют пятичленный цикл с водородной связью [8]. При этом свободной гидроксильной группе отвечает очень слабая полоса ν(OH) при 3534 $см^{-1}$, а связанной – интенсивная широкая полоса ν(OH) при 3368 $см^{-1}$. В ИК-спектре парообразной *о*-метоксибензойной кислоты также найдены две полосы, отвечающие валентным колебаниям свободной и связанной ВМС гидроксильной группы. Обе полосы в отличие от наблюдаемых в ИК-спектрах растворов достаточно интенсивны.

При нагревании паров *о*-метоксибензойной кислоты от 153 до 200°С наблюдается некоторое перераспределение интенсивностей полос погло-

Таблица 1. Некоторые колебательные частоты ($см^{-1}$) метоксибензойных кислот (относительные интенсивности полос поглощения: ш – широкая, с – сильная, сл – слабая, ср – средняя)

о-$CH_3OC_6H_4COOH$		*м*-$CH_3OC_6H_4COOH$		*п*-$CH_3OC_6H_4COOH$		Отнесение
пар	кристаллы	пар	кристаллы	пар	кристаллы	
3570 ср	~2850 ш	3579 ср	~2850 ш	3579 ср	~2850 ш	ν(OH)
3434 ср	–	–	–	–	–	ν(OH) в ВМС
3084 сл	–	3080 сл	–	–	–	ν(CH)
3015, 2955, 2850 сл	–	3005, 2950, 2840 сл	–	3010, 2950, 2845 сл	–	ν(CH_3)
1775 с, ш	1685, 1660 с	1761 с	1690 с	1757 с	1680 с	ν(C=O)
1606 ср	1590 с	1600 ср	1586 ср	1608 ср	1605 с	ν(кольца)
1485 ср	1485 с	1485 ср	1488 ср	1508 ср	1518 ср	
1372 ср	1458 ср	1340 ср	1465 с	1360 ср	1428 с	δ(OH) плоские
1182 ср	1311 с	1163 ср	1307 с	1163 с	1295 с	δ(OH) + ν(C–O) плоские
1120 ср	920 ср	1093 сл	934 с	1079 ср	930 ср	δ(OH) неплоские
1240 ср	~1257 с	1254 ср	1289 с	1253 с	1255 с	ν_{as}(COC)
1050 ср	1048 ср	1059 ср	1042 с	1046 сл	1024 с	ν_s(COC)
756 ср	762 ср	760 ср	755 с	773 сл	775 с	δ(CH) неплоские
575 сл	558 ср	590 сл	574 ср	592 ср	549 ср	δ(кольца)

щения в сторону увеличения интенсивности полосы свободной гидроксильной группы. Очевидно, при нагревании происходит разрыв ВМС у части мономеров. Одновременно наблюдается увеличение интенсивности низкочастотной составляющей полосы ν(C=O) – уширение полосы. По-видимому, мономеру с ВМС соответствует высокочастотная составляющая полосы ν(C=O) около 1775 $см^{-1}$.

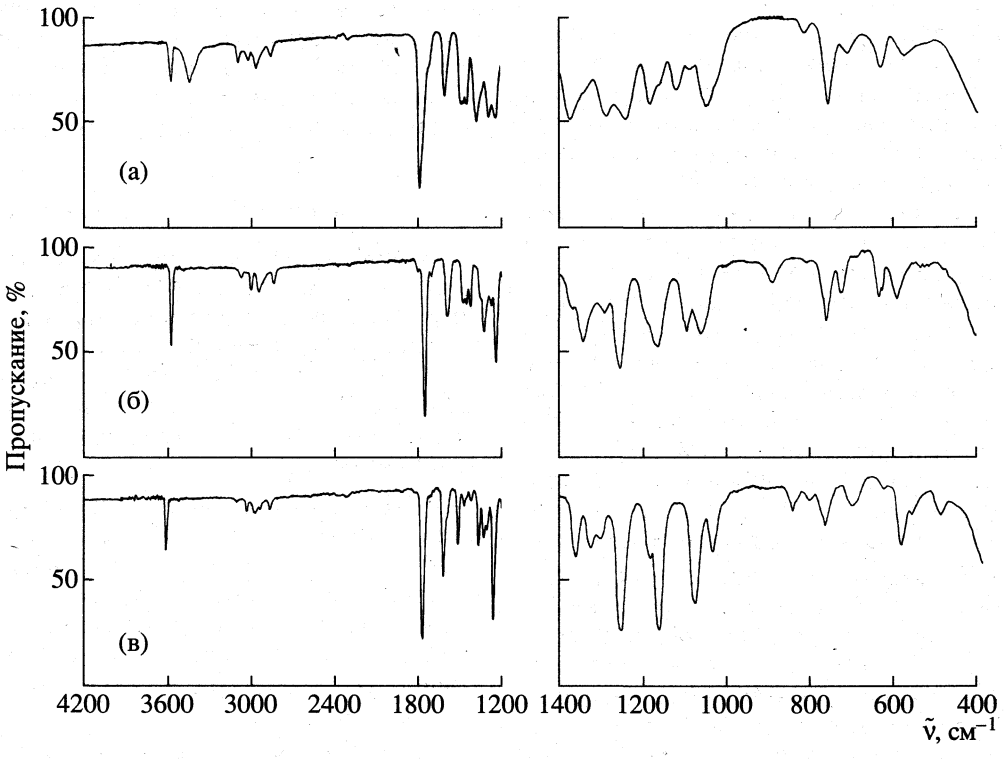
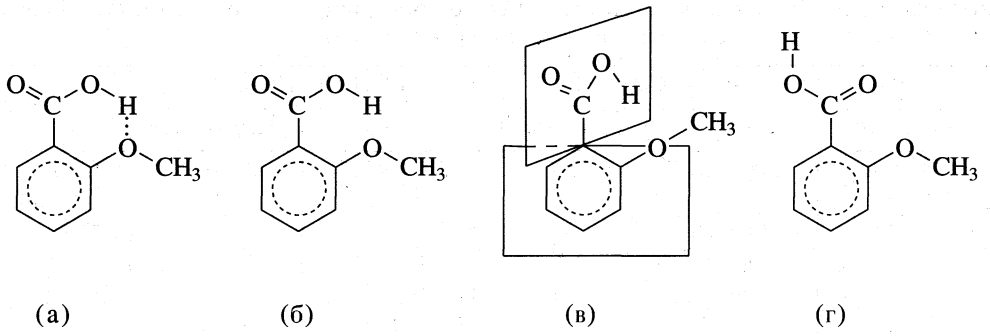


Рис. 1. ИК-спектры поглощения парообразных метоксибензойных кислот: а – *орто* (181°С), б – *мета* (157°С), в – *пара* (159°С).



(а) (б) (в) (г)

Рис. 2. Возможные конформеры мономера *о*-метоксибензойной кислоты.

Для мономеров *о*-метоксибензойной кислоты в парообразном состоянии можно предположить различное строение (рис. 2). Метоксигруппа, сопряженная в *орто-* и *пара*-положениях с карбонильной группой, проявляет положительный эффект сопряжения за счет свободной пары электронов атома кислорода. При конформации (а) *p*-электроны атома кислорода, а также π-электроны молекулы [9, 10] участвуют в образовании ВМС. Поэтому карбонильная группа испытывает скорее не положительный эффект сопряжения, а отрицательный индуктивный эффект со стороны метоксигруппы. Как следствие в ИК-спектре поглощения частота ν(C=O), отвечающая мономеру с ВМС, довольно высока (1775 $см^{-1}$) по сравнению с ν(C=O) для *пара-* (1757 $см^{-1}$) и *мета*-изомера (1761 $см^{-1}$).

Для конформаций (б) и (г), имеющих плоское строение, в результате сопряжения π-электроны связи C=O смещаются к атому кислорода, т.е. должно происходить некоторое ослабление этой связи и как следствие некоторое понижение частоты ν(C=O). Такое понижение должно быть больше, чем в случае *о*-метилбензойной кислоты (1752 $см^{-1}$ [6]), так как метоксигруппа проявляет гораздо больший положительный эффект сопряжения, чем метильная группа. Полоса поглощения в ИК-спектре – сложная с низкочастотной стороны, где можно выделить два плеча: ~1760 и ~1750 $см^{-1}$. Второе, очевидно, соответствует плоским конформациям (б) и (г) рис. 2, а первое – конформации (в), когда при разрыве ВМС объемная метоксигруппа заставляет несколько повернуться карбоксильную группу из плоскости кольца, уменьшая, таким образом, сопряжение с кольцом.

Частота ν(OH) свободной гидроксильной группы слегка понижена (3570 $см^{-1}$) по сравнению с бензойной кислотой (3579 $см^{-1}$ [5]), а также с *мета-* и *пара*-изомерами. Это не согласуется с положительным эффектом сопряжения метоксигруппы, т.е. *цис*-конформация мономера (г) в парообразном состоянии не подтверждается ИК-спектром. Можно предположить, что ослабление связи OH обусловлено электростатическим притяжением свободной гидроксильной группы со стороны атома кислорода метоксигруппы, как в конформациях (б), (в) рис. 2. Таким образом, по нашему мнению, мономеры *о*-метоксибензойной кислоты в парообразном состоянии присутствуют как в форме молекул, имеющих ВМС, так и в виде *транс*-конформеров, в которых возможно отклонение карбоксильной группы от плоскости бензольного кольца, ограниченное электростатическим взаимодействием $OH\ldots OCH_3$.

Частоты антисимметричных и симметричных валентных колебаний группы C–O–C найдены в спектрах метоксибензойных кислот в газовой фазе около 1300–1000 $см^{-1}$. Их отнесение проведено с учетом соответствующих частот в ИК-спектрах кристаллических кислот. В этой же области проявляются частоты плоских и неплоских деформационных колебаний свободной и связанной (в ИК-спектре *о*-метоксибензойной кислоты) гидроксильных групп. Для связанной гидроксильной группы эти частоты нами не идентифицированы.

Нитробензойные кислоты

На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения *о-*, *м-* и *п*-нитробензойных кислот в парообразном состоянии. Для сравнения получены также ИК-спектры поглощения кристаллических нитробензойных кислот и парообразных *о-* и *п*-нитрофенолов. В табл. 2 даны колебательные частоты, найденные в ИК-спектрах парообразных и кристаллических кислот.

В ИК-спектрах кислот в парообразном состоянии не найдены частоты димеров кислот, а частоты ν(OH) и ν(C=O) мономеров близки к соответствующим частотам в ИК-спектрах других ароматических кислот. Следовательно, нитробензойные кислоты в парообразном состоянии (в изученных условиях) присутствуют только в форме мономеров.

Для ароматических кислот в парообразном состоянии частота неплоского деформационного колебания гидроксильной группы более чувстви-

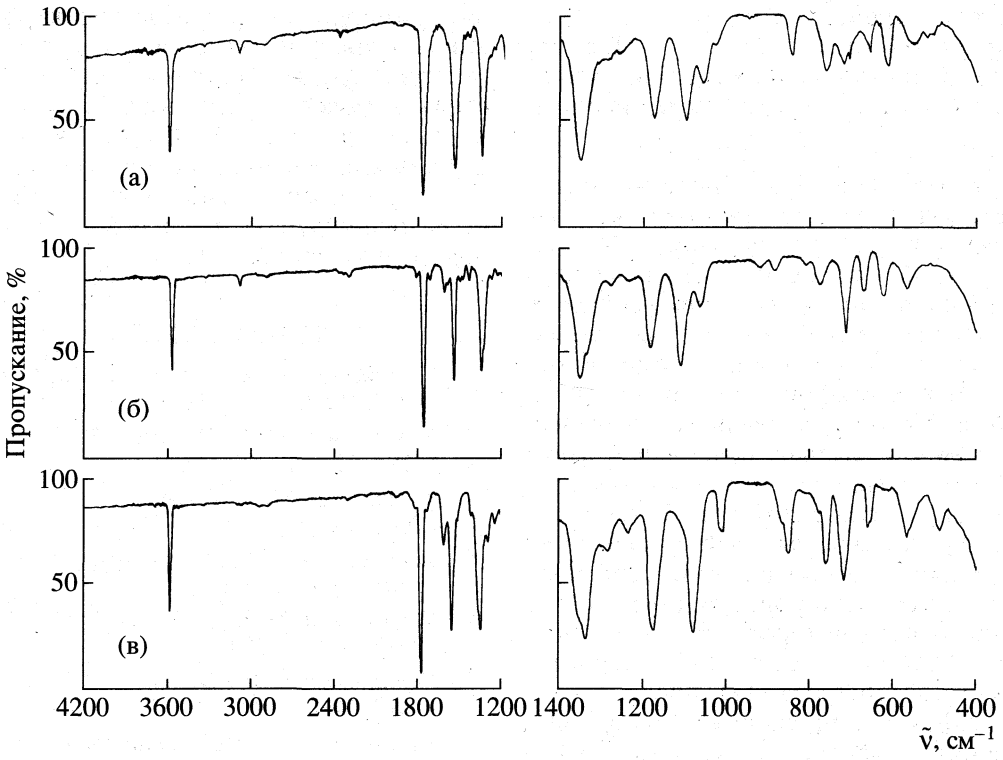


Рис. 3. ИК-спектры поглощения парообразных нитробензойных кислот: а – *орто* (191°С), б – *мета* (178°С), в – *пара* (186°С).

тельна к влиянию заместителя, чем частоты плоского деформационного колебания связей С–О. В ИК-спектрах нитробензойных кислот частоты валентных колебаний связей С–О, смешанных с плоскими деформациями δ(ОН), найдены около 1180 $см^{-1}$. Частоты неплоских колебаний δ(ОН) находятся в интервале 1110–1080 $см^{-1}$.

В ИК-спектре *о*-нитробензойной кислоты частота δ(ОН) = 3567 $см^{-1}$ понижена по сравнению с частотами *мета*- (3576 $см^{-1}$) и *пара*-изомера (3575 $см^{-1}$), однако, не настолько, чтобы можно было делать выводы об образовании ВМС. В ИК-спектре газообразного *о*-нитрофенола образование ВМС приводит к значительному по-

Таблица 2. Некоторые колебательные частоты ($см^{-1}$) нитробензойных кислот

о-$NO_2C_6H_4COOH$		*м*-$NO_2C_6H_4COOH$		*п*-$NO_2C_6H_4COOH$		Отнесение
пар	кристаллы	пар	кристаллы	пар	кристаллы	
3567 ср	~2850 ш	3576 ср	~2850 ш	3575 ср	~2850 ш	ν(ОН)
3575 сл	3580 сл	3090 сл	3090 сл	–	–	ν(СН)
1775 с	1675 с	1767 с	1694 с	1764 с	1695 с	ν(С=О)
–	1605 ср	1620 сл	1620 ср	1604 сл	1614 ср	ν(кольца)
1550 ср	1530 с	1549 ср	1536 с	1545 ср	1545 ср	$\nu_{as}(NO_2)$
1355 ср	1360 с	1350 ср	1350 с	1350 ср	1350 с	$\nu_{s}(NO_2)$
1355 ср	1416 ср	1355 ср	1420 ср	1335 с	1435 ср	δ(ОН) плоские
1180 ср	1290 с	1182 ср	1290 с	1174 с	1292 с	δ(ОН) + ν(С–О) плоские
1102 ср	915 ср	1110 ср	925 ср	1080 с	933 с	δ(ОН) неплоские
1060 сл	1070 ср	1063 сл	1083 ср	1014 ср	1013 ср	δ(СН) плоские
855 сл	860 ср	–	–	855 ср	860 ср	ν(CN)
733 сл	730 ср	766 ср	772 с	721 ср	716 с	δ(СН) неплоские
728 сл	–	726 сл	–	660 сл	–	δ(О=С–О)

нижению частоты фенольного гидроксила от 3636 $см^{-1}$ (*пара*-изомер) до 3250 $см^{-1}$. Частота ν(C=O), напротив, повышена и имеет максимальное значение (1775 $см^{-1}$) среди исследованных кислот.

Мономеры *о*-нитробензойной кислоты в парообразном состоянии могут иметь такие же конформации, как и мономеры *орто*-галогенбензойных кислот [6]. Приближение нитрогруппы к карбоксильной группе в *орто*-положении усиливает ее индуктивное влияние и эффект сопряжения по сравнению с *мета*- и *пара*-положениями. В результате для плоских конформаций типа (а) и (в) на рис. 4 в [6] должно осуществляться большее, чем в *мета*- и *пара*-изомерах, ослабление связи O–H и упрочнение связи C=O, что подтверждается при рассмотрении соответствующих частот в ИК-спектрах. Однако плоская конформация типа (а) кажется маловероятной вследствие взаимного отталкивания атома кислорода нитрогруппы и карбонильного атома кислорода. Конформация типа (б) на рис. 4 в [6], соответствующая структуре кристаллической кислоты [11], предполагает уменьшение эффекта сопряжения и преобладание индуктивного эффекта со стороны нитрогруппы. Однако при этом наблюдается понижение частоты ν(OH) = 3567 $см^{-1}$ по сравнению с *мета*-изомером (3576 $см^{-1}$), где так же, как и для конформации типа (б), преобладает индуктивное влияние нитрогруппы. Поэтому неплоская конформация мономера типа (б) также представляется маловероятной.

Для плоской конформации типа (в) ожидается значительное понижение частоты ν(OH) вследствие суммарного влияния двух электрооттягивающих эффектов нитрогруппы, о степени которого судить трудно. Поэтому для парообразного состояния можно предположить существование и конформеров типа (г) на рис. 4 в [6], когда связь OH незначительно ослабляется вследствие электростатического взаимодействия с атомом кислорода нитрогруппы, не переходящего, однако, в водородную связь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Харитонов Ю.Я., Олейник И.И.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 151.
2. *Харитонов Ю.Я., Олейник И.И.* // Там же. 1987. Т. 294. № 2. С. 422.
3. *Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н. и др.* // Там же. 1989. Т. 304. № 4. С. 917.
4. *Харитонов Ю.Я., Туйебахова З.К.* // Там же. 1989. Т. 307. № 6. С. 1426.
5. *Харитонов Ю.Я., Олейник И.И.* // Там же. 1990. Т. 313. № 2. С. 384.
6. *Харитонов Ю.Я., Олейник И.И.* // Там же. 1990. Т. 313. № 4. С. 907.
7. *Харитонов Ю.Я., Хощабова Э.Г., Родникова М.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1323.
8. *Абрамович М.А., Гинзбург И.М.* // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 32. № 1. С. 76.
9. *Lloyd H.A., Warren K.S., Fales H.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 23. P. 5544.
10. *Шигорин Д.Н., Шемякин М.И., Щукина Л.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 108. № 4. С. 672.
11. *Sakore T.D., Tavale S.S., Pant L.M.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. № 5. P. 720.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 345–347

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ СПИРТОВ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

© 2000 г. Т. О. Рябухова, А. Б. Арзамасцева, Н. А. Окишева, С. Н. Коновалова

Саратовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 21.01.99 г.

Изучена адсорбция этилового и бутилового спиртов из бинарных растворов в *н*-гексане, пропиловом спирте и этилацетате на активном угле. Рассчитаны термодинамические функции адсорбционных систем. Отмечен различный характер взаимодействия компонентов смеси с адсорбентом.

Данная работа является продолжением исследований [1, 2] и посвящена изучению адсорбции бинарных растворов спирт–*н*-углеводород, спирт–спирт, спирт–эфир в микропорах.

На рис. 1 приведены экспериментальные изотермы избыточной адсорбции (и вычисленные на их основе, изотермы полного содержания) этилового и бутилового спиртов из растворов в *н*-гексане, пропиловом спирте и этилацетате на активном угле (АУ) при 293 K. Как следует из рисунка, все изотермы имеют подъем в области начальных концентраций, что указывает на взаимную конкурентную сорбцию компонентов адсорбционной системы. Об этом свидетельствует и изменение концентрационной зависимости химического потенциала сорбента $\Delta\Phi$ в начальной области. В качестве примера на рис. 2 приведено изменение величины $\Delta\Phi$ для системы этиловый спирт–пропиловый спирт–АУ.

Адсорбция этилового и бутилового спиртов из растворов в *н*-гексане отрицательна, что объясняется, вероятно, преимущественно дисперсионным характером взаимодействия адсорбат–активный уголь (дипольный момент молекулы гексана $\mu = 0$). Наиболее полярным из изученных веществ является этилацетат ($\mu = 1.81$), поэтому

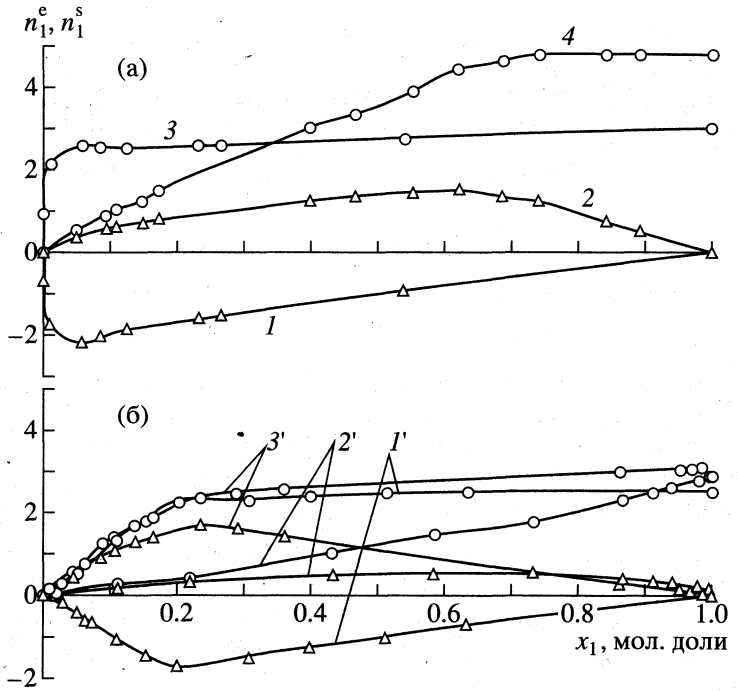


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции n_1^e (*1*, *2*) и полного содержания n_1^s (*3*, *4*) этилового (а) и бутилового (б) спиртов из растворов *н*-гексана (*1*, *3*, *1'*), пропилового спирта (*2*, *4*, *2'*) и этилацетата (*3'*) на АУ.

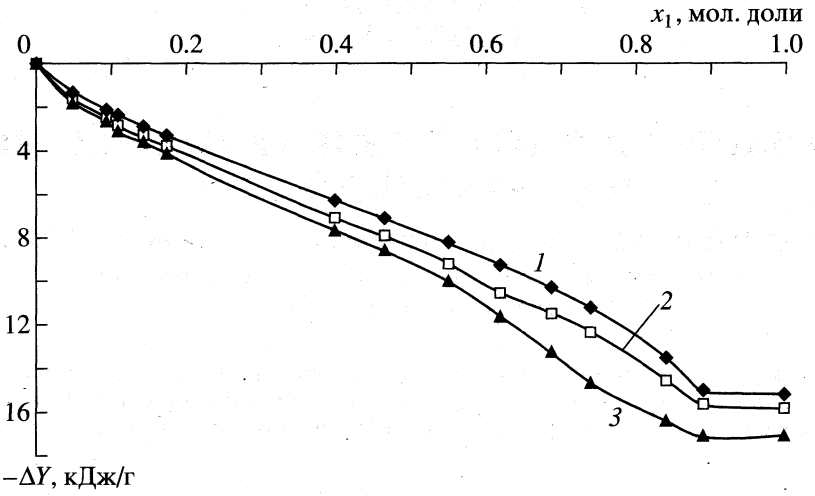


Рис. 2. Изменение химического потенциала сорбента ΔФ при смачивании его раствором различной концентрации (*1*) и энергии Гиббса (метод избыточных величин Гиббса – ΔG (*2*) и метод полного содержания – $\Delta G_{мод}$ (*3*)) системы этиловый сприт–пропиловый спирт–АУ.

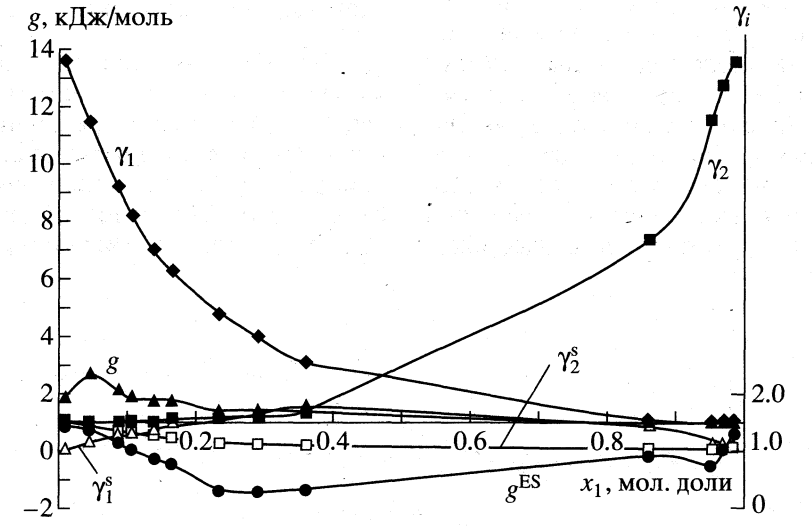


Рис. 3. Концентрационные зависимости изменения коэффициентов активности и свободной энергии смешения компонентов объемных (γ_i, g) и адсорбционных (γ_i^s, g^{ES}) растворов системы бутиловый спирт (1)–этилацетат (2).

