ISSN 0044-4537
Том 74, Номер 4
Апрель 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 № 4 2000 Апрель

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 4, 2000

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства уранониобата цезия
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, Е. В. Сулейманов, М. И. Алимжанов, В. Л. Тростин 581

О структурной неоднородности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди
В. М. Глазов 586

Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях
В. Д. Александров, А. А. Баранников 595

Фазовая диаграмма системы ванадий–углерод с учетом упорядочения нестехиометрического карбида ванадия
А. И. Гусев 600

Адиабата-изоэнтропа и адиабата-изотерма химической реакции
М. С. Сафонов, С. Б. Пожарский 607

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Микрокинетический подход к статистическому описанию роста жидкой фазы из пересыщенного пара
Ю. В. Алексеев, В. А. Битюрин 611

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов ацетона невысоких концентраций
А. К. Лященко, В. С. Харькин, А. С. Лилеев, А. Ю. Засецкий, П. В. Ефремов 619

Сложные равновесия в системе Pb(II)–H_2O–OH^-
Р. А. Юсупов, Р. Ф. Абзалов, Н. И. Мовчан, С. Г. Смердова 625

Особенности ассоциации молекул воды в нанопористом углеродном материале
Ю. Э. Кирш, Н. П. Бессонова, Н. А. Януль, С. К. Гордеев, С. Ф. Тимашев 630

Изотопные эффекты в изоэнтропийной сжимаемости и структура водных растворов гексаметилентетраамина
В. К. Абросимов, Л. С. Ефремова, Ю. П. Панкратов 634

Кондуктометрическое определение констант диссоциации слабых BH^+-кислот
А. А. Силков 639

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Интерпретация данных структурных исследований суперионных проводников с помощью модели заторможенно-вращательной диффузии
В. И. Поляков 647

Исследование гетероассоциации кофеина с профлавином в водном растворе методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии
Д. А. Веселков, В. А. Сигаев, С. А. Высоцкий, Л. Н. Дымант, Д. Б. Дэвис, А. Н. Веселков 653

Отклик модельных парных потенциалов на многочастичные взаимодействия
В. Е. Петренко, М. Л. Дубова, Ю. М. Кесслер, М. Ю. Перова 662

Расчет структурных и диффузионных характеристик жидкого цезия по дифракционным данным
Д. К. Белащенко, А. С. Гинзбург, М. И. Менделев 669

Оценки гидрофобных взаимодействий в олигомерах углеводородов методом RISM
И. Б. Голованов, Д. А. Тихонов, И. Г. Цыганкова 675

Суперпозиционная модель взаимодействия металл–водород в гидридах интерметаллических соединений
А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков, А. В. Бочкарев, И. И. Глотова, Р. П. Озеров 680

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние степени сульфирования полисорба на соотношение сорбции инсулина и рибонуклеазы
А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова, Г. В. Самсонов 689

Модель реактивного поля вблизи поверхности жидкости
А. В. Тулуб, Е. А. Кухтина 694

Константы уравнений изотерм адсорбции *п*-нитротолуола и толуола из водных растворов полимерными адсорбентами
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 700

Границы применимости приближенных уравнений кинетики сорбции в бипористых средах в случае нелинейных изотерм
И. И. Абаржи 708

Термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60}
В. Я. Давыдов, Е. В. Калашникова, В. Л. Карнацевич, М. А. Лопатин 712

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Оценка эквивалентной липофильности ацилов при обращенно-фазовой хроматографии ненасыщенных липидов в присутствии солей серебра
В. П. Пчелкин 718

Газохроматографическое разделение ацетилацетонатов металлов на коротких кварцевых капиллярных колонках
Ю. Г. Слижов, В. Г. Березкин, М. А. Гавриленко, Т. Т. Куряева, И. М. Архипова 725

Энтальпии реакции ионного обмена на нерастворимых сшитых полиэлектролитах. Теория
В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков 730

Влияние температуры на равновесие обмена разнозарядных ионов на нерастворимых сшитых полиэлектролитах. Экспериментальное исследование
В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, Н. В. Дроздова, В. И. Горшков 734

Высокоэффективная жидкостная хроматография тетрафенилпорфирина и его производных на модифицированных силикагелях
Е. Е. Лазарева, Г. Д. Брыкина, О. А. Шпигун 739

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исследование сывороточного альбумина человека в безводных органических средах методами изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии
В. А. Сироткин, А. Н. Зинатуллин, Б. Н. Соломонов, Д. А. Файзуллин, В. Д. Федотов 743

Взаимодействие сывороточного альбумина с различными анионообменниками
С. В. Белов, А. Е. Иванов, В. П. Зубов 749

Ингибирование амилацетатом и левамизолом растворимой и иммобилизованной щелочной фосфатазы обонятельного эпителия
Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, В. В. Вознесенская 755

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О промежуточном состоянии аммиака при сублимации
Б. А. Мосиенко, Е. А. Паукштис 758

Особенности рекуперации паров бензола из воздушного потока на модифицированном силикагеле
В. В. Самонин 762

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Генератор озона в малых концентрациях
М. П. Попович, В. И. Шишняев, А. М. Чжан, С. Н. Ткаченко, В. В. Лунин 766

Contents

Vol. 74, No. 4, 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

The Thermodynamic Properties of Cesium Uranoniobate
N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, E. V. Suleimanov, M. I. Alimzhanov, and V. L. Trostin 581

Structural Inhomogeneity of Melts in Quasi-Binary Systems Formed by Copper Chalcogenides
V. M. Glazov 586

Thermal Effects of Crystallization of Water Drops under Natural Conditions
V. D. Aleksandrov and A. A. Barannikov 595

A Phase Diagram of the Vanadium–Carbon System Taking into Account Ordering in Nonstoichiometric Vanadium Carbide
A. I. Gusev 600

Adiabatic-Isoentropic and Adiabatic-Isothermic Trajectories of a Chemical Reaction
M. S. Safonov and S. B. Pozharskii 607

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

A Microkinetic Approach to a Statistical Description of Growth of the Liquid Phase from Supersaturated Vapor
Yu. V. Alekseev and V. A. Bityurin 611

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Dielectric Properties of Low-Concentration Aqueous Solutions of Acetone
A. K. Lyashchenko, V. S. Khar'kin, A. S. Lileev, A. Yu. Zasetskii, and P. V. Efremov 619

Complicated Equilibria in the Pb(II)–H_2O–OH^- System
R. A. Yusupov, R. F. Abzalov, N. I. Movchan, and S. G. Smerdova 625

Association of Water Molecules in a Nanoporous Carbon Material
Yu. E. Kirsh, N. P. Bessonova, N. A. Yanul', S. K. Gordeev, and S. F. Timashev 630

Isotope Effects on the Isentropic Compressibility and the Structure of Hexamethylenetetramine Aqueous Solutions
V. K. Abrosimov, L. S. Efremova, and Yu. P. Pankratov 634

Conductometric Determination of the Dissociation Constants for Weak BH^+ Acids
A. A. Silkov 639

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Interpretation of Structural Data on Superionic Conductors in Terms of the Hindered-Rotation Diffusion Model
V. I. Polyakov 647

A Proton NMR Study of Heteroassociation between Caffeine and Proflavine in Water
D. A. Veselkov, V. A. Sigaev, S. A. Vysotskii, L. N. Dymant, D. B. Davies, and A. N. Veselkov 653

Response of Model Pair Potentials to Many-Particle Interactions
V. E. Petrenko, M. L. Dubova, Yu. M. Kessler, and M. Yu. Perova 662

Calculations of Structural Factor Contributions to the Entropy of Liquid Metals
D. K. Belashchenko, A. S. Ginzburg, and M. I. Mendelev 669

Estimates of Hydrophobic Interactions in Oligomeric Hydrocarbons by the RISM Method
I. B. Golovanov, D. A. Tikhonov, and I. G. Tsygankova 675

A Superposition Model of Metal–Hydrogen Interaction in Intermetallic Compound Hydrides
A. B. Sazonov, E. P. Magomedbekov, A. V. Bochkarev, I. I. Glotova, and R. P. Ozerov 680

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Influence of the Degree of Polisorb Sulfonation on the Sorption Ratio between Insulin and Ribonuclease
A. A. Demin, K. P. Papukova, E. S. Nikiforova, and G. V. Samsonov† 689

A Reactive Field Model near the Surface of a Liquid
A. V. Tulub and E. A. Kukhtina 694

Parameters of the Isotherms of Adsorption of *p*-Nitrotoluene and Toluene from Aqueous Solutions by Polymer Adsorbents
N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov 700

Range of Validity for Approximate Equations of Sorption Kinetics for Biporous Media Described by Nonlinear Isotherms
I. I. Abarzhi 708

Thermodynamic Characteristics of Adsorption of Organic Compounds on Molecular Crystals of C_{60} Fullerene
V. Ya. Davydov, E. V. Kalashnikova, V. L. Karnatsevich, and M. A. Lopatin 712

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Estimation of the Equivalent Lipophily of Acyls in Reversed-Phase Chromatography of Unsaturated Lipids in the Presence of Silver Salts
V. P. Pchelkin 718

Gas Chromatographic Separation of Metal Acetylacetonates on Short Quartz Capillary Columns
Yu. G. Slizhov, V. G. Berezkin, M. A. Gavrilenko, T. T. Kuryaeva, and I. M. Arkhipova 725

Enthalpy of Ion Exchange Reaction on the Cross-Linked Polyelectrolytes: A Theory
V. A. Ivanov, V. D. Timofeevskaya, and V. I. Gorshkov 730

Effect of Temperature on the Exchange Equilibrium of Ions with Different Charges on Insoluble Cross-Linked Polyelectrolytes: An Experimental Study
V. A. Ivanov, V. D. Timofeevskaya, N. V. Drozdova, and V. I. Gorshkov 734

High-Performance Liquid Chromatography of Tetraphenylporphyrin and Its Derivatives on Modified Silica Gels
E. E. Lazareva, G. D. Brykina, and O. A. Shpigun 739

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Study of Human Serum Albumin in Anhydrous Organic Media by Isothermal Calorimetry and IR-Spectroscopy
V. A. Sirotkin, A. N. Zinatullin, B. N. Solomonov, D. A. Faizullin, and V. D. Fedotov 743

Interaction of Serum Albumin with Various Anionites
S. V. Belov, A. E. Ivanov, and V. P. Zubov 749

Inhibition of Soluble and Immobilized Alkali Phosphatase of Olfactory Epithelium by Amyl Acetate and Levamisole
E. S. Chukhrai, L. F. Atyaksheva, O. M. Poltorak, and V. V. Voznesenskaya 755

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

On the Intermediate State of Ammonia during Sublimation
B. A. Mosienko and E. A. Paukshtis 758

Specific Features of the Recuperation of Benzene Vapor from an Air Flow on Modified Silica Gel
V. V. Samonin 762

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL STUDIES

A Generator of Small Amounts of Ozone
M. P. Popovich, V. I. Shishnyaev, A. M. Chzhan, S. N. Tkachenko, and V. V. Lunin 766

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 581–585

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОНИОБАТА ЦЕЗИЯ

© 2000 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, Е. В. Сулейманов, М. И. Алимжанов, В. Л. Тростин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 21.01.99 г.

Определена энтальпия образования кристаллического уранониобата цезия при 298.15 K. Изучена температурная зависимость теплоемкости данного вещества в интервале 5–300 K. Вычислены энтропия и функция Гиббса образования при 298.15 K уранониобата цезия. Вычислены энтальпия, энтропия, функция Гиббса и константа равновесия двух процессов синтеза уранониобата цезия для ряда температур.

Уранониобат цезия $CsNbUO_6$ является соединением, образование которого в виде кристаллической фазы возможно в объеме стеклоблока в процессах утилизации радиоактивных отходов. Это может приводить к разрушению стеклоблока. В этой связи определение термодинамических свойств $CsNbUO_6$ представляет несомненный научный и практический интерес. В данной работе определена стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H°$) кристаллического уранониобата цезия при $T = 298.15$ K и изучена температурная зависимость его изобарной теплоемкости (C_p) при 5–300 K.

Уранониобат цезия получали реакцией нитрата цезия ("х. ч."), оксида ниобия (V) ("ос. ч."), оксида урана (VI) ("х. ч.") при температуре 1200°C по методике, описанной в работе [1].

Состав соединения определяли с помощью электронного микроскопа SEM 515 фирмы "PHILIPS", оснащенного энергодисперсионным анализатором EDAX 9900. Согласно результатам анализа, состав соединения с учетом погрешности метода (~1 ат. %) отвечал формуле $CsNbUO_6$. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр "ДРОН-3.0"; излучение CuK_α) определяли параметры элементарной ячейки кристаллического уранониобата цезия [1]: $a = 10.676(4)$ Å, $b = 8.711(2)$ Å, $c = 7.430(1)$ Å; $\beta = 104.97(2)°$. Особенностью кристаллической структуры $CsNbUO_6$ является наличие слоев вида $[NbUO_6]^{n-}_{2\infty}$, построенных из димеров Nb_2O_8 и U_2O_{12}, представляющих собой спаренные по экваториальному ребру две квадратные пирамиды и пентагональные бипирамиды соответственно, в которых аксиальные связи направлены в межслоевое пространство, укорочены и имеют повышенную кратность. Связь слоев осуществляют катионы цезия, расположенные между ними. Функциональный состав соединения определяли методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр "SPECORD M80"; суспензия в вазелиновом масле) [1]: $\nu_s(UO_2^{2+}) = 800$, $\nu_{as}(UO_2^{2+}) = 880$; $\nu(NbO^{3+}) = 900$ см$^{-1}$.

Энтальпии химических реакций определяли в адиабатическом калориметре конструкции С.М. Скуратова, принцип работы которого подробно изложен в [2]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, объемом 5 см^3, куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего, объемом 15 см^3, с раствором фтористоводородной кислоты (13 см^3). Смешение реагентов осуществляли путем выбивания дна внутреннего сосуда с помощью тефлонового бойка. Внешняя поверхность ампулы тщательно притерта к внутренней поверхности тонкостенного медного цилиндра, где расположены нагреватель ($R = 40$ Ом) и спаи медь-константановых термобатарей. Другие шесть спаев размещены на внутренней поверхности медного стакана с крышкой. Стакан помещен в адиабатическую оболочку-сосуд, наполненный водой и снабженный мешалкой и нагревателем. Поддержание адиабатических условий, т.е. нулевой или близкой к нулю разности температур между калориметрической ампулой и адиабатической оболочкой, во всех трех периодах калориметрического опыта и двух периодов опыта по определению энергетического эквивалента калориметра в каждом эксперименте осуществлялось автоматически с погрешностью $\pm 2 \times 10^{-4}$ K. Изменение температуры в опытах (0.6–0.8 K) регистрировали с погрешностью $\pm 5 \times 10^{-3}$ K платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-1516, включенным в мостовую схему.

В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, для чего использовали стандартную схему измерения работы электрического тока. Время измеряли с точностью до 0.1 с, что составляло менее 0.02% от периода пропускания тока (600 с). Падения напряжения на нагрева-

теле калориметрической ампулы и эталонной катушке сопротивления (R = 10 Ом) определяли с погрешностью 0.055%. Ошибка определения массы вещества была менее 0.01%.

Для оценки случайной ошибки калориметрического опыта определяли энтальпию растворения KCl (марки "ос. ч.") в воде при T = 298.15 K (0.278 моль KCl в 1000 г H_2O). Среднее значение из девяти опытов составило 17.49 ± 0.34 кДж/моль (соответствующее литературное значение равно 17.58 ± 0.34 кДж/моль [3]). Необходимо отметить, что суммарная относительная погрешность определения энтальпий исследованных реакций вследствие их высокого абсолютного значения (в сравнении с энтальпией растворения KCl в воде) не превышала 1.0% с учетом погрешности энергетического эквивалента калориметра (около 0.5%), определяемого в каждом отдельном опыте.