адсорбция бутилового спирта из его растворов максимальна. Наименьшие величины избыточной адсорбции наблюдаются в системах спирт–спирт (рис. 1), что связано, по-видимому, с сильной конкурентной адсорбцией в этих смесях.

Адсорбционные системы анализировались с помощью метода избыточных величин Гиббса и метода полного содержания. Рассматривалась модель взаимного вытеснения компонентов при условии полного заполнения микропор [3]. На рис. 2 приведены концентрационные зависимости изменения энергии Гиббса ΔG, рассчитанные двумя методами, для системы этиловый спирт–пропиловый спирт–АУ. Их близость свидетельствует о достоверности предложенной модели [3] и рассчитанных термодинамических характеристик.

Изменения основных термодинамических функций представлены на рис. 3. Избыточная свободная энергия смешения объемных растворов положительна, а адсорбционных отрицательна. Аналогичная закономерность наблюдалась при изучении адсорбции на других сорбентах [4].

Различный характер взаимодействия компонентов смеси с адсорбентом подтверждает также концентрационная зависимость коэффициента разделения (рис. 4), представляющего собой рас-

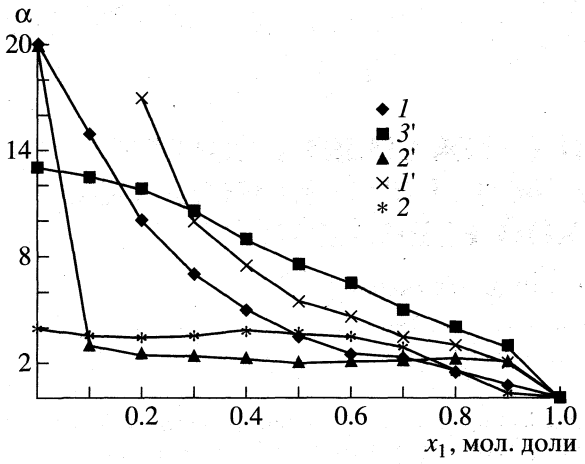


Рис. 4. Изменение коэффициентов разделения адсорбционных систем: обозначения см. рис. 1.

пределение компонентов между адсорбционной и объемной фазами

$$\alpha = x_1^s x_2 / x_2^s x_1,$$

где x_i, x_i^s – составы объемной и адсорбционной фазы соответственно.

При адсорбции смесей спирт–*н*-углеводород и спирт–спирт изменения коэффициентов разделения аналогичны, причем минимальные значения коэффициент разделения имеет в системах спирт–спирт–АУ. Как отмечалось выше, это связано с сильной конкурентной адсорбцией в этих системах. Подобная закономерность наблюдалась нами при исследовании адсорбции на цеолитах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рахлевская М.Н., Родзивилова И.С., Рябухова Т.О.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1990.
2. *Рахлевская М.Н., Родзивилова И.С., Рябухова Т.О.* // Там же. 1988. Т. 62. № 7. С. 1918.
3. *Ларионов О.Г.* // Тр. V Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1983. С. 70–74.
4. *Рахлевская М.Н., Родзивилова И.С., Окишева Н.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1717.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 348–351

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.6

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕБЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ {001} И {011} КРИСТАЛЛА С ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

© 2000 г. И. В. Мамонтов, Сайф Мухаммед

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 23.02.99 г.

Коррелированный несимметризованный метод самосогласованного поля применен для исследования структурных, динамических и термодинамических характеристик граней {001} и {011} кристалла с простой кубической решеткой. Учтено взаимодействие с пятью координационными сферами. Даны численные оценки полученных аналитических выражений для модельного потенциала Шиффа.

Изложенный в работах [1–4] коррелированный несимметризованный метод самосогласованного поля (КНСП) позволяет исследовать поверхностные свойства моделей кристаллов в равновесии со своим паром с учетом ангармонизма. В опубликованных ранее работах уже исследовались сингулярные грани кристаллов с простой кубической (ПК) [5, 6], гранецентрированной кубической (ГЦК) [7], объемно-центрированной кубической (ОЦК) [8, 9] решетками и несингулярные грани кристаллов пониженной размерности [10] в приближении взаимодействия ближайших соседей. Взаимодействие с неближайшими соседями изучалось на примере сингулярных граней ОЦК-решеток [9]. В случае ПК-кристалла, включение в рассмотрение взаимодействия со второй и более далекими координационными сферами существенно как из-за "рыхлости" решетки, так и из-за проблемы устойчивости [11].

Введем обозначения для параметров потенциала межатомного взаимодействия Ф:

$$e_k = \Phi^{I}(k^{1/2}r_0),\quad f_k = \Phi^{II}(k^{1/2}r_0),\quad g_k = \Phi^{III}(k^{1/2}r_0),$$
$$h_k = \Phi^{IV}(k^{1/2}r_0),\quad \varepsilon_k = -\Phi(k^{1/2}r_0), \qquad (1)$$

где r_0 – точка минимума потенциала Ф ($\Phi^{I}(r_0) = 0$), k – номер координационной сферы. Для ближайших соседей индекс "1" будем опускать. Поскольку для большинства потенциалов выполняются условия

$$e_k/fr_0 \ll 1,\ f_k/f \ll 1,\ g_k/g \ll 1,\ h_k/h \ll 1,\ \text{для}\ k \geq 2, \qquad (2)$$

будем считать эти дроби малыми параметрами и производить по ним разложение. Учет взаимодействия неближайших соседей приводит и к изменению условий равновесия. В результате расстояние между ближайшими соседями равно

$$a = r_0 + \Delta a(\theta) + \Delta a_{st}, \qquad (3)$$

где $\theta = k_Б T$, $k_Б$ – константа Больцмана, T – абсолютная температура, $\Delta a(\theta)$ – тепловое расширение (в первом порядке малости обусловлено взаимодействием только ближайших соседей), Δa_{st} – статическое сжатие решетки (обусловлено взаимодействием неближайших соседей, как правило отрицательно). Поскольку для большинства веществ $|\Delta a_{st}|/r_0 \ll 1$, будем считать эту дробь малым параметром.

Для ПК-кристалла с пятью взаимодействующими координационными сферами в первом порядке малости

$$\Delta a_{st} = -(2/f)(\sqrt{2}e_2 + (2/\sqrt{3})e_3 + e_4 + 2\sqrt{5}e_5). \qquad (4)$$

Методика расчета не претерпевает значительных изменений при учете второй и более дальних координационных сфер – большинство формул и выражений остаются прежними, изменяются лишь силовые коэффициенты, удлиняясь за счет новых членов и появляются дополнительные параметры малости (перечислены выше).

Для численных оценок в данной работе используется осциллирующий потенциал Шиффа [12]. Тогда необходимые для вычисления параметры примут вид, представленный в таблице.

Поверхность {001}. Эта поверхность обладает наибольшей симметрией (имеет ось симметрии

Таблица

k	$\varepsilon_k/\varepsilon$	$e_k r_0/\varepsilon$	$f_k r_0^2/\varepsilon$	$g_k r_0^3/\varepsilon$	$h_k r_0^4/\varepsilon$
1	1	0	72.966	–893.76	6781.9
2	–0.094287	0.71563	–10.865	–	–
3	–0.032453	–0.45037	1.1814	–	–
4	0.027731	–0.002066	1.2731	–	–
5	0.007636	0.11437	–0.16475	–	–

четвертого порядка) среди сингулярных поверхностей ПК-кристалла. Площадь, приходящаяся на 1 поверхностный атом, $b_{001} = a^2$, где a – расстояние между ближайшими соседями. При учете взаимодействия с пятью координационными сферами на площадь b_{001} приходится разорванных связей с ближайшими соседями – 1, со вторыми и третьими – по 8, с четвертыми – 4, с пятыми – 24.

Релаксация решетки. Взаимодействие с неближайшими соседями приводит к тому, что уже в первом порядке малости помимо динамической релаксации решетки, обусловленной взаимодействием ближайших соседей, возникает статическая составляющая релаксации, обусловленная более далекими соседями. Система уравнений для статических смещений атомов из узлов решетки примет вид

$$\begin{aligned} \bar{q}_z^0 - \bar{q}_z^1 &= (1/f)(e_4 + (8/\sqrt{5})e_5), \\ \bar{q}_z^1 - (\bar{q}_z^0 + \bar{q}_z^2)/2 &= -(1/2f)(e_4 + (8/\sqrt{5})e_5), \\ \bar{q}_z^I - (\bar{q}_z^{(I-1)} + \bar{q}_z^{(I+1)})/2 &= 0, \text{ где } I \geq 2. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь и далее $\bar{q}^I$ – смещение атома I-го атомного слоя, параллельного поверхности, $I = 0, 1, 2, \ldots$ – номер этого слоя, координатная ось OZ всегда направлена вдоль внешней нормали к поверхности. Для грани {001} направления осей координат совпадают с кристаллографическими. Решение (5) с учетом $\bar{q}_z^I \xrightarrow[I\to\infty]{} 0$ будет

$$\begin{aligned} \bar{q}_z^0 &= (1/f)(e_4 + (8/\sqrt{5})e_5), \\ \bar{q}_z^I &= 0, \text{ где } I \geq 1. \end{aligned} \quad (6)$$

Численные оценки Δa_{st} (4) и статической релаксации (6) для потенциала Шиффа в первом порядке малости дают:

$$\begin{aligned} \Delta a_{st} &= -0.02745 r_0, \\ \bar{q}_z^0 &= 0.00558 r_0. \end{aligned}$$

Таким образом, для пяти взаимодействующих координационных сфер в статике релаксирует лишь поверхностный слой атомов грани {001} ПК-кристалла. Увеличение числа сфер увеличивает и число релаксирующих атомных слоев. Несмотря на осциллирующий характер потенциала Шиффа, в первом порядке малости "включение" неближайших соседей приводит к дополнительному сжатию решетки ($\Delta a_{st} < 0$), как и для "гладких" потенциалов типа Леннард-Джонса.

Динамические свойства. Взаимодействие неближайших соседей влияет и на динамические свойства поверхности. Ограничиваясь точностью $\Delta a_{st}\theta$, получим поправки для среднеквадратичных смещений атомов $D_\alpha^I = \overline{(q_\alpha^I - \bar{q}_\alpha^I)^2}$:

$$\Delta D_\alpha^0 = -\frac{\theta}{f^2}\left[\left(\frac{3}{4}f_2 + \frac{1}{3}f_3 + \frac{1}{2}f_4 + \frac{3}{2}f_5\right) - \right.$$
$$-\frac{7}{r_0}\left(\frac{1}{4\sqrt{2}}e_2 + \frac{1}{3\sqrt{3}}e_3 + \frac{1}{8}e_4 + \frac{3}{2\sqrt{5}}e_5\right) -$$
$$\left. -\frac{g}{f}\left(\sqrt{2}e_2 + \frac{2}{\sqrt{3}}e_3 + e_4 + 2\sqrt{5}e_5\right)\right], \quad \alpha = x, y;$$

$$\Delta D_z^0 = -\frac{\theta}{f^2}\left[\left(2f_2 + \frac{4}{3}f_3 + f_4 + 4f_5\right) - \right.$$
$$-\frac{2}{r_0}\left(\frac{5}{\sqrt{2}}e_2 + \frac{20}{3\sqrt{3}}e_3 + 3e_4 + \frac{34}{\sqrt{5}}e_5\right) -$$
$$\left. -\frac{g}{f}\left(2\sqrt{2}e_2 + \frac{4}{\sqrt{3}}e_3 + e_4 + \frac{12}{\sqrt{5}}e_5\right)\right];$$

$$\Delta D_\alpha^1 = -\frac{\theta}{2f^2}\left[\left(2f_2 + \frac{4}{3}f_3 + f_4 + \frac{19}{5}f_5\right) - \right.$$
$$-\frac{1}{r_0}\left(\frac{4}{\sqrt{2}}e_2 + \frac{16}{3\sqrt{3}}e_3 + \frac{11}{4}e_4 + \frac{149}{5\sqrt{5}}e_5\right) - \quad (7)$$
$$\left. -2\frac{g}{f}\left(\sqrt{2}e_2 + \frac{2}{\sqrt{3}}e_3 + e_4 + 2\sqrt{5}e_5\right)\right], \quad \alpha = x, y;$$

$$\Delta D_z^1 = -\frac{\theta}{2f^2}\left[\left(2f_2 + \frac{4}{3}f_3 + \frac{1}{2}f_4 + \frac{12}{5}f_5\right) - \right.$$
$$-\frac{1}{r_0}\left(\frac{4}{\sqrt{2}}e_2 + \frac{16}{3\sqrt{3}}e_3 + 3e_4 + \frac{162}{5\sqrt{5}}e_5\right) -$$
$$\left. -\frac{g}{f}\left(2\sqrt{2}e_2 + \frac{4}{\sqrt{3}}e_3 + \frac{3}{2}e_4 + \frac{16}{\sqrt{5}}e_5\right)\right];$$

$$\Delta D_\alpha^I = -\frac{\theta}{2f^2}\left[\left(2f_2 + \frac{4}{3}f_3 + f_4 + 4f_5\right) - \right.$$
$$-\frac{1}{r_0}\left(\frac{4}{\sqrt{2}}e_2 + \frac{16}{3\sqrt{3}}e_3 + 3e_4 + \frac{32}{\sqrt{5}}e_5\right) -$$
$$\left. -2\frac{g}{f}\left(\sqrt{2}e_2 + \frac{2}{\sqrt{3}}e_3 + e_4 + 2\sqrt{5}e_5\right)\right], \quad \alpha = x, y, z.$$

Для потенциала Шиффа эти поправки уменьшают среднеквадратичные смещения вдоль поверхности (см. [5]): D_α^0 на 11.2%, D_α^1 на 3.9% и увеличивают вдоль нормали: D_z^0 на 6.9%, D_z^1 на 0.2%. Для всех атомных плоскостей с $I \geq 2$ взаимодействие с неближайшими соседями уменьшает среднеквадратичные смещения во всех направлениях на 3.7%. В результате учет дополнительных координ-

национных сфер незначительно уменьшает эффективные амплитуды колебания атомов $(D_\alpha^I)^{1/2}$ вдали от поверхности и усиливает анизотропию колебаний в поверхностном и приповерхностном слоях кристалла.

Термодинамические свойства поверхности не только количественно, но и качественно изменяются при учете взаимодействия неближайших соседей. При вычислении поправок к плотностям поверхностной U_{sur} и свободной поверхностной энергии σ° ограничимся вторым порядком малости. Проведя процедуру термодинамического согласования [6], получим поправку к σ°:

$$\Delta\sigma^\circ(001) = \frac{1}{2b_{001}}[4\varepsilon_2 + 4\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + 12\varepsilon_5 +$$
$$+ \frac{1}{f}\left(12e_2^2 + \frac{40}{3}e_3^2 + 5e_4^2 + \frac{936}{5}e_5^2 + \frac{32\sqrt{6}}{3}e_2e_3 +\right.$$
$$+ 12\sqrt{2}e_2e_4 + 32\sqrt{10}e_2e_5 + \frac{32}{\sqrt{3}}e_3e_4 + \frac{80\sqrt{15}}{3}e_3e_5 + \quad (8)$$
$$\left. + \frac{144}{\sqrt{5}}e_4e_5\right) + \frac{\theta}{2f^2}\left(3g + \frac{4f}{r_0}\right)\left(e_4 + \frac{8}{\sqrt{5}}e_5\right) -$$
$$- r_0\left(\sqrt{2}e_2 + \frac{4}{\sqrt{3}}e_3 + \frac{12}{\sqrt{5}}e_5\right)\mathrm{Sp}\hat{e}],$$

где $\hat{e}$ – тензор деформации поверхности.

Дифференцирование по $\hat{e}$ величины (8) позволяет найти поправку к тензору поверхностного напряжения $\hat{\gamma}$:

$$\Delta\gamma_{\alpha\beta}(001) = -\frac{r_0}{2b_{001}}\left(\frac{e_2}{\sqrt{2}} + \frac{2}{\sqrt{3}}e_3 + \frac{6}{\sqrt{5}}e_5\right)\delta_{\alpha\beta}, \quad (9)$$
$$\text{где } \alpha, \beta = x, y.$$

Таким образом, взаимодействие неближайших соседей в случае потенциала Шиффа увеличивает статическую часть плотности поверхностной свободной энергии $\sigma^\circ(001)$ [5] на 44% и абсолютную величину линейной по температуре части на 25%.

Поправка к поверхностному натяжению $\gamma = (1/2)\mathrm{Sp}\hat{\gamma}$ для грани {001} в случае потенциала Шиффа оказывается отрицательной: $\Delta\gamma(001) \triangleq -0.146(\varepsilon/b_{001})$. При этом в используемом приближении статическая часть полностью обусловливается взаимодействием неближайших соседей, а динамическая определяется ангармоническими эффектами взаимодействия ближайших соседей.

Поверхность {011}. Симметрия этой поверхности характеризуется двумя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии. На 1 поверхностный атом приходится площадь $b_{011} = \sqrt{2}\,a^2$. При учете взаимодействия с пятью координационными сферами на площадь b_{011} приходится разорванных связей с ближайшими соседями – 2, со вторыми – 12, с третьими и четвертыми – по 8, с пятыми – 40. Ось координат OX сориентируем вдоль связей ближайших соседей в поверхностном слое.

Релаксация решетки. Произведя необходимые вычисления, получим статическое смещение атомов из узлов решетки грани {011}

$$\bar{q}_z^0 = \frac{1}{f}\left(e_2 + 2\sqrt{\frac{2}{3}}e_3 + \sqrt{2}e_4 + 13\sqrt{\frac{2}{5}}e_5\right),$$
$$\bar{q}_z^1 = 3\sqrt{\frac{2}{5}}\frac{e_5}{f}, \quad (10)$$
$$\bar{q}_z^I = 0, \text{ где } I \geq 2.$$

Таким образом, в данном приближении, в отличие от грани {001}, структурные изменения затрагивают уже два атомных слоя. Это объясняется уменьшением в $\sqrt{2}$ раз расстояния между атомными плоскостями в случае грани {011}. Статическое смещение атомов при удалении от поверхности убывает по величине и зависит от взаимодействия все более далеких соседей. Для потенциала Шиффа получим

$$\bar{q}_z^0 = 0.01258r_0, \quad \bar{q}_z^1 = 0.00297r_0.$$

Динамическая релаксация в первом порядке малости полностью определяемая взаимодействием ближайших соседей [6] даже при высоких температурах ($\theta^* \leq 0.25$) дает сравнимые по величине результаты

$$\bar{q}_z^0 = 0.05451r_0\theta^*, \quad \bar{q}_z^I = 0, \text{ где } I \geq 1,$$
$$\theta^* = \theta/\varepsilon.$$

Динамические свойства. Геометрия грани {011} ПК-кристалла обусловливает анизотропию динамических и термодинамических свойств в плоскостях, параллельных поверхности.

Аналитические выражения среднеквадратичных смещений атомов вблизи грани {011} имеют вид, аналогичный (7), и отличаются лишь числовыми коэффициентами. Вследствие громоздкости этих выражений приведем только численные оценки для потенциала Шиффа. Если взаимодействие ближайших соседей в гармоническом приближении дает [6]

$$D_y^0 = D_z^0 = \theta/f, \quad D_x^0 = D_\alpha^I = \theta/2f,$$
$$\text{где } I \geq 1, \quad \alpha = x, y, z,$$

что для потенциала Шиффа составляет соответственно $0.0137 r_0^2\theta^*$ и $0.00685 r_0^2\theta^*$, то поправки взаимодействия неближайших соседей составят:

α	$\alpha = x$	$\alpha = y$	$\alpha = z$
ΔD_α^0	–20.9%	+21.0%	+5.3%
ΔD_α^1	–3.9%	+3.0%	–5.5%
ΔD_α^2	–5.3%	–2.3%	–3.0%
$\Delta D_\alpha^I, I \geq 3$		–3.7%	

Таким образом, в отличие от грани {001}, в каждом слое выполняется неравенство $D_y^I \geq D_z^I$, влияние поверхности распространяется на большее число слоев и общая картина усложняется за счет анизотропии.

Термодинамические свойства. Плотность поверхностной свободной энергии в приближении взаимодействия ближайших соседей, равная [6]

$$\sigma^0(011) = \frac{1}{b_{011}}\left[\varepsilon - \theta\ln 2 - \frac{3\theta^2}{16 f^2}\left(\frac{37 g^2}{18 f} - h - \frac{2g}{r_0} - \frac{10 f}{3 r_0^2}\right) - \frac{r_0\theta}{8f}\left(g + 10\frac{f}{r_0}\right)e_{yy} - \frac{r_0^2 f}{8}e_{yy}^2\right],$$

изменяется при "включении" второй–пятой координационной сферы на величину

$$\begin{aligned}\Delta\sigma^0(011) = (1/2b_{011})\Big[&6\varepsilon_2 + 4\varepsilon_3 + 4\varepsilon_4 + 20\varepsilon_5 + \\ &+ (1/f)(15e_2^2 + 8e_3^2 + 10e_4^2 + (1382/5)e_5^2 + \\ &+ 28\sqrt{\frac{2}{3}}e_2e_3 + 18\sqrt{2}e_2e_4 + 44\sqrt{10}e_2e_5 + \frac{32}{\sqrt{3}}e_3e_4 + \\ &+ 80\sqrt{\frac{5}{3}}e_3e_5 + 48\sqrt{5}e_4e_5\Big) + \frac{\theta}{f r_0}\Big(\frac{3}{\sqrt{2}}e_2 + 2\sqrt{3}e_3 + \\ &+ 3e_4 + \frac{39}{\sqrt{5}}e_5\Big) + \frac{g\theta}{f^2}\Big(\sqrt{2}e_2 + \frac{4}{\sqrt{3}}e_3 + 2e_4 + \frac{26}{\sqrt{5}}e_5\Big) - \\ &- 2r_0\Big(\sqrt{2}e_2 + \frac{2}{\sqrt{3}}e_3 + \frac{12}{\sqrt{5}}e_5\Big)e_{xx} + \\ &+ 2r_0\Big(\sqrt{2}e_2 + \frac{4}{\sqrt{3}}e_3 + \frac{8}{\sqrt{5}}e_5\Big)e_{yy}\Big].\end{aligned} \tag{11}$$

Дифференцирование по $\hat{e}$ величины (11) позволяет найти поправку к тензору поверхностного напряжения $\hat{\gamma}$:

$$\begin{aligned}\Delta\gamma_{xx}(011) &= -\frac{r_0}{b_{011}}\Big(\sqrt{2}e_2 + \frac{2}{\sqrt{3}}e_3 + \frac{12}{\sqrt{5}}e_5\Big), \\ \Delta\gamma_{yy}(011) &= \frac{r_0}{b_{011}}\Big(\sqrt{2}e_2 + \frac{4}{\sqrt{3}}e_3 + \frac{8}{\sqrt{5}}e_5\Big), \\ \Delta\gamma_{xy}(011) &= 0.\end{aligned} \tag{12}$$

С учетом результатов, полученных в [6], статическое поверхностное натяжение равно

$$\gamma(011)|_{\theta=0} = \frac{r_0}{b_{011}}\left[-\frac{f r_0}{8}e_{yy} + \left(\frac{e_3}{\sqrt{3}} - 2\frac{e_5}{\sqrt{5}}\right)\right]. \tag{13}$$

Таким образом, взаимодействие неближайших соседей в случае потенциала Шиффа увеличивает статическую часть плотности поверхностной свободной энергии $\sigma^\circ(011)$ на 29.5% и абсолютную величину линейной по температуре части на 29.7%. Согласно (12), грань {011} испытывает сжатие вдоль оси OY и растяжение вдоль оси OX, причем $\frac{|\gamma_{xx}|}{|\gamma_{yy}|} \approx 2.9$. При отсутствии внешних деформаций ($\hat{e} = 0$) поверхностное натяжение, как и для грани {001}, отрицательно: $\gamma(011)|_{\theta=0} = -0.362(\varepsilon/b_{011})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zubov V.I.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 111. P. 417.
2. *Зубов В.И., Ермолаев Ю.Г.* // Изв. вузов. Физика. 1986. № 1. С. 44.
3. *Зубов В.И., Баньеретсе Ф., Тейшейра Рабело Ж.Н., Третьяков Н.П.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 8. С. 2248.
4. *Зубов В.И., Баньеретсе Ф., Третьяков Н.П.* // Там же. 1987. Т. 61. № 8. С. 2250.
5. *Зубов В.И., Базирувиха Ж.Д., Мамонтов И.В.* // Там же. 1993. Т. 67. № 8. С. 1645.
6. *Zubov V.I., Mamontov I.V., Baziruwiha J.D.* // Int. J. Mod. Phys. 1994. V. B8. № 14. P. 1909.
7. *Zubov V.I., Tretyakov N.P.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 164. P. 409.
8. *Zubov V.I., Mamontov I.V., Tretyakov N.P.* // Int. J. Mod. Phys. 1992.V. B6. № 2. P. 197.
9. *Zubov V.I., Mamontov I.V.* // Ibid. 1992.V. B6. № 2. P. 221.
10. *Zubov V.I., Banyeretse F.* // Ibid. 1990. V. B4. № 3. P. 479.
11. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963.
12. *Schiff D.* // Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 151.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 352–353

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТОЛЩИНЫ АДСОРБЦИОННОЙ ФАЗЫ ПРИ АДСОРБЦИИ РАСТВОРОВ НА МАКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

© 2000 г. А. М. Толмачев, О. И. Трубников, М. В. Бородулина

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

Поступила в редакцию 24.02.99 г.