Приведенные в работе величины энтальпий реакций ($\Delta_r H°$) при T = 298.15 K являются средними значениями из пяти параллельных измерений. Погрешности значений $\Delta_r H°$(298 K) выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%. Суммарную погрешность расчета стандартной энтальпии образования уранониобата цезия определяли с помощью закона сложения ошибок.

Была выбрана следующая термохимическая схема для расчета стандартной энтальпии образования уранониобата цезия. При T = 298.15 K определяли энтальпию стехиометрической смеси уранониобата калия, оксида урана (VI) и нитрата цезия с водным раствором фтористоводородной кислоты при соотношении реагентов 1 моль смеси : 260 моль HF : 800 моль H_2O

$$[KNbO_3(к) + UO_3(к, \gamma) + CsNO_3(к)] + 7HF(р\text{-}р) \longrightarrow Раствор1[K^+(р\text{-}р) + Cs^+(р\text{-}р) + UO_2^{2+}(р\text{-}р) + NbOF_5^{2-}(р\text{-}р) + 2F^-(р\text{-}р) + H^+(р\text{-}р) + NO_3^-(р\text{-}р) + 3H_2O], \quad (1)$$

$\Delta_r H_1^\circ$ (298) = −220.95; −220.60; −219.87; −219.86 и −219.27 кДж/моль смеси (средний результат $\Delta_r H_1^\circ$ (298) = −220.11 ± 0.60 кДж/моль смеси).

При тех же условиях определяли энтальпию реакции

$$[CsNbUO_6(к) + KNO_3(к)] + HF(р\text{-}р) \longrightarrow Раствор\ 2, \quad (2)$$

$\Delta_r H_2^\circ$ (298) = −162.31; −162.08; −162.02; −161.01 и −160.43 кДж/моль смеси (средний результат $\Delta_r H_2^\circ$ (298) = −161.37 ± 0.71 кДж/моль смеси).

Следует заметить, что состав образующего в результате реакции раствора может быть и иным вследствие возможного образования различных комплексных ионов. Например, по данным [4], ниобий в растворах HF присутствует в виде комплексного аниона (см. схему реакции (1), что в итоге приводит к смещению равновесия реакций (1) и (2) вправо. Важно другое: поскольку атомные соотношения всех элементов в реакциях (1) и (2) одинаковы, есть все основания полагать, что составы образующих соединений водно-кислотных растворов 1 и 2 идентичны. Именно поэтому для учета возможного межионного взаимодействия в образующихся растворах в реакциях (1) и (2) использовали стехиометрические смеси соответствующих реагентов, хотя с формальной точки зрения для составления цикла Гесса можно было использовать раздельные реакции каждого из реагентов с водным раствором фтористоводородной кислоты.

В этом случае вычитание уравнения (2) из уравнения (1) приводит к следующей схеме процесса:

$$KNbO_3(к) + UO_3(к, \gamma) + CsNO_3(к) \longrightarrow CsNbUO_6(к) + KNO_3(к), \quad (3)$$

энтальпия которого по закону Гесса равна

$\Delta_r H_3^\circ$ (298) = $\Delta_r H_1^\circ$ (298) − $\Delta_r H_2^\circ$ (298) = −58.74 ± ± 0.93 кДж/моль.

По полученной величине $\Delta_r H_3^\circ$ (298) и известным стандартным энтальпиям образования $KNbO_3$ (−1346.8 кДж/моль [5]), KNO_3 (−494.55 ± ± 0.54 кДж/моль [2]), UO_3 и $CsNO_3$(табл. 1) вычисляли стандартную энтальпию образования кристаллического уранониобата цезия при T = = 298.15 K: $\Delta_f H°$(298, $CsNbUO_6$, к) = −2640.5 ± ± 1.7 кДж/моль.

Теплоемкость (C_p) кристаллического уранониобата цезия измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре, элементы конструкции которого, методика измерений и калибровки описаны в работе [9]. Вещество помещали в платиновую калориметрическую ампулу объемом около 7.5 $см^3$. Температуру измеряли германиевым (в области 5–15 K) и платиновым (15–300 K) термометрами сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений была изучена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями C_p бензойной кислоты [10] в пределах 2.0% при T < 10 K, 0.9% при T = 10–30 K и 0.3% при более высоких температурах.

Измеренная в 84 экспериментальных точках теплоемкость вещества во всем изученном интервале температур монотонно возрастает, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости уранониобата цезия ниже интерва-

Таблица 1. Теплоемкость, абсолютная энтропия и энтальпия образования реагентов реакций (4) и (5), $T = 298.15$ K

Соединение [ссылка]	$\Delta_f H°$, кДж/моль	$S°$	C_p
		Дж/(моль K)	
Cs_2CO_3(к) [2]	–1136.37± 1.26	203.89 ± 0.63	117.61 ± 0.21
$CsNO_3$(к) [2]	–505.72 ± 0.59	153.7 ± 0.3	95.81 ± 0.20
Nb_2O_5(к) [6]	–1897.86 ± 1.67	137.24 ± 0.84	132.09 ± 0.42
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(к) [7]	–3167.7 ± 2.5	505.4 ± 2.5	468.6 ± 2.1
H_2O(г) [8]	–241.82 ± 0.04	188.7 ± 0.1	33.58
NO_2(г) [8]	33.47 ± 0.84	240.2 ± 0.2	37.49
CO_2(г) [8]	–393.51 ± 0.05	213.68 ± 0.04	37.11 ± 0.04
O_2(г) [8]	0	205.037 ± 0.033	29.37
Cs_2O(к) [2]	–345.98 ± 1.17	146.86 ± 0.63	
UO_3(к,γ) [7]	–1223.8 ± 1.2	98.62 ± 0.25	

ла измерений проводили по уравнению $C_p = 4D(83.96/T)$, в котором коэффициент и характеристическая температура были найдены по экспериментальным значениям теплоемкости уранониобата цезия в области 7–13 K. Полученное уравнение описывает экспериментальные значения C_p уранониобата цезия при 7–13 K с погрешностью 0.7%. Приняли, что при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость уранониобата цезия с такой же точностью. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпию нагревания и абсолютную энтропию уранониобата цезия. Функцию Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости приведены в табл. 2.

По абсолютным энтропиям кристаллического уранониобата цезия при $T = 298.15$ K (табл. 2) и соответствующих простых веществ (85.23 ± 0.21, Cs(к) [2]; 36.57 ± 0.21, Nb(к) [6]; 50.21 ± 0.70, U(к) [7]; 205.037 ± 0.033 Дж/(моль K), O_2(г) [8]) вычисляли энтропию образования вещества: $\Delta_f S°(298, CsNbUO_6, к) = -532.8 \pm 2.1$ Дж/(моль K). С учетом этой величины и энтальпии образования уранониобата цезия его функция Гиббса образования при $T = 298.15$ K:

$$\Delta_f G°(298, CsNbUO_6, к) = -2481.5 \pm 2.0 \text{ кДж/моль}.$$

По полученным и соответствующим литературным данным (табл. 1) вычисляли термодинамические функции образования кристаллического уранониобата цезия из кристаллических оксидов при $T = 298.15$ K:

$$0.5Cs_2O(к) + 0.5Nb_2O_5(к) + UO_3(к, \gamma) \longrightarrow CsNbUO_6(к),$$

$$\Delta_r H°(298) = -295.0 \pm 3.0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S°(298) = 13.5 \pm 2.0 \text{ Дж/(моль K)};$$

$$\Delta_r G°(298) = -299.0 \pm 3.5 \text{ кДж/моль}.$$

Для синтеза уранониобата цезия обычно используют реакции между карбонатом (реакция (4)) или нитратом (реакция (5)) цезия, оксидом ниобия (V) и нитратом уранила при повышенных температурах:

$$0.5Cs_2CO_3(к) + 0.5Nb_2O_5(к) + UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(к) \longrightarrow CsNbUO_6(к) + 6H_2O(г) + 2NO_2(г) + 0.5CO_2(г) + 0.5O_2(г), \quad (4)$$

$$CsNO_3(к) + 0.5Nb_2O_5(к) + UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(к) \longrightarrow CsNbUO_6(к) + 6H_2O(г) + 3NO_2(г) + 0.75O_2(г). \quad (5)$$

В связи с этим по полученным нами результатам и соответствующим литературным данным (табл. 1) рассчитывали термодинамические функции реакций (4) и (5) для ряда температур (табл. 3). В расчетах использовали второе приближение [11], принимая алгебраическую сумму теплоемкости реагентов ($\Delta_v C_p$) постоянной.

Как следует из полученных результатов, реакция (4) при стандартном давлении термодинамически разрешена уже при температуре около 350 K. Более высокая эндотермичность реакции (5) в сравнении с реакцией (4) приводит к тому, что стандартная функция Гиббса реакции (5) остается положительной в интервале температур 298.15–400 K, и лишь при 450 K ее равновесие практически полностью смещено в сторону образования уранониобата цезия: $K_p(450) = \exp(-\Delta_r G°/RT) = 2.5 \times 10^6$. По точке пересечения зависимостей $\Delta_r H°(T) = f(T)$ и $T\Delta_r S°(T) = f(T)$ определили верхние предельные температуры реакций (4) и (5): $T = 331.0 \pm 0.5$ K и 413.5 ± 0.5 K соответственно. Выше этих температур реакции (4) и

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции уранониобата цезия

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T)–H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	$–[G(T)–H(0)]$, кДж/моль
5	0.547	0.0007	0.1857	0.0002
10	4.050	0.0107	1.421	0.0036
20	17.65	0.1160	8.177	0.0475
30	32.45	0.3675	18.17	0.1776
40	45.85	0.7594	29.35	0.4146
50	58.50	1.282	40.95	0.7659
60	70.59	1.928	52.71	1.234
70	81.02	2.689	64.42	1.820
80	88.80	3.540	75.76	2.521
90	95.56	4.463	86.63	3.334
100	102.4	5.453	97.05	4.252
110	109.1	6.510	107.1	5.274
120	115.7	7.634	116.9	6.394
130	122.2	8.823	126.4	7.611
140	128.2	10.08	135.7	8.921
150	133.6	11.38	144.7	10.32
160	138.4	12.75	153.5	11.81
170	142.8	14.15	162.0	13.39
180	146.8	15.60	170.3	15.05
190	150.9	17.09	178.4	16.80
200	154.8	18.62	186.2	18.62
210	158.7	20.19	193.9	20.52
220	162.2	21.79	201.3	22.5
230	165.6	23.43	208.6	24.55
240	168.8	25.1	215.7	26.67
250	172.1	26.81	222.7	28.86
260	175.3	28.55	229.5	31.12
270	178.3	30.31	236.2	33.45
280	181.2	32.11	242.7	35.85
290	184.4	33.94	249.1	38.31
298.15	187.0	35.46	254.3	40.36
300	187.6	35.80	255.4	40.83

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции реакций (4) и (5)*

T, K	$\Delta_r H°(T)$, кДж/моль		$\Delta_r S°(T)$, Дж/(моль K)		$\Delta_r G°(T)$, кДж/моль	
	реакция (4)	реакция (5)	реакция (4)	реакция (5)	реакция (4)	реакция (5)
298.15	463.5 ± 3.5	631.5 ± 3.5	1400.5 ± 3.5	1533.0 ± 3.5	46.0 ± 4.5	174.5 ± 4.5
350	458.5	626.0	1385.0	1516.0	–26.0	95.5
400	453.5	620.5	1372.0	1501.5	–95.5	20.0
450	449.0	615.5	1360.5	1489.0	–163.0	–55.0

* $\Delta_r C_p$ = –97.0 и –107.5 Дж/K при T = 298.15 K для реакций (4) и (5) соответственно.

(5) термодинамически разрешены при давлении 101.325 кПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33631).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Черноруков Н.Г., Егоров Н.П., Сулейманов Е.В.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 2. С. 197.
2. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.А.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
3. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
4. *Гибало И.М.* Аналитическая химия ниобия и тантала. М.: Наука, 1967. 352 с.
5. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термохимических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
6. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1974. Вып. 7. 343 с.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. 527 с.
8. CODATA Key Values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 1. P. 4.
9. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П., Камелова Г.П.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2412.
10. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
11. *Карякин Н.В.* Химическая термодинамика. Т. 2. Растворы. Химическое равновесие. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1992. 191 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 586–594

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.315.592:539.213

О СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ РАСПЛАВОВ КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДАМИ МЕДИ

© 2000 г. В. М. Глазов

Московский институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 27.01.99 г.

Исследованы температурная и концентрационная зависимости кинематической вязкости и плотности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди. Температурная зависимость изученных свойств проанализирована на основе теории активированного комплекса и фундаментального уравнения А.И. Бачинского. Показано, что во всех исследованных расплавах обнаруживается эффект послеплавления, который в данном случае связывается со структурными изменениями, происходящими при нагревании расплавов и заключающимися в трансформации структурно неоднородной жидкости в однородную ньютоновскую жидкость за счет термического распада кластеров. Показано также, что концентрационная зависимость вязкости носит плавный, а плотности – строго аддитивный характер, что свидетельствует в пользу межмолекулярного взаимодействия, представления о котором вытекают из рассмотрения диаграмм состояния соответствующих квазибинарных систем и термодинамического анализа.

Структурная неоднородность в расплавах полупроводников рассматривалась на основе анализа температурной зависимости вязкости и плотности [1, 2] в основном на веществах, плавящихся согласно классификации А.Р. Регеля по типу полупроводник–металл [3]. Структурная неоднородность таких расплавов толковалась на основе представлений о кластерах, сохраняющих структуру и характер химической связи, свойственных кристаллу. Анализ данных по вязкости на основе модели Эйнштейна [4] позволил оценит объемную долю кластеров в расплавах элементарных полупроводников германия и кремния [5], а также в расплавах ряда полупроводниковых соединений, плавящихся с переходом в металлическое состояние [6].

Наличие кластеров с относительно рыхлой структурой, свойственной веществам с ковалентным типом химической связи, также подтверждено и исследовано на широком классе веществ акустическим методом [7, 8]. Эффект послеплавления исследован также на антимониде индия методом измерения теплоемкости (он выражался в наличии всплеска теплоемкости вблизи температуры плавления) [9]. За последнее время интерес к исследованиям эффекта послеплавления заметно оживился в связи с вовлечением в сферу изучения его ряда веществ (HgTe, Ga_2Te_3, In_2Te_3), обнаруживающих аномальное изменение плотности при нагреве по кривой с максимумом в жидкой фазе [10–13]. В работах американских [10, 11] и японских [12, 13] авторов была широко использована двухструктурная модель строения расплавов исследованных веществ, которая достаточно адекватно описывает их вблизи температуры плавления. Нами [14–17], помимо двухструктурной модели использована также модель ассоциированных растворов, которая дала совпадающие результаты с расчетами по двухструктурной модели. Во всех указанных работах [10–17] к описанию эффекта послеплавления был развит достаточно строгий количественный подход.

Следует отметить, что во всех предшествующих работах объектами исследования служили индивидуальные вещества, в основном плавящиеся по типу полупроводник–металл. В связи с этим в наших последних обобщающих работах [18–20] были поставлены вопросы: характерны ли эффекты послеплавления и, следовательно, структурная неоднородность расплава только для веществ, плавящихся по типу полупроводник–металл, или она свойственна также веществам, сохраняющим тип межатомной связи при переходе из кристаллического состояния в жидкое, т.е. веществам, плавящимся по типу полупроводник–полупроводник; свойственна ли структурная неоднородность расплавов только индивидуальным веществам (простым телам либо химическим соединениям) или ее проявление возможно также в более химически сложных системах – растворах?