Система уравнений, полученных ранее на основе простой молекулярной модели Оно–Кондо для описания избыточных изотерм адсорбции компонентов растворов на макропористых адсорбентах, использована для расчета состава первых двух слоев адсорбата. Показано, что для большинства систем, для которых "безразмерная энергия взаимообмена", рассчитываемая из теплот испарения чистых компонентов раствора, меньше, чем 0.04, состав второго слоя не отличается от состава объемной фазы, и при переходе к методу полного содержания адсорбционная фаза может рассматриваться как монослойная. Только для ограниченного числа систем необходим учет второго слоя. Полученные результаты хорошо согласуются с термодинамическими расчетами по методу Ларионова.

В [1, 2] было показано, что система уравнений, полученная в рамках простой молекулярной модели Оно–Кондо, количественно описывает изотермы избыточной адсорбции компонентов бинарных растворов неэлектролитов на макропористых адсорбентах с физически достоверными значениями параметров. В настоящей работе эта же система уравнений использована для расчета зависимостей составов первых двух слоев адсорбата от состава объемного раствора. Согласно [2], соответствующая система уравнений может быть представлена как комбинация двух трансцендентных уравнений, связывающих составы слоев адсорбата с составом объемного раствора:

$$\ln\frac{N_1(n)[1-N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1-N_1(n)]} + L(n)\frac{\varepsilon_{02}-\varepsilon_{01}}{kT} + \frac{z_2(\varepsilon_{12}-\varepsilon_{22})}{kT} + \frac{\Delta}{kT}[z_1N_1(n) + z_2N_1(n-1) + z_2N_1(n+1) - z_0N_1(\infty)] = 0 \quad (1)$$

и уравнения изотермы избыточной адсорбции Гиббса:

$$a_1 = a_{1,m}\sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)], \quad (2)$$

где a_1 – избыточная величина адсорбции первого компонента (ммоль/г); $N_1(\infty)$ и $N_1(n)$ – мольные доли первого компонента в равновесных объемном и адсорбционном растворах, n – номер слоя; $a_{1,m}$ – емкость монослоя; ε_{ij} и ε_{0i} – парные энергии взаимодействия компонентов друг с другом и с адсорбентом; z_1, z_2 и z_0 – числа связей молекулы в слое, с молекулами соседних слоев и общее координационное число. Поскольку энергия взаимодействия молекул с адсорбентом в данном слое убывает с номером слоя как n^3, значения $L(n = 1) = 1$ и $L(n = 2) = 0.12$.

Для расчетов составов слоев была разработана компьютерная программа, в соответствии с которой, сначала находились параметры уравнений для монослойной адсорбции, а затем добавлялось уравнение для второго слоя и параметры и составы слоев варьировались для минимизации среднеквадратичных отклонений экспериментальных и рассчитанных значений избыточной адсорбции.

Расчеты, выполненные для 20 систем, различающихся энергиями взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент, показали, что независимо от их величин состав второго слоя определяется значениями энергий взаимообмена Δ/kT. Это является следствием того, что действие адсорбционного поля адсорбента на второй слой существенно ослаблено, и изменение его состава возможно только за счет взаимодействий с молекулами первого слоя. В качестве примеров в табл. 1 и 2 представлены результаты расчетов для типичных систем. Как видно из данных, приведенных в таблицах, несмотря на очевидное различие в структурах объемного и адсорбционного растворов, для большинства систем эти значения для адсорбционного ($\Delta/kT_{эксп}$) и объемного ($\Delta/kT_{теор}$, рассчитываемое из теплот испарения чистых компонентов) растворов совпадают, если последние меньше, чем 0.04. Важно подчеркнуть, что при этом состав второго слоя совпадает с составом объемного раствора (две системы в табл. 2 в качестве примера). Только для небольшого числа систем с большими значениями $\Delta/kT_{теор}$ наблюдаются заметные их различия с найденными из расчетов (при введении второго слоя эти различия, как и следовало ожидать, уменьшаются). В этом

Таблица 1. Сравнение теоретических (I) и найденных для моно- (II) и бислойной (III) моделей значений параметра Δ/kT (n – число слоев в методе полного содержания)

Система	I	II	III	n
C_6H_6–*изо*-C_8H_{18}–графит. сажа	0.06	0.005	0.005	1
CCl_4–*изо*-C_8H_{18}–силикагель	0.01	0.00	0.00	1
CCl_4–*изо*-C_8H_{18}–графит. сажа	0.01	0.00	0.00	1
C_6H_6–CCl_4–аэросил	0.00	0.00	0.00	1
C_6H_6–C_2H_5OH–графит. сажа	0.004	0.03	0.007	1
$C_6H_5CH_3$–C_6H_5Cl–силикагель	0.004	0.17	0.06	1
н-C_7H_{16}–C_2H_5OH–графит. сажа	0.04	0.22	0.08	2
C_6H_6–$C_6H_5NO_2$–Al_2O_3	0.13	0.57	0.40	2
цикло-C_6H_{12}–$C_6H_5NO_2$–Al_2O_3	0.16	0.63	0.41	2
$C_6H_5NO_2$–*цикло*-C_6H_{12}–силикагель	0.16	0.31	0.29	2

Таблица 2. Зависимость $N_1(n)$ от $N_1(\infty)$ для различных систем при 303 K

$N_1(1)$	$N_1(2)$	$N_1(\infty)$	$N_1(1)$	$N_1(2)$	$N_1(\infty)$
CCl_4–*изо*-C_8H_{18}–графит. сажа			*цикло*-C_6H_{12}–$C_6H_5NO_2$–$Al_2O_3^*$		
0.12	0.10	0.10	0.07	0.02	0.02
0.29	0.25	0.25	0.54	0.38	0.17
0.39	0.35	0.35	0.45	0.49	0.32
0.50	0.45	0.45	0.18	0.34	0.49
0.70	0.65	0.65	0.07	0.31	0.66
0.87	0.85	0.85	0.08	0.53	0.85
0.96	0.95	0.95	0.71	0.97	0.98
C_6H_5–CH_3–C_6H_5Cl–силикагель			$C_6H_5NO_2$–*цикло*-C_6H_{12}–силикагель		
0.11	0.07	0.07	0.76	0.20	0.08
0.29	0.21	0.20	0.88	0.44	0.17
0.40	0.31	0.29	0.90	0.60	0.27
0.49	0.41	0.39	0.91	0.69	0.39
0.66	0.61	0.59	0.90	0.73	0.49
0.74	0.71	0.69	0.89	0.82	0.71
0.91	0.89	0.89	0.92	0.91	0.89

* Знакопеременная система.

случае состав второго слоя (и, возможно, третьего) заметно отличается от состава раствора.

Полученные результаты могут быть использованы для определения размеров (числа слоев) адсорбционной фазы при переходе к методу полного содержания и расчету "абсолютных" величин адсорбции. Действительно, как видно из табл. 1, для этого достаточно рассчитать из теплот испарения компонентов раствора значение безразмерной энергии взаимообмена $\Delta/kT_{\text{теор}}$.

Если оно будет меньше, чем 0.04, адсорбционная фаза может быть рассмотрена как монослойная. В остальных (редко встречающихся) случаях необходимо считать адсорбционную фазу двухслойной (строго говоря, при этом возможна и трехслойная модель, но как следует из термодинамических расчетов Ларионова [3], такие системы практически не встречаются). Отметим в заключение, что предлагаемый метод определения размеров адсорбционной фазы дает результаты, совпадающие с данными термодинамических расчетов Ларионова, но существенно проще, так как не требует знания коэффициентов активности компонентов объемного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32066).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2044.
2. *Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 4. С. 682.
3. *Ларионов О.Г.* // Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 354–355

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.138.132.133

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МНОГОЗАРЯДНЫХ ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

© 2000 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 07.04.99 г.

На основе новых модельных представлений теоретического описания предельных значений эквивалентной электропроводности, предложенных автором ранее, показана возможность прогноза исследуемых характеристик для многозарядных одноатомных ионов. Эффективность прогноза проиллюстрирована описанием λ_i° для 15 двухзарядных и 15 трехзарядных ионов. Показано, что в большинстве случаев согласие между рассчитанными величинами и их опытными значениями – хорошее.

В [1] при использовании новых модельных представлений было выведено уравнение взаимосвязи эквивалентной электропроводности λ_i° со свойствами ионов и растворителя. Оно имеет вид:

$$\lambda_i^\circ = 96.617x\{\bar{r}_D\eta_{1,1}[0.5y \times \times\left(1+\frac{4r_p^2\sqrt{2}}{(r_2+r_p)^2(1+M_2/M_p)^{1/2}}\right)+r_p]\}^{-1}. \quad (1)$$

Символы в формуле (1) соответствуют следующим обозначениям: λ_i° – предельное значение эквивалентной электропроводности, $Ом^{-1}$ $см^2$ г-экв$^{-1}$, $x(T)$ – среднее расстояние между молекулами в системе, $r_D(T)$ – наиболее вероятный радиус "дырки", $\eta_{1,1}$ – вязкость чистого растворителя при рассматриваемой температуре, r_p – молекулярный радиус растворителя, r_2 – кристаллохимический радиус иона, M_2 – масса иона, M_p – масса растворителя, y – радиус комплекса ион–растворитель. Отсутствие в формуле (1) характеристики $|z_i|$ свидетельствует о том, что все исследуемые величины λ_i° отнесены к единице заряда ($(1/2)Ca^{2+}$, $(1/3)La^{3+}$) и т.д. В случае водных растворов учитывалась асимметрия диполя молекул воды введением параметра $r_p^* = r_p + 0.275 = 1.5026$ Å для всех катионов.

Подстановка в формулу (1) значений x, r_D, $\eta_{1,1}$, характерных для водных растворов при 298.15 K, приводит к более простой форме соотношения

$$\lambda_i^\circ = 257.45\{0.5y \times \times\left[1+\frac{8.5248}{(r_2+1.5026)^2(1+M_2/M_p)^{1/2}}\right]+r_p\}^{-1}. \quad (2)$$

Характеристика y (Å) соответствует следующим равенствам: $y = r_2 + 2 \times 1.5026$ – для всех двухзарядных ионов, и $y = r_2 + 1.5 \times 1.5026$ – для всех трехзарядных ионов.

Величины кристаллохимических радиусов ионов, используемые в расчетах значений λ_i°, были взяты из [2] и [3] по шкале Гольдшмидта.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения λ_i° для двухзарядных ионов, где они сравниваются с экспериментальными величинами, взятыми из литературы. В табл. 2 проведено такое же сравнение рассчитанных значений λ_i° для трехзарядных ионов. Сравнение представленных в таблицах величин свидетельствует о довольно хорошем их согласии, причем значения из [3], как правило, наиболее близки к результатам расчета, чем значения из других справочных источников.

Рассмотрим более подробно результаты расчета для ионов группы лантанидов. Рассчитанные величины λ_i° для лантана, как и для скандия, хорошо согласуются с экспериментальными значениями. В ряду Pr–Yb, хотя отличие сравниваемых величин не превышает 11%, тенденция их изменения – разная. Согласно расчету, значение λ_i° растет незначительно при переходе от Pr к Yb. Опытные данные показывают уменьшение величины λ_i° от Pr к Dy, затем увеличение для Ho и практическое постоянство для оставшихся элементов.

В настоящее время однозначная трактовка наблюдаемых фактов затруднена. При их интерпретации возможны следующие варианты объяснений: 1) при выводе формулы не учтены слагаемые, отражающие более тонкое различие свойств ионов; 2) наблюдаемое различие следует отнести к

Таблица 1. Сопоставление теоретически рассчитанных величин λ_i° ((1/2)Me^{2+}) в водных растворах при 298.15 K с экспериментальными литературными данными (Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$)

Ион	Расчет	Эксперимент		Ион	Расчет	Эксперимент	
		[4]	[5]			[4]	[5]
Be^{2+}	41	45	–	Pb^{2+}	63.6	69.5	70.0
Mg^{2+}	50.08	53.05	–	Cd^{2+}	60.7	–	54.0
Ca^{2+}	54.40	59.50	–	Fe^{2+}	55.6	–	53.5
Sr^{2+}	59.26	59.45	–	Ni^{2+}	55.7	–	54.0
Ba^{2+}	61.39	63.63	–	Co^{2+}	55.9	55.0	54.0
Ra^{2+}	63.4	–	66.8	Mn^{2+}	55.8	–	53.5
Cu^{2+}	56.3	53.6	–	Hg^{2+}	64.0	–	63.8
Zn^{2+}	56.7	52.8	53.5				

Таблица 2. Сопоставление теоретически рассчитанных величин λ_i° ((1/3)Me^{3+}) в водных растворах при 298.15 K с экспериментальными литературными данными

Ион	Расчет	Эксперимент		Ион	Расчет	Эксперимент	
		[4]	[5]			[4]	[5]
Al^{3+}	58.3	–	63.0	Sm^{3+}	71.5	68.5	–
Fe^{3+}	64.5	–	68.0	Eu^{3+}	71.6	67.8	67.8
Sc^{3+}	63.4	–	64.7	Gd^{3+}	71.8	67.3	–
La^{3+}	70.7	69.7	69.7	Dy^{3+}	72.2	65.6	–
Ga^{3+}	66.1	–	65.8	Ho^{3+}	72.4	66.3	–
Cr^{3+}	63.8	–	67.0	Er^{3+}	72.5	65.9	–
Pr^{3+}	71.0	69.6	65.4	Yb^{3+}	72.8	65.6	–
Nd^{3+}	71.2	69.4	64.3				

разбросу экспериментальных величин; 3) различие является следствием разных химических свойств элементов.

Действительно, лантан, как и скандий, образуют только ионы Me^{3+}, так как удаление у них трех электронов приводит к образованию конфигурации инертного газа. Остальные элементы группы лантанидов не обладают такими однозначными свойствами: Eu, Sm, Nb, Yb могут находиться в состоянии Me^{2+}, а Pr образует ионы Me^{4+}.

Вероятность наличия различных форм окисления позволяет расценивать измеряемую величину как некоторое суммарное значение, естественно, отличное от вычисленного, полученного в предположении одной формы окисления.

Такая же версия может быть использована и для объяснения наибольшего различия сравниваемых величин, полученных в случае Cd^{2+} и Pb^{2+}.

В целом же предложенная формула достаточно правильно отражает экспериментальные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова Е.М., Кирсанов Р.С.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1776.
2. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1.
3. *Крстов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. С. 12.
4. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 537 с.
5. *Добош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 76.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 356–359

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

УДК 539.192

МАТЕРИАЛЫ I ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ ПО КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ ИМ. В.А. ФОКА[1]

АТОМ ВОДОРОДА В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ: ВЫРОЖДЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

© 2000 г. А. В. Щербинин, В. И. Пупышев

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

На основе формализма вектора Ленца рассмотрена задача об атоме водорода в сферической полости радиуса R, природа границы которой задается условием на радиальную волновую функцию вида $f'(R) - pf(R) = 0$, где p – вещественный параметр. Изучена возможность возникновения случайных вырождений уровней энергии в такой задаче и проведено сравнение с аналогичными результатами для модели непроницаемой полости.

Задача об атоме или молекуле в полости является одной из популярнейших моделей теории жидких систем, дефектов твердого тела или строения вещества при высоких давлениях (см. обзоры [1–3]). В подобных модельных задачах, в первую очередь, интересно изучать влияние стенок полости на состояние внедренной частицы.

Анализ задачи об атоме водорода с ядром в центре непроницаемой сферической полости радиуса R выявил некоторые интересные качественные особенности строения энергетического спектра и его реорганизации при изменении параметра R [4–6]. Например, доказано, что состояния (n, l) и $(n, l + 1)$ не вырождаются ни при каких конечных значениях R. (Отметим, что в нашей работе [7] это обстоятельство было ошибочно интерпретировано как отсутствие каких-либо вообще случайных вырождений уровней энергии в такой задаче.) Другое интересное явление – синхронное попарное вырождение состояний (n, l) и $(n + 1, l + 2)$, возникающее (для заданного l при всех $n \geq l + 2$) в полости радиуса $R = (l + 1)(l + 2)$ а. е.

Подобные закономерности интересны и сами по себе, и в связи с тем, что играют роль критериев, позволяющих судить, например, о качестве тех или иных приближенных оценок энергетических уровней. Кроме того, наряду с моделью непроницаемой полости, в расчетах часто приходится использовать и другие модели полостей (см., например, [8]). В этой связи интересно выяснить, в какой мере характер границ полости влияет на поведение системы энергетических уровней внедренной частицы при изменении R и, в частности, насколько отмеченные выше закономерности в строении спектра задачи устойчивы к изменению граничного условия.

В предлагаемой работе построения, основанные на формализме вектора Ленца и реализованные ранее в работе [6] для случая непроницаемой полости, соответствующего наложению однородного условия Дирихле на радиальную волновую функцию в точке $r = R$

$$f(R) = 0, \tag{1}$$

обобщены на случай модели полости с однородными граничными условиями общего вида

$$f'(R) - pf(R) = 0, \tag{2}$$

где p – вещественный параметр. При $p > 0$ естественно считать, что стенки полости притягивают, а при $p < 0$ – отталкивают электрон. При $p = 0$ имеем задачу Неймана, а задача Дирихле (1) формально отвечает предельному случаю $p = -\infty$.

ИСТОРИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Хорошо известная задача о "свободном" ($R = \infty$) атоме водорода была впервые решена алгебраическими методами в работе В. Паули [9]. Тот факт, что все состояния этой системы с одинаковым значением главного квантового числа вырождены по энергии, получил объяснение в работах В.А. Фока [10, 11], который связал наличие указанного вырождения со свойствами сферических

[1] Великий Новгород, 14–19 декабря 1998 г.

гармоник в четырехмерном пространстве. К сожалению, в некоторых руководствах по квантовой механике ссылка на работу [11] приведена с опечаткой, а в статье [10] и в книге [12] имеются весьма существенные (притом одинаковые) опечатки в формулах. Видимо, поэтому лишь в [13] можно найти последовательное описание оригинальных построений В.А. Фока. Чаще же в литературе (например, [14, 15]) воспроизводится в том или ином варианте подход Баргмана из работы [16]. Современное описание задачи можно найти, например, в [17].

В работе [6] алгебраический аппарат очень близок к использованному в [9] и в существенной мере опирается на свойства вектора Ленца, квантовомеханический оператор для которого имеет вид:

$$\mathbf{A} = \mathbf{r}/r - (1/2)(\mathbf{p}\times\mathbf{l} - \mathbf{l}\times\mathbf{p}), \qquad (3)$$

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор электрона, $r = |\mathbf{r}|$, $\mathbf{p}$ и $\mathbf{l}$ – операторы импульса и орбитального момента электрона соответственно; $\times$ – символ векторного произведения. Заметим, что векторный оператор (3) впервые введен в работе Паули [9] и является, по-видимому, первым примером величины, квантовое и классическое выражения для которой не совпадают.

В классической механике вектор $\mathbf{A}$ был впервые рассмотрен, по-видимому, Лапласом, в начале XX века он был применен Рунге, а затем Ленцем для компактного представления законов Кеплера (об истории вопроса см. [18]).

ВЕКТОР ЛЕНЦА

Векторный оператор $\mathbf{A}$ формально (т.е. как дифференциальное выражение (3)) перестановочен с гамильтонианом атома водорода, но не с операторами компонент орбитального момента (см. [14, 15]). В силу этого с наличием дополнительного интеграла движения и можно связать вырождение состояний (n, l) с разными l. Если рассмотреть решение стационарного уравнения Шредингера для атома водорода, записанное в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = f(r)Y_l(\theta, \varphi),$$

где $Y_l = Y_{ll}(\theta, \varphi) = \sin^l\theta e^{il\varphi}$ – сферическая гармоника с максимальным значением магнитного квантового числа, то тензорная компонента $\mathbf{A}_+ = \mathbf{A}_x + i\mathbf{A}_y$ векторного оператора (3) действует на это решение по закону [6]

$$\mathbf{A}_+\psi = [(l+1)f' + (1 - l(l+1)/r)f]Y_{l+1}, \qquad (4)$$

где радиальная часть преобразуется оператором, зависящим от l

$$a^l_+ f = (l+1)f' + (1 - l(l+1)/r)f. \qquad (5)$$

Легко проверить, что a^l_+ переводит ограниченное в нуле решение радиального уравнения Шредингера, отвечающего моменту l, в ограниченное в нуле решение радиального уравнения с моментом $l+1$ и с той же энергией, причем $a^l_+ f \equiv 0$, лишь если f – радиальная волновая функция $(l+1, l)$-состояния ($1s$, $2p$ и т.д.) свободного атома. Как показано в [6], в задаче о свободном атоме водорода оператор $\mathbf{A}_+ = \mathbf{A}_x + i\mathbf{A}_y$ тем самым играет роль повышающего оператора, что позволяет дать полное описание строения энергетического спектра и, в частности, объяснить возникновение случайного (так называемого кулонова) вырождения уровней энергии с одинаковым главным квантовым числом.

В случае же краевой задачи с условием Дирихле (1) кажущееся противоречие между формальной перестановочностью дифференциального оператора $\mathbf{A}_+ = \mathbf{A}_x + i\mathbf{A}_y$ и гамильтониана атома водорода – с одной стороны, и отсутствием кулонова вырождения уровней энергии при конечных R – с другой, легко устраняется замечанием, что функция $a^l_+ f$, вообще говоря, не обязана удовлетворять тому же граничному условию, что и f [6]. Здесь существенно то обстоятельство, что f, будучи нетривиальным решением линейного дифференциального уравнения второго порядка, не может обращаться в нуль вместе со своей производной. Заметим, что отсюда же следует невозможность одновременного выполнения краевых условий (1) и (2) при любых конечных p, т.е. в задаче с условием (2) заведомо $f(R) \neq 0$.

УСЛОВИЯ ВЫРОЖДЕНИЯ

Из радиального уравнения Шредингера имеем

$$f'' = -(2/r)f' + \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - 2/r - 2E\right)f, \qquad (6)$$

что позволяет устранить высшие производные функции f в выражениях

$$g_s = a^{l+s-1}_+ \ldots a^{l+1}_+ a^l_+ f,$$

возникающих при итерировании соотношений (4)–(5), где f – решение уравнения (6), и преобразовать их к виду

$$g_s = \alpha_{ls} f' + \beta_{ls} f, \qquad (7)$$

где α_{ls}, β_{ls} – коэффициенты, зависящие, вообще говоря, от E и r; они могут быть вычислены, исходя из уравнений (5)–(6).

Если $g_s = \alpha_{ls} f' + \beta_{ls} f$ не равна нулю тождественно (что случается лишь при специальных значениях энергии типа $-1/2n^2$) и удовлетворяет тому же граничному условию, что и f, то она является радиальной функцией нового состояния с той же энергией E, но другим значением момента: $l + s$ вместо l, и наоборот. Это и есть наиболее общая формули-

ровка условий "случайного" вырождения пары состояний (n, l) и $(n', l + s)$ атома водорода в задаче с теми или иными граничными условиями.

Так, в задаче Дирихле (краевое условие (1)) состояния (n, l) и $(n', l + 1)$ не вырождаются ни при каких конечных R, поскольку $\alpha_{l1} = l + 1$, как следует из сравнения (5) и (7) (случай $s = 1$), а $f'(R) \neq 0$ [4–6]. В задачах же с краевыми условиями вида (2) из равенства $f(R) \neq 0$ следует, что возможность вырождения пары состояний (n, l) и $(n', l + s)$ при заданных E, R и p определяется уравнением (штрих означает производную по r):

$$\alpha'_{ls}(R)p + \beta'_{ls}(R) + \\ + \alpha_{ls}(R)(l(l+1)/R^2 - 2/R - 2E - p^2 - 2p/R) = 0. \quad (8)$$

СЛУЧАЙ $s = 1$

При $s = 1$ коэффициенты α_{l1}, β_{1l} – постоянные и определяются непосредственно из уравнения (5). Очевидно, (8) сводится тогда к

$$l(l+2)/R^2 - 2(p+1)/R + 2(-E - p^2/2) = 0. \quad (9)$$

Если $l = 0$, то отсюда

$$R = \frac{p+1}{(-E - p^2/2)}. \quad (10)$$

Поскольку R заведомо большее нуля, то вырождение ns- и $n'p$-состояний тем самым *возможно* лишь в двух ситуациях: 1) $E < -p^2/2$ и $p > -1$, или же 2) $E > -p^2/2$ и $p < -1$. В частности, в задаче Неймана ($p = 0$) оно может происходить лишь когда $E < 0$, а R удовлетворяет уравнению

$$R = -1/E_{ns}(R). \quad (11)$$

В случае $l > 0$ уравнение (9), будучи квадратным по переменной $1/R$, может иметь уже два, одно или не иметь ни одного *положительного* решения. Так, при

$$E < -((p+1)^2/2l(l+2) + p^2/2)$$

его дискриминант отрицателен, и вырождение состояний (n, l) и $(n', l + 1)$ невозможно, как и в случае, когда $E < -p^2/2$ и $p > -1$, т.е. когда, по теореме Виета, корни уравнения (9), если и есть, то только отрицательные.

Таким образом, в рассматриваемых здесь моделях границ полости упомянутый запрет на вырождение состояний атома водорода с l, различающимися на единицу, в общем случае снимается.

СЛУЧАЙ $s = 2$

Этот случай представляет особый интерес в задаче об атоме водорода в непроницаемой полости, в которой пары состояний (n, l) и $(n + 1, l + 2)$ с заданным l *синхронно* вырождаются при одном и том же значении радиуса полости $R = (l + 1)(l + 2)$ [4–6]. Здесь, как нетрудно вычислить,

$$\alpha_{l2} = (2l+3)(1 - (l+1)(l+2)/r),$$

$$\beta_{l2} = (2l+3)\{l(l+1)(l+2)/r^2 - \\ - 2(l+1)/r + [1 - 2E(l+1)(l+2)]/(2l+3)\}.$$

Поиск общих условий вырождения пары состояний (n, l) и $(n', l + 2)$ в случае произвольного параметра p в уравнении (2) довольно непрост. Однако следует заметить, что *синхронное* их вырождение происходит лишь при независимости коэффициентов уравнения (8) от параметра E. Поскольку E не входит в α'_{l2}, β'_{l2}, то для одновременного вырождения указанных состояний необходимым является то же самое условие, что и в задаче Дирихле: $\alpha_{l2} = 0$, т.е. $R = (l + 1)(l + 2)$. При этом уравнение (8) сводится к

$$\alpha'_{l2}p + \beta'_{l2} = 0,$$

откуда вытекает ограничение на параметр p в точке $R_l = (l + 1)(l + 2)$:

$$p_l = -2/(l+1)(l+2). \quad (12)$$

Таким образом, если в задаче Дирихле синхронное вырождение состояний (n, l) и $(n + 1, l + 2)$ возникало при $R = (l + 1)(l + 2)$ автоматически, в задачах с более общими граничными условиями (2) эффект синхронного вырождения, вообще говоря, исчезает. Лишь при специальных значениях параметра p, определяемых уравнением (12) в зависимости от l, состояния (n, l) и $(n', l + 2)$ вырождаются синхронно, как и в задаче Дирихле.

Интересно, что все значения параметра p, определяемые уравнением (12), укладываются в промежуток от –1 до 0. При этом $p_l \longrightarrow 0$, когда $l \longrightarrow \infty$, но собственно при $p = 0$ (т.е. в задаче Неймана), как легко видеть из уравнения (12), синхронное вырождение состояний (n, l) и $(n', l + 2)$ невозможно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ задачи об атоме водорода с граничными условиями типа (2) показывает, что в общем случае как запрет на вырождение состояний с l, различающимися на единицу, так и явление синхронного вырождения состояний (n, l) и $(n', l + 2)$, характерные для подробно изученной модели непроницаемой полости с граничным условием Дирихле (1), вообще говоря, теряются при переходе к моделям полостей других типов. Более того, в ряде случаев состояния (n, l) и $(n', l + 1)$ могут вырождаться даже не при одном, а при двух разных значениях радиуса полости. В то же время синхронное вырождение состояний (n, l) и $(n', l + 2)$, наблюдающееся лишь при избранных значениях

параметра p вида (12), по-прежнему происходит только в полости радиуса $R = (l + 1)(l + 2)$, так и в задаче Дирихле (1).

Интерпретация этих результатов с классической точки зрения не вполне ясна. Можно лишь заметить, что в классической кеплеровой задаче наличие тех или иных дополнительных ограничений, определяющих режим на границе, может понизить симметрию задачи, в результате чего некоторые орбиты могут перестать быть замкнутыми. Наиболее типичный тому пример – излом траектории при соударении со стенкой, возникающий в модели непроницаемой полости, в результате которого вектор Ленца, вообще говоря, перестает сохраняться.

В квантовой задаче наложение краевых условий вида (1) или (2) на волновую функцию одноэлектронного атома также приводит к понижению исходной "четырехмерной" симметрии, о чем свидетельствует снятие кулонова вырождения уровней энергии. С этой точки зрения, как показывает проведенный в работе анализ, задачи с границами, моделируемыми краевыми условиями типа (2), в некотором смысле еще менее симметричны, чем задача с непроницаемой границей (граничное условие (1)). Однако вектор Ленца в задаче об одноэлектронном атоме в полости с граничным условием типа (2) по-прежнему играет существенную роль в картине случайных вырождений состояний. Во всяком случае, "повышающее" свойство оператора $\mathbf{A}_+ = \mathbf{A}_x + i\mathbf{A}_y$, отражаемое уравнениями (4)–(5) и последующим обсуждением, в равной степени относится к краевым условиям различных типов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33232а) и в рамках программы "Поддержка ведущих научных школ" (грант 96-15-97469).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fröman P.O., Ingve S., Fröman N.* // J. Math. Phys. 1987. V. 28. № 8. P. 1813.
2. *Fowler P.W.* // Mol. Phys. 1984. V. 53. № 4. P. 865.
3. *Jaskólski W.* // Phys. Rep. 1996. V. 271. № 1. P. 1.
4. *Щербинин А.В., Пупышев В.И., Ермилов А.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 67. № 9. С. 1779.
5. *Scherbinin A.V., Pupyshev V.I., Ermilov A.Yu.* // "Physics of Clusters". Singapore; L.: World Scientific Pub. Co., 1997. P. 273–292.
6. *Pupyshev V.I., Scherbinin A.V.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 295. № 3. P. 217.
7. *Ермилов А.Ю., Хрустов В.Ф., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 117.
8. *Ермилов А.Ю., Щербинин А.В., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 3. С. 215.
9. *Pauli W.* // Z. Phys. 1926. B. 36. № 5. S. 336.
10. *Fock V.A.* // Ibid. 1935. B. 98. № 3–4. S. 145.
11. *Фок В.А.* // Изв. АН СССР. Отд. мат. и естеств. наук. 1935. № 2. С. 169.
12. *Фок В.А.* Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976. 376 с.
13. *Петрашень М.И., Трифонов Е.Д.* Применение теории групп в квантовой механике. М.: Наука, 1967. 308 с.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1989. 768 с.
15. *Боум А.* Квантовая механика: основы и приложения. М.: Мир, 1990. 720 с.
16. *Bargmann V.* // Z. Phys. 1936. B. 99. № 6. S. 576.
17. *Биденхарн Л., Лаук Дж.* Угловой момент в квантовой физике. Т. 2. М.: Мир, 1984. С. 319–349.
18. *Goldstein H.* // Amer. J. Phys. 1975. V. 43. № 8. P. 737.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 360–367

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

УДК 539.193

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ УГЛОВОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ ОРБИТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЛОКАЛЬНОГО МЕТОДА ЭФФЕКТИВНОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2000 г. М. Б. Дарховский*, А. Л. Чугреев*, **

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва*

***Российская академия наук, Высший химический колледж, Москва*

Показано, что метод эффективного кристаллического поля (ЭКП), позволяющий оценивать параметры кристаллического поля полуэмпирически, может быть переформулирован так, чтобы вычислять параметры модели углового перекрывания (МУП), используя только данные о геометрии комплексов переходных металлов (КПМ) и параметры исходного метода ЭКП. Предложенная процедура с хорошей точностью воспроизводит значения параметров МУП для лигандов в КПМ, полученные из анализа экспериментальных данных.

Для массовых вычислений поверхностей и профилей потенциальной энергии (ППЭ) органических молекул (например, в структурных исследованиях или в ходе молекулярно-динамического моделирования) широко используется метод молекулярной механики (ММ) [1]. Этот метод, однако, сталкивается с существенными трудностями при применении к комплексам переходных металлов (КПМ) [2]. Как было указано в [3], метод ММ может быть применен к органическим молекулам (в том числе к органическим лигандам КПМ), так как их электронно-возбужденные состояния имеют значительно более высокую энергию, чем основное состояние. В этом случае в эксперименте наблюдается только одно квантовое состояние системы электронов, и применимо классическое описание, т.е. ММ. Поведение *d*-оболочки металла – существенно квантовое: в узком интервале энергий лежат несколько ее электронных термов, близких к основному терму, так что иногда ППЭ, соответствующие различным электронным термам *d*-оболочки, могут пересекаться, приводя к спиновым переходам [4, 5]. Такие свойства не позволяют непосредственно включить атомы переходных металлов в общую схему ММ.

Приведенные соображения объясняют, почему проблема распространения метода ММ на КПМ может рассматриваться как частный случай более общей проблемы создания гибридных методов квантовой химии и молекулярной механики (QC/MM). В работе [6] был предложен общий подход к описанию электронной структуры и потенциальной энергии молекулярной системы, позволяющий применить квантово-химическое описание для той части молекулы, в которой электронные термы близки друг к другу по энергии (в [6] это была та часть системы, в которой происходят химические превращения), и молекулярно-механическое описание той части, где ближайшие электронные состояния имеют существенно разные энергии (в [6] – химически инертная часть или среда). Аналогичный подход был применен и в работах [3, 7] для оценки ППЭ спинового перехода в комплексах Fe(II). Так, в [3] было предложено вычислять энергию *d*-оболочки как энергию основного состояния d^n-конфигураций в эффективном кристаллическом поле (ЭКП), наведенном лигандами.

Поясним, что энергия *d*-оболочки в приближении ЭКП зависит как от геометрии комплекса (положения и ориентации лигандов относительно центрального иона металла), так и от электронной структуры лигандов. Вычисление энергии ЭКП как функции геометрии комплекса по методу [3] требует расчета электронной структуры всего лигандного окружения с использованием полуэмпирической версии приближения самосогласованного поля (ССП) для каждой геометрии комплекса. Это обстоятельство снижает практическое значение подхода [3, 7] (особенно в тех случаях, когда метод ММ действительно необходим, например, для сканирования ППЭ больших бионеорганических молекул), так как даже полуэмпирический расчет ССП для столь больших лигандов требует слишком больших вычислительных ресурсов (по сравнению со стандартным ММ).

Подход к распространению ММ на КПМ был предложен в работах [8, 9]. Он использует модель углового перекрывания (МУП) [10] для включения эффектов кристаллического поля в стандартную

схему ММ. Энергия d-оболочки в кристаллическом поле представлена в [8] как сумма одноэлектронных энергий занятых d-уровней. Энергии d-уровней, в свою очередь, представляются суммой вкладов от каждого лиганда, характеризуемого параметрами МУП. Описание состояния d-оболочки в ММ/МУП-подходе [8] использует одноэлектронное приближение и пренебрегает корреляциями d-электронов, которые собственно и отвечают за корректное описание низколежащих возбужденных состояний d-оболочки. Зависимость параметров МУП от расстояния металл–лиганд в [8, 9] интерполируется. Вклады же кристаллического поля в энергию системы при таком подходе зависят не от типов атомов, а от типа лиганда.

Исследования КПМ вернеровского типа [3, 7, 11] показали, что метод ЭКП способен правильно воспроизводить зависимость кристаллического поля даже от тонких деталей геометрии лигандного окружения. Метод ЭКП явно учитывает корреляцию электронов в d-оболочке, используя для них функцию полного конфигурационного взаимодействия (КВ). В этом случае становится возможным корректное описание низколежащих возбужденных состояний d-оболочки и их пересечений, что требуется для воспроизведения спиновых переходов [11, 12]. Действенность метода ЭКП основана на адекватной электронному строению КПМ формальной структуре, использующей разделение электронных переменных при помощи формализма эффективного гамильтониана и групповых функций [6, 13], и применения разных уровней приближения для описания d-оболочки и лигандного окружения. В то же время формализм групповых функций является предпосылкой и для построения гибридных QC/MM-методов (в том числе и для КПМ), так как позволяет применить разные уровни приближений к разным группам электронов [6].

В настоящей работе мы модифицируем метод ЭКП [14] так, чтобы для оценки кристаллического поля не требовалось полного расчета электронной структуры лигандного окружения методом ССП для каждой геометрии КПМ. В ходе этого рассмотрения оказывается, что метод ЭКП после модификации позволяет получить как явные выражения для параметров МУП, так и надежный метод их расчета. По-видимому, данный вариант ЭКП может быть объединен с процедурой ММ, разработанной для оценки молекулярной структуры и ППЭ органических молекул, что в перспективе приведет к распространению процедуры ММ на переходные металлы.

ЭФФЕКТИВНОЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Метод ЭКП основан на общей идее разделения электронных переменных. В контексте оригинального метода ЭКП [14] мотивировкой такого разделения является то, что корреляции электронов намного более значимы в d-оболочке, чем в лигандах, и по этой причине необходимо использовать различные уровни описания для разных частей КПМ. Те же соображения применимы и при построении гибридных методов QC/MM [13]: электроны должны быть разделены на группы, причем те группы, электронно-возбужденные состояния которых доступны в эксперименте, описываются квантово-механически, в то время как поведение групп, чьи электронно-возбужденные состояния лежат высоко по энергии (и в эксперименте недоступны), моделируется с помощью ММ.

В КПМ, состоящем из одного иона переходного металла и окружающих его лигандов, базис валентных атомных орбиталей (АО) включает 4s-, 4p- и 3d–АО атома металла и АО атомов лигандов. Разделим набор валентных АО КПМ на две части: первая – содержит только 3d-АО атома металла (d-система), вторая – 4s-, 4p-АО атома металла и валентные АО атомов лигандов (эти орбитали составляют лигандную (l-) систему).

В методе ЭКП [14] показано, что d-оболочка может быть описана на квантово-механическом уровне при помощи эффективного гамильтониана

$$H_d^{\text{eff}} = \sum_{\mu\nu\sigma} U_{\mu\nu}^{\text{eff}} d_{\mu\sigma}^{+} d_{\nu\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\eta} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu|\rho\eta) d_{\mu\sigma}^{+} d_{\rho\tau}^{+} d_{\eta\tau} d_{\nu\sigma}, \quad (1)$$

где кулоновское взаимодействие d-электронов остается таким же, как и в свободном ионе, а параметры одноэлектронной части эффективного оператора d-электронов $U_{\mu\nu}^{\text{eff}}$ содержат вклады от кулоновского и резонансного взаимодействий d- и l-систем:

$$U_{\mu\nu}^{\text{eff}} = \delta_{\mu\nu} U_{dd} + W_{\mu\nu}^{\text{at}} + W_{\mu\nu}^{\text{f}} + W_{\mu\nu}^{\text{cov}}, \quad (2)$$

где

$$W_{\mu\nu}^{\text{at}} = \delta_{\mu\nu} \left(\sum_{\alpha \in s,p} g_{\mu\alpha} P_{\alpha\alpha} \right) \quad (3)$$

есть вклад отталкивания электронов в d-оболочке от электронов на 4s- и 4p-АО металла;

$$W_{\mu\nu}^{\text{f}} = \sum_{L} (P_{LL} - Z_L) V_{\mu\nu}^{L} \quad (4)$$

есть вклад кулоновского взаимодействия d-электронов с зарядами на атомах лигандов (имеет стандартную форму оператора кристаллического поля); ковалентная часть

$$W_{\mu\nu}^{\text{cov}} = -\sum_i \beta_{\mu i}\beta_{\nu i}\left(\frac{1-n_i}{\Delta E_{di}} - \frac{n_i}{\Delta E_{id}}\right), \qquad (5)$$

возникает при учете резонансного взаимодействия между d- и l-системами.

Согласно методу ЭКП, l-система электронов описывается одним слэтеровским детерминантом Φ_l, который должен быть найден из процедуры ССП. Решение задачи ССП для l-системы позволяет определить одноэлектронную матрицу плотности $P_{\alpha\beta}$, орбитальные энергии молекулярных орбиталей (МО) ϵ_i и коэффициенты МО ЛКАО $c_{i\alpha}$. Эти величины полностью характеризуют электронную структуру l-системы и используются для вычисления эффективного гамильтониана (1). В уравнениях (3)–(5) $P_{LL} = \sum_{\alpha \in L} P_{\alpha\alpha}$ – электронная заселенность лигандного атома L, Z_L – остовный заряд лигандного атома L, $V_{\mu\nu}^L$ – элемент матрицы оператора потенциальной энергии, описывающего взаимодействие между d-электроном и единичным зарядом, расположенным на лигандном атоме L; n_i – число заполнения i-й l-МО ($n_i = 0$ или 1); ΔE_{di} (ΔE_{id}) – энергия возбуждения, отвечающая переносу электрона с d-оболочки (с i-й l-МО) на i-ю l-МО (в d-оболочку):

$$\begin{aligned} \Delta E_{di} &= -A_i + I_d, \\ \Delta E_{id} &= I_i - A_d, \end{aligned} \qquad (6)$$

где I_i и A_i – потенциал ионизации и сродство к электрону i-й l-МО, I_d и A_d – эффективные потенциал ионизации и сродство к электрону d-оболочки соответственно. Резонансные интегралы $\beta_{\mu i}$ заданы выражением:

$$\beta_{\mu i} = \sum_\alpha \beta_{\mu\alpha} c_{i\alpha},$$

где $c_{i\alpha}$ – коэффициенты МО ЛКАО, $\beta_{\mu\alpha}$ – резонансные интегралы между α-й и l-АО и μ-й d-АО.

ЛОКАЛЬНАЯ ВЕРСИЯ ЭКП И ПАРАМЕТРЫ МУП

Из предыдущего раздела видно, что теория ЭКП [14] связывает ковалентный вклад в кристаллическое поле со свойствами делокализованных канонических МО (КМО) l-системы. Согласно расчетам [14–18], именно ковалентное слагаемое дает главный вклад (до 90%) в расщепление уровней d-электронов (5). Остающиеся 10–20% от расщепления вносит кулоновское взаимодействие с эффективными зарядами атомов лигандов, которые, по определению, имеют локальный характер. Метод МУП оперирует только с локальными величинами, которые, однако, не определены однозначно и не могут быть найдены иначе, как подгонкой экспериментальных данных [10, 23]. Наша цель состоит в том, чтобы построить локальную версию метода ЭКП и на ее основе попытаться вычислить параметры МУП.

Мы сосредоточимся на выражении для ковалентной части кристаллического поля $W_{\mu\nu}^{\text{cov}}$ с тем, чтобы привести его к форме, совместимой с методом МУП и связать параметры последнего с электронной структурной лигандов. Чтобы получить выражения для параметров МУП, мы должны выразить ковалентный вклад $W_{\mu\nu}^{\text{cov}}$ (5) через локальные величины. Для этого заметим, что уравнения (5) могут быть переписаны в терминах запаздывающей (ret) и опережающей (adv) функций Грина l-системы [19, 20]

$$\begin{aligned} G_{ii}^{\text{ret}}(z) &= \langle \Phi_l | a_i (F_l^{\text{eff}} - z)^{-1} a_i^+ | \Phi_l \rangle, \\ G_{ii}^{\text{adv}}(z) &= -\langle \Phi_l | a_i^+ (F_l^{\text{eff}} - z)^{-1} a_i | \Phi_l \rangle, \end{aligned} \qquad (7)$$

при $z = I_d, A_d$ соответственно (здесь F_l^{eff} – эффективный одноэлектронный оператор Фока l-системы). Полюса функции Грина l-системы представляют собой потенциалы ионизации I_i и величины сродства к электрону A_i, относящиеся к i-й l-МО, заполненной или вакантной соответственно. С учетом того обстоятельства, что удаляемый (добавляемый) электрон переносится на атом (с атома) переходного металла, а не к (из) бесконечности, потенциалы ионизации и сродство l-системы имеют вид

$$\begin{aligned} I_i &= -\epsilon_i - g_{di}, \\ A_i &= -\epsilon_i + g_{di}, \end{aligned}$$

где g_{di} – энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, помещенными на d-оболочке металла и на i-й l-МО соответственно. Тогда для (5) получаем

$$W_{\mu\nu}^{\text{cov}} = -\sum_i \beta_{\mu i}\beta_{\nu i}[G_{ii}^{\text{ret}}(I_d) + G_{ii}^{\text{adv}}(A_d)]. \qquad (8)$$

Функции Грина позволяют выразить результат (5) в произвольном базисе одноэлектронных состояний l-системы. Выполним унитарное преобразование КМО l-системы $|i\rangle$, которые являются собственными состояниями оператора Фока, к

локализованным МО (ЛМО) $|L\rangle$ раздельно для занятых и вакантных КМО:

$$|L\rangle = \sum_i c_{iL}|i\rangle. \qquad (9)$$

Суммирование по i в (9) распространено либо только на заполненные, либо только на свободные МО. Здесь c_{iL} – коэффициенты i-й КМО в разложении L-й ЛМО. (Заметим, что коэффициенты c_{iL} – инварианты молекулярной электронной структуры. Они не изменяются при повороте системы координат.) Разложение ЛМО по АО имеет вид

$$c_{L\alpha} = \sum_i c_{iL}c_{i\alpha}, \qquad (10)$$

где $c_{L\alpha}$ – коэффициент α-й АО в разложении L-й ЛМО. В литературе описано множество методов локализации, используемых для нахождения коэффициентов c_{iL}, однако, мы использовали метод, основанный на процедуре локализации $\max\Psi^4$ [21], которая наиболее проста технически. Мы модифицировали процедуру локализации, встроенную в пакет МОРАС6 [22] так, чтобы была возможна локализация либо занятых, либо вакантных орбиталей. Процедура $\max\Psi^4$ приводит к сильно локализованным состояниям. Те из них, что локализованы главным образом на донорных атомах, можно отождествить с неподеленными парами (НП) (разложения НП-АО и НП-КМО для различных КПМ представлены в табл. 1, 2). В рамках принятого метода локализации главный вклад в НП дают орбитали донорного атома (~93% от s- и p-АО донорного атома), 4s- и 4p-АО металла доставляют ~5%. Вклад от других АО не превосходит 2%. Как можно видеть из табл. 2, НП также хорошо локализованы по энергии. В случае $[Fe(py)_6]^{2+}$ все вклады в НП лиганда пиридина попадают в четыре интервала шириной не более 0.1 а. е., дающих соответственно 4, 19, 30 и 29% (суммарно 93%) спектрального веса НП. В случае комплексов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ наблюдается аналогичная картина.

В базисе ЛМО резонансные интегралы приобретают вид

$$\beta_{\mu i} = \sum_L \beta_{\mu L}c_{iL},$$

$$\beta_{\mu L} = \sum_\alpha c_{L\alpha}\beta_{\mu\alpha} = \sum_\alpha \beta_{\mu\alpha}\sum_i c_{iL}c_{i\alpha} = \qquad (11)$$

$$= \sum_i c_{iL}\sum_\alpha c_{i\alpha}\beta_{\mu\alpha} = \sum_i c_{iL}\beta_{\mu i}.$$

Таблица 1. ЛМО–АО-коэффициенты в октаэдрических комплексах Co(II), Fe(II), Ni(II)

Комплекс	Вес (квадрат амплитуды) АО в ЛМО
$Fe(py)_6$	$0.387(N_s)$, $0.539(N_{p_z})$, $0.03(Fe_{4s})$, $0.025(Fe_{4p})$
$Co(NH_3)_6$	$0.305(N_s)$, $0.61(N_{p_z})$, $0.036(Co_{4s})$, $0.03(Co_{4p})$
$Ni(NH_3)_6$	$0.305(N_s)$, $0.613(N_{p_z})$, $0.038(Ni_{4s})$, $0.03(Ni_{4p})$
$Fe(H_2O)_6$	$0.29(O_s)$, $0.66(O_{p_z})$, $0.028(Fe_{4s})$, $0.03(Fe_{4p})$
$Co(H_2O)_6$	$0.29(O_s)$, $0.66(O_{p_z})$, $0.03(Co_{4s})$, $0.025(Co_{4p})$

Таблица 2. Вклады МО в НП (δ, %) и энергии МО (E, а. е.) в октаэдрических комплексах Fe и Co

δ	$-E$	δ	$-E$	δ	$-E$
$Fe(py)_6$		$Fe(py)_6$		$Co(NH_3)_6$	
5	1.76	3	0.87	20	0.997
9	1.71	6	0.76	20	0.997
3	1.613	3	0.75	28	0.968
3	1.368	10	0.72	$Fe(H_2O)_6$	
4	1.35	9	0.70	5	1.987
5	1.26	$Co(NH_3)_6$		12	1.94
5	1.21	4	1.92	7	1.82
4	0.95	4	1.86	12	1.143
4	0.88	4	1.86	14	1.07
12	0.88	4	1.7	25	1.054
9	0.87	10	1.15	25	1.054

Теперь подставим $\beta_{\mu i}$ в выражение для $W_{\mu\nu}^{cov}$ (8) (далее резонансные интегралы $\beta_{\mu i}$ и $\beta_{\mu L}$ относятся соответственно к базисам КМО и ЛМО) и получим

$$W_{\mu\nu}^{cov} = -\sum_i \beta_{\mu i}\beta_{\nu i}\left(\frac{1-n_i}{\Delta E_{di}} - \frac{n_i}{\Delta E_{id}}\right) =$$

$$= -\sum_{LL'}\beta_{\mu L}\beta_{\nu L'}\sum_i c_{iL}c_{iL'}\times$$

$$\times\left(\frac{1-n_i}{I_d - g_{di} + \epsilon_i} - \frac{n_i}{-A_d - g_{di} - \epsilon_i}\right) = \qquad (12)$$

$$= \sum_{LL'}\beta_{\mu L}\beta_{\nu L'}\{G_{LL'}^{ret}(I_d) + G_{LL'}^{adv}(A_d)\}.$$

Унитарное преобразование от базиса КМО к базису ЛМО l-системы не изменяет ковалентного вклада в ЭКП.