Конкретным ответом на эти вопросы посвящена настоящая работа, в которой представлены результаты экспериментальных исследований и анализа температурных зависимостей вязкости и

плотности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди. Собственно частично ответ на первый вопрос был дан в работах японских и американских исследователей [10–13] и в наших более ранних работах [2, 4, 7, 8], где было показано, что структурная неоднородность наблюдается также в расплавах веществ, плавящихся по типу полупроводник–полупроводник. Однако использованные во всех указанных работах вещества отличались наличием максимума на кривых температурной зависимости плотности. Тем не менее исследования вязкости халькогенидов меди [21–23] показали, что и на веществах, не отличающихся указанной особенностью температурной зависимости плотности, и в то же время плавящихся по типу полупроводник–полупроводник, эффект послеплавления наблюдается.

Взаимодействие между халькогенидами меди в квазибинарных системах описывается однотипными диаграммами состояния, которые отличаются наличием непрерывного ряда твердых растворов между высокотемпературными модификациями соединений Cu_2B^{VI} и общей точки минимума на кривых ликвидуса и солидуса [24, 25]. Взаимодействие между низкотемпературными модификациями носит сложный характер и к настоящему времени полностью не установлено [26]. Термодинамический анализ высокотемпературных фрагментов диаграмм состояния квазибинарных систем показал, что твердые и жидкие растворы, образованные высокотемпературными модификациями халькогенидов меди, достаточно хорошо описываются в приближении регулярных растворов [24]. Что касается электрофизических свойств растворов (как твердых, так и жидких), то они определяются характером поведения соответствующих индивидуальных веществ. В монографии В.В. Горбачева [27] достаточно убедительно показано, что твердые соединения Cu_2B^{VI} являются полупроводниками с интересным сочетанием электрофизических характеристик. Расплавы этих соединений сохраняют полупроводниковые свойства и представляют определенный практический интерес для использования в качестве материалов высокотемпературных гетерофазных термоэлементов [28]. Жидкие смеси квазибинарных систем, образованные соединениями Cu_2B^{VI}, так же как и сами соединения [25, 28], являются жидкими полупроводниками [29–31]. В этой связи представляет интерес более глубокое изучение структурных особенностей их расплавов, что собственно и является целью настоящей работы, которая посвящена исследованию вязкости и плотности расплавов трех квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди: Cu_2S–Cu_2Te, Cu_2S–Cu_2Se, Cu_2Se–Cu_2Te. Вязкость и плотность являются структурно-чувствительными свойствами, позволяющими, по мнению Н.С. Курнакова [32] и А.И. Бачинского [33], обнаружить тонкие изменения в структуре жидкости и в химическом строении исследуемых расплавов.

Для решения поставленной задачи были приготовлены смеси рассматриваемых квазибинарных систем различного состава путем сплавления заранее синтезированных индивидуальных соединений по ранее разработанной нами методике [34]. Синтез халькогенидов меди производился с использованием меди и халькогенов полупроводниковой чистоты (не хуже чем 99.999%) основного компонента. Навески соединений, взятых в необходимой пропорции, помещались в вакуумированные кварцевые ампулы и сплавлялись при температуре, на 40–50 K превышающей температуру плавления более тугоплавкого соединения. При изготовлении квазибинарных смесей с участием теллурида меди кварцевые ампулы покрывались изнутри зеркальным слоем пироуглерода для предотвращения взаимодействия теллурида с кварцем. Полученные описанным путем смеси различного состава были использованы для изучения температурной зависимости вязкости и плотности соответствующих расплавов.

Измерения вязкости производились методом Майера–Швидковского [35], основанным на исследовании затухающих колебаний цилиндра, наполненного исследуемой жидкостью и подвешенного на упругой нити в печи вискозиметра. Плотность измерялась термометрическим методом [2]. Аппаратура и методика для измерений вязкости и плотности подробно описаны нами в [2, 36, 37]. Для измерения вязкости использовались цилиндры, изготовленные из калиброванного плавленого кварца. Так же как и в случае синтеза при изучении смесей, содержащих теллурид меди, кварцевые цилиндры покрывались изнутри зеркальным слоем пироуглерода. Образцы для исследования изготавливались в виде цилиндров определенного размера и помещались в соответствующие контейнеры, которые вакуумировались и запаивались при непрерывной откачке. Затем к контейнерам с образцами припаивали и кварцевые стержни, длина которых превышала половину длины печи. Таким образом, свободный конец стержня закреплялся в цанговом зажиме, соединенном с упругой нитью из вольфрама, уже за пределами высокотемпературной зоны печи. Затем образец расплавлялся в печи вискозиметра и, после определенной выдержки при каждой температуре измерялась вязкость. Собственно измерялся логарифмический декремент затухания колебаний, на основе которого рассчитывалась величина кинематической вязкости исследуемого расплава. При каждой температуре производи-

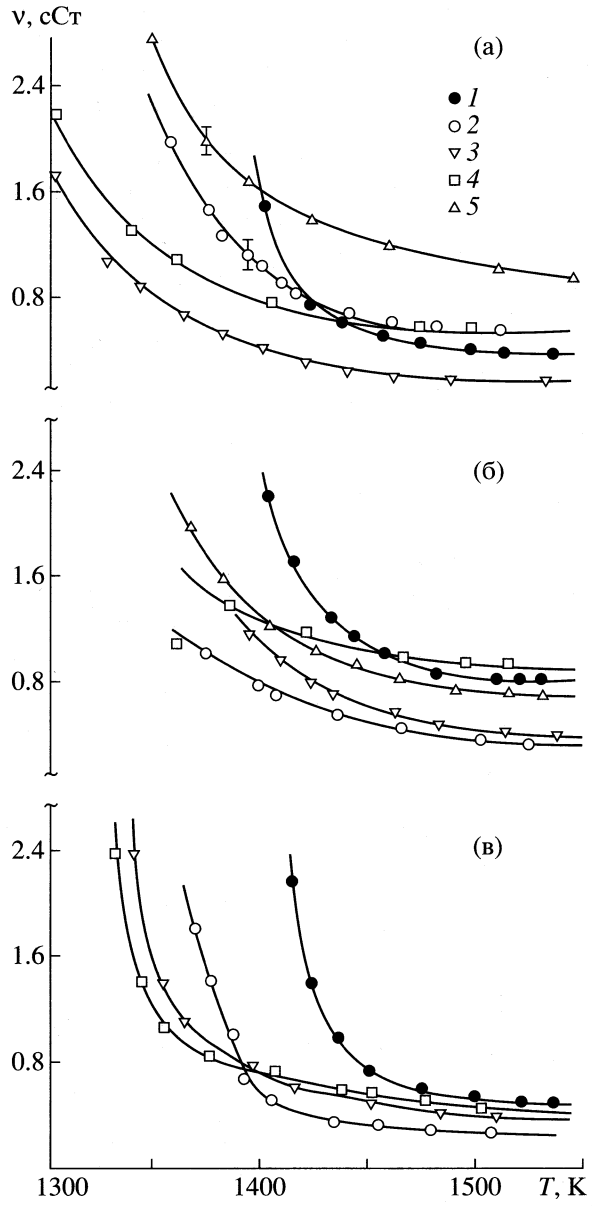


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов квазибинарных систем: а – Cu_2S–Cu_2Te, б – Cu_2Se–Cu_2S, в – Cu_2Te–Cu_2Se; *1* – 0, *2* – 20, *3* – 40, *4* – 60, *5* – 80 мол. % первого компонента.

лось по три–пять измерений вязкости, и для анализа брались среднеарифметические значения.

Плотность измерялась путем наблюдения за уровнем расплава при нагревании с помощью катетометра. Результаты всех измерений вязкости и плотности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди, в виде кривых температурной зависимости представлены на рис. 1 и 2. На этих же графиках приведены кривые температурной зависимости вязкости и плотности индивидуальных соединений Cu_2B^{VI}. Полученные результаты измерений вязкости и плотности индивидуальных соединений хорошо согласуются с более ранними данными [21, 38, 39], что свидетельствует о достаточной надежности использованных методик измерения вязкости и плотности.

Как можно видеть из рис. 1 и 2, температурные зависимости вязкости всех исследованных смесей характеризуются плавными кривыми, плотность линейно уменьшается при нагреве и не обнаруживает никаких особенностей. С ростом температуры вязкость исследованных смесей заметно уменьшается. Следует однако заметить, что непосредственно после расплавления в определенном интервале температур темп уменьшения вязкости при нагревании оказывается более высоким, чем в области более высоких температур. За исключением этого обстоятельства, рассмотрение температурной зависимости вязкости и плотности ни к каким определенным выводам об особенностях структуры исследованных расплавов не приводит. Однако, как было показано ранее при исследовании вязкости и плотности германия, кремния и многих полупроводниковых соединений [1, 2, 4, 40], экспериментальные данные по вязкости и плотности оказываются значительно более информативными, если их представить в соответствии с известными соотношениями теории активированного комплекса [41] и с уравнением Бачинского [33].

В этой связи полученные экспериментальные температурные зависимости вязкости (рис. 1) и плотности (рис. 2) были проанализированы на основе уравнений теории активированного комплекса, а также независимо на основе эмпирического уравнения Бачинского [33]. На основе полученных экспериментальных данных была рассчитана температурная зависимость энергии Гиббса активации вязкого течения. Согласно теории Эйринга [41],

$$G_b = RT\ln(M\nu/Nh), \qquad (1)$$

где G_b – энергия Гиббса активации вязкого течения; M – молекулярная масса, ν – кинематическая вязкость, N – число Авогадро; h – постоянная Планка.

В тех случаях, когда в расплаве отсутствуют какие-либо структурные или химические превращения, энергия Гиббса активации вязкого течения линейно зависит от температуры:

$$G_b = a + bT, \qquad (2)$$

где коэффициенты a и b характеризуют соответственно энтальпию и энтропию активации вязкого течения исследуемой жидкости. В тех же случаях, когда в расплаве наблюдаются указанные превращения, то линейный характер зависимости $G_b \sim f(T)$ нарушается. При этом меняется энтро-

пия активации вязкого течения. В случае постоянства энтропии активации вязкого течения, т.е. при отсутствии структурных изменений в жидкости, согласно [41], температурная зависимость вязкости должна следовать экспоненциальному закону:

$$\nu = A\exp(E_b/RT), \qquad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E_b – энергия активации вязкого течения. Из рассмотрения уравнения (3) следует, что при отсутствии структурных превращений в жидкости зависимость $\ln\nu \sim f(1/T)$ должна быть линейной.

Исходя из указанных соображений, вытекающих из теории активированного комплекса Эйринга, мы проанализировали результаты измерений вязкости расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди, представленные на рис. 1. На рис. 3 показаны температурные зависимости энергии Гиббса активации вязкого течения расплавов всех трех рассматриваемых квазибинарных систем. Нетрудно видеть, что у всех исследованных расплавов, включая индивидуальные соединения, зависимость $G_b \sim f(T)$ следует линейному закону (2) только после заметного перегрева относительно температур плавления (в случае соединений) либо температур ликвидуса в случае смесей.

На рис. 4 представлена зависимость логарифма кинематической вязкости от обратной температуры. Видно, что экспоненциальная зависимость вязкости от температуры наблюдается только после заметного перегрева относительно кривых ликвидуса диаграмм состояния рассматриваемых квазибинарных систем. Следует отметить, что температуры начала заметных отклонений от линейного хода зависимостей $G_b \sim f(T)$ и $\ln\nu \sim f(1/T)$ (соответственно рис. 3 и 4) коррелируют друг с другом. По наклону указанных зависимостей на линейных участках были определены значения энергии и энтропии активации вязкого течения расплавов исследованных квазибинарных систем. Результаты оценки термодинамических параметров активации процесса вязкого течения исследуемых квазибинарных смесей представлены в таблице.

Там же указаны температуры, начиная с которых и выше справедливы соотношения (2), (3). В пределах каждой системы термодинамические параметры активации процесса вязкого течения изменяются плавно в зависимости от состава.

Заметные отклонения от линейного хода зависимостей $G_b \sim f(T)$ и $\ln\nu \sim f(1/T)$ в интервалах температур между температурами ликвидуса и указанными в таблице аналогичны наблюдаемым для других веществ, для которых они связывались со

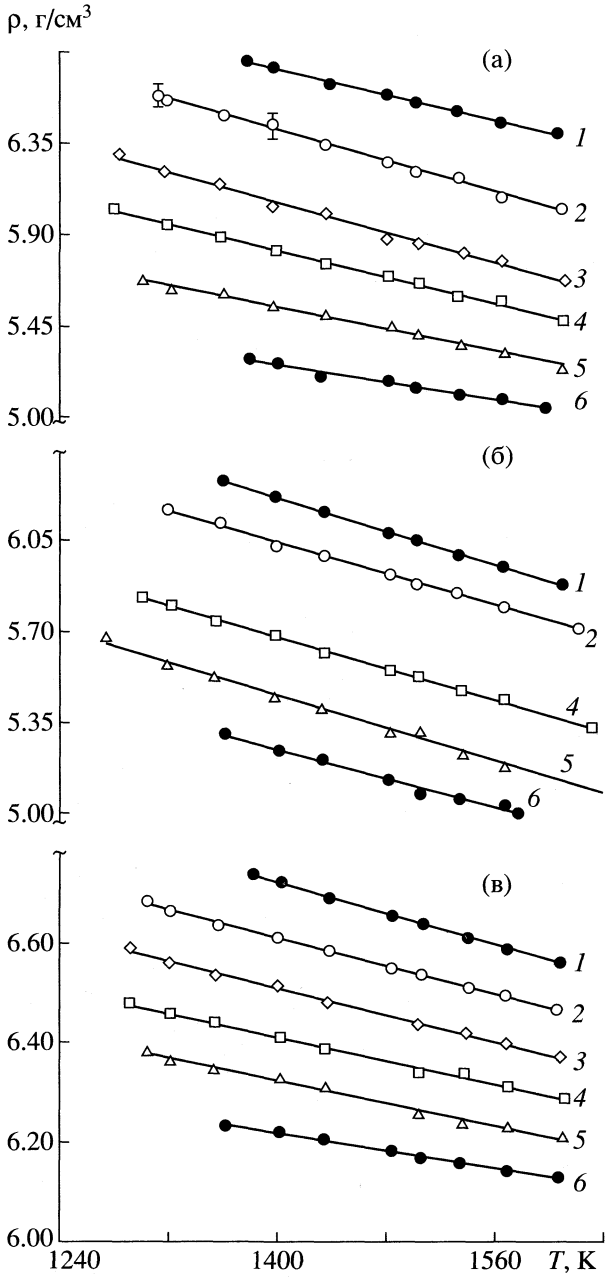


Рис. 2. Температурные зависимости плотности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди; *1–5* – см. рис. 1, *6* – 100 мол. % первого компонента.