Рассмотрим теперь возможные приближенные способы суммирования по локальным состояниям

Таблица 3. Сравнение различных приближенных схем суммирования формулы (12)

Схема	Fe	Co	Ni
	$[M(NH_3)_6]^{2+}$		
(1)	–	1.242	1.315
(2)	–	1.041	1.05
(3)	–	1.214	1.216
(4)	–	1.216	1.226
	$[M(py)_6]^{2+}$		
(1)	0.8704	1.2	1.263
(2)	0.788	1.044	1.100
(3)	0.891	1.201	1.16
(4)	0.919	1.2	1.145
	$[M(H_2O)_6]^{2+}$		
(1)	1.116	1.111	1.028
(2)	1.032	1.004	0.905
(3)	1.274	1.238	1.14
(4)	1.222(1.257)	1.198	1.085

в (12). Согласно нашим численным оценкам, резонансные интегралы $\beta_{\mu L}$ между *d*-орбиталями и НП донорных атомов в 10–100 раз превосходят резонансные интегралы *d*-орбиталей с любой другой ЛМО и, таким образом, доминируют в резонансном взаимодействии *d*- и *l*-систем. Возможны следующие варианты приближенного расчета $W_{\mu\nu}^{cov}$ на основании формулы (12):

1) сумма по всем парам индексов L, L' (12) (точная – эквивалентно (5));

2) сумма по парам индексов $L, L' \in \Lambda$, принадлежащим одному лиганду Λ;

3) сумма по диагональным парам локальных состояний с $L' = L$;

4) сумма диагональных вкладов $L' = L$ одних неподеленных пар.

Был рассмотрен ряд октаэдрических комплексов $[M(NH_3)_6]^{2+}$, $[M(py)_6]^{2+}$ и $[M(H_2O)_6]^{2+}$, где M = Fe, Co, Ni. Величина ковалентного вклада в $10Dq$ (параметр расщепления *d*-орбиталей кристаллическим полем в октаэдрических комплексах) использовалась как показатель качества приближенного расчета. Результаты приведены в табл. 3 для трех серий комплексов. На основе этих данных мы заключаем, что имеется несколько возможностей для аппроксимации (7), (12) путем ограничения суммы по парам L, L', где обе ЛМО локализованы на одном и том же лиганде Λ. Все они почти эквивалентны по точности, но метод 4 является наиболее экономичным и удобным для дальнейшего анализа. В любом случае ошибка в оценке расщепления не превышает 0.1 эВ. Эта точность приближения сопоставима с точностью самого метода ЭКП.

Приближение 4 формально соответствует выражению

$$W_{\mu\nu}^{cov} = \sum_{\Lambda} \sum_{L \in \Lambda} \beta_{\mu L} \beta_{\nu L} G_{LL}^{adv}(A_d), \qquad (13)$$

где индекс Λ нумерует лиганды, индекс L – НП, локализованные на донорном атоме Λ-го лиганда, и учтено то обстоятельство, что, поскольку в НП дают вклад только заполненные МО, то в вы-

Таблица 4. Оценки параметров МУП (динамическая и статическая части)

Комплекс	e_σ^{dyn}	e_π^{dyn}	e_σ^{stat}	$10Dq_{AOM}$	$10Dq_{ECF}$	$10Dq_{exp}$
$Co(NH_3)_6^{2+}$	3352	–	30	10050	10250	10100
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	3440	–	25	10320	10500	10800
$Ni(py)_6^{2+}$ (I)	3150	–	35	9750	10360	10150
$Ni(py)_6^{2+}$ (II)	3150	160	35	9210	10360	10150
$Ni(py)_4Cl_2$ (I)	3600 (py) 3200 (Cl^-)	–	30	–800 (*DS*)	–	–2352 (*DS*)
$Ni(py)_4Cl_2$ (II)	3600 (py) 3200 (Cl^-)	150 (py)	30	–1100 (*DS*)	–	–2352 (*DS*)
$Fe(py)_4(NCS)_2$ (I)	1550 (py) 2830 (NCS)	–	40	970 ($d\sigma$)		600 ($d\sigma$)
$Fe(py)_4(NCS)_2$ (II)	1600 (py) 3000 (NCS)	80 (py) 200 (NCS)		– 1050 ($d\sigma$)	–	– 600 ($d\sigma$)

Примечание. Значения $10Dq_{AOM}$ ($см^{-1}$) вычислены из стандартного уравнения МУП; I – указана только НП, II – НП и π-ЛМО.

ражение (12) дает вклад только опережающая функция Грина. Таким образом, мы приходим к локальной формулировке теории ЭКП.

Теперь можем установить соотношение между МУП и ЭКП. Согласно МУП [10], кристаллическое поле есть сумма статического и динамического вкладов:

$$V_{\mu\nu} = \langle d_\mu | V | d_\nu \rangle = (V_{\mu\nu})_{\text{stat}} + (V_{\mu\nu})_{\text{dyn}}. \qquad (14)$$

С другой стороны, матричные элементы кристаллического поля в МУП выражаются в терминах *ячеечного разложения* [10]:

$$V_{\mu\nu} = \sum_l v^l_{\mu\nu} = \sum_l (v^l_{\mu\nu})_{\text{stat}} + \sum_l (v^l_{\mu\nu})_{\text{dyn}}, \qquad (15)$$

где суммирование ведется по всем ячейкам [10], которые не определены однозначно. Согласно МУП, ячеечные вклады в матричный элемент кристаллического поля $v^l_{\mu\nu}$ связаны с ячеечными параметрами МУП e^l_λ соотношением

$$\begin{aligned} v^l_{\mu\nu} &= \sum_\lambda R^{l+}_{\mu\lambda} e^l_\lambda R^l_{\lambda\nu}, \\ \mathbf{v}^l &= \mathbf{R}^{l+} \mathbf{e}^l \mathbf{R}^l. \end{aligned} \qquad (16)$$

Коэффициенты $R^l_{\lambda\mu}$ суть элементы унитарной матрицы $\mathbf{R}^l$, которая преобразует d-орбитали при повороте глобальной (лабораторной) системы координат (ГСК) к локальной системе координат, связанной с лигандом l и выбираемой так, чтобы ее ось Oz соединяла атом металла с донорным атомом лиганда (ДСК – двухатомная система координат). Матрица параметров МУП $\mathbf{e}^l$ диагональна; ее собственные значения e^l_λ нумеруются индексом λ, принимающим значения σ, π_x, π_y, δ_{xy}, $\delta_{x^2-y^2}$ в соответствии с симметрией d-орбиталей металла относительно оси ДСК [10, 23].

Связь ЭКП и МУП состоит в том, что матричные элементы, определенные формулами (4), (13), (14), (15), должны быть равны. Мы идентифицируем кулоновское слагаемое метода ЭКП (4) со статическим вкладом МУП, а ковалентный вклад $W^{\text{cov}}_{\mu\nu}$ метода ЭКП в форме (13) – с динамическим вкладом МУП. Далее мы отождествляем индекс l (для ячеек) с индексом Λ (для лигандов). В соответствии с этим, мы можем переписать (13) как

$$W^{\text{cov}}_{\mu\nu} = \sum_\Lambda (v^\Lambda_{\mu\nu})_{\text{dyn}}, \qquad (17)$$

где

$$(v^\Lambda_{\mu\nu})_{\text{dyn}} = \sum_{L \in \Lambda} \beta_{\mu L} \beta_{\nu L} G^{\text{adv}}_{LL}(A_d), \qquad (18)$$

и аналогично для статического вклада

$$(v^\Lambda_{\mu\nu})_{\text{stat}} = \sum_{L \in \Lambda} (P_{LL} - Z_L) V^L_{\mu\nu}. \qquad (19)$$

Найдем теперь ковалентный вклад в параметры МУП e^l_λ. Обращая соотношение между матрицей вкладов в кристаллическое поле $\mathbf{v}^\Lambda$ и диагональной матрицей параметров МУП $\mathbf{e}^\Lambda$, получаем

$$\mathbf{R}^\Lambda \mathbf{v}^\Lambda \mathbf{R}^{\Lambda+} = \mathbf{e}^\Lambda. \qquad (20)$$

Разделяя динамические и статические вклады, имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^\Lambda (\mathbf{v}^\Lambda)_{\text{dyn}} \mathbf{R}^{\Lambda+} &= (\mathbf{e}^\Lambda)_{\text{dyn}}, \\ \mathbf{R}^\Lambda (\mathbf{v}^\Lambda)_{\text{stat}} \mathbf{R}^{\Lambda+} &= (\mathbf{e}^\Lambda)_{\text{stat}}, \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} (v^\Lambda_{\mu\nu})_{\text{dyn}} &= \sum_{L \in \Lambda} \beta^\Lambda_{\mu L} G^{\text{adv}}_{LL}(A_d)^\Lambda \beta^\Lambda_{\nu L}, \\ (e^\Lambda_\lambda)_{\text{dyn}} &= \sum_{\mu\nu} R^\Lambda_{\lambda\mu} \left[\sum_{L \in \Lambda} \beta^\Lambda_{\mu L} G^{\text{adv}}_{LL}(A_d)^\Lambda \beta^{\Lambda+}_{\nu L} \right] R^{\Lambda+}_{\nu\lambda}, \end{aligned} \qquad (21)$$

где $\beta^\Lambda_{\mu L}$ – пять компонент вектора резонансных интегралов между L-й ЛМО и d-АО металла в ГСК. Если мы выразим через них компоненты вектора резонансных интегралов между d-АО металла и L-й ЛМО $\mathbf{t}^L$ в ДСК:

$$t^L_\lambda = \sum_\mu R_{\mu\lambda} \beta_{L\mu}, \qquad (22)$$

то уравнение (21) приобретет вид:

$$e^\Lambda_\lambda = \sum_{L \in \Lambda} t^L_\lambda G^{\text{adv}}_{LL}(A_d) t^{L+}_\lambda. \qquad (23)$$

Выражение (23) определяет параметры МУП через величины, которые могут быть вычислены в локальном варианте метода ЭКП. Диагональная матрица параметров МУП $\mathbf{e}^\Lambda$ определяется видом вектора резонансных интегралов $\mathbf{t}^L$, $L \in \Lambda$ в ДСК. Их величины зависят от направления оси z, соединяющей ион переходного металла и донорный атом, а также от типа перекрывания (λ) и межатомного расстояния металл–донорный атом. Пусть в ДСК вектор $\tilde{\mathbf{c}}_L$ с компонентами $\tilde{c}_{Ls}$, $\tilde{c}_{Lx}$, $\tilde{c}_{Ly}$ и $\tilde{c}_{Lz}$ представляет разложение НП по АО до-

норного атома (здесь мы принимаем, что каждый донорный атом вносит одну *s*- и три *p*-АО в базис АО комплекса). Тогда компоненты вектора t_λ^L могут быть легко выражены через резонансные интегралы между *d*-АО металла и АО донорного атома $\beta_{\mu\alpha}$ в той же ДСК ($\mu = z^2, x^2 - y^2, xz, xy, yz$; $\alpha = s, x, y, z$):

$$t_\sigma^L = \tilde{c}_{Ls}\beta_{z^2,s} + \tilde{c}_{Lz}\beta_{z^2,p_z},$$

$$t_{\pi x}^L = \tilde{c}_{Lx}\beta_{xz,x}, \qquad (24)$$

$$t_{\pi y}^L = \tilde{c}_{Ly}\beta_{yz,y}.$$

Слагаемые δ-симметрии не появляются, если только *d*-орбитали не включены в базис лигандных АО. Заметим также, что вес (коэффициент) *s*-функции в разложении НП является инвариантом, так что для любой системы координат $\tilde{c}_{Ls} = \bar{c}_{Ls}$. Коэффициенты ЛМО АО для *p*-АО в ДСК ($\tilde{c}_{Lp}$) не являются инвариантами молекулярной электронной структуры. Однако они могут быть выражены через инвариантный трехкомпонентный вектор коэффициентов вкладов *p*-АО в НП ($\bar{\mathbf{c}}_{Lp}$) в лигандно-фиксированной системе координат (ЛФСК). Последняя не совпадает ни с ГСК, ни с ДСК. Она жестко связана с лигандом, как, например, система главных осей тензора инерции изолированного лиганда. Мы предполагаем, что установлено некоторое фиксированное правило для выбора такой ЛФСК. Тогда соотношение между $\tilde{\mathbf{c}}_{Lp}$ и $\bar{\mathbf{c}}_{Lp}$ имеет вид

$$\tilde{\mathbf{c}}_{Lp} = \mathfrak{R}_\Lambda \bar{\mathbf{c}}_{Lp}, \qquad (25)$$

где $\mathfrak{R}_\Lambda$ – матрица вращения, совмещающая ДСК и ЛФСК лиганда Λ. Уравнение (25) дает возможность преобразовать инвариантные коэффициенты разложения НП в ЛФСК в аналогичные коэффициенты в ДСК, определенной геометрией комплекса.

Теперь мы ограничим наше рассмотрение комплексами, где каждый донорный атом несет единственную НП. Рассмотрим сначала такие геометрии, где ось *z* ЛФСК совпадает с осью *z* ДСК, а оси *x* и *y* в обеих системах параллельны. При этих предположениях элементы t_λ^L вектора $\mathbf{t}^L$ отличны от нуля только для $\lambda = \sigma$. Компонента t_σ^L вектора $\mathbf{t}^L$ для каждой НП имеет вид (24). Если лиганд повернут вокруг произвольной оси, проходящей через донорный атом, то имеют место следующие соотношения:

$$\tilde{c}_{Ls} = \bar{c}_{Ls}, \quad \tilde{c}_{Lz} = \bar{c}_{Lz}\cos\theta,$$

$$\tilde{c}_{Lx} = \bar{c}_{Lz}\sin\theta\cos\phi, \quad \tilde{c}_{Ly} = \bar{c}_{Lz}\sin\theta\sin\phi,$$

где θ – полярный угол между осями *z* ДСК и ЛФСК, а ϕ – азимутальный угол между проекцией оси *z* на плоскость *xy* ДСК и осью *x* ЛФСК. В этом случае

$$t_\sigma^L = \bar{c}_{Ls}\beta_{z^2,s} + \bar{c}_{Lz}\beta_{z^2,z}\cos\theta + \bar{c}_{Lx}\beta_{xz,x}\sin\theta\cos\phi + \bar{c}_{Ly}\beta_{yz,y}\sin\theta\sin\phi.$$

Принимая во внимание изложенное, мы можем выписать выражение для параметра МУП e_σ лиганда Λ как функцию полярного и азимутального углов поворота θ, ϕ лиганда Λ:

$$e_\sigma^\Lambda = (\bar{c}_{Ls}\beta_{z^2s} + \cos\theta\bar{c}_{Lz}\beta_{z^2z} + \bar{c}_{Lx}\beta_{xz,x}\sin\theta\cos\phi + \bar{c}_{Ly}\beta_{yz,y}\sin\theta\sin\phi)^2 G_{LL}^{\mathrm{adv}}(A_d), \qquad (26)$$

где индекс *L* обозначает НП лиганда Λ. В формуле (26) резонансные интегралы β_{z^2s} и β_{z^2z} в ДСК зависят только от расстояния металл–донорный атом. Веса АО $\bar{c}_{Ls}$, $\bar{c}_{Lz}$, $\bar{c}_{Ly}$, $\bar{c}_{Lx}$ донорного атома в разложении НП и вклады различных МО *l*-системы в НП фиксированы электронной структурой *l*-системы.

Мы рассчитали параметры e_σ и e_π по формулам (23) и (26). Результаты представлены в табл. 4. Имеется удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями $10Dq$ для октаэдрических комплексов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Сопоставление экспериментальных данных табл. 4 с расчетными значениями e_σ проводилось с использованием формулы

$$e_\sigma = 10Dq/3,$$

пригодной для октаэдрических комплексов без π-донорных лигандов. Были получены совпадающие значения $10Dq$ с ошибкой в пределах 1000 $см^{-1}$, которая имеет порядок ошибки самого метода ЭКП.

В качестве примера, иллюстрирующего влияние π-перекрывания лигандов с металлом, был рассмотрен октаэдрический ион $[Ni(py)_6]^{2+}$, для которого значение $10Dq$ известно из эксперимента [24]. Если учитывается вклад только НП по формуле (26), то значение e_σ и соответствующее значение $10Dq$ находятся в согласии с экспериментом. При учете как НП, так и π, π*-ЛМО, локализованных на донорном атоме главным образом, мы получаем ненулевое значение e_π (значение e_σ остается неизменным). Для всех рассматриваемых ниже комплексов такой расчет (с включением π, π*-ЛМО в сумму (23)) также позволяет получить ненулевые значения e_π. Полученное значение $10Dq$ хорошо согласуется с определенными стандартным методом ЭКП в настоящей работе.

Тетрагональный комплекс $[Ni(py)_4Cl_2]$ можно сопоставить со своим октаэдрическим аналогом $[Ni(py)_6]^{2+}$. Полученные по формуле (26) значения параметров $e_\sigma(py)$ и $e_\sigma(Cl)$ удовлетворительно согласуются с определенными из эксперимента значениями параметра асимметрии кристаллического поля *DS*, известного в теории нормированных сферических гармоник [24]. Для комплексов тетрагональной симметрии параметров *DS* следующим образом связан с параметрами МУП [24]:

$$DS = -2[e_\sigma(L) + e_\pi(L) - e_\sigma(Z) - e_\pi(Z)],$$

где *Z* и *L* обозначают аксиальный и экваториальный лиганды соответственно. Заметим, что вычисленное для лиганда пиридина в $[Ni(py)_4Cl_2]$ значение e_σ лишь незначительно отличается от e_σ для пиридина в $[Ni(py)_6]^{2+}$. Это свидетельствует о переносимости полученных нами значений e_σ, по крайней мере, для комплексов одного металла.

Комплекс $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ также имеет тетрагональную симметрию. Полученные по формуле (26) значения $e_\sigma(py)$ и $e_\sigma(NCS)$ удовлетворительно согласуются с определенным из эксперимента значением параметра Мак-Клура $d\sigma$, который выражается через параметры МУП следующим образом [24]:

$$d\sigma = (3/4)(e_\sigma(Z) - e_\sigma(L)).$$

Заметим, что значения параметров e_σ для пиридина в комплексах разных металлов $[Ni(py)_4Cl_2]$ и $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ существенно отличаются. Из формул (23), (26) следует, что характеристики самой молекулы пиридина входят в выражение для e_σ через диагональный матричный элемент функции Грина НП, тогда как природа металла оказывает влияние на e_σ через величину сродства к электрону *d*-оболочки A_d и через величины резонансных интегралов $\beta_{\mu L}$. Численные данные свидетельствуют о том, что резонансные интегралы β_{FeN} и β_{NiN} в комплексах $[Ni(py)_4Cl_2]$ и $[Fe(py)_4(NCS)_2]$ отличаются в ~1.5 раза, в согласии с различием величин e_σ для лиганда пиридина в этих комплексах, с учетом квадратичной зависимости e_σ от β в (23).

Таким образом, в настоящей работе модифицирована полуэмпирическая теория ЭКП, которая позволяет для разнообразных КПМ вычислять с хорошей точностью кристаллическое поле, индуцированное лигандным окружением. Предложенная локальная форма ЭКП позволяет выразить кристаллическое поле как сумму вкладов НП отдельных лигандов. Найдены явные формулы для параметров МУП, которые дают возможность их вычислить, обеспечивая удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Выражения для параметров МУП были найдены путем отождествления локальных компонентов ЭКП с ячеечными вкладами в теории МУП. Как оказалось, такой способ позволяет воспроизвести экспериментальные значения параметров МУП e_λ в пределах 10%-ной точности. В стандартном формализме МУП величины e_λ являются специфичными для каждой пары лиганд–металл. Их зависимость от расстояния металл–лиганд и других геометрических параметров комплекса не может быть оценена. В рамках нашего подхода эти величины могут быть вычислены для произвольного расположения лигандов вокруг центрального атома переходного металла.

Авторы приносят глубокую благодарность И.В. Плетнёву за ценные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkert U., Allinger T.* // Molecular Mechanics. ACS, Washington, D.C., 1982.
2. *Comba P., Hambley T.W.* // Molecular modelling. VCH, Weinheim, 1995.
3. *Дарховский М.Б., Чугреев А.Л.* // Хим. физика. 1999. Т. 18(1). С. 73.
4. *König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K.* // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 219.
5. *Gütlich P.* // Struct. Bond. 1981. V. 44. P. 83.
6. *Чугреев А.Л.* // Хим. физика. 1997. Т. 16(6). С. 62.
7. *Tchougréeff A.L.* // Molecular modeling and dynamics of bioinorganic systems / Ed. by L. Banci, P. Comba. Dordrecht: Kluwer, 1997. P. 217.
8. *Burton V., Deeth R., Kemp C., Gilbert P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. P. 8407.
9. *Deeth R., Paget V.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. P. 537.
10. *Gerloch M., Wooley R.G.* // Struct. Bond. 1983. V. 46. P. 371.
11. *Чугреев А.Л.* // Хим. физика. 1998. Т. 17(6). С. 62.
12. *Tchougréeff A.L., Soudackov A.V., Misurkin I.A. et al.* // Chem. Phys. 1995. V. 193. P. 19.
13. *Tchougréeff A.L.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 1051.
14. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
15. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Int. J. Quant. Chem. V. 57. P. 663. 1996.
16. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // Ibid. V. 58. P. 161. 1996.
17. *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1256.
18. *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // Там же. 1994. Т. 68. С. 1264.
19. *Thouless D.J.* The quantum mechanics of many-body system. N.Y.: Acad. Press, 1972.
20. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Наука, 1958.
21. *Perkins P.G., Stewart J.J.P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans II. 1982. V. 78. P. 285.
22. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 221.
23. *Shaeffer C.E.* // Struct. Bond. 1968. V. 5. P. 68.
24. *Lever A.B.P.* Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam; Elsevier Sci., 1984.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 368–376

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

УДК 539.193

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СХЕМ С НАЛОЖЕНИЕМ КОНФИГУРАЦИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ТЯЖЕЛЫМИ АТОМАМИ

© 2000 г. И. И. Тупицын

Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет

Предложен новый релятивистский неэмпирический метод валентных схем с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) для расчета электронной структуры двухатомных молекул. В качестве базиса одноэлектронных орбиталей использован набор релятивистских хартри-фоковских атомоподобных орбиталей, полученных путем численного решения уравнений Хартри–Фока–Дирака для свободного атома-иона или атома во внешнем поле. В базис включены также виртуальные атомные состояния, в качестве которых использованы релятивистские орбитали Хартри–Фока–Штурма. Полная волновая функция представлена в виде линейной комбинации слетеровских детерминантов, построенных из неортогональных на разных центрах локализованных орбиталей атомного типа. Наряду с ковалентными конфигурациями в расчет включены ионные конфигурации, соответствующие переносу заряда. Показано, что в одноконфигурационном варианте метод эквивалентен релятивистскому методу Гайтлера–Лондона. Предложенный метод ориентирован на расчеты молекул, содержащие тяжелые атомы, и является полноэлектронным методом расчета, не требующим введения псевдопотенциала или эффективного остовного потенциала для исключения остовных состояний. Установлено, что использование численного хартри-фоковского базиса особенно эффективно в расчетах таких физических характеристик, как плотности на ядре, параметры сверхтонкого расщепления, энергии рентгеновских переходов, химические сдвиги и т.д. Приведены результаты расчетов спектральных характеристик молекул AgH и AgH^+. Наряду с релятивистскими расчетами представлены результаты нерелятивистских расчетов, выполненных в том же базисе и в том же конфигурационном пространстве аналогичным нерелятивистским методом, разработанным нами ранее.

В данной работе предложен новый релятивистский неэмпирический метод валентных схем (ВС) для решения многоэлектронного уравнения Дирака двухатомной молекулы. Хорошо известно, что одним из основных достоинств метода ВС и в частности метода Гайтлера–Лондона является правильное поведение одноконфигурационной волновой функции и адиабатической кривой на больших расстояниях. Корректное поведение адиабатической кривой в методах, основанных на использовании молекулярных орбиталей (МО), например, в МО ЛКАО-приближении, достигается, как правило, только при учете конфигурационного взаимодействия (КВ). Это обстоятельство, по всей видимости, служит причиной того, что полная волновая функция хорошего качества может быть построена в методе ВС (в отличие от метода МО) с использованием более компактного КВ-разложения. Однако следует отметить, что неэмпирические варианты метода ВС трудоемки вследствие того, что полная волновая функция строится из локализованных орбиталей, которые как правило являются (в отличие от МО) неортогональными на разных центрах функциями. В настоящее время неэмпирический метод ВС развивается в разных направлениях [1]. Одна из наиболее известных его модификаций – обобщенный метод ВС (см., например, работы [2, 4]).

Одна из основных особенностей предлагаемого метода состоит в использовании базиса численных локализованных орбиталей атомного типа, аналогично тому как выбирался базис в разработанном нами ранее нерелятивистском варианте метода [5]. Атомоподобные орбитали (АО) представляют собой четырехкомпонентные спиноры Дирака, описывающие орбитали центрального поля в релятивистском случае. Эти функции были получены нами путем численного решения уравнения Хартри–Фока–Дирака (ХФД) [6] для атома. Численные одноэлектронные атомные функции могут быть рассчитаны для любого релятивистского терма как в одноконфигурационном приближении, так и с учетом наложения конфигураций (натуральные орбитали во втором случае). Использование такого базиса необходимо в задачах расчета взаимодействия термов различных атомов на больших расстояниях [7]. На малых и промежуточных расстояниях, когда структура атомных термов разрушается вследствие сильного взаимодействия атомов, вступивших в химическую связь, более естественно использовать конфигурации с дробными числами заполнения,

которые могут быть выбраны так, чтобы наилучшим образом представить состояние атома в молекуле.