структурной неоднородностью расплавов [4–14, 18–20] или проявлением эффекта послеплавления. Следовательно, в указанных интервалах при термическом воздействии происходит перестройка структуры ближнего порядка в направлении образования однородной ньютоновской жидкости. Учитывая, что как в твердом, так и в жидком состоянии все исследованные вещества являются полупроводниками и, следовательно, отличаются преимущественно ковалентным типом межатом-

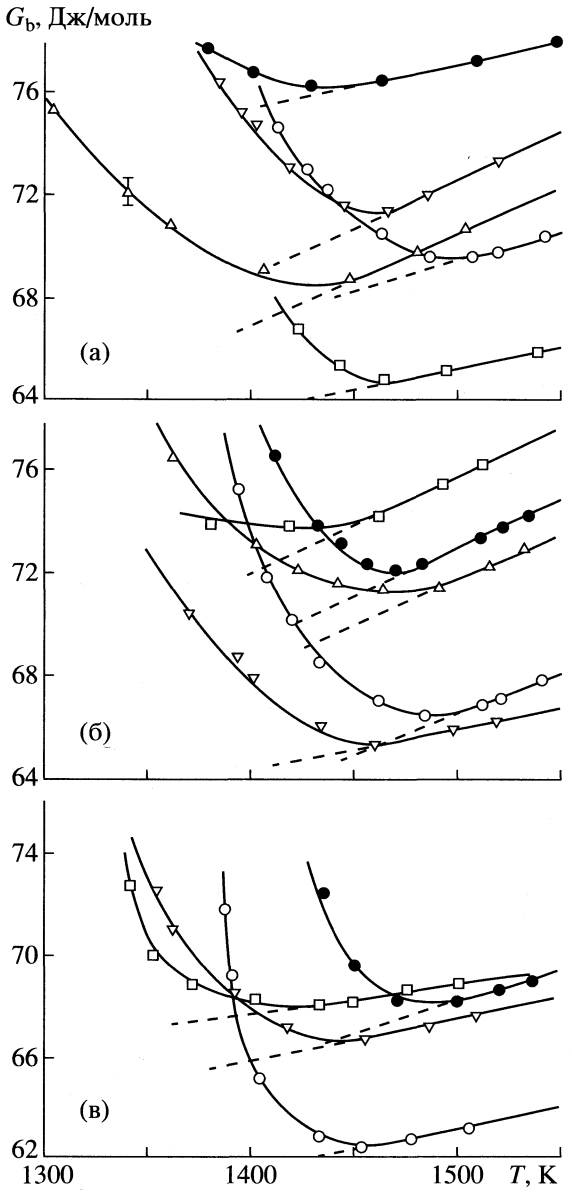


Рис. 3. Температурные зависимости энергии Гиббса активации вязкого течения расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди; обозначения см. рис. 1.

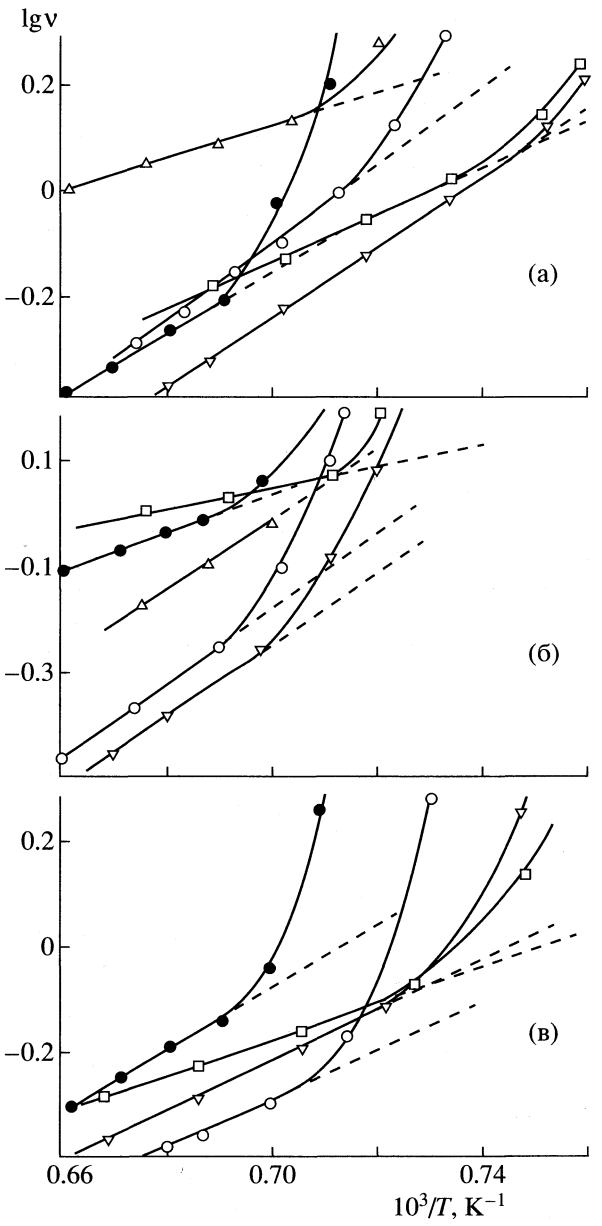


Рис. 4. Зависимости натурального логарифма кинематической вязкости от обратной температуры расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди, обозначения см. рис. 1.

ной связи, можно предположительно указать более определенно направленность отмеченных преобразований структуры ближнего порядка в исследованных расплавах. В момент перехода в жидкое состояние расплав представляется двухструктурным по аналогии со случаем воды [42] и классических полупроводников, плавящихся по типу полупроводник–металл [4, 7, 8, 40]. В расплаве сохраняются микрообласти (кластеры) со структурой и, следовательно, характером межатомной связи твердого вещества. Однако так как в условиях высокой подвижности структурных единиц расплава существование образований с пространственной системой жестких ковалентных связей затруднено, происходят их термический распад и соответствующая перестройка структуры расплава в направлении образования структуры линейного типа – цепочечной либо молекулярной также с ковалентным типом связи, но более приспособленной к условиям интенсивного теплового движения в расплаве.

Таким образом, процесс структурных преобразований в указанном температурном интервале

сводится, по сути дела, к термическому распаду кластеров с пространственной системой ковалентных связей и образованию однородной структуры линейного типа (цепочечного либо молекулярного). Собственно этот процесс и обусловливает более крутой ход температурной зависимости вязкости по мере приближения к температурам ликвидуса исследованных смесей (рис. 1). Описанная структурная перестройка в расплавах исследованных систем наиболее ярко иллюстрируется характером изменения энергии Гиббса активации вязкого течения. В рассматриваемом интервале температур эта функция проходит через минимум, что означает изменение не только величины, но и знака энтропии активации вязкого течения. Последнее указывает непосредственно на изменение структуры активированного комплекса по мере удаления от температуры расплавления (ликвидуса) для рассматриваемых растворов квазибинарных систем либо от температуры плавления для индивидуальных соединений.

Итак, на основании анализа характера зависимостей $G_b \sim f(T)$ и $\ln\nu \sim f(1/T)$ можно считать установленным наличие эффекта послеплавления и, следовательно, структурной неоднородности у жидких растворов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди. Учитывая принципиальную значимость такого заключения (поскольку оно дает ответ на оба поставленных выше вопроса), мы сочли целесообразным подойти к рассматриваемой проблеме совсем другим независимым путем и проверить соответствие полученных данных по вязкости и плотности уравнению Бачинского [33].

Это уравнение, связывающее динамическую вязкость с удельным объемом,

$$\eta = C/(V - b) \qquad (4)$$

справедливо для однородных ньютоновских жидкостей [33, 35]. Учитывая, что плотность есть величина, обратная удельному объему $\rho = 1/V$, а также, что динамическая вязкость связана с кинематической простым соотношением $\eta = \nu\rho$, уравнение А.И. Бачинского можно представить при выражении через кинематическую вязкость и плотность в следующем виде:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{C} - \frac{b}{C}\rho, \qquad (5)$$

где b и C – константы, определяемые физико-химической природой рассматриваемой жидкости.

Константы уравнений (4) и (5), как считал сам автор [33], по своей физико-химической значимости аналогичны константам в известном уравнении состояния Ван-дер-Ваальса. Нетрудно видеть, что уравнение (5) линейно. Согласно этому

Термодинамические параметры активации процесса вязкого течения расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди

x, мол. %	T, K	E_b, Дж/моль	S_b, Дж/(моль K)
Cu_2S–Cu_2Te			
0	1500	103.6	22.0
80	1440	58.1	16.4
60	1440	87.1	32.2
40	1460	125.0	14.3
20	1460	142.0	34.5
Cu_2S–Cu_2Se			
0	1475	54.8	36.4
80	1475	87.1	31.7
60	1450	53.2	38.5
40	1450	108.5	13.3
20	1490	112.7	31.7
Cu_2Se–Cu_2Te			
0	1490	106.5	20.8
60	1425	63.9	11.5
40	1440	87.1	16.1
20	1450	91.3	12.0

уравнению, текучесть ($1/\nu$) является линейной функцией плотности. Как было показано на многочисленных жидких металлах [35] и полупроводниках [2, 4], если в жидкости отсутствуют какие-либо структурные или химические превращения, то уравнения (4), (5) строго выполняются во всем диапазоне температур. В случае же наличия указанных превращений наблюдаются отклонения от этих уравнений либо "по типу воды", либо "по типу спиртов" [35]. Полученные нами экспериментальные данные представлены на рис. 5 в координатах $1/\nu \sim f(\rho)$. Нетрудно видеть, что все исследованные вещества обнаруживают отклонения от уравнения (5) по типу воды и подтверждают выводы, сделанные из анализа рис. 3 и 4. Таким образом, структурная неоднородность в исследованных веществах обнаруживается независимо на основе представления данных по вязкости и плотности исследованных расплавов в соответствии с уравнением Бачинского.

Завершая анализ полученных экспериментальных данных по вязкости и плотности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди, рассмотрим концентрационные зависимости исследованных свойств. На рис. 6 и 7 приведены изотермы вязкости и плотности расплавов всех трех изученных систем. Из рис. 6 вид-

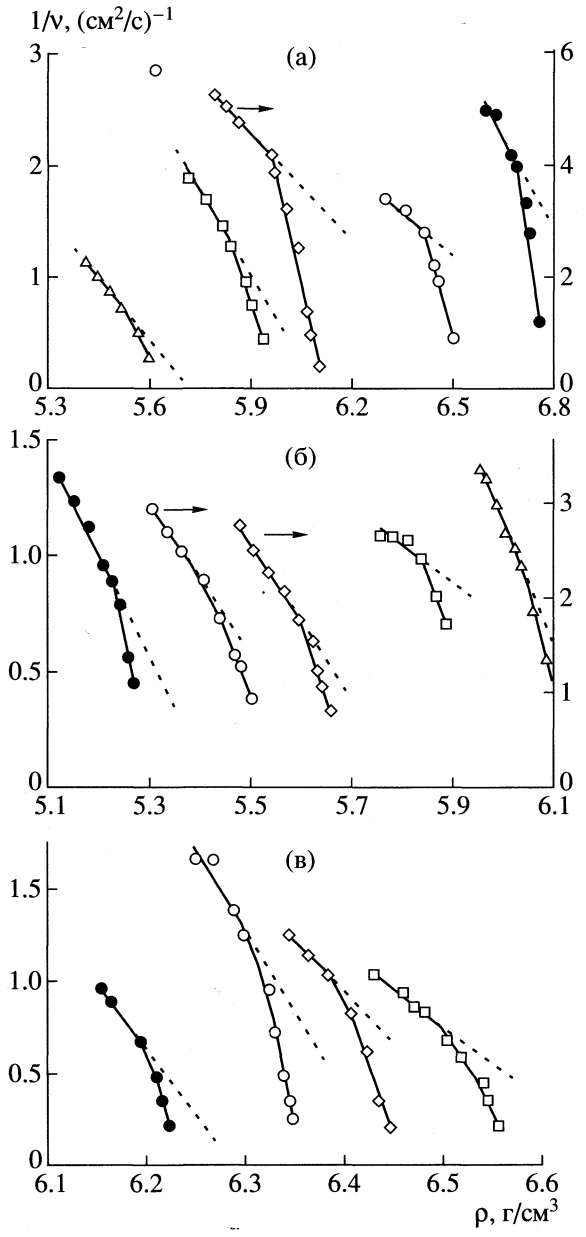


Рис 5. Зависимость текучести (1/ν) от плотности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди, обозначения см. рис. 1.

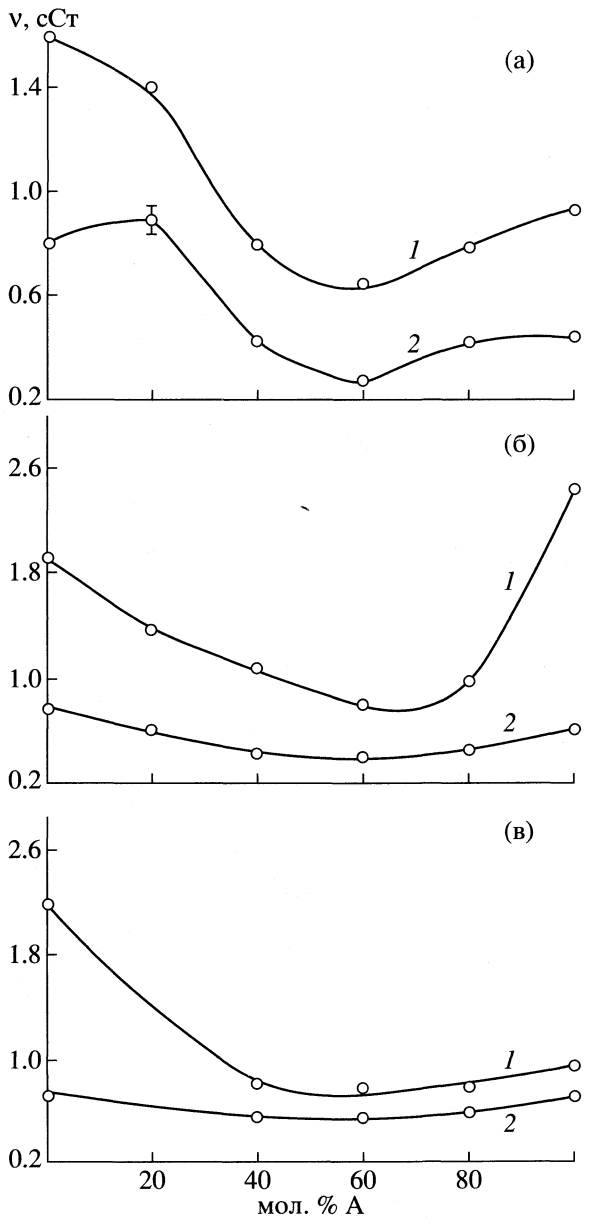


Рис. 6. Концентрационные зависимости кинематической вязкости квазибинарных систем A–B, образованных халькогенидами меди при 1410 (*1*) и 1500 K (*2*), а–в – см. рис. 1.

но, что концентрационные зависимости вязкости для всех трех систем носят плавный характер. Взаимное добавление халькогенидов меди друг к другу приводит к снижению вязкости, что свидетельствует о некотором ослаблении межчастичного взаимодействия. Последнее коррелирует с положительной энергией смешения в рассматриваемых системах, что было установлено ранее при исследованиях давления пара в квазибинарных системах, образованных халькогенидами меди. Только в системе Cu_2S–Cu_2Te добавление соединений друг к другу не приводит к заметному снижению вязкости в пределах до 20 мол. %. Однако в среднем диапазоне составов уменьшение вязкости все же наблюдается. При повышении температуры изотермы вязкости приближаются к аддитивным. Концентрационная зависимость плотности (рис. 7) имеет строго аддитивный характер для всех трех исследованных систем.