Конфигурации с дробными числами заполнения могут быть введены в рамках релятивистского метода Гипер–Хартри–Фока (ГХФ) [8], где каждая конфигурация атома представляется матрицей плотности, описывающей смешанное состояние атома. Соответствующие уравнения для одноэлектронных атомных функций принято также называть уравнениями Хартри–Фока в приближении центра тяжести конфигурации. В релятивистском случае при построении базиса мы проводили усреднение не только по различным состояниям одной атомной релятивистской конфигурации, но также и по различным релятивистским конфигурациям, соответствующим одной нерелятивистской. Это делалось с той целью, чтобы в нерелятивистском пределе (т.е. при стремлении скорости света к бесконечности) релятивистские уравнения в точности переходили в нерелятивистские. Именно в таком случае есть основания полагать, что базисы численных атомоподобных орбиталей в нерелятивистском и в релятивистском вариантах метода одинаковы. Использование базиса численных атомных орбиталей, на наш взгляд, перспективно и уже использовалось в релятивистских расчетах двухатомных молекул методом Хартри–Фока, например, в работах группы Пайпера (Кембридж, Англия) при построении парных двухатомных потенциалов [9].

Описанная выше процедура позволяет однозначным образом построить АО для занятых или частично занятых атомных оболочек. Использование базиса, составленного только из таких функций (так называемого минимального базисного набора), позволяет хорошо описать химическую связь, а также поведение адиабатической кривой на больших расстояниях. Однако для получения количественных результатов, особенно при учете корреляционных эффектов, такой базис недостаточен. Можно было бы включить в базис виртуальные АО, которые нетрудно получить как собственные функции оператора, построенного для выбранной конфигурации атома (например, для основной) либо искать как решения уравнения ХФД для возбужденных состояний атома. Однако средний радиус и тех, и других АО сильно увеличивается с ростом главного квантового числа. Кроме того, эти наборы не являются полными вследствие наличия непрерывного спектра виртуальных или возбужденных состояний. Следуя идее В.А. Фока, развитой в работах А.И. Шерстюка и П.П. Павинского [10, 11], в качестве виртуальных состояний мы использовали базис орбиталей Штурма.

Орбитали штурмовского типа могут быть построены, если в уравнениях ХФ или ХФД для каждой валентной оболочки ввести некоторый параметр λ в качестве множителя при суммарном кулоновском потенциале или при кулоновском взаимодействии с ядром зафиксировать одноэлектронную энергию и рассмотреть спектр оператора, где в качестве собственного числа рассматривается введенный параметр λ. При $\lambda = 1$ решением, очевидно, является АО данной валентной оболочки, а при $\lambda > 1$ мы получаем некоторый бесконечный набор собственных функций оператора Штурма ХФ или ХФД в релятивистском случае. Оператор Штурма не имеет сплошного спектра, а его собственные функции–орбитали Штурма имеют примерно один и тот же средний радиус для любых значений главного квантового числа, поскольку скорость спадания функций на больших расстояниях определяется одноэлектронной энергией, которая остается постоянной для всех значений собственного числа λ. Орбитали Штурма строились на основе численного решения интегро-дифференциальных уравнений ХФ–Штурма и ХФД–Штурма (в релятивистском случае).

В настоящее время в традиционных методах расчета электронной структуры молекул используются базисы орбиталей гауссовского типа (ОГТ). Основное достоинство такого базиса состоит в том, что с его использованием все одно- и двухэлектронные интегралы вычисляются очень просто. Однако вследствие неправильного поведения гауссовских функций на больших расстояниях и вблизи ядра необходимо включать в базис большое количество ОГТ. Поэтому традиционные методы расчета, основанные на использовании базиса ОГТ, плохо приспособлены для расчета физических характеристик, обусловленных поведением волновых функций вблизи ядра или взаимодействием атомов на больших расстояниях. Предлагаемый в данной работе метод, основанный на использовании численного хартри-фоковского базиса, напротив особенно эффективен в расчетах таких физических величин, как плотности на ядре, параметры сверхтонкого расщепления, энергии рентгеновских переходов, химические сдвиги, а также для расчета взаимодействия термов разных атомов, находящихся на больших расстояниях.

Использование численных орбиталей обладает тем достоинством, что этот базис более компактен, чем базисы орбиталей слетеровского типа (СТО) и тем более базисы ОГТ. В частности, для описания глубоких остовных орбиталей достаточно использовать только одну численную АО, а при описании валентных состояний не нужно увеличивать число базисных функций для описания узловой структуры валентных АО, поскольку каждая отдельная численная АО имеет правильную узловую структуру, и все численные АО автоматически ортогональны на одном центре по построению. Перечисленные особенности численного базиса позволяют с успехом использовать его в полноэлектронных расчетах моле-

кул, содержащих тяжелые атомы. Таким образом, предлагаемый метод не требует введения псевдопотенциала или эффективного остовного потенциала для исключения остовных состояний.

В нашем варианте метода ВС электронная конфигурация двухатомной молекулы рассматривается как совокупность конфигураций отдельных атомов. Таким образом, фиксируя конфигурацию каждого атома, одноконфигурационную волновую функцию молекулы мы строим в виде линейной комбинации слетеровских детерминантов, каждый из которых представляет собой антисимметризованное произведение слетеровских детерминантов отдельных атомов. В том частном случае, когда каждая атомная конфигурация имеет только замкнутые оболочки, одноконфигурационная молекулярная волновая функция состоит только из одного слетеровского детерминанта. В более общем случае одноконфигурационный метод ВС является естественным обобщением метода Гайтлера–Лондона на случай атомов с произвольными незамкнутыми валентными оболочками. Как показывает опыт численных расчетов, одноконфигурационный метод ВС лучше, чем метод ХФ, описывает состояние молекулы вблизи равновесной конфигурации и гораздо лучше – при больших межатомных расстояниях. С целью более полного учета корреляционных эффектов учитывалось КВ различных молекулярных конфигураций. Причем естественным образом в разложение включались ионные конфигурации, соответствующие переносу заряда с одного атома на другой и описывающие ионную составляющую связи.

В качестве угловой части атомных орбиталей использовались комплексные сферические гармоники Y_{lm}, в отличие от традиционно используемых вещественных гармоник Z_{lm}. Это обстоятельство позволило полностью учесть пространственную симметрию двухатомной молекулы и существенно сократить число включенных в разложение детерминантов. Фиксируя проекцию M полного орбитального момента в нерелятивистском случае или полного углового момента в релятивистском, можно исключить из разложения детерминанты, которые имеют другие значения проекции.

В нашем подходе процедура КВ реализуется на слетеровских детерминантах, построенных из неортогональных численных орбиталей атомного типа. Расчет одно- и двухэлектронных интегралов в этом базисе – достаточно сложная задача. Для расчета этих интегралов мы использовали процедуру переразложения Левдина [12]. Однако буквальное использование процедуры Левдина неэффективно при переразложении на другой центр сильно локализованных орбиталей, например, для остовных состояний. Поэтому мы модифицировали процедуру Левдина и получили симметричное разложение для произведения двух функций разных центров на оба центра одновременно. Сходимость такого симметричного разложения оказалась гораздо более высокой.

Неортогональность одноэлектронных обиталей приводит, в частности, к тому, что многоэлектронный базис, т.е. базис слетеровских определителей, является неортогональным. Это, во-первых, приводит к трудоемкой процедуре вычисления матричных элементов многоэлектронного гамильтониана (она кратко описана в следующем разделе) и, во-вторых, к проблеме решения обобщенной задачи на собственные значения, в отличие от хорошо изученной стандартной задачи. Различие, как известно, состоит в том, что в обобщенной задаче в правой части уравнения на собственные значения присутствует матрица неортогональности. Суть проблемы состоит в том, что вследствие очень большой размерности КВ-разложения необходимо использовать специальные методы поиска нескольких нижних собственных чисел матрицы гамильтониана. Разработанные для этой цели методы (например, метод Дэвидсона [13]) применимы лишь к стандартной задаче на собственные значения. Поэтому мы модифицировали процедуру Дэвидсона поиска нескольких собственных чисел на случай обобщенной задачи на собственные значения матриц большой размерности [14] (см. также [1]).

В качестве объектов исследования были выбраны молекула AgH и ион AgH^+. Расчеты их спектроскопических характеристик были выполнены нами ранее [5] тем же методом, но в нерелятивистском приближении. Сравнение результатов релятивистских и нерелятивистских расчетов в рамках одного метода позволяет корректным образом выявить роль релятивистских эффектов, в частности при образовании химической связи.

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ МЕТОДА КВ В НЕОРТОГОНАЛЬНОМ БАЗИСЕ

В нашем методе полная волновая функций Ψ_{AB} для N-электронной подсистемы двухатомной молекулы AB представляется в виде линейной комбинации слетеровских детерминантов $\det_\alpha^{AB}$:

$$\Psi_{AB} = \sum_\alpha C_\alpha \det_\alpha^{AB}. \qquad (1)$$

Каждый из этих детерминантов молекулы является антисимметризованным произведением двух атомных детерминантов $\det_\alpha^A$ и $\det_\alpha^B$:

$$\det_\alpha^{AB} = \hat{A}(\det_\alpha^A \cdot \det_\alpha^B),$$

где $\hat{A}$ – оператор антисимметризации.

Зафиксируем конфигурации отдельных атомов и рассмотрим совокупности всех атомных детерминантов для каждой из них. Рассматривая

всевозможные антисимметризованные произведения этих совокупностей, мы получаем множество детерминантов для одной конфигурации молекулы. Ионные конфигурации молекулы могут быть получены, если включить в рассмотрение всевозможные ионные конфигурации атомов, получаемых при переносе электронов с одного атома на другой. В многоконфигурационном случае разложение (1) включает в себя суммирование по различным конфигурациям молекулы.

Отметим, что в релятивистском случае каждая нерелятивистская конфигурация атома, а следовательно, и молекулы расщепляется на несколько релятивистских, поскольку нерелятивистские оболочки (за исключением *s*-оболочек) расщепляются по квантовому числу j.

Коэффициенты C_α могут быть найдены путем решения обобщенной задачи на собственные значения

$$\hat{H}_{AB}\mathbf{C} = \hat{S}_{AB}\mathbf{C},$$

где $\hat{H}_{AB}$ – матрица гамильтониана для молекулы AB. Матричные элементы матрицы неортогональности $\hat{S}_{AB}$ представляют собой скалярное произведение слетеровских детерминантов $\langle \det_\alpha | \det_\beta \rangle$ и могут быть вычислены по формуле [1]

$$(\hat{S}_{AB})_{\alpha\beta} = \langle \det_\alpha | \det_\beta \rangle = (D_{\alpha\alpha}D_{\beta\beta})^{-1/2}D_{\alpha\beta},$$

где $D_{\alpha\beta} = \det|\langle\alpha_1|\beta_1\rangle\langle\alpha_2|\beta_2\rangle \ldots \langle\alpha_N|\beta_N\rangle|$ – детерминант матрицы интегралов перекрывания $S^{\alpha\beta}_{i,j}$ между двумя наборами орбиталей α_i, β_j для слетеровских детерминантов α^{AB} и β^{AB} соответственно.

Для получения выражений для матричных элементов гамильтониана задачи удобно использовать одно- и двухчастичную матрицы плотности перехода между состояниями, описываемыми слетеровскими детерминантами α^{AB} и β^{AB}. Для одночастичной матрицы плотности нетрудно получить

$$\rho_1^{\alpha,\beta}(x, x') = (D_{\alpha\alpha}D_{\beta\beta})^{-1/2}D_{\alpha\beta}\sum_{i,j}^{N}(S^{-1})^{\alpha,\beta}_{i,j}\phi_i(x)\phi_j^*(x'). \quad (2)$$

Двухчастичную матрицу плотности перехода можно выразить через одночастичную матрицу, что в конечном счете приводит к выражению:

$$\rho_2^{\alpha,\beta}(x_1, x_2|x_1', x_2') = (D_{\alpha\alpha}D_{\beta\beta})^{-1/2}\times \times\sum_{i\neq k}^{N}\sum_{j\neq l}^{N}D^{\alpha\beta}_{i,j,k,l}\phi_i(x_1)\phi_j^*(x_1')\phi_2(x_2)\phi_l^*(x_2'), \quad (3)$$

где

$$D^{\alpha\beta}_{i,j,k,l} = D_{\alpha\beta}\varepsilon_{i,k}\varepsilon_{j,l}[(S^{-1})^{\alpha,\beta}_{i,j}(S^{-1})^{\alpha,\beta}_{k,l} - (S^{-1})^{\alpha,\beta}_{i,l}(S^{-1})^{\alpha,\beta}_{k,j}], \quad \varepsilon_{i,k} = \begin{cases} 1 & i<k, \\ -1 & i>k. \end{cases}$$

Разобьем гамильтониан задачи $\hat{H}_{AB}$ на одноэлектронную и двухэлектронную части и представим в виде

$$\hat{H}_{AB} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i\neq j}^{N}\hat{v}_{i,j}. \quad (4)$$

Тогда для матричных элементов одно- и двухэлектронной частей гамильтониана в базисе неортогональных слетеровских детерминантов, используя выражения (2) и (3), можно написать [1]

$$\left\langle \alpha \left| \sum_i \hat{h}_i \right| \beta \right\rangle = (D_{\alpha\alpha}D_{\beta\beta})^{-1/2}D_{\alpha\beta}\sum_{i\neq j}^{N}(S^{-1})^{\alpha,\beta}_{i,j}\langle i|\hat{v}|j\rangle,$$
$$\left\langle \alpha \left| \sum_{i\neq j}\hat{v}_{i,j} \right| \beta \right\rangle = (D_{\alpha\alpha}D_{\beta\beta})^{-1/2}\sum_{i\neq k}^{N}\sum_{j\neq l}^{N}D^{\alpha\beta}_{i,j,k,l}\langle i,j|\hat{v}|k,l\rangle. \quad (5)$$

Формулы (4) и (5) для вычисления матричных элементов гамильтониана одинаковы для релятивистского и нерелятивистского случаев. Различие состоит в виде гамильтониана и в представлении одноэлектронных орбиталей. В релятивистском варианте метода роль гамильтониана играет многоэлектронный гамильтониан Дирака, а в качестве одноэлектронных функций вместо спин-орбиталей используются биспиноры Дирака.

ПРОЦЕДУРА ПЕРЕРАЗЛОЖЕНИЯ ФУНКЦИЙ НА ДРУГОЙ ЦЕНТР

Для вычисления различных двухцентровых интегралов мы использовали симметричную процедуру разложения произведения двух функций разных центров на оба центра, основанную на использовании техники переразложения Левдина [12]. Направим ось z от атома A к атому B и введем следующие обозначения:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A, \quad \mathbf{r}_A = \mathbf{r} - \mathbf{R}_A, \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}_B.$$

Рассмотрим функции центрального поля для центров A и B в виде

$$\varphi_a(\mathbf{r}) = \frac{f_a(|\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} Y_{l_a m_a}(\mathbf{r}), \quad \varphi_b(\mathbf{r}) = \frac{f_b(|\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} Y_{l_b m_b}(\mathbf{r}),$$

где $Y_{lm}(\mathbf{r})$ – сферическая гармоника, зависящая только от угловых переменных, $f(r)$ – функция, зависящая только от радиальной переменной.

Стандартная процедура переразложения Левдина [12] функции центра B на центр A имеет вид

$$\varphi_b(\mathbf{r}) = \frac{f_b(|\mathbf{r}_A - \mathbf{R}|)}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{R}|} Y_{l_b m_b}(\mathbf{r}_A - \mathbf{R}) =$$

$$= \frac{1}{r_A} \sum_{l=|m_b|}^{\infty} \alpha_b(A, l; r_A) Y_{l m_b}(\mathbf{r}_A),$$

и

$$\alpha_b(A, l; r_A) = r_A \int d\Omega_A \frac{f_b(r_B)}{r_B} Y_{l_b m_b}(\mathbf{r}_B) Y^*_{l m_b}(\mathbf{r}_A).$$

Последнее выражение можно также переписать в следующем виде:

$$\alpha_b(A, l; r_A) = \frac{K_{l m_b} K_{l_b m_b}}{R} \int_{|R - r_A|}^{|R + r_A|} dr f_b(r) \times$$

$$\times P_{l_b}^{|m_b|}\left(\left|\frac{r^2 + R^2 - r_A^2}{2rR}\right|\right) P_l^{|m_b|}\left(\left|\frac{r_A^2 - R^2 - r^2}{2rR}\right|\right). \qquad (6)$$

Здесь $P_l^{|m|}(x)$ – присоединенный полином Лежандра и

$$K_{lm} = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2}.$$

Аналогичным образом можно ввести величину $\alpha_a(B, l; r)$, перераскладывая функцию центра A на центр B.

С целью улучшения сходимости таких разложений модифицируем стандартную процедуру Левдина следующим образом. Разделим область интегрирования на две части – V_A и V_B (например, проводя плоскость перпендикулярно оси молекулы через центр отрезка, соединяющего атомы A и B). Будем считать, что область V_A содержит атом A, а область V_B – атом B. Будем использовать разложение Левдина в каждой области отдельно, применяя его только к "хвостам" функции другого центра, попадающим в данную область.

С этой целью введем следующие ступенчатые функции:

$$\Theta_A(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{при } \mathbf{r} \in V_A, \\ 0 & \text{при } \mathbf{r} \in V_B, \end{cases}$$

$$\Theta_B(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{при } \mathbf{r} \in V_A, \\ 1 & \text{при } \mathbf{r} \in V_B \end{cases}$$

и рассмотрим разложение

$$\Theta_A(\mathbf{r}) \frac{f_b(|\mathbf{r}_B|)}{|\mathbf{r}_B|} Y_{l_b m_b}(\mathbf{r}_B) =$$

$$= \frac{1}{r_A} \sum_l \bar{\alpha}_b(A, l|r_A) Y_{l_a m_a}(\mathbf{r}_A), \qquad (7)$$

где $\bar{\alpha}_b(A, l|r)$ определяется выражением, аналогичным (6), если в последнем нижний предел интегрирования заменить на величину $\max(|r_A|, |R - r_A|)$.

Тогда произведение функций разных центров можно представить в виде симметричного разложения:

$$\frac{f_a(r_A)}{r_a} Y_{l_a m_a}(\mathbf{r}_A) \frac{f_b(r_B)}{r_b} Y_{l_b m_b}(\mathbf{r}_B) =$$

$$= \frac{f_a(r_A)}{r_A} Y_{l_a m_a}(\mathbf{r}_A) \frac{1}{r_A} \sum_l \bar{\alpha}_b(A, l|r_A) Y_{l m_b}(\mathbf{r}_A) +$$

$$+ \frac{f_b(r_B)}{r_B} Y_{l_b m_b}(\mathbf{r}_B) \frac{1}{r_B} \sum_l \bar{\alpha}_a(B, l|r_B) Y_{l, m_a}(\mathbf{r}_B).$$

Полученное выражение может быть непосредственно использовано в нерелятивистском варианте метода.

В релятивистском случае одноэлектронные функции представляют из себя биспиноры Дирака

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} \begin{pmatrix} P(|\mathbf{r}|)\chi_{k\mu}(\mathbf{r}) \\ iQ(|\mathbf{r}|)\chi_{-k\mu}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}.$$

Здесь k – релятивистское квантовое число, соответствующее паре квантовых чисел (l, j), P и Q – большая и малая компоненты радиальной волновой функции соответственно, а $\chi_{k\mu}(\mathbf{r})$ – угловой спинор Дирака или так называемая сферическая функция со спином:

$$\chi_{k\mu}(\mathbf{r}) = \chi_{l, j\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{m, \sigma = \pm 1/2} C^{j\mu}_{lm, \frac{1}{2}\sigma} Y_{l, m}(\mathbf{r}) \Phi_\sigma.$$

Здесь и в дальнейшем $C^{k\mu}_{lm, l'm'}$ – коэффициенты Клебша–Гордана.

Пусть функция $f(r)$ обозначает радиальную большую (P) или малую (Q) компоненты. Тогда аналогично нерелятивистскому случаю можно написать

$$\Theta_A(\mathbf{r})\frac{f_b(|\mathbf{r}_B|)}{|\mathbf{r}_B|}\chi_{l_b, j_b\mu_b}(\mathbf{r}_B) =$$

$$= \frac{1}{r_A}\sum_{l,j}\bar{\alpha}_b(A, j, l|r_A)\chi_{l, j\mu_b}(\mathbf{r}_A),$$

где

$$\bar{\alpha}_b(A, j, l|r_A) = \sum_{m,\sigma} C^{j_b\mu_b}_{l_b m\frac{1}{2}\sigma} C^{j\mu_b}_{lm,\frac{1}{2}\sigma}\frac{K_{lm}K_{l_b m}}{R}\times$$

$$\times \int_{\max(|r_A|, |R-r_A|)}^{|R+r_A|} dr_B f_b(r_B)\times$$

$$\times P_{l_b}^{|m|}\left|\frac{r_B^2+R^2-r_A^2}{2r_BR}\right| P_l^{|m|}\left|\frac{r_A^2-R^2-r_B^2}{2r_BR}\right|.$$

Таким образом, в релятивистском случае симметричное разложение на два центра имеет вид

$$\frac{f_a(r_A)}{r_A}\chi_{k_a,\mu_a}(\mathbf{r}_A)\frac{f_b(r_B)}{r_B}\chi_{k_b,\mu_b}(\mathbf{r}_B) =$$

$$= \frac{f_a(r_A)}{r_A}\chi_{k_a,\mu_a}(\mathbf{r}_A)\frac{1}{r_A}\sum_{l,j}\bar{\alpha}_b(A, l, j|r_A)\chi_{l,j\mu_b}(\mathbf{r}_A) +$$

$$+ \frac{f_b(r_B)}{r_B}\chi_{k_b,\mu_b}(\mathbf{r}_B)\frac{1}{r_B}\sum_{l,j}\bar{\alpha}_a(B, l, j|r_B)\chi_{l,j\mu_a}(\mathbf{r}_B).$$

Эту симметричную процедуру разложения произведения функций разных центров можно использовать для вычисления одно- и двухэлектронных многоцентровых интегралов. Например, для интегралов перекрывания нетрудно получить

$$\langle a|b\rangle = \int_0^\infty dr\{P_a(r)\bar{\alpha}_{P_b}(A, k_a|r) + P_b(r)\bar{\alpha}_{P_a}(B, k_b|r)\} +$$

$$+ \int_0^\infty dr\{Q_a(r)\bar{\alpha}_{Q_b}(A, -k_a|r) + Q_b(r)\bar{\alpha}_{Q_a}(B, -k_b|r)\}.$$

Рассмотрим также использование симметричных разложений на примере одного типа двухэлектронных интегралов.

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ ИНТЕГРАЛЫ КУЛОНОВСКОГО ТИПА

Рассмотрим двухэлектронный интеграл $\langle ab|cd\rangle$ (обозначения – такие же, как и в [1]), где функции a, c центрированы на А, а функции b, d – на центре В. Назовем такие интегралы (по аналогии с методом Гайтлера–Лондона) интегралами кулоновского типа и обозначим $\gamma_{ac,bd}$. Такого типа интегралы можно рассматривать как кулоновское взаимодействие двух перекрывающихся электронных плотностей $\rho_{a,c}(\mathbf{r})$ и $\rho_{b,d}(\mathbf{r})$, центрированных на центрах А и В соответственно. Разложим их в ряд по сферическим гармоникам:

$$\rho_{a,c}(\mathbf{r}) =$$

$$= \sum_{l,m}\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} g^l(j_a\mu_a, j_c\mu_c)Y_{l,m}(\mathbf{r})\rho_{a,c}(r), \quad (8)$$

где $g^k(j\mu, j'\mu')$ – релятивистские коэффициенты Гаунта:

$$g^k(j\mu, j'\mu') =$$

$$= \frac{[(2j+1)(2j'+1)]^{1/2}}{(2k+1)}(-1)^{\mu'+1/2}C^{k,m}_{j\mu,j'-\mu'}C^{k,0}_{j-\frac{1}{2},j'-\frac{1}{2}},$$

а $\rho_{a,c}(r)$ – радиальная электронная плотность

$$\rho_{a,c}(r) = [P_a(r)P_c(r) + Q_a(r)Q_c(r)].$$

Суммирование по l в (8) ограничено правилом четности ($l_a + l_c + 1$ – четное). Тогда для интеграла кулоновского типа имеем

$$\gamma_{ac,bd} = \langle ab|cd\rangle = \int dV_1\int dV_2\frac{\rho_{a,c}(\mathbf{r}_{1A})\rho_{b,d}(\mathbf{r}_{2B})}{r_{12}}. \quad (9)$$

Введем кулоновский потенциал, создаваемый пространственной плотностью ρ_{ac}, который разложим по сферическим гармоникам:

$$V_{ac}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\frac{\rho_{ac}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{r}\sum_{k=|j_a-j_c|,\mu}^{j_a+j_c} v^k_{ac}(r)Y_{k,\mu}(\mathbf{r}),$$

где

$$v^k_{ac}(r) = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} g^k(j_a\mu_a, j_c\mu_c)r\times$$

$$\times\int_0^\infty dr'\rho^k_{ac}(r')\frac{(r_<)^k}{(r_>)^{k+1}}.$$

Аналогичные разложения можно написать для плотности $\rho_{b,d}(\mathbf{r})$ и потенциала $V_{b,d}(\mathbf{r})$ на центре В.

Разделив область интегрирования на две части (А) и (В), используя уравнение Лапласа $\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho$ и применяя теорему Грина, мы можем

разбить интеграл (8) на три части: интеграл по области A, интеграл по области B и интеграл по поверхности S, разделяющей эти области:

$$\gamma_{ab,cd} = \gamma^{(A)}_{ab,cd} + \gamma^{(B)}_{ab,cd} + \gamma^{(S)}_{ab,cd},$$

где

$$\gamma^{(A)}_{ab,cd} = \int\limits_{(A)} d\mathbf{r} V_{ac}(\mathbf{r}_A)\rho_{bd}(\mathbf{r}_B),$$

$$\gamma^{(B)}_{ab,cd} = \int\limits_{(B)} d\mathbf{r} V_{bd}(\mathbf{r}_B)\rho_{ac}(\mathbf{r}_A),$$

$$\gamma^{(S)}_{ab,cd} = -(1/4\pi)\times$$

$$\times\iint dS\left[V_{ac}(\mathbf{r}_A)\frac{\partial V_{bd}(\mathbf{r}_B)}{\partial z} - V_{bd}(\mathbf{r}_B)\frac{\partial V_{ac}(\mathbf{r}_A)}{\partial z}\right].$$

Используя для плотности $\rho_{bd}(\mathbf{r})$ переразложение, аналогичное (7),

$$\Theta_A(\mathbf{r})\frac{\rho^k_{bd}(r_B)}{r_B^2}Y_{k\mu}(\mathbf{r}_B) = \frac{1}{r_A}\sum_{k'}\bar{\alpha}^{k,\mu}_{bd}(A, k'|r_A)Y_{k'\mu}(\mathbf{r}_A),$$

окончательно получим для интеграла по области A:

$$\gamma^{(A)}_{ab,cd} = \sum_{k}^{l_a+l_c l_b+l_d}\sum_{k'}\int dr v^k_{ac}(r)\bar{\alpha}^{k\mu}_{bd}(A, k'|r).$$

Аналогичное выражение можно написать и для интеграла по области B.

Для интеграла по поверхности S можно получить

$$\gamma^{(S)}_{ab,cd} = \sum_{k}^{l_a+l_c l_b+l_d}\sum_{k'}\left\{\frac{1}{R}v^k_{ac}\left(\frac{R}{2}\right)v^{k'}_{bd}\left(\frac{R}{2}\right)\delta_{\mu,0} - \right.$$

$$\left. - 4\pi\int\limits_{R/2}^{\infty} dr\frac{1}{r}v^k_{ac}(r)v^{k'}_{bd}(r)\frac{\partial\left[Y_{k,\mu}\left(\frac{R}{2r}, 0\right)Y^*_{k',\mu}\left(\frac{R}{2r}, 0\right)\right]}{\partial R}\right\},$$

где $\mu = \mu_a - \mu_c = \mu_d - \mu_b$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения возможностей предложенного нами многоконфигурационного метода валентных схем были выполнены полноэлектронные расчеты электронной структуры молекул AgH и AgH^+ в ряде точек R (R – межатомное расстояние). Расчеты проводились релятивистским и нерелятивистским вариантами метода, причем базисные атомные одноэлектронные функции и набор различных конфигураций молекулы в обоих случаях были идентичны.

На первом этапе методами ХФ и ХФД были рассчитаны одноэлектронные волновые функции и одноэлектронные энергии свободных атомов Ag, Ag^+ и H в приближении центра тяжести нерелятивистской конфигурации. В качестве виртуальных (вакантных) орбиталей были использованы штурмовские функции. Соответствующие им оболочки (радиальные волновые функции) далее обозначены nl^*.

Приведем полный список одноэлектронных орбиталей, включенных в расчет. Для атомов Ag и Ag^+: 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*s*, 4*s*, 4*p*, 4*d*, 5*s*, 5*p**, 5*d**, 6*s**, 6*p**, 6*d**, 7*s**, 7*p**; для H: 1*s*, 2*s**, 2*p**, 3*s**, 3*p**, 3*d**. Отметим, что в релятивистском случае перечисленные оболочки автоматически размножались с учетом их расщепления по квантовому числу j.

В расчетах молекулы AgH различные молекулярные конфигурации строились путем включения всех не более чем одно- и двухкратных возбуждений из атомных оболочек 4*d* и 5*s* атома Ag и из 1*s*-оболочки атома H. Причем допускались все возможные возбуждения с переносом электронов на другой атом. В случае AgH^+ "активными" были оболочки 4*d* для Ag^+ и 1*s* – для H. Таким образом, в обоих случаях не учитывались возбуждения из остовных оболочек атома Ag. К остову были отнесены все глубоко лежащие состояния, включая 4*s*- и 4*p*-оболочки. Иными словами, мы не учитывали поляризацию остова атома Ag. Это ограничение связано с трудоемкостью релятивистских расчетов, время проведения которых было в 8–10 раз больше, чем аналогичных нерелятивистских расчетов. Поляризация остова Ag учитывалась нами ранее в рамках нерелятивистского варианта метода [5].

В табл. 1 и 2 приведены полные энергии в ряде точек R для AgH и AgH^+ соответственно. Причем в столбцах с аббревиатурой MVB (Multiconfiguration Valence Bond) приведены результаты наших нерелятивистских расчетов, а с аббревиатурой RMVB (Relativistic Multiconfiguration Valence Bond) – релятивистских. Обращает на себя внимание тот факт, что релятивистские полные энергии более чем на 100 а. е. ниже нерелятивистских. Причина хорошо известна и состоит в том, что большие релятивистские эффекты в остовных оболочках сильно понижают полную энергию системы. Как и следовало ожидать релятивистские эффекты приводят также к смещению минимума потенциальной кривой в область меньших значений R и его углублению как для молекулы AgH, так и еще в большей степени для AgH^+. Проводя интерполяцию адиабатической кривой по точкам R, приведенным в табл. 1 и 2, мы определили величины равновесных межъядерных расстояний

Таблица 1. Полные энергии AgH ($-E_{tot}$, а. е.) как функции расстояния R

R, а. е.	MVB	RMVB
2.8	–	5315.41639
3.0	5198.36277	5315.42200
3.2	5198.36582	5315.42212
3.4	5198.36468	5315.41815
3.6	5198.36081	–
100.0	5198.30075	5315.35083

Таблица 2. Полные энергии AgH^+ ($-E_{tot}$, а. е.) как функции расстояния R

R, а. е.	MVB	RMVB
3.3	–	5315.107364
3.5	–	5315.108578
3.7	–	5315.108798
3.9	–	5315.108656
4.0	5198.074534	5315.108464
4.1	5198.074692	5315.108227
4.2	5198.074731	5315.107962
4.3	5198.074726	5315.107675
4.4	5198.074650	5315.107341
4.5	5198.074541	5315.107003
100.0	5198.070113	5315.101673

Таблица 3. Спектральные характеристики AgH

Метод	R_e, Å	D_e, эВ	ω_e, $см^{-1}$	$-E_{tot}$, а. е.
MVB*	1.712	1.77	1614	5198.36588
RMVB*	1.642	1.95	1777	5315.42266
HFD [17]	1.691	1.44	–	5315.1083
Эсперимент [15]	1.618	2.39	1760	

* Наши расчеты.

Таблица 4. Спектральные характеристики AgH^+

Метод	R_e, Å	D_e, эВ	ω_e, $см^{-1}$	$-E_{tot}$, а. е.
MVB*	2.24	0.13	384	5198.074736
RMVB*	1.94	0.19	553	5315.108803
UHF + LSD [18]	2.24	0.29	659	–

* Наши расчеты.

R_e, энергии диссоциации D_e и колебательные частоты ω_e, которые представлены в табл. 3 (AgH) и 4 (AgH^+). Сравнение данных MVB и RMVB позволяет судить о заметной роли релятивистских эффектов в молекулах AgH и AgH^+.

Для молекулы AgH в релятивистском случае все величины заметно приблизились к экспериментальным [15]. Лишь энергия диссоциации D_e не очень хорошо согласуется с экспериментальной. Причина расхождения состоит в недостаточно полном учете корреляционных эффектов, в частности поляризации остова. Молекула AgH неоднократно рассчитывалась и другими авторами, в основном в нерелятивистском приближении (см., например, [16]). Имеются и отдельные релятивистские полноэлектронные расчеты, результаты одного из которых [17] мы привели в табл. 3. Этот расчет выполнен методом ХФД с использованием базиса орбиталей гауссового типа. Из сравнения с данными наших релятивистских расчетов видно, что полные энергии заметно отличаются (на ~0.4 а. е.). Мы полагаем, что полная энергия в [17] завышена вследствие использования гауссового базиса, особенно при описании остовных состояний (см. выше). Спектроскопические постоянные R_e и D_e из работы [17] заметно хуже согласуются с экспериментом, чем наши данные, поскольку в расчетах ХФД не учитываются корреляционные эффекты.

В табл. 4 приведены спектроскопические постоянные AgH^+. Из-за отсутствия экспериментальных данных мы смогли провести сравнение лишь с теоретической работой [18]. Расчеты в [18] были выполнены в валентном приближении нерелятивистским неограниченным методом ХФ (UHF) с учетом корреляционных эффектов в формализме функционала плотности со спином (LSD). Для учета остова был использован полуэмпирический псевдопотенциал Ag^+. Как видно из табл. 4, роль релятивистских эффектов для AgH^+ еще сильнее, чем для AgH. Обращает на себя внимание заметное уменьшение длины связи при учете релятивистских эффектов.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований № 96-03-33903а). Кроме того, мы благодарим В.Г. Кузнецова за помощь в проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McWeeny R.* // Methods in Computational Molecular Physics / Ed. by S. Wilson., G.H.F. Diercksen. N.Y.: Plenum Press, 1992. Ser. B. 325 p.
2. *Langlois J., Muller R., Coley T. et al.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 3. P. 7488.
3. *Muller R., Langlois J., Ringnalda M. et al.* // Ibid. 1994. V. 100. № 2. P. 1226.
4. *Tannor D., Marten B., Murphy R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 3. P. 11875.
5. *Тупицын И.И., Савин Д.А., Кузнецов В.Г.* // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. № 3. С. 398.

6. *Братцев В.Ф., Дейнека Г.Б., Тупицын И.И.* // Изв. АН СССР. 1977. Т. 41. № 12. С. 2655.
7. *Kotochigova S., Tupitsyn I.* // Int. J. Quant. Chem: Qunt. Chem. Symp. 1995. № 29. P. 307.
8. *Слэтер Дж.* // Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 658 с.
9. *Pyper N.C.* // Phil. Trans. Roy. Soc. (L.). A. 1986. V. 320. P. 107.
10. *Павинский П.П., Шерстюк А.И.* // Проблемы теоретической физики. Л., 1974. Т. 1. С. 66–107.
11. *Шерстюк А.И.* // ТМФ. 1974. Т. 21. № 2. С. 224.
12. *Lövdin P.O.* // Adv. Phys. 1956. V. 5. P. 1.
13. *Davidson E.R.* // J. Comput. Phys. 1975. V. 17. P. 87.
14. *Савин Д.А., Тупицын И.И.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1999. Вып. 1.
15. *Huber K.P., Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. N.Y.: Van Nostrand–Reinhold, 1979. 716 p.
16. *McLean A.D.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 79. № 7. P. 3392.
17. *Mochanty A.K., Parpia F.A.* // J. Phys. Rev. A. 1996. V. 54. № 4. P. 2863.
18. *Stoll H., Fuentealba P., Dolg M. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 11. P. 5532.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 2, с. 377–384

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.27

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ: НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2000 г. А. Ю. Тимошкин

Санкт-Петербургский государственный университет

Методом функционала плотности B3LYP/DZP получены структурные, спектральные и термодинамические характеристики донорно-акцепторных комплексов $R_3GaNR'_3$, продуктов их диссоциации GaR_x, NR'_x и ассоциации: кластеров $[R_2GaNR'_2]_x$ и $[RGaNR']_x$; (R, R' = H, CH_3; x = 1–3). Показано, что процессы элиминирования RR' с последующей ассоциацией в газовой фазе являются термодинамически наиболее выгодными в температурном интервале 500–1000 K, это позволяет выявить ключевую роль процессов высокотемпературной ассоциации в парах в ходе химического осаждения бинарных нитридов из газовой фазы. Предложена схема загрязнения нитрида углеродом, включающая миграцию CH_2-группы с образованием Ga,N,C-содержащих циклов, стабильных в газовой фазе.

Метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) широко используется для получения особо чистых полупроводниковых и оптических материалов. Одними из наиболее интересных объектов для микроэлектроники являются бинарные соединения III–V групп Периодической системы, такие как GaAs или AlN, и композиционные материалы на их основе. В настоящее время промышленный синтез индивидуальных бинарных соединений $A^{III}B^{V}$ осуществляется из соответствующих металлорганических производных или неорганических молекулярных комплексов согласно следующим уравнениям реакций:

$$Ga(CH_3)_3(г) + AsH_3(г) = GaAs(тв) + 3CH_4(г),$$

$$AlCl_3NH_3(г) = AlN(тв) + 3HCl(г).$$

Условия проведения процессов химического осаждения в подобных системах широко исследовались экспериментально. Однако работ, посвященных исследованию механизма процессов ХОГФ, очень немного, а имеющиеся по сути представляют собой физические модели, выявляющие влияние условий синтеза на выход и качество продукта. В широком диапазоне температур и давлений были опробованы различные типы реакторов, исходные вещества, подложки, газы-носители [1, 2]. В связи с применением арсенида галлия в микроэлектронике процессы, происходящие при его осаждении, были исследованы наиболее детально, в том числе и с химической точки зрения. На основании термодинамического анализа возможных реакций в системе $Ga(CH_3)_3$–AsH_3 было предложено семь основных газофазных процессов радикальной природы [3]. Последующие теоретические работы (MP4(SDTQ) уровень теории) [4–7] подтвердили радикальный характер процесса ХОГФ для GaAs. При высокой температуре он протекает как гомогенный газофазный процесс, при понижении температуры возрастает роль поверхностного катализа. Совокупность теоретических и экспериментальных работ по ХОГФ арсенида галлия позволила предложить диссоциативную схему процесса ХОГФ из газовой фазы, в которой рост GaAs на подложке определяется реакцией между адсорбированными радикалами, в частности $GaCH_3$ и AsH. Подобная диссоциативная схема (рис. 1, процесс а)) была априорно распространена и на ХОГФ других бинарных соединений $A^{III}B^{V}$.

Тем не менее, в последние годы появляется все большее число экспериментальных работ, свидетельствующее об особенностях протекания процесса ХОГФ в нитридных системах и, в частности, на возникновение высокомолекулярных соединений в газовой фазе в ходе химического осаждения нитрида алюминия [8, 9] и нитрида галлия [10]. Однако химическая природа этих ассоциатов остается неясной. Так, авторы [9, 11] отмечают, что

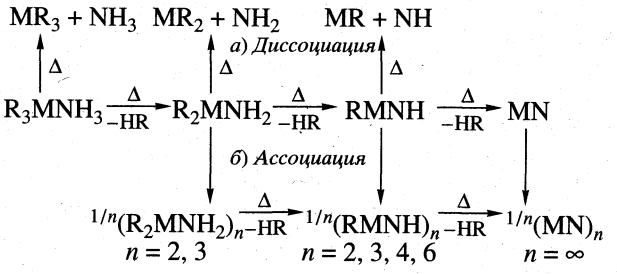


Рис. 1. Схема процессов химического осаждения из газовой фазы. M = Al, Ga; R = H, Cl, CH_3.

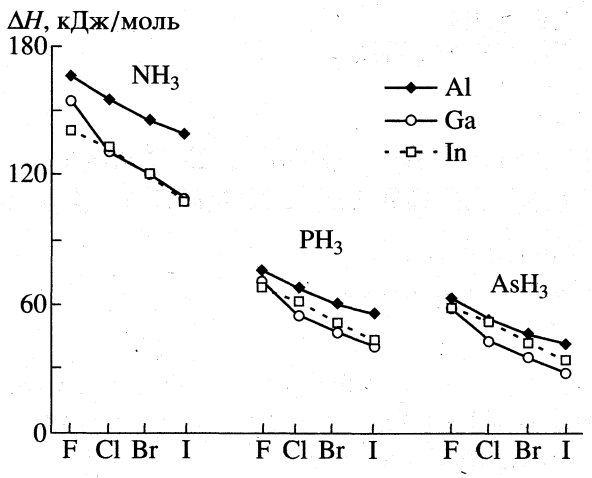


Рис. 2. Энтальпии диссоциации (298 K) донорно-акцепторных комплексов MX_3–YH_3, B3LYP/LANL2DZP-метод.

детальная химия процессов осаждения нитридов еще достоверно не установлена.

Определенную ясность в этот вопрос могли бы внести работы по теоретическому квантово-химическому моделированию газофазных процессов ХОГФ бинарных нитридов. Этой проблеме и посвящена настоящая работа.

Энергия донорно-акцепторной связи и процессы ассоциации в парах. В ряде экспериментальных работ было постулировано существование форм MR_xYH_x (x = 1–3) в газовой фазе (рис. 1). Возможность существования интермедиатов, содержащих донорно-акцепторную связь M–Y, во многом определяется прочностью этой связи в исходных комплексах MR_3YH_3, поэтому теоретическое и экспериментальное исследование последних представляет определенный интерес. Для 36 аддуктов MX_3YH_3 (M = Al, Ga, In; X = F, Cl, Br, I; Y = N, P, As) были проведены квантово-химические расчеты методами RHF/LANL2DZP и B3LYP/LANL2DZP, получены структурные характеристики и энтальпии диссоциации комплексов в газовой фазе [12]. Предсказанные длины связей, валентные углы и энтальпия диссоциации моноаммиакатов в газовой фазе хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [13, 14]. Обращает на себя внимание тот факт, что энтальпии диссоциации аммиачных комплексов в среднем на 100 кДж/моль больше, чем у комплексов фосфина и арсина (рис. 2). Это заставляет предположить, что именно для аммиачных комплексов процесс осаждения протекает с сохранением донорно-акцепторной связи металл–азот. В случае связи галлий–мышьяк подобные аддукты чрезвычайно неустойчивы и разрушаются в процессе ХОГФ.

Образование форм MX_2YH_2 с координационным числом 3 у атомов M и Y сопровождается гораздо большими структурными изменениями, чем диссоциация комплекса MX_3YH_3 на компоненты. Поскольку MX_2YH_2 имеет в своем составе координационно ненасыщенные центры, связь M–Y заметно упрочняется. Например, энтальпия диссоциации увеличивается от 149 кДж/моль для аддукта $AlCl_3NH_3$ до 420 кДж/моль для $AlCl_2NH_2$ [15]. Аналогичная тенденция была выявлена и для связи Ga–As: 51.5 кДж/моль для исходного комплекса $(CH_3)H_2GaAsH_2(CH_3)$ и 249 кДж/моль для продукта элиминирования $(CH_3)HGaAsH(CH_3)$ [6].

Таким образом, если форма MX_2YH_2 образовалась, более предпочтительным является протекание в системе ассоциативных процессов, нежели диссоциация на свободные радикалы MX_2,YH_2 или присоединение галогеноводорода HX.

Действительно, анализ экспериментальных данных для процесса осаждения AlN из наиболее стабильного комплекса $AlCl_3NH_3$ указывает на возникновение частиц AlN не только на подложке, но и непосредственно в газовой фазе [8, 9]. Естественно, что зародышами образования частиц являются соединения, содержащие в своем составе связь алюминий–азот. В работе [9] были оценены молекулярный диаметр (0.88 нм) и молекулярная масса M (460-г/моль) интермедиатов, ответственных за рост газофазных частиц нитрида алюминия, однако их химическая природа оставалась неясной. Значение M много больше, чем молекулярная масса исходного комплекса $AlCl_3NH_3$ (150.5 г/моль), что позволяет предположить протекание, наряду с процессами диссоциации, процессов ассоциации в парах. При этом формирование газофазных частиц $(AlN)_n$ может быть объяснено в рамках ассоциативной схемы процесса ХОГФ (рис. 1, процесс б)). Конечно, образование ассоциатов в газовой фазе энтропийно невыгодно, однако ассоциация может быть выгодна энтальпийно. Образование металлорганических производных, содержащих связь алюминий–азот, хорошо известно в неводных растворах и газовой фазе, при этом степень ассоциации определяется стерическим фактором заместителей R: чем объемнее заместитель, тем меньше степень полимеризации [16, 17]. Неорганические аналоги иминоаланов существуют в полимерной форме $[ClAlN(CH_3)]_\infty$ и нелетучи, в то время как аминоаланы переходят в пар в виде олигомерных молекул, например $[Cl_2AlN(CH_3)_2]_2$ [18].

Соединения ряда R_xYNH_x (x = 1–3) могут диссоциировать в газовой фазе по трем основным направлениям.

1. Диссоциация на компоненты:

$$R_xYNH_x = R_xY + NH_x. \quad (1)$$

2. Элиминирование HR:

$$R_xYNH_x = R_{x-1}YNH_{x-1} + HR. \quad (2)$$

3. Элиминирование HR с последующей ассоциацией продуктов распада:

$$R_xYNH_x = (1/n)(R_{x-1}YNH_{x-1})_n + HR. \quad (3)$$

Образование соединений $[Cl_2AlNH_2]_n$ и $[ClAlNH]_n$ в случае, если исходным комплексом является сравнительно прочный $AlCl_3NH_3$ (энтальпия диссоциации 149 кДж/моль) было подробно рассмотрено в работе [15]. Процесс (3) оказывается наиболее энергетически выгодным, что приводит к возможности образования ассоциатов и кластеров $[Cl_xAlNH_x]_n$ в газовой фазе. Энергии Гиббса различных процессов, важных для ХОГФ, при 1000 K представлены на рис. 3, из которого видно, что образование олигомерных форм в газовой фазе не требует больших энергетических затрат. По-видимому, именно полимерные имидохлориды осаждаются на стенках реактора при 1000 K, а окончательное удаление HCl протекает уже на поверхности кристаллического образца и требует повышенной температуры. Молекулярная масса (465) и молекулярный диаметр (0.85 нм) гексамера $(ClAlNH)_6$ хорошо согласуются с экспериментальными оценками 460 и 0.88 нм [9].

Процесс образования $[Cl_2AlNH_2]_2$, возможно, протекает с участием димерной формы комплекса $(AlCl_3NH_3)_2$ с последующим согласованным отщеплением хлороводорода. Данные квантово-химических расчетов гидридных аналогов $(AlH_3NH_3)_2$ методом B3LYP/pVDZ показывают, что энергия димеризации составляет порядка 40 кДж/моль, а димер имеет структуру "голова к хвосту" и образован за счет так называемой "диводородной связи" (интермолекулярных контактов H...H) [19]. Атом водорода у атома алюминия имеет эффективный заряд порядка –0.15 ē, а атом водорода у атома азота +0.15 ē, что дополнительно стабилизирует димер $(AlH_3NH_3)_2$. Эффективные заряды на атомах Cl и H в димере $(AlCl_3NH_3)_2$ равны –0.3 ē и +0.2 ē соответственно, что приводит к усилению электростатического взаимодействия Cl...H по сравнению с H...H для $(AlH_3NH_3)_2$. Хотя димер $(AlCl_3NH_3)_2$ не был зафиксирован экспериментально, он должен быть даже более стабилен, чем его гидридный аналог.

Процесс образования тетрамера $(ClAlNH)_4$ и гексамера $(ClAlNH)_6$, возможно, протекает через стадию образования промежуточного соединения $Cl_6Al_4N_4H_6$. Подобные ему алюминийорганические соединения $H_6Al_4N_4R_6$ (R = *i*-Pr; *t*-Bu) с частично разрушенной кубической структурой были зафиксированы в неводных растворах методом ЯМР-спектроскопии [20].

Образование ассоциатов и кластеров в газовой фазе во многом определяется прочностью донорно-акцепторной связи M–Y в исходном аддукте.

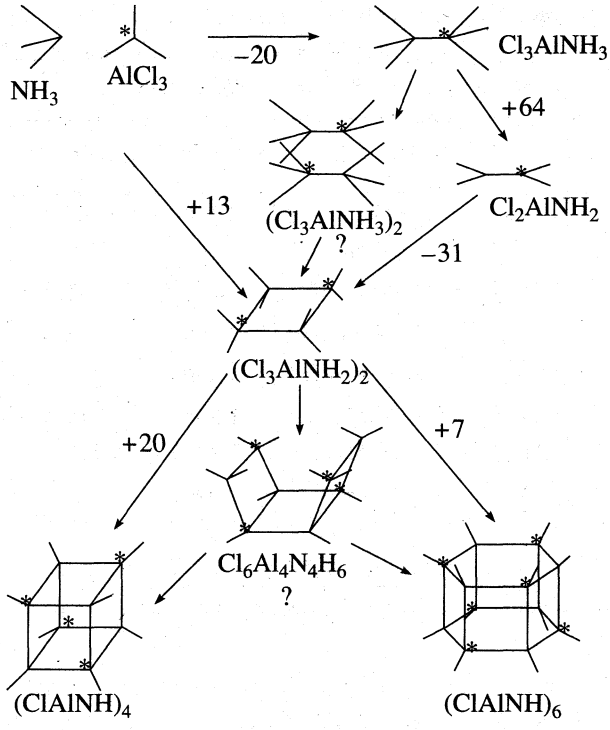


Рис. 3. Энергетическая диаграмма процессов в системе $AlCl_3$–NH_3 при 1000 K (ΔG, кДж/моль). B3LYP/DZP-метод.