Общий характер концентрационных зависимостей вязкости и плотности в исследованных системах коррелирует с видом диаграмм состояния

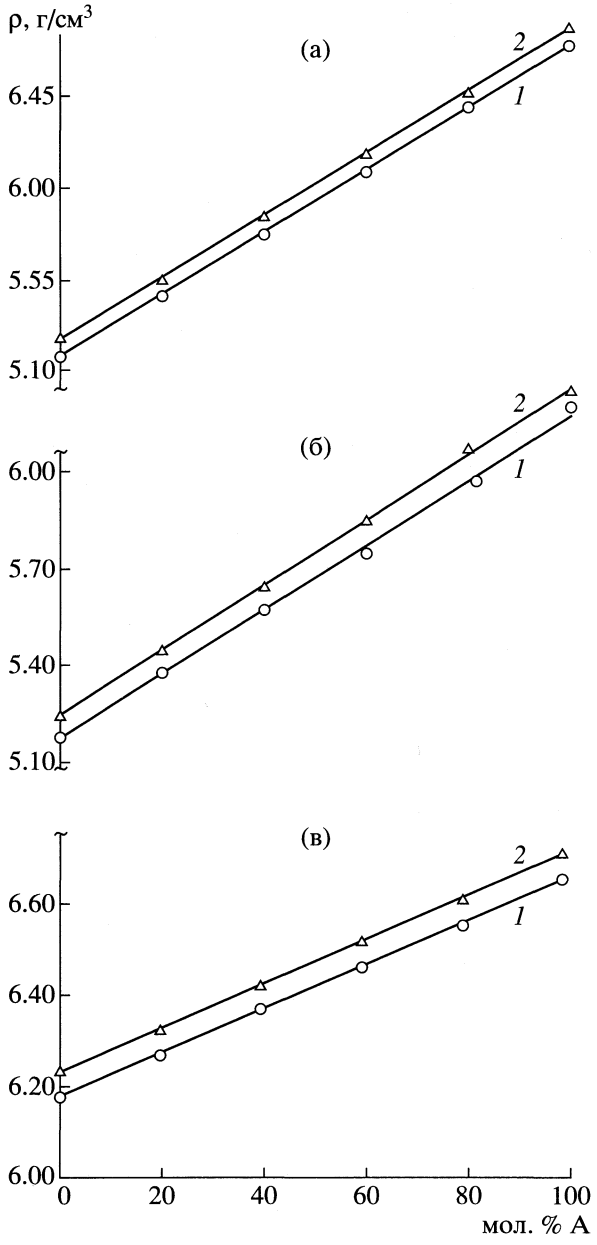


Рис. 7. Концентрационные зависимости плотности расплавов квазибинарных систем, образованных халькогенидами меди. Обозначения см. рис. 6.

и является дополнительным аргументом в пользу существования непрерывных твердых растворов, образуемых высокотемпературными модификациями халькогенидов меди [24, 43].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глазов В.М.* // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. 1960. № 6. С. 111.
2. *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н.* Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
3. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 306 с.
4. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
5. *Кузнецов Г.М., Ротенберг В.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 12. С. 3081.
6. *Глазов В.М., Тимошенко В.И.* // Там же. 1981. Т. 55. № 6. С. 1448.
7. *Регель А.Р., Глазов В.М., Ким С.Г.* // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. № 8. С. 1353.
8. *Регель А.Р., Глазов В.М., Ким С.Г.* // Термодинамика и материаловедение полупроводников. М.: Металлургия, 1992. С. 75–93.
9. *Глазов В.М., Люстерник В.Е., Павлова Л.М., Пашинкин А.С.* // Докл. РАН. 1997. Т. 352. № 4. С. 490.
10. *Chandra D., Holland L.R.* // J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. A1. P. 1620.
11. *Chandra D.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 11. P. 7206.
12. *Tsuchiya Y., Takeda S., Tamaki S. et al.* // J. Phys. C. Solid state Phys. 1982. V. 15. P. 2561.
13. *Tsuchiya Y., Takeda S., Tamaki S., Seymonr F.W.* // Ibid. 1982. V. 15. P. 6447.
14. *Глазов В.М., Павлова Л.М., Станкус С.В., Хайрулин Р.А.* // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 2. С. 202.
15. *Glazov V.M., Pavlova L.M.* // J. Cryst. Growth. 1998. V. 184/185. P. 1253.
16. *Glazov V.M., Pavlova L.M.* // Thermochem. Acta. 1998. V. 314. P. 265.
17. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 214.
18. *Глазов В.М.* // Электронная пром-сть. 1995. № 415. С. 44.
19. *Глазов В.М.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1996. № 1. С. 86.
20. *Глазов В.М.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1287.
21. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Крестовников А.Н.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1971. № 3. С. 95.
22. *Глазов В.М., Бурханов А.С.* // Докл. РАН. 1994. Т. 335. № 4. С. 459.
23. *Глазов В.М., Бурханов А.С.* // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 741.
24. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 7. С. 1658.
25. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Грабчак Н.М.* Полупроводниковые халькогениды меди и серебра. М.: Изд-во ЦНИИ Электроника, 1977. 67 с.
26. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полуповодниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
27. *Горбачев В.В.* Полупроводниковые соединения Cu_2B^{IV}. М.: Металлургия, 1980. С. 132.
28. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Крестовников А.Н.* Полупроводниковые соединения Cu_2B^{VI}. М.: Изд-во ЦНИИ Электроника, 1972. С. 48.
29. *Глазов В.М., Бурханов А.С.* // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. № 6. С. 1090.

30. *Глазов В.М., Мамедов С.М., Бурханов А.С.* // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. № 2. С. 267.
31. *Глазов В.М., Бурханов А.С.* // Там же. 1985. Т. 23. № 5. С. 894.
32. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. 3-е изд. Л.: ОНТИ Химтеорет., 1936. 194 с.
33. *Бачинский А.И.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 49.
34. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 917.
35. *Швидковский Е.Г.* Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: Гостехиздат, 1955. 206 с.
36. *Петров Д.А., Глазов В.М.* // Завод. лаб. 1958. Т. 24. № 1. С. 34.
37. *Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.И.* Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
38. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Ниженко Н.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 1. С. 33.
39. *Глазов В.М., Щеликов О.Д., Бурханов А.С.*// Там же. 1989. Т. 25. № 5. С. 741.
40. *Регель А.Р., Глазов В.М.* // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17. № 10. С. 1729.
41. *Глесстон С., Лейдер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
42. *Hall L.* // Phys. Rev. 1947. V. 71. № 5. P. 318.
43. *Глазов В.М., Пашинкин А.С.* // Журн. нерган. химии. 1995. Т. 40. № 9. С. 1444.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 595–599

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:541.183:542.65

ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ ВОДЫ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

© 2000 г. В. Д. Александров, А. А. Баранников

Донбасская государственная академия строительства и архитектуры, Макеевка Донецкой области

Поступила в редакцию 21.12.98 г.

Методами баллистического термического анализа (БТА) в естественных условиях исследовано влияние прогрева ΔT^+ и времени изотермической выдержки нагретой ($T > 0$°C) и переохлажденной ($T < 0$°C) воды на кинетические параметры кристаллизации льда: степень переохлаждения ΔT^-, время τ_1 достижения переохлаждения, время τ_2 и скорость v_k прогрева переохлажденной воды на ΔT^-, время τ_3 затвердевания. Обнаружен новый эндотермический эффект при нагревании воды при температуре $T_k^+ \approx 2.2$–3.0°C. В зависимости от недогрева воды до T_k^+ либо прогрева выше T_k^+ установлен обратимый скачкообразный переход от равновесной кристаллизации (РК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) с переохлаждением ΔT^-. Показано, что добавка NaCl (до 2%-ного раствора) не влияет на эффект перехода от РК к НРВК и наоборот. Установлено, что многочасовая изотермическая выдержка переохлажденной воды не приводит к самопроизвольной кристаллизации.

Термическая предыстория расплава играет важную роль при изучении кинетики кристаллизации, в формировании структуры и свойств кристаллов, образующихся при его охлаждении. Этой проблеме уделяется пристальное внимание (см. [1–5] и др.). Вместе с тем, разнообразие методик и целей исследований не дают четких представлений о характере влияния прогрева расплава ΔT^+ (относительно температуры плавления T_L), времени изотермической обработки расплава на параметры кристаллизации: переохлаждение, время достижения переохлаждения, длительность затвердевания и т.д.

Систематизация исследований и применение метода баллистического термического анализа (БТА) позволила нам [6–12] обнаружить целый ряд новых эффектов при кристаллизации висмута, сурьмы, индия, селена, теллура, антимонида индия, двухлористого свинца, прустита, соединений в системе индий–сурьма.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния термической предыстории воды и воды с добавками соли NaCl до 2%-ного раствора на кинетику кристаллизации льда в естественных условиях.

После того, как Фаренгейт в 1725 году провел первое систематическое изучение переохлаждения ΔT^- воды (относительно температуры плавления $T_L = 0$°C) проблеме перевода воды в переохлажденное состояние, изучению свойств переохлажденной воды и ее кристаллизации посвящено множество экспериментальных исследований [1, 13–18]. Однако до сих пор нет четких представлений о причинах переохлаждения воды, о механизмах взрывной кристаллизации переохлажденной и аморфной воды и т.д.

Сущность метода БТА заключается в том, что заданные максимальные и минимальные температуры в образце при термоциклировании достигаются за счет тепловой инерции печи при ее включении или выключении в соответствующие моменты времени. Достигаемая подобным образом близость температуры образца и печи в динамических процессах приводит к достаточной чувствительности метода к эндо- и экзотермическим эффектам при фазовых превращениях.

Испытывали капли (до 100 шт.) дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72) массой 0.025 и 0.50 г разной поставки и воды с добавками соли NaCl до 2%-ного раствора. В экспериментах на воде массой 0.5 г каплю помещали в миниатюрный медный тигель с никелированной внутренней поверхностью и крышкой из того же материала. Через два отверстия крышки пропускали хромель-алюмелевую термопару. Термопара была покрыта тонкой стеклянной оболочкой. Головка термопары была полностью в воде и не касалась тигля. В экспериментах на воде массой 0.025 г каплю располагали на головке термопары без контакта воды с тиглем; при этом головка термопары и капля воды на ней были в объеме того же тигля.

Установку с печью и закрытым медным тиглем с водой выносили зимой на "улицу" в безветренную ясную морозную погоду с температурой воздуха –15 … –18°C. Измерительный блок и пульт управления находились в помещении. Скорости нагрева и охлаждения варьировали в пределах 0.01–0.5 K/c. Термоциклирование проводили

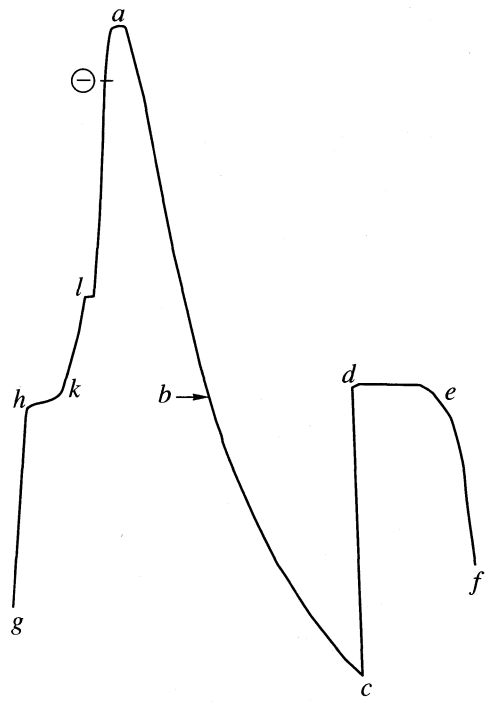


Рис. 1. Фрагмент термограммы нагревания и охлаждения капли воды массой 0.5 г (кроме основного плато при 0°C (*hk*) обнаружен второй эндотермический эффект в точке *l* (T_k^+ = 2.6°C); скорость записи 600 мм/ч, ΔT^+ = 9.8 K, ΔT^- = 7.6 K).

в специально изготовленной печи сопротивления в интервале температур от самых низких в наших условиях до 50°C. Нижнюю границу цикла поддерживали при постоянной температуре, а верхнюю меняли либо по нарастающей (на 1–2 K выше предыдущего цикла), либо по убывающей в том же режиме, либо путем произвольного задания температуры. Температуру записывали на диаграммную ленту с помощью потенциометра КСП-4 со шкалой на 1 мВ. Скорость протяжки ленты меняли от 200 до 2400 мм/ч. На одном образце проводили до 50 циклов нагревания и охлаждения. Достоверность полученных результатов подтверждалась многократным повторением серии экспериментов на каждой пробе, при этом первые 5–7 циклов не учитывались, так как лишь после них система "входила" в соответствующий режим. Данный режим предполагает не наличие или отсутствие переохлаждений в воде или их большой разброс, а установление постоянных скоростей нагрева и охлаждения и температурных границ термоциклирования в пределах большого числа циклов нагревания и охлаждения. Погрешность в измерениях температуры составляла 0.15–0.2 K.

На рис. 1 показан фрагмент термоциклов нагревания и охлаждения воды массой 0.5 г в координатах температура *T*–время τ. На участке *ghkla* идет нагрев со скоростью 0.18 K/c, скорость записи 200 мм/ч. Условная прямая, проходящая через точки *hbd*, пересекает шкалу температур при 0°C, т.е. при температуре плавления льда. Таким образом, на участке *hk* (*k* – точка пересечения прямых *hbd* с прямой, идущей от точки *l* по касательной до точки *g*) имеет место первый эндотермический эффект плавления льда с теплотой $Q = Lm$ (L = 334.4 кДж/кг [14] – удельная теплота плавления льда). На всех изученных каплях воды на линии нагревания в точке *l* нами установлен второй эндотермический эффект. Для капли воды, термограмма которой приведена на рис. 1, температура T_k^+, соответствующая точке *l*, равна 2.6°C. Небольшое горизонтальное плато позволяет оценить величину удельной теплоты L_x при данном тепловом эффекте. Из сравнения длин плато плавления *hk* и плато при втором эндотермическом эффекте (при точке *l*) оказалось, что $L_x \approx 80$ кДж/кг. Эта величина сравнима, а в ряде случаев превосходит удельную теплоту плавления целого ряда химических элементов, например, Ga (80.177 кДж/кг), Sn (59.56 кДж/кг) и др.

Далее по линии *la* идет перегрев воды до ΔT^+ = = 9.8°C. На этой линии знаком "–" обозначена точка выключения печи. Температура по инерции поднимается до точки *a*, а затем начинается процесс охлаждения. Скорость охлаждения от точки *a* до точки *b* составляет v_0 = 0.09 K/c. Видно, что на линии охлаждения *ac* как выше 0°C (точки *b*), так и ниже ее до точки *c* никаких тепловых эффектов нет. Дойдя до некоторой минимальной температуры T_{min}^- = –7.6°C (соответствующей точке *c*), температура резко поднимается вверх со скоростью v_k порядка 10–15 K/c до точки *d*. Стремительный подъем температуры по линии *cd* свидетельствует о некоторой реакции, происходящей в объеме переохлажденной воды, с бурным выделением теплоты Q_3. Этот процесс напоминает взрывную кристаллизацию. На участке *de* идет затвердевание воды и далее по линии *ef* охлаждение льда.

На кривой охлаждения при кристаллизации можно выделить три участка по времени: τ_1 – время пребывания расплава в метастабильном переохлажденном состоянии (время "прохождения" температуры от точки *b* до точки *c*), τ_2 – время быстрого подъема температуры от точки *c* до точки *d* (*d* – условная точка пересечения продолжения "прямых" *cd* и *de*), τ_3 – период затвердевания–время "движения" точки *d* к точке *e* (*e* – условная точка пересечения "прямых" *de* и *ef*). Таким образом, полное время τ кристаллизации с переохлаждением будет равно $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. Для той же капли воды (рис. 1) массой 0.5 г эти величины равны τ_1 = 222 с, τ_2 = 0.5 с, τ_3 = 156 с, τ = 378.5 с.

Второй эндотермический эффект в точке *l* при температуре T_k^+ имеет не просто символический

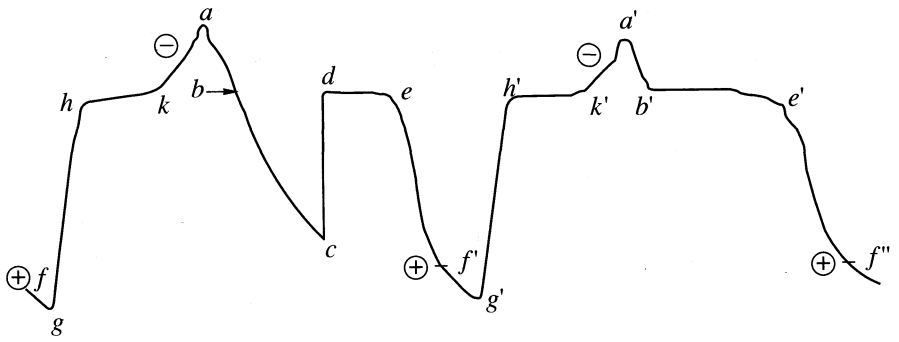


Рис. 2. Термоциклы нагревания и охлаждения капли воды массой 0.5 г, отражающие скачкообразный переход от взрывной кристаллизации (*ghkabcdef'*) к равновесной (*g'h'k'a'b'e'f''*) в зависимости от прогрева относительно критической температуры T_k^+ (3.0°C).

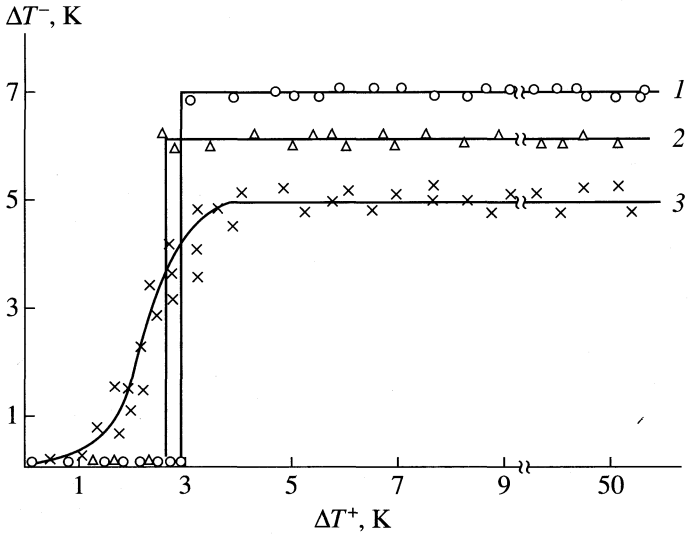


Рис. 3. Зависимости переохлаждения ΔT^- капель воды от величины прогрева ΔT^+ для одной пробы: *1* – для чистой воды массой 0.025 г; *2* – для чистой воды массой 0.5 г; *3* – для воды (0.025) с 2%-ным раствором NaCl.

характер. Для разных проб воды этот эффект наблюдался нами в области температур от 2.2 до 3°C. Особенность этой температуры была в том, что если воду нагревали от T_L = 0°C до любой температуры T ниже T_k^+, а затем охлаждали, то кристаллизация была равновесной (РК) без переохлаждения (ΔT^- = 0). Достаточно было прогреть воду хотя бы на 0.2 K (точность наших экспериментов) выше T_k^+, то последующая кристаллизация воды при охлаждении резко отличалась от РК – она становилась неравновесно-взрывной (НРВК) с соответствующим переохлаждением. Переход от РК к НРВК происходил скачкообразно и являлся обратимым по схеме РК ⟶ НРВК при увеличении нагрева и НРВК ⟶ РК при понижении прогрева ниже T_k^+.

Рисунок 2 является наглядным примером последнего перехода, на котором представлены два соседних термоцикла (*ghkabcdef'*) и (*g'h'k'a'b'e'f''*) нагревания и охлаждения воды массой 0.5 г. Первый из них является примером взрывной кристаллизации с переохлаждением. Достаточно было недогреть во втором цикле воду до точки *a* (соответствующей в данном случае температуре критического перегрева T_k^+ = 3.0°C и точке *l* (рис. 1)), как кристаллизация изменяла свой характер и становилась равновесной без переохлаждения (ΔT^- = 0). Сравнивая время τ кристаллизации из рис. 2, можно видеть, что при НРВК "путь" от точки *b* до точки *e* был пройден за 432 с, а при РК – за 390 с.

Обобщая результаты исследования влияния прогрева ΔT^+ капель воды на предкристаллизационное переохлаждение ΔT^- (рис. 3 и 4), можно заключить:

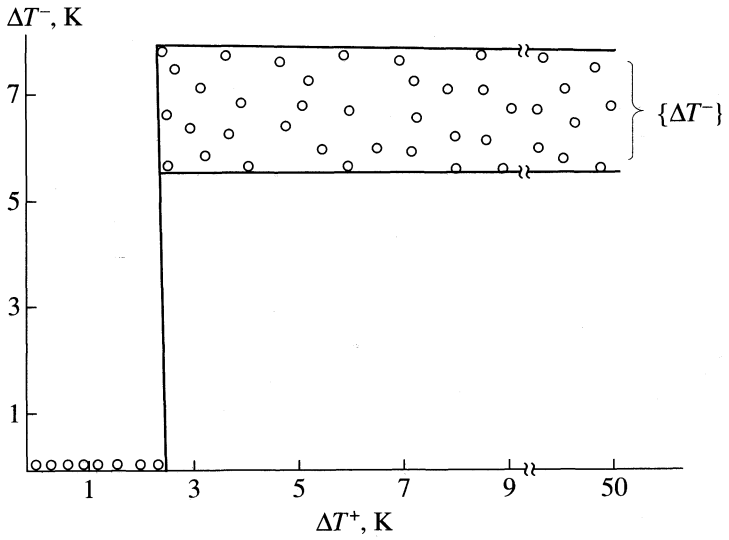


Рис. 4. Зависимость переохлаждения ΔT^- капель воды от величины прогрева ΔT^+ для многих проб.

1) на всех кривых нагревания капель воды регистрировался эндотермический эффект при температуре T_k^+ выше 0°C;

2) интервал критических перегревов $\{T_k^+\}$ для множества капель лежал в пределах 2.2–3.0°C со средним значением $\langle T_k^+ \rangle = 2.6$°C;

3) для каждой пробы воды массами от 0.025 до 0.5 г имелся скачкообразный переход от РК к НРВК и наоборот;

4) разброс переохлаждений $\{\Delta T^-\}$ при НРВК для данной капли воды лежал в пределах ±0.2 K относительно некоторой средней величины $\langle \Delta T^- \rangle$ (например, для одной из капель воды массой 0.5 г величина $\langle \Delta T^- \rangle = 7.4$ K (рис. 1));

5) прогрев капель воды до 50°C и дальнейшее охлаждение не влияли на степень переохлаждения ΔT^-;

6) длительная изотермическая выдержка воды при любой температуре $T > T_k$ не влияла на степень переохлаждения ΔT^-;

7) при переходе от одной пробы к другой для данной массы образца разброс переохлаждений $\{\Delta T^-\}$ не выходил за рамки 5.6–7.8 K;

8) длительная изотермическая выдержка переохлажденной воды при $T < 0$°C и даже вблизи $T_{\min}^-$ на 0.2–0.6 K не приводила к спонтанной НРВК – лишь охлаждение воды до $T_{\min}^-$ (точка *c*) способствовало взрывной кристаллизации.

Следует отметить, что такие результаты были получены не только на разных каплях сразу после поставки дистиллированной воды, но и на одних и тех же каплях при повторном проведении экспериментов через несколько дней.

Исследовали также капли воды с 1%- и 2%-ным раствором соли NaCl. Для этих капель также наблюдали упомянутые выше эффекты. Отличие заключалось в том, что раствор с солью приводил к снижению температуры затвердевания $T_3 < T = 0$°C, снижению степени переохлаждения на 2–3 K относительно чистой воды, а при температуре T_k^+ вместо горизонтального плато наблюдали небольшой "всплеск" температуры. Переход от РК к НРВК для воды с солью не являлся скачкообразным (как графики *1* и *2* на рис. 3). Зависимость ΔT^- от ΔT^+ была монотонной (график *3* на рис. 3) до некоторого предельного переохлаждения.

Для трактовки результатов следует обратиться к структуре воды и льда [14, 17, 19–21]. У атома кислорода в молекуле H_2O имеются две связи с водородом, расположенные под углом 104.5° и две неподеленные электронные пары. Это приводит к образованию водородных тетраэдрических связей. Особенностью строения льда является наличие "каналов", проходящих через центры "гофрированных" шестичленных колец, поэтому лед имеет гексагональную структуру при нормальном давлении и менее плотную конфигурацию, чем вода.

Полагают, что плавление кристаллов льда при 0°C происходит путем заполнения определенной доли пустот в структуре льда отрывающимися молекулами H_2O. Переход молекул H_2O в полости тетраэдрической структуры сопровождается разрывом водородных связей. С ростом температуры до $T_k \approx 3$–4°C общая связность молекул H_2O уменьшается, доля заполненных пустот увеличи-

вается. Соответственно возрастает среднее число ближайших соседей от 4 при 0°С до 4.3 при 1.5°С. Следует отметить, что этот параметр при дальнейшем нагреве воды изменяется незначительно. Например, при 13°С среднее число ближайших соседей становится равным 4.4. Таким образом, ближний порядок в воде соответствует сочетанию двух структур: тетраэдрической, унаследованной от льда (от 0 до ~4°С), и более плотной структуры (при температурах выше ~4°С), возникшей в результате перехода части молекул в полости решетки льда. При плавлении доминирует эффект заполнения пустот, что приводит к увеличению плотности воды, а, с другой стороны, происходит разрушение тетраэдрических связей между молекулами и образование сложных ассоциатов, состоящих из кластеров $(H_2O)_n$.

Если охлаждать недогретую до температуры T_k воду, то должен происходить обратный процесс – вытеснение молекул H_2O из пустот тетраэдрической структуры. Поскольку при этом основные структурные элементы льда не нарушены, то и восстановление структуры льда должно происходить "безболезненно", т.е. без переохлаждения. При охлаждении прогретой выше T_k^+ воды необходимо время (инкубационный период τ_1) для перестройки кластеров $(H_2O)_n$ и восстановления водородных тетраэдрических связей в кристаллических зародышах. За время τ_1 вода переходит в метастабильное переохлажденное состояние. Быстрый подъем температуры при НРВК от $T_{\min}^-$ до T_L можно объяснить тем, что происходит кристаллизация такого количества льда m_x, которое необходимо, чтобы вернуть систему на температуру кристаллизации. Дальнейшая кристаллизация идет лишь по мере отвода тепла. Для оценки относительного количества η_k льда на начальной стадии кристаллизации можно приравнять теплоту превращения $Q' = m_x L$ к теплоте прогрева $Q'' = C_p m \Delta T^-$. Без учета теплопотерь $Q' \approx Q''$, откуда

$$\eta_k = m_x/m = C_p \Delta T^-/L.$$

При $C_p = 4.19$ кДж/(кг К), $L = 3.34 \times 10^5$ Дж/кг [14] и $\Delta T^- = 7.6$ К получим $\eta_k \approx 9.5\%$. Таким образом, при относительной массовой доле $\eta_k \approx 9.5\%$ может начаться процесс кристаллизации.

Работа поддержана Государственным фондом фундаментальных исследований Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Данилов В.И.* Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: Изд-во АН УССР, 1956.
2. *Turnbull D., Fisher J.C.* // J. Chem. Phys. 1949. № 17. P. 71.
3. *Кидяров Б.И.* Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1979. С. 132.
4. *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1985. С. 320.
5. *Perepezko I.H.* // Mater Sci. and Eng. 1984. V. 65. № 1. P. 125.
6. *Петренко В.И., Александров В.Д.* // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. № 22. С. 1354.
7. *Александров В.Д., Кудзин А.Ю., Петренко В.И.* // Там же. 1987. Т. 13. № 18. С. 1120.
8. *Петренко В.И., Александров В.Д.* // Расплавы. 1998. Т. 2. № 5. С. 29.
9. *Александров В.Д.* // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 709.
10. *Александров В.Д., Раухман М.Р., Боровик В.И. и др.* // Металлы. 1992. № 6. С. 186.
11. *Александров В.Д., Петренко В.И.* // Расплавы. 1993. № 3. С. 85.
12. *Александров В.Д., Петренко В.И.* // Там же. 1992. № 3. С. 83.
13. *Холломон Д.Н., Торнбалл Д.* // Успехи физики металлов. Ч. I. М.: ГНТИЛ черной и цветной металлургии, 1956. С. 304–367.
14. *Железный Б.В.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 9. С. 2343.
15. *Буторин Г.Т., Скрипов В.П.* // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 2. С. 379.
16. *Meijer Paul H.E., Clause Daniele* // Physica. 1983. V. BC119. № 3. P. 243.
17. *Антоненко В.Я.* Физика воды. Киев: Наук. думка, 1986. 126 с.
18. *Nishikant S., Sidney V., Shyman S.S.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 4. P. 3216.
19. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк.: 1980. С. 328.
20. *Takahashi T., Kobayashi T.* // J. Cryst. Growth. 1983. № 3. P. 593.
21. *Iohary G.P.* // J. Phys. 1984. V. 80. № 9. P. 4413.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 600–606

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ВАНАДИЙ–УГЛЕРОД С УЧЕТОМ УПОРЯДОЧЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДА ВАНАДИЯ

© 2000 г. А. И. Гусев

Российская академия наук, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 02.02.99 г.

Методом функционала параметров порядка теоретически изучены фазовые равновесия, связанные с упорядочением нестехиометрического кубического карбида ванадия VC_y ($0.66 < y < 0.88$). Установлено, что в зависимости от состава карбида VC_y при $T < 1450$ K в нем могут образовываться упорядоченные фазы V_3C_2, V_6C_5 и V_8C_7. Рассчитаны температуры и теплоты обратимых равновесных переходов беспорядок–порядок. Показано, что упорядочение в карбиде ванадия является фазовым переходом первого рода. Построена равновесная фазовая диаграмма системы V–C, учитывающая упорядочение нестехиометрического карбида ванадия.

Карбид ванадия VC_y наряду с карбидами MC_y других переходных металлов IV и V групп (M = Ti, Zr, Hf, Nb и Ta) образует группу сильно нестехиометрических соединений с кубической (типа *B*1 (NaCl)) структурой. Карбиды MC_y имеют протяженные области гомогенности (в частности, кубический карбид ванадия имеет область гомогенности от $VC_{0.65}$ до $VC_{0.88}$). В неупорядоченном карбиде атомы углерода и структурные вакансии случайным образом распределены по узлам неметаллической гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешетки. При комнатной температуре неупорядоченное состояние карбида метастабильно. Однако в результате продолжительного отжига карбида VC_y при температуре, близкой к температуре фазового перехода беспорядок–порядок, и последующего медленного охлаждения до 300 K можно получить карбид ванадия в упорядоченном состоянии.

Экспериментально в карбиде ванадия VC_y обнаружены две упорядоченные фазы – V_6C_5 с моноклинной (пр. гр. *C*2 [1] или *C*2/*m* [2]) или тригональной (пр. гр. $P3_1$) [3] симметрией и кубическая фаза V_8C_7 [4–8]. Заметим, что фаза типа M_8C_7 найдена только в карбиде ванадия и не образуется при упорядочении других сильно нестехиометрических соединений внедрения – карбидов и нитридов.

Хотя упорядочение нестехиометрического карбида ванадия VC_y изучается достаточно давно, в литературе до сих пор нет надежной фазовой диаграммы системы V–C, учитывающей образование упорядоченных фаз. Первая попытка построить участок фазовой диаграммы системы V–C, где сосуществуют упорядоченные фазы V_6C_5 и V_8C_7, была предпринята в работе [1]. Позднее авторы [9] попытались учесть фазовые равновесия в VC_y в узкой области составов $0.84 \le y \le 0.93$ и температур 1273 K < *T* < 1473 K. На приведенной в [10] фазовой диаграмме системы V–C область упорядочения показана предположительно и, по существу, та же, что и в [1]. В последнем обзоре [11], посвященном исключительно фазовым диаграммам систем M–C и M–N с упорядочивающимися карбидами MC_y и нитридами MN_y, фазовой диаграммы системы V–C вообще нет, поскольку нет ни экспериментальных, ни теоретических сведений для ее построения.

Основная трудность в построении фазовой диаграммы системы V–C состоит в том, что верхней границей области гомогенности неупорядоченного кубического карбида ванадия VC_y является карбид $VC_{0.88}$, а не карбид $MC_{1.0}$ стехиометрического состава, как в карбидах других переходных металлов. Необычное положение верхней границы области гомогенности карбида VC_y обусловливает краевой эффект, который проявляется в образовании в VC_y упорядоченной фазы типа M_8C_7, не существующей в других карбидах.

В последнее время в литературе [12, 13] появились экспериментальные результаты по температурам и теплотам фазовых превращений $V_6C_5 \longleftrightarrow VC_y$ и $V_8C_7 \longleftrightarrow VC_y$, что позволяет учесть упорядочение карбида VC_y на фазовой диаграмме системы V–C.

Фазовые равновесия в области упорядочения нестехиометрического кубического карбида VC_y были рассчитаны методом функционала параметров порядка (МФПП) [14].

Рассмотрим нестехиометрическое соединение MX_y с базисной структурой типа $B1$, при упорядочении которого образовалась фаза $M_{2t}X_{2t-1}$ с произвольной степенью дальнего порядка η. В МФПП энергия Гельмгольца такого упорядоченного соединения имеет вид

$$F(y, \eta, T) = F_0(T) + yF_1(T) + P_0^{(2)}F_2(T) - TS_c(y, \eta), \quad (1)$$

где

$$P_0^{(2)} \equiv P_0^{(2)(c)} = y^2 - a^{(s)}\eta^2/4t^2, \quad (2)$$

$$S_c(y, \eta) = -(k_B/2t)\{n_1^{(d)}\ln n_1^{(d)} + (1-n_1^{(d)})\ln(1-n_1^{(d)}) + (2t-1)[n_2^{(d)}\ln n_2^{(d)} + (1-n_2^{(d)})\ln(1-n_2^{(d)})]\}, \quad (3)$$

$a^{(s)}$ – коэффициент, зависящий от типа и структуры упорядоченной фазы $M_{2t}X_{2t-1}$ (t = 1, 1.5, 2, 3); $n_1^{(d)} = y - (2t-1)\eta/2t$ и $n_2^{(d)} = y + \eta/2t$ – вероятности обнаружения атома внедрения X на узле вакансионной подрешетки и на узле подрешетки атомов внедрения соответственно. Легко видеть, что при $\eta = 0$ выражение (1) с учетом (2) и (3) преобразуется к виду, описывающему энергию Гельмгольца неупорядоченного соединения MX_y:

$$F(y, 0, T) = F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) - TS_c(y, 0), \quad (4)$$

где

$$S_c(y, 0) = -R[y\ln y + (1-y)\ln(1-y)]. \quad (5)$$

Равновесие неупорядоченной MX_y и упорядоченной $M_{2t}X_{2t-1}$ (t = 1, 1.5, 2, 3) фаз в МФФП описывается следующей системой уравнений:

$$y_1(2-y_1) + \frac{k_BT}{F_2(T)}\ln y_1 = y_2(2-y_2) + \frac{a^{(s)}}{4t^2}\eta_{equil}^2 + \frac{1}{2t}\frac{k_BT}{F_2(T)}[\ln n_1^{(d)} + (2t-1)\ln n_2^{(d)}]_{\eta=\eta_{equil}},$$

$$y_1^2 - \frac{k_BT}{F_2(T)}\ln(1-y_1) = y_2^2 - \frac{a^{(s)}}{4t^2}\eta_{equil}^2 - \frac{1}{2t}\frac{k_BT}{F_2(T)}[\ln(1-n_1^{(d)}) + (2t-1)\ln(1-n_2^{(d)})]_{\eta=\eta_{equil}}. \quad (6)$$

Условия равновесия двух упорядоченных фаз $M_{2t_i}X_{2t_i-1}$ (где i = 1 или 2) имеют вид

$$\sum_{i=1}^{2}(-1)^i\left\{y_i(2-y_i) + \frac{a_i^{(s)}}{4t_i^2}\eta_{i,equil}^2 + \frac{1}{2t_i}\frac{k_BT}{F_2(T)}[\ln n_{1,i}^{(d)} + (2t_i-1)\ln n_{2,i}^{(d)}]_{\eta_i=\eta_{i,equil}}\right\} = 0,$$

$$\sum_{i=1}^{2}(-1)^i\left\{y_i^2 - \frac{a_i^{(s)}}{4t_i}\eta_{i,equil}^2 - \frac{1}{2t_i}\frac{k_BT}{F_2(T)}\times[\ln(1-n_{1,i}^{(d)}) + (2t_i-1)\ln(1-n_{2,i}^{(d)})]_{\eta_i=\eta_{i,equil}}\right\} = 0. \quad (7)$$

Решая системы уравнений (6) и (7) для всех бинарных равновесий, возможных в упорядочивающемся соединении MX_y, можно найти положение фазовых границ и построить равновесную фазовую диаграмму.

Равновесное значение параметра дальнего порядка η_{trans} в точке перехода беспорядок–порядок можно определить из уравнения

$$\frac{\eta_{trans}}{2}\left[\frac{\partial S_c(y, \eta)}{\partial\eta}\right]_{\eta=\eta_{trans}} - S_c(y, \eta_{trans}) + S_c(y, 0) = 0. \quad (8)$$

Если превращения беспорядок–порядок или порядок–порядок являются переходами первого рода, то температура перехода равна

$$T_{trans} = \frac{2a^{(s)}}{(2t-1)}\frac{F_2(T_{trans})}{k_B}\times\eta_{trans}\left\{\ln\left[\frac{n_2^{(d)}(1-n_1^{(d)})}{n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)})}\right]_{\eta=\eta_{trans}}\right\}^{-1}. \quad (9)$$

При фазовых переходах второго рода, когда при понижении температуры от T_{trants} до T параметр дальнего порядка плавно изменяется от $\eta = 0$ до $\eta = \eta_{equil}$, формула (9) преобразуется к виду

$$T_{trans} = \frac{2a^{(s)}}{(2t-1)}y(1-y)\frac{F_2(T_{trans})}{k_B}. \quad (10)$$

Скачок энтропии при переходах первого рода порядок–порядок или порядок–беспорядок можно найти по формуле

$$\Delta S_{trans} = \left[\frac{a_l^{(s)}\eta_{trans,l}^2}{4t_l^2} - \frac{a_h^{(s)}\eta_{trans,h}^2}{4t_h^2}\right]S_2(T_{trans}) + S_c(y, \eta_{trans,h}) - S(y, \eta_{trans,l}), \quad (11)$$

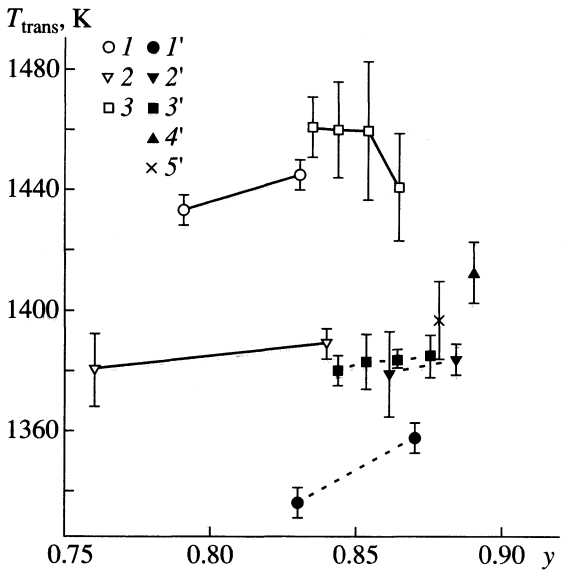


Рис. 1. Температуры T_{trans} фазовых переходов $V_6C_5 \longleftrightarrow VC_y$ (*1–3*) и $V_8C_7 \longleftrightarrow VC_y$ (*1'–5'*) по данным: *1*, *1'* – [13], *2*, *2'* – [15], *3*, *3'* – [19], *4'* – [9], *5'* – [20].

где $\eta_{trans,\,l}$ и $\eta_{trans,\,h}$ – равновесные значения параметров дальнего порядка в точке перехода, соответствующие низко- и высокотемпературной фазам; $S_2(T) \equiv -\partial F_2(T)/\partial T$. При переходах порядок–беспорядок высокотемпературная фаза является неупорядоченной и для нее $\eta_{trans,\,h} = 0$.

Энергия Гельмгольца $F(y, 0, T) = F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) - TS_c(y, 0)$ неупорядоченного кубического карбида VC_y и энергия Гельмгольца $F(T)$ гексагонального карбида V_2C_y (β-V_2C) были найдены с использованием справочных термодинамических данных и результатов [15–17]. При расчете было принято, что упорядоченная фаза V_8C_7 не имеет области гомогенности. Действительно, однофазные образцы с кубической сверхструктурой V_8C_7 образуются только при составе карбида $VC_{0.87–0.875}$, а при меньшей концентрации углерода ($0.83 < y < 0.875$) в образцах с упорядоченной фазой V_8C_7 всегда содержится фаза V_6C_5, имеющая широкую область гомогенности [9, 13, 18]. Кроме того, по данным [15, 19, 20] температура перехода $V_8C_7 \longleftrightarrow VC_y$ в пределах ошибок измерений практически не зависит от состава карбида VC_y (рис. 1). Для учета специфики упорядоченной фазы V_8C_7 ($VC_{0.875}$), не имеющей области гомогенности, ее энергия Гельмгольца была представлена не в стандартной форме (1), а в виде

$$F_{V_8C_7(VC_{0.875})}(T) = F(T) - TS_c + (\Delta H_{trans}/T_{trans})(T - T_{trans}), \quad (12)$$

где $F(T) = F_0(T) + xF_1(T) + x^2F_2(T)$ при $x = 0.875$ (параметры $F_0(T)$, $F_1(T)$ и $F_2(T)$ те же, что и для неупорядоченного карбида VC_y); $S_c = 3.132 \times \times 10^{-3}$ кДж/моль – конфигурационная энтропия карбида $VC_{0.875}$; $\Delta H_{trans} = 3$ кДж/моль и $T_{trans} = 1380$ K – теплота и температура перехода $V_8C_7 \longleftrightarrow VC_{0.875}$, оцененные на основе экспериментальных данных [12, 13, 15, 19].

Фазовую границу, разделяющую область гомогенности неупорядоченного карбида VC_y и двухфазную область (VC_y + V_8C_7), находили по уравнению

$$F_{V_8C_7(VC_{0.875})}(T) = F(y, 0, T) - (y - y_b)\partial F(y, 0, T)/\partial y, \quad (13)$$

где $y_b = 0.875$ и

$$F(y, 0, T) - (y - y_b)\partial F(y, 0, T)/\partial y = F_0(T) + y_bF_1(T) + y(2y_b - y)F_2(T) + k_BT\{\ln(1 - y) + y_b\ln[y/(1 - y)]\}. \quad (14)$$

Аналогично, положение фазовой границы между областью гомогенности упорядоченной фазы $V_{2t}C_{2t-1}$ (V_6C_5) и двухфазной областью ($V_{2t}C_{2t-1}$ + + V_8C_7) описывается уравнением

$$F_{V_8C_7(VC_{0.875})}(T) = F(y, \eta, T) - (y - y_b)\partial F(y, \eta, T)/\partial y, \quad (15)$$

где $y_b = 0.875$ и

$$F(y, \eta, T) - (y - y_b)\partial F(y, \eta, T)/\partial y = F_0(T) + y_bF_1(T) + y(2y_b - y)F_2(T) + (a^{(s)}/4t^2)\eta_{equil}^2F_2(T) + (k_BT/2t)\{\ln[n_1^{y_b}(1 - n_1)^{(1-y_b)}] + (2t - 1)\ln[n_2^{y_b}(1 - n_2)^{(1-y_b)}]\}. \quad (16)$$

В уравнении (16) величины n_1, n_2, η_{equil}, t, $a^{(s)}$ относятся к фазе $V_{2t}C_{2t-1}$(V_6C_5).

Фазовые равновесия с участием низшего гексагонального карбида β-V_2C (V_2C_y) рассчитывали без учета его области гомогенности, т.е. при фиксированном содержании углерода $y = 0.5$. Для определения фазовых границ между двухфазной областью (β-V_2C + VC_y) и областью гомогенности неупорядоченного карбида VC_y или между двухфазной областью (β-V_2C + $V_{2t}C_{2t-1}$) и областью гомогенности упорядоченного карбида $V_{2t}C_{2t-1}$ использовали те же уравнения (13)–(16); в этом случае $y_b = 0.5$, а в левую часть уравнений (13) и (15) подставляется энергия $0.5F_{\beta\text{-}V_2C}(T)$ низшего

Таблица 1. Коэффициенты полинома (17), описывающего параметры $F_0(T)$, $F_1(T)$ и $F_2(T)$ энергии Гельмгольца $F(y, 0, T)$ неупорядоченного нестехиометрического карбида ванадия VC_y и энергии Гельмгольца $F(T)$ гексагонального неупорядоченного карбида V_2C_y (β-V_2C) и упорядоченного карбида V_8C_7 ($VC_{0.875}$)

Фаза	Параметр	f_0, кДж/моль	$f_1 \times 10^3$, кДж/(моль K)	$f_2 \times 10^6$, кДж/(моль K^2)	f_3, кДж K/моль	$f_4 \times 10^3$, кДж/(моль K)
VC_y	F_0(298–2000 K)	97.09	145.0	−11.84	−208	−26.95
	F_1(298–2000 K)	−437.49	−86.23	11.75	932	18.29
	F_2(298–2000 K)	211.36	267.21	0	0	−42.47
V_2C_y (β-V_2C)	F(298–1600 K)	−180.96	513.67	−1.70	1290	−83.12
V_8C_7 ($VC_{0.875}$)	F(298–1400 K)	−123.89	274.13	−1.56	608	−43.46

гексагонального карбида β-V_2C (V_2C_y), а не энергия $F_{V_8C_7(VC_{0.875})}$ фазы V_8C_7 ($VC_{0.875}$).

Энергетические параметры $F(T)$ используемых в расчете энергий Гельмгольца были представлены полиномами вида

$$F(T) = f_0 + f_1T + f_2T^2 + f_3T^{-1} + f_4T\ln T. \quad (17)$$

Численные значения коэффициентов f_i приведены в табл. 1.

Решая уравнения (6), (7), (13) и (15) для всех бинарных равновесий с участием упорядочивающегося соединения MX_y, можно найти положения фазовых границ и построить равновесную фазовую диаграмму. Построенная фазовая диаграмма системы V–C показана на рис. 2. Из выполненного расчета следует, что в результате упорядочения нестехиометрического кубического карбида VC_y в разных температурных и концентрационных интервалах могут образовываться три упорядоченные фазы – V_3C_2, V_6C_5 и V_8C_7.

Основной упорядоченной фазой карбида ванадия является фаза V_6C_5, которая образуется при температуре ниже 1485 K и при 1100 K имеет область гомогенности от $VC_{0.745}$ до $VC_{0.831}$. Эта фаза может наблюдаться также на двухфазных участках, благодаря чему она существует почти во всей области гомогенности карбида VC_y (рис. 2). Упорядоченная фаза V_8C_7 образуется при более низкой температуре (1380 K) и при 1330 K может наблюдаться вместе с V_6C_5 в двухфазной области от $VC_{0.83}$ до $VC_{0.875}$. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами [9, 19]. При понижении температуры ширина двухфазной области $V_6C_5 + V_8C_7$, где существует упорядоченная фаза V_8C_7, сокращается. Упорядоченные фазы V_6C_5 и V_8C_7 образуют эвтектику с $T_e = 1331$ K и $y_e = 0.852$; это очень близко к оценке [9], согласно которой, $T_e \approx 1300$ K и $y_e \approx 0.852$. Из расчета следует также, что в равновесных условиях в карбиде ванадия при $T \le 1155$ K по перитектоидной реакции $V_2C_y + V_6C_5 \longrightarrow V_3C_2$ может возникать упорядоченная фаза V_3C_2 с узкой областью гомогенности (от $VC_{0.667}$ до $VC_{0.710}$ при 800 K); экспериментально эту фазу до настоящего времени не наблюдали. Заметим, что упорядоченную фазу V_3C_2 не следует путать с ромбической фазой ζ-V_4C_{3-x}, существующей в достаточно близком концентрационном интервале.

Положение фазы ζ-V_4C_{3-x} дано в соответствии с последними экспериментальными данными [21]; ранее область ее существования показывалась только предположительно. Эта фаза содержит 37.9 ат. % углерода и имеет очень узкую (~0.4 ат. % C) область гомогенности $VC_{0.605}$–$VC_{0.615}$. Минимальная температура, при которой ее удалось зафиксировать в результате 78-часового отжига, составляет 1540 K [21]. Это близко к рассчитанной максимальной температуре перехода беспорядок–порядок VC_y–V_6C_5, составляющей 1485 K и принятой за нижнюю температурную границу существования фазы ζ-V_4C_{3-x}. Температура перитектоидного разложения ζ-фазы при нагреве равна 2150 K.

В области гомогенности низшего гексагонального карбида V_2C_y (β-V_2C) образуется упорядоченная ромбическая фаза α-V_2C [22]. Точная температура упорядочения неизвестна; согласно [10], она ниже 1870 K. При измерении магнитной восприимчивости упорядоченного карбида α-V_2C в интервале 300–1300 K зафиксировать структурный фазовый переход α-$V_2C \longrightarrow V_2C_y$ (β-V_2C) не удалось вплоть до 1300 K [23]. С учетом [10, 23] температура перехода порядок–беспорядок α-$V_2C \longrightarrow V_2C_y$ (β-V_2C) на фазовой диаграмме системы V–C (рис. 1) предположительно принята равной ~1600 K. В 1992 г. в системе V–C обнаружено новое соединение V_8C_{12}, являющееся молекулярным кластером [24]. На построенной фазовой диаграмме системы V–C это соединение не показано, так как находится за пределами рассматриваемой области составов.

Как ясно из фазовой диаграммы системы V–C (рис. 2), все превращения беспорядок–порядок в карбиде ванадия VC_y являются фазовыми переходами первого рода. Такой же вывод сделан в [12,

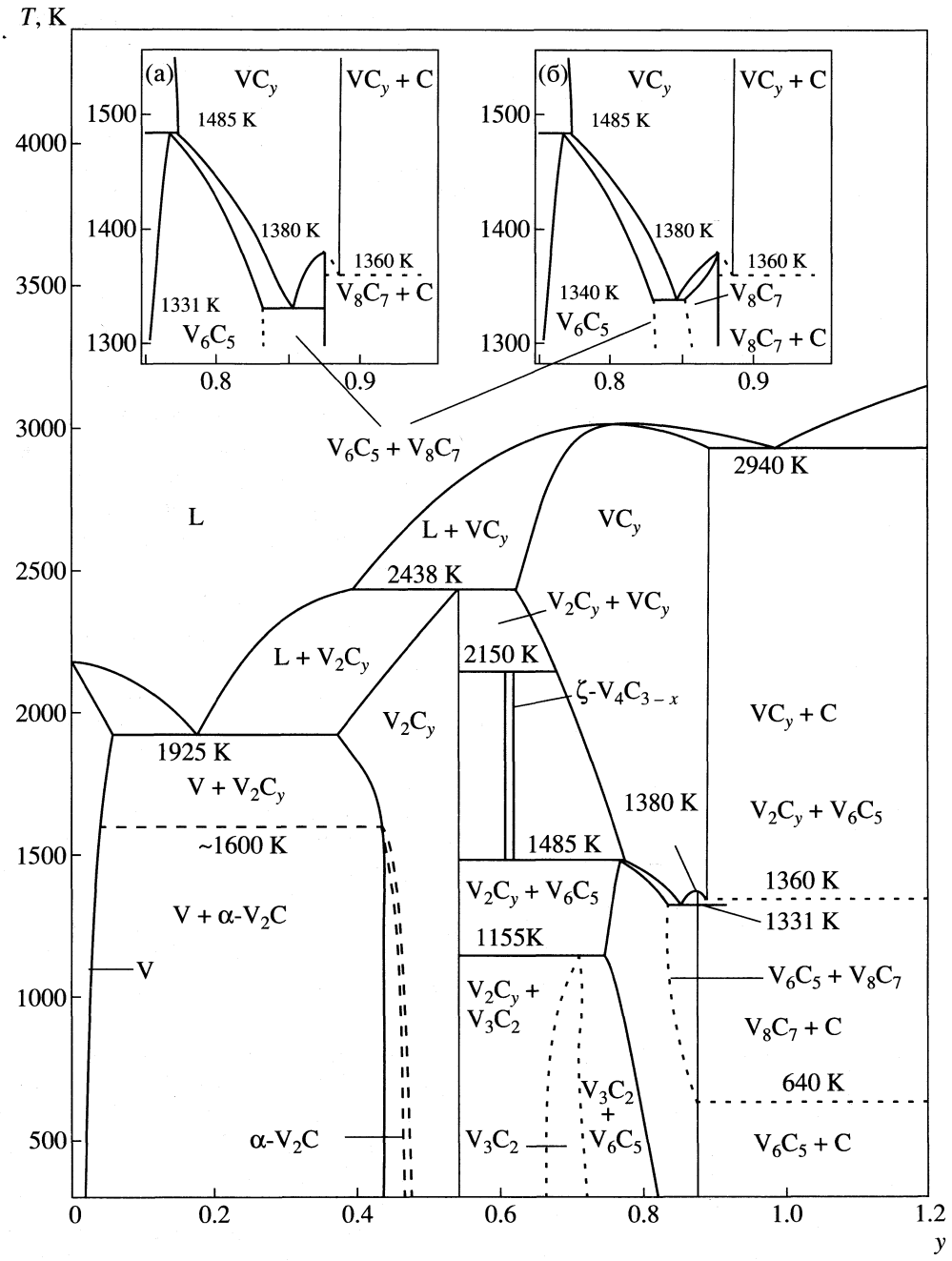


Рис. 2. Равновесная фазовая диаграмма системы V–C, построенная с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида ванадия VC_y (фазовые границы за пределами области упорядочения показаны в соответствии с [10], положение фазы ζ-V_4C_{3-x} дано согласно [21]): V_8C_7, V_6C_5 и V_3C_2 – упорядоченные фазы кубического карбида VC_y, α-V_2C – упорядоченная фаза низшего гексагонального карбида V_2C_y (β-V_2C), *L* – жидкость. На вставке а показана увеличенная часть области упорядочения вблизи верхней границы области гомогенности карбида VC_y (рассчитано в предположении отсутствия области гомогенности фазы V_8C_7); на вставке б показана часть области упорядочения карбида VC_y, рассчитанная в предположении узкой области гомогенности фазы V_8C_7.

13]: действительно, наличие на зависимостях $C_p(T)$ карбидов $VC_{0.79}$, $VC_{0.83}$ и $VC_{0.87}$ точек разрыва в области обратимых равновесных переходов беспорядок–порядок служит прямым свидетельством того, что превращения $V_6C_5 \longleftrightarrow VC_y$ и $V_8C_7 \longleftrightarrow VC_{0.875}$ – фазовые переходы первого рода. Для карбида $VC_{0.79}$ рассчитанные температура T_{trans} и теплота ΔH_{trans} перехода $V_6C_5 \longrightarrow VC_{0.79}$ равны 1450 K и 2.84 кДж/моль. Экспериментальная величина ΔH_{trans} (табл. 2) несколько меньше,

так как в карбиде $VC_{0.79}$, судя по калориметрическим измерениям [12, 13], образуется небольшое количество фазы ζ-V_4C_{3-x}.

Для выяснения вида фазовой диаграммы системы V–C, при условии, что фаза V_8C_7 имеет небольшую область гомогенности, был выполнен дополнительный модельный расчет. В этом случае энергия Гельмгольца упорядоченной фазы V_8C_7 была представлена в виде

$$F_{V_8C_7(VC_{0.875})}(T) = F(T) - TS_c + [(\Delta H_{trans}(y)/T_{trans}(y))][T - T^{max}_{trans}(a + by + cy^2)], \quad (18)$$

где $F(T) = F_0(T) + xF_1(T) + x^2F_2(T)$ при $x = 0.875$ (параметры $F_0(T)$, $F_1(T)$ и $F_2(T)$ те же самые, что для неупорядоченного карбида VC_y); $S_c = 3.132 \times 10^{-3}$ кДж/(моль K) – конфигурационная энтропия карбида $VC_{0.875}$; $[(\Delta H_{trans}(y)/T_{trans}(y)] \equiv \Delta S_{trans} = 2.174$ Дж/(моль K); $T^{max}_{trans} = 1380$ K – максимальная температура перехода $V_8C_7 \longrightarrow VC_y$, соответствующая карбиду $VC_{0.875}$; $a = 40.7455$, $b = -93.367$ и $c = 54.793$.

Фазовые границы двухфазной области (VC_y + V_8C_7) при наличии у фазы V_8C_7 области гомогенности рассчитывали с помощью уравнений

$$y_1^2F_2(T) - k_BT\ln(1-y_1) = y_2^2F_2(T) - k_BT\ln(1-y_2) - \Delta S_{trans}[T - (a - cy_2^2)T^{max}_{trans}],$$
$$y_1(2-y_1)F_2(T) + k_BT\ln y_1 = y_2(2-y_2)F_2(T) + k_BT\ln y_2 + \Delta S_{trans}[T - (a + b + 2cy_2 - cy_2^2)T^{max}_{trans}]. \quad (19)$$

Фазовые границы двухфазной области (V_6C_5 + V_8C_7) в случае, если фаза V_8C_7 имеет область гомогенности, определяли аналогично по уравнениям

$$y_1^2F_2(T) - (a^{(s)}/4t^2)\eta^2_{equil}F_2(T) - (k_BT/2t)[\ln(1-n_1^{(d)}) + (2t-1)\ln(1-n_2^{(d)})]_{\eta=\eta_{equil}} = y_2^2F_2(T) - k_BT\ln(1-y_2) - \Delta S_{trans}[T - (a - cy_2^2)T^{max}_{trans}],$$
$$y_1(2-y_1)F_2(T) + (a^{(s)}/4t^2)\eta^2_{equil}F_2(T) + (k_BT/2t)[\ln n_1^{(d)} + (2t-1)\ln n_2^{(d)}]_{\eta=\eta_{equil}} = y_2(2-y_2)F_2(T) + k_BT\ln y_2 + \Delta S_{trans}[T - (a + b + cy_2 - cy_2^2)T^{max}_{trans}]. \quad (20)$$

Таблица 2. Рассчитанные значения температуры T_{trans} (K), энтропии ΔS_{trans} (Дж/(моль K)) и теплоты ΔH_{trans} (кДж/моль) фазовых переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде ванадия VC_y

y	T_{trans}	ΔS_{trans}	ΔH_{trans}
		V_3C_2–V_6C_5	
0.73	1138	1.38	1.57
0.74	993	1.17	1.16
0.75	728	0.82	0.60
		V_6C_5–VC_y	
0.77	1481	1.75	2.59
0.78	1466	1.85	2.72
0.79	1450(1430 ± 5)	1.96	2.84(2.16 ± 0.1)
0.80	1433	2.05	2.94
0.81	1413	2.13	3.01
0.82	1391	2.19	3.04
0.83	1366(1442 ± 5)	2.21	3.02(1.26 ± 0.1)
0.84	1338	2.20	2.95
0.85	1307	2.15	2.81
0.86	1272	2.06	2.62

Примечание. В скобках приведены данные [12, 13]. Для V_8C_7–VC_y рассчитанные при $y = 0.875$ значения $T_{trans} = 1380$ K, $\Delta S_{trans} = 2.17$ Дж/(моль K) и $\Delta H_{trans} = 3.00$ кДж/моль; по данным [12, 13], при $y = 0.83$ и 0.87 величины $T_{trans} = 1334$ и 1355 ± ± 5 K, $\Delta H_{trans} = 0.70$ и 2.30 ± 0.1 кДж/моль соответственно. В [12] для превращения в карбиде $VC_{0.83}$, происходящего при охлаждении, приведен общий тепловой эффект $\Delta H_{trans} = 2.11$ кДж/моль, включающий тепловые эффекты двух превращений $VC_{0.83} \longrightarrow V_6C_5$ ($\Delta H_{trans} \approx 1.37$ кДж/моль) и $VC_{0.83} \longrightarrow V_8C_7$ ($\Delta H_{trans} \approx 0.75$ кДж/моль).

В уравнениях (20) параметры n_1, n_2, t, η_{equil}, $a^{(s)}$ относятся к упорядоченной фазе V_6C_5.

Участок фазовой диаграммы системы V–C, рассчитанный с учетом области гомогенности фазы V_8C_7, показан на рис. 2 (вставка б). Согласно расчету, область гомогенности фазы V_8C_7 очень узкая: от $VC_{0.852}$ до $VC_{0.875}$ при 1340 K. Понижение температуры ниже 1340 K сопровождается сужением области гомогенности фазы V_8C_7. Фазы V_6C_5 и V_8C_7 при 1340 K образуют эвтектику с $y_e \approx 0.8476$. Двухфазная область (V_6C_5 + V_8C_7), существующая при $T < 1340$ K, в ~2 раза у́же, чем в первом варианте расчета. В остальном фазовая диаграмма системы V–C не изменилась. Для окончательного решения вопроса об отсутствии или наличии области гомогенности фазы V_8C_7 необходимы очень тщательные экспериментальные исследования структуры карбида ванадия в узком интервале составов $VC_{0.85}$–$VC_{0.875}$.

В целом выполненный расчет показал, что при упорядочении карбида ванадия образуются три

фазы: моноклинная или тригональная упорядоченная фаза V_6C_5, имеющая область гомогенности $VC_{0.75}$–$VC_{0.83}$ (при 1100 K); кубическая упорядоченная фаза V_8C_7, которая может наблюдаться вместе с V_6C_5 в двухфазной области; упорядоченная фаза V_3C_2, возникающая при $T < 1150$ K и имеющая очень узкую область гомогенности. Температуры превращений $V_6C_5 \longleftrightarrow VC_y$ и $V_8C_7 \longleftrightarrow \longleftrightarrow VC_{0.875}$ составляют 1400–1450 и 1360–1380 K соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32856а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Billingham J., Bell P.S., Lewis M.H.* // Philosoph. Mag. 1972. V. 25. № 3. P. 661.
2. *Kesri R., Hamar-Thibault S.* // Acta Metal. 1988. V. 