Роль ассоциации в парах, безусловно, велика для прочного комплекса $AlCl_3NH_3$ ($\Delta H^{дисс}$(298 K) = = 149 кДж/моль [15]) и в то же время ничтожно мала для комплекса $Ga(CH_3)_3AsH_3$ ($\Delta H^{дисс}$(298 K) = = 5 кДж/моль [21]). Для таких прочных комплексов, как $AlCl_3NH_3$, возможно протекание гомогенного газофазного процесса кластерообразования, тогда как для слабых комплексов со связью Ga–As процесс ХОГФ имеет радикальную природу, олигомерные формы в парах отсутствуют. Для промежуточных комплексов процесс ХОГФ должен включать в себя как радикальный, так и ассоциативный путь, а поскольку энтропийный фактор повышает вероятность радикального процесса, ассоциация должна наблюдаться при пониженных температурах. Следует также отметить, что исходя из энтальпий диссоциации комплексов, только соединения со связью M–N могут образовывать стабильные ассоциаты в газовой фазе (энтальпия диссоциации на 100 кДж/моль больше, чем у аналогичных комплексов фосфора и мышьяка, рис. 2).

Моделирование процессов ХОГФ GaN из металлорганических соединений. Для дальнейшего исследования в качестве исходных соединений были выбраны комплексы $R_3GaNR'_3$ (R, R' = H, CH_3). Этот выбор отчасти обусловлен тем, что оцененная по данным ЯМР энтальпия диссоциа-

Таблица 1. Рассчитанные полные энергии E_{tot} (Хартри), структурные и термодинамические характеристики мономерных соединений $R_xGaNR'_x$, энтальпии $\Delta H^{дисс}$ (298 K) и энтропии $\Delta S^{дисс}$ (298 K) процесса диссоциации $R_xGaNR'_x = R_xGa + NR'_x$, B3LYP/DZP-метод

x	R, R'	$-E_{tot}$	R(Ga–N), Å	∠RGaN	∠GaNR'	S^0 (298 K), Дж/(моль K)	μ, D	$\Delta H^{дисс}$ (298 K), кДж/моль	$\Delta S^{дисс}$ (298 K), Дж/(моль K)
3	H, H	1982.977639	2.1804	98.2	111.4	284.9	5.27	100.0	126.0
3	H, CH_3	2100.809401	2.1932	98.7	111.1	372.7	4.80	88	133.8
3	CH_3, H	2100.854094	2.2217	98.5	111.4	422.8	4.64	75.5	170.0
3	CH_3, CH_3^*	2218.683539	2.2699	100.8	108.6	461.4	4.15	58.7	196.8
2	H, H	1981.776416	1.8203	116.6	124.3	263.3	1.29	381.6	156.7
2	H, CH_3	2060.329184	1.8368	116.5	123.4	323.9	0.92	321.0	185.8
2	CH_3, H	2060.366278	1.8307	117.0	124.5	363.9	0.56	377.7	168.6
1	H, H	1980.505030	1.6944	161.5	126.0	251.1	2.45	265.5	129.7
1	H, CH_3	2019.782726	1.6759	158.1	151.7	297	1.61	199.9	132.3
1	CH_3, H	2019.803689	1.7012	161.7	123.9	309.8	3.36	264.4	122.8

Примечание. Структура C_{3v} симметрии отвечает переходному состоянию относительно вращения вокруг связи Ga–N.

Таблица 2. Рассчитанные полные энергии E_{tot} (Хартри), структурные и термодинамические характеристики полимерных соединений $[R_xGaNR'_x]_n$, энтальпии ΔH^{acc} (298 K) и энтропии ΔS^{acc} (298 K) процесса ассоциации $R_xGaNR'_x = (1/n)\,[R_xGaNR'_x]_n$. B3LYP/DZP-метод

n	x	R, R'	$-E_{tot}$	R(Ga–N), Å	∠NGaN	∠GaNGa	S^0 (298 K), Дж/(моль K)	μ, D	$-\Delta H^{acc}$ (298 K), кДж/моль	$-\Delta S^{acc}$ (298 K), Дж/(моль K)
2	2	H, H	3963.630770	2.0324	86.0	94.0	341	0	96.6	92.8
2	2	H, CH_3	4120.719743	2.0511	85.9	94.1	459.6	0	76.1	94.1
2	2	CH_3, H	4120.805505	2.0482	88.6	91.4	517	0	91.2	105.4
2	1	H, H	3961.172168	1.8639	88.1	91.9	320.2	0	206.8	204.7
2	1	H, CH_3	4039.717980	1.867; 1.875	89.2	90.8	422.7	0.001	196.4	229.0
2	1	CH_3, H	4039.764493	1.867; 1.869	87.9	92.1	438.6	0.002	200.6	236.6
3	2	H, H	5945.4554398	2.025–2.031	100.2	119.0	446.9	1.33	103.2	114.4
3	1	H, H	5941.827257	1.8444	113.5	126.5	389.1	0	265.3	121.4
3	1	H, CH_3	6059.630342	1.856; 1.848	117.5	122.5	554.9	0.002	241.4	112.0
3	1	CH_3, H	6059.711684	1.848; 1.851	113.0	127.0	486.1	0	258.4	124.8

ции комплекса $Ga(CH_3)_3NH_3$ является промежуточной между $AlCl_3NH_3$ и $Ga(CH_3)_3AsH_3$ и составляет 77.4 кДж/моль [22]. Кроме того, именно триметилгаллий и аммиак используются для получения нитрида галлия в промышленных масштабах. В настоящей работе использовался метод функционала плотности B3LYP с обменным функционалом Бека [23] и корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра [24] с полноэлектронным базисным набором DZP качества [25]. Геометрии всех соединений полностью оптимизировались с последующим колебательным анализом. Все полученные структуры отвечают минимуму поверхности потенциальной энергии. Стандартная энтальпия реакций (298 K, 1 атм) вычислялась с учетом нулевой колебательной энергии и термической поправки. Все расчеты выполнены в центре вычислительной квантовой химии университета Джорджии, США с использованием пакета программ Gaussian 94 [26].

Некоторые структурные и термодинамические характеристики мономерных соединений представлены в табл. 1, а соответствующих олигомерных форм – в табл. 2.

Полученные данные позволяют сделать ряд качественных замечаний о роли заместителей R, R' в процессе ХОГФ. Как видно из данных табл. 1 и 2, для систем $[R_xGaNR'_x]_n$ (R#R' = H, CH_3; x = 1–3; n = 1–3) наиболее выгодной является Ga–CH_3; N–H ориентация заместителей, что хорошо со-

Таблица 3. Стандартные (298 K) энтальпии (кДж/моль), энтропии (Дж/моль K) и энергии Гиббса (кДж/моль) газофазных процессов, B3LYP/DZP-метод

Процесс	ΔH	ΔS	ΔG
$H_3GaNH_3 = H_2GaNH_2 + H_2$	52.1	109.0	19.7
$H_3GaNMe_3 = H_2GaNMe_2 + CH_4$	–24.1	137.5	–65.1
$Me_3GaNH_3 = Me_2GaNH_2 + CH_4$	–7.3	127.4	–45.2
$Me_3GaNH_3 = H_2GaNMe_2 + CH_4$	83.1	87.4	57.0
$H_2GaNH_2 = HGaNH + H_2$	237.3	118.5	202.0
$H_2GaN(CH_3)_2 = HGaNMe + CH_4$	151.4	159.4	103.9
$Me_2GaNH_2 = MeGaNH + CH_4$	189.2	132.2	149.8
$H_3GaNH_3 = (1/2)(H_2GaNH_2)_2 + H_2$	–44.4	16.2	–49.3
$Me_3GaNH_3 = (1/2)(Me_2GaNH_2)_2 + CH_4$	–98.4	22.0	–105.0
$H_3GaNMe_3 = (1/2)(H_2GaNMe_2)_2 + CH_4$	–100.2	43.4	–113.1
$H_2GaNH_2 = (1/2)(HGaNH)_2 + H_2$	30.5	27.5	22.3
$H_2GaNMe_2 = (1/2)(HGaNMe)_2 + CH_4$	–45.0	73.7	–67.0
$Me_2GaNH_2 = (1/2)(MeGaNH)_2 + CH_4$	–11.4	41.8	–23.9
$H_2GaNH_2 = (1/3)(HGaNH)_3 + H_2$	–28.0	–2.9	–27.2
$H_2GaNMe_2 = (1/3)(HGaNMe)_3 + CH_4$	–89.9	47.4	–104.1
$Me_2GaNH_2 = (1/3)(MeGaNH)_3 + CH_4$	–69.2	–15.5	–64.5
$1/2(HGaNH)_2 = (1/3)(HGaNH)_3$	–58.5	–30.4	–49.5
$1/2(HGaNMe)_2 = (1/3)(HGaNMe)_3$	–44.9	–26.4	–37.1
$1/2(MeGaNH)_2 = (1/3)(MeGaNH)_3$	–57.7	–57.3	–40.7
$(H_2GaNH_2)_2 = (HGaNH)_2 + 2H_2$	254.2	240.5	182.5
$(H_2GaNMe_2)_2 = (HGaNMe)_2 + 2CH_4$	62.1	335.8	–37.9
$(Me_2GaNH_2)_2 = (MeGaNH)_2 + 2CH_4$	159.5	294.2	71.8

гласуется с данными по средним энергиям связей: Ga–C (237 кДж/моль) [27], Ga–H (271 кДж/моль) [28], N–C (286 кДж/моль), N–H (391 кДж/моль) [29]. И в случае галлия, и в случае азота связь элемент–водород прочнее связи элемент–углерод, однако большая разница в случае азота приводит к доминированию N–H, Ga–CH_3 ориентации, причем разница относительных энергий $[(CH_3)_xGaNH_x]_n$ и $[H_xGaN(CH_3)_x]_n$ изомеров во всех случаях составляет более 100 кДж/моль. Это обстоятельство позволяет утверждать, что обменный процесс

$$[(CH_3)_xGaNH_x]_n \rightleftharpoons [H_xGaN(CH_3)_x]_n$$

будет сильно смещен влево для всех мономерных и полимерных форм. Следовательно в случае, если исходными соединениями являются $Ga(CH_3)_3$ и NH_3, перегруппировка терминальных CH_3 и H групп не должна наблюдаться, а при использовании GaH_3 и $N(CH_3)_3$ в ходе ХОГФ возможен обмен H и CH_3 групп между галлием и азотом.

Рассматривая возможность полимеризации в парах, следует обратиться к термодинамическому анализу процессов в системе. Стандартные термодинамические функции для процессов диссоциации и ассоциации представлены в табл. 1 и 2, а для процессов элиминирования – в табл. 3.

Рассчитанные энтальпии наиболее важных процессов, обозначенных ранее (1), (2), (3) представлены в табл. 4. Из данных табл. 4 видно, что для металлорганических соединений галлия процесс элиминирования (2) более выгоден, чем процесс диссоциации (1), в отличие от $AlCl_3NH_3$. Это обстоятельство обусловливает легкость отщепления CH_4 даже при небольшом нагревании. Однако, как и в случае с $AlCl_3NH_3$, наиболее выгодным при стандартных условиях является элиминирование HR с одновременным образованием ассоциатов в газовой фазе (процесс (3)). При повышении температуры энтропийный фактор

Таблица 4. Стандартные энтальпии газофазных процессов (кДж/моль), B3LYP/DZP-метод

Процесс	Cl_3AlNH_3	H_3GaNH_3	Me_3GaNH_3	H_3GaNMe_3
(1)	149	100	76	88
(2)	196	52	–7	–24
(3)	70	–44	–98	–100

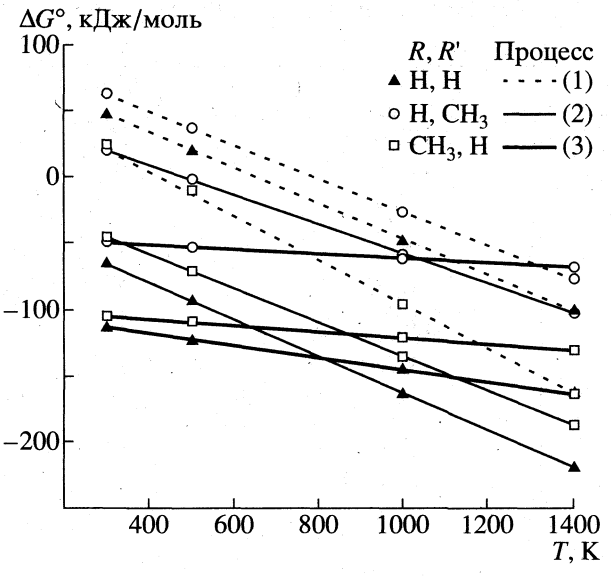


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса от температуры для процессов (1)–(3), B3LYP/DZP-метод.

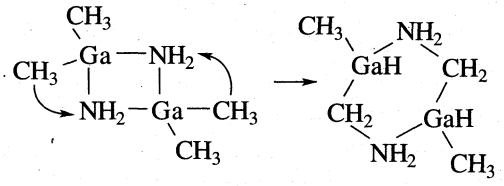
приводит к тому, что при некоторой температуре энергии Гиббса процессов (2) и (3) становятся равными, а при дальнейшем повышении температуры процесс (2) оказывается наиболее выгодным (рис. 4). Следует отметить, что диссоциация на компоненты (процесс (1)) является термодинамически наименее выгодным во всей области температур. Таким образом, термодинамический анализ позволяет утверждать, что процессы ассоциации в парах будут существенны в системах GaH_3NH_3, $Ga(CH_3)_3NH_3$ и $GaH_3N(CH_3)_3$ до температур 1040, 865 и 809 K соответственно.

Существование полимерных форм $[(CH_3)_xGaNH_x]_2$ в парах при осаждении GaN из $Ga(CH_3)_3$ и NH_3 было недавно подтверждено масс-спектрометрически в работе [10]. Это обстоятельство позволяет утверждать, что первоначально предложенная для $AlCl_3NH_3$ ассоциативная схема процесса осаждения бинарных нитридов (рис. 1, процесс б)) является достаточно общей и играет существенную роль при газофазном разложении металлорганических соединений в условиях низких температур и высоких давлений.

Внедрение углерода в структуру нитрида. Для опто- и микроэлектроники весьма важно получение монокристаллического материала, свободного от примесей. Практически процесс ХОГФ GaN из триметилгаллия и аммиака проводят в избытке аммиака, поэтому в связи с предпочтительностью энергий связи Ga–H (271 кДж/моль) по сравнению с Ga–C (237 кДж/моль) должен происходить процесс замещения метильных групп у атома галлия на водород по уравнению

$$Ga–CH_3(\text{пов-сть}) + NH_3(\text{газ}) =$$
$$= Ga–H(\text{пов-сть}) + NH_2CH_3(\text{газ}).$$

Для удаления оставшихся терминальных Ga–H- и N–H-групп с поверхности твердого нитрида необходимо значительное повышение температуры на конечной стадии процесса. Таким образом, образец GaN, полученный осаждением из металлорганических производных, не должен содержать примеси углерода, поскольку замена метильной группы на водород на поверхности нитрида энергетически выгодна. Однако экспериментально установлено, что осаждающийся при 500–600°C GaN неизменно содержит 1.7–0.6 ат. % углерода. Несмотря на повышение температуры до 1000 K и более чем десятикратный избыток аммиака, полностью избавиться от углерода не удается – его содержание составляет 0.2 ат. % [30]. Распространенным объяснением является включение углерода в результате реакций радикалов CH_x (x = 1–3) с поверхностью растущего GaN. Однако нерадикальный характер процесса осаждения при низких температурах заставляет усомниться в таком механизме и предположить, что внедрение углерода может реализоваться на уровне зарождения кластеров в газовой фазе, например, по реакции



Здесь радикал CH_2 от метильной группы атома галлия встраивается в связь Ga–N, при этом четырехчленный цикл Ga_2N_2 переходит в шестичленный $Ga_2C_2N_2$ с сохранением координационного числа 4, характерного для всех атомов C, N, Ga.

Подобная миграция приводит к разрыву связи C–H (средняя энергия связи 413 кДж/моль [29]) и образованию одинарных связей C–N (286 кДж/моль) и Ga–H (271 кДж/моль) и в первом приближении выгодна энергетически. Высокие эффективные заряды в димерной молекуле существенно дестабилизируют четырехчленные циклы Al_2N_2, что приводит к высокой энергии тримеризации с образованием шестичленных циклов Al_3N_3 [15], поэтому можно ожидать дополнительной стабилизации шестичленного цикла $Ga_2C_2N_2$.

При повышении температуры происходит элиминирование водорода с сохранением каркаса связей C–Ga–N, что и ведет к удержанию углерода даже при большом избытке аммиака, делая невозможным процессы обмена H/CH_3.

Естественно, что процесс образования $Ga_2C_2N_2$ остова будет доминировать, если энергии связи Ga–C и Ga–N сопоставимы. Предварительные данные показывают, что для молекулярных трицианидов $M(CN)_3$ в случае Al координация цианогруппы через атом азота на 24 кДж/моль бо-

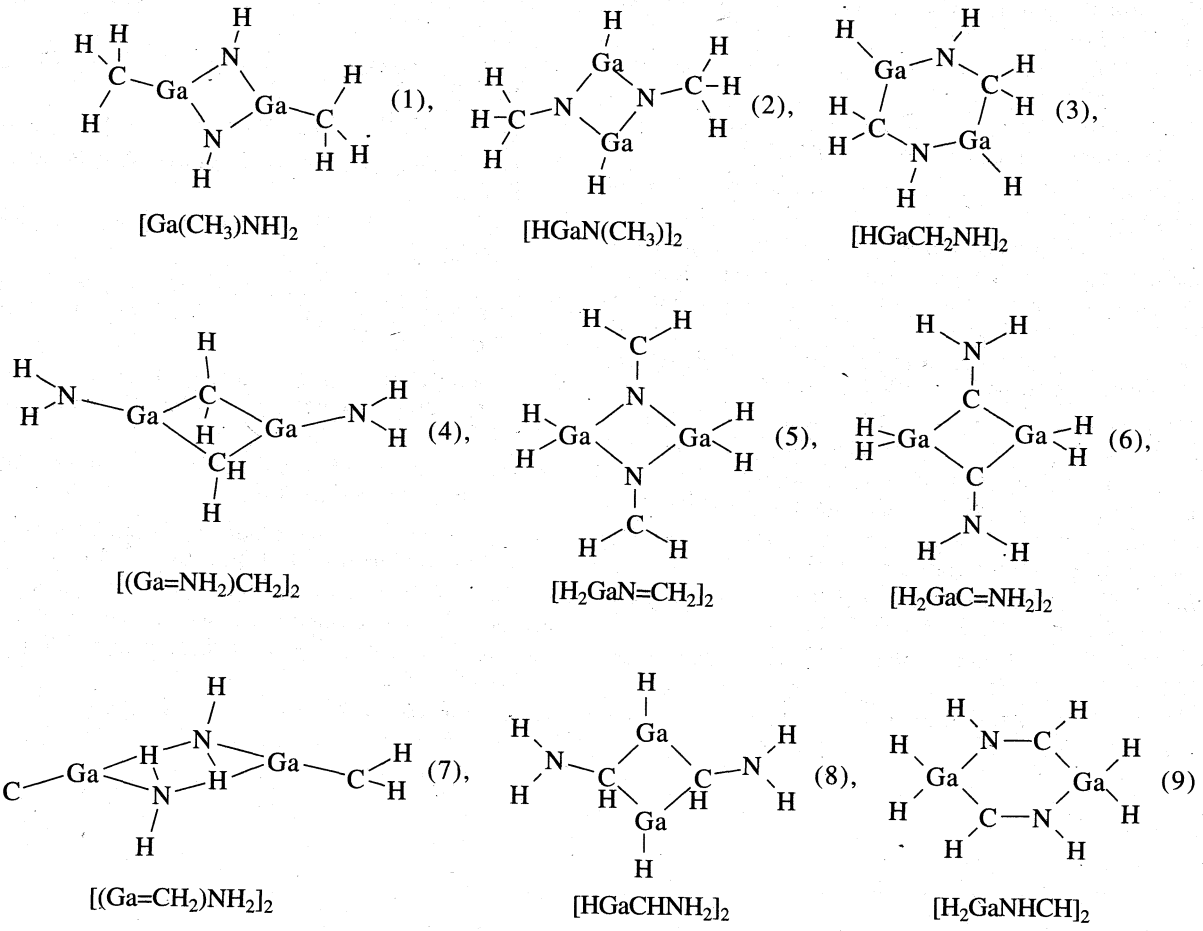


Рис. 5. Структуры $Ga_2N_2C_2H_8$ изомеров и их относительные энергии: *1* – 0, *2* – 114, *3* – 142, *4* – 105, *5* – 91, *6* – 369, *7* – 290, *8* – 415, *9* – 167 кДж/моль.

лее выгодна, в то время как в случае Ga координация через атом углерода на 74 кДж/моль выгоднее (B3LYP/DZP-метод) [31]. Таким образом, связь Ga–C даже предпочтительнее связи Ga–N. Анализ различных структурных изомеров состава $Ga_2C_2N_2H_8$ позволил установить, что конкуренция связей Ga–C и Ga–N действительно имеет место. Из девяти рассмотренных структур (рис. 5) низшую энергию имеет димер $[(CH_3)GaNH]_2$. Следует отметить, что относительные энергии структур $[H_2GaN{=}CH_2]_2$ и $[NH_2{=}GaCH_2]_2$, содержащих Ga_2N_2 и Ga_2C_2 остов, различаются всего на 14 кДж/моль, что позволяет предсказать возможность существования соединений, содержащих скелет Ga_2C_2.

Проделанная работа позволила установить ключевую роль ассоциации в парах в процессах химического осаждения бинарных нитридов из газовой фазы. Представляется весьма интересным детально выяснить механизм внедрения углерода в структуру нитрида, однако эта задача требует дополнительного исследования.

Работа поддержана грантом М98–2.5П–485 конкурсного центра "Фундаментальное естествознание".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proc. Twentieth Int. Symp. on Gallium Arsenide and Related Compounds / Ed. by Rupprecht H.S., Weimann G. London: Instityte of physics, 1993. P. 1–666.
2. Proc. Sixth Int. Conference on Chem. Beam Epitaxy and Related Growth techniques. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 188. P. 1–398.
3. *Tirtowidjojo M., Pollard R.* // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. P. 108.
4. *Edwards A.H., Jones K.A.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2894.
5. *Bock C.W., Trachtman M., Mains G.J.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3007.
6. *Bock C.W., Trachtman M.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 3183.
7. *Trachtman M., Beebe S., Bock C.W.* // Ibid. 1995. V. 99. P. 15028.
8. *Kim H.J., Egashira Y., Komiyama H.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2521.

9. *Egashira Y., Kim H.J., Komiyama H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77. P. 2009.
10. *Demchuck A., Porter J., Koplitz B.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 8841.
11. *Safvi S.A., Redwing J.M., Tischler M.A., Kuech T.F.* // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1789.
12. *Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Шефер Г.Ф.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 7. С. 1138.
13. *Трусов В.И.* Термодинамическое изучение парообразных аддуктов галогенидов IIIB группы с аммиаком и хлорокисью фосфора: Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1974. 147 с.
14. *Hargittai M.* // Stereochemical applications of gas-phase electron diffraction. N.Y., 1987. P. 383-454.
15. *Timoshkin A.Y., Bettinger H.F., Schaefer III H.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 24. P. 5668.
16. Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium / Ed. by A.J. Downs. N.Y.: Chapman & Hall, 1993.
17. Coordination chemistry of Aluminum / Ed. by G.H. Robinson. N.Y.: VCH Publishers, 1993.
18. *Bartke T.C., Haaland A., Novak D.P.* // Acta Chem. Scand. A. 1975. V. 29. № 3. P. 273.
19. *Cramer C.J., Gladfelter W.L.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 23. P. 5358.
20. *Busetto C., Cesari M., Cucinella S., Salvatori T.* // J. Organomet. Chem. 1977. V. 132. P. 339.
21. *Graves R.M., Scuseria E.G.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 3723.
22. *Lieb A., Emerson M.T., Oliver J.P.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 1825.
23. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
24. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
25. *Schafer A., Horn H., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571.
26. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B. et at.* GAUSSIAN 94 Revision C. 3. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 1995.
27. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Ga. Organogallium compounds. 8th edition. B.: Springer-Verlag, 1987. 514 S.
28. *Ni H., York D. M., Bartolotti L., Wells R. L., Yang W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5732.
29. *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985. 326 с.
30. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. Ga. Supplementary volume C2. Compounds with nitrogen. 8th edition. B.: Springer-Verlag, 1996. 230 S.
31. *Тимошкин А.Ю., Шефер Г.Ф.* // Журн. структур. химии. В печати.

Сдано в набор 23.08.99 г. Подписано к печати 15.12.99 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.6 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 393 экз. Зак. 3259

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер. 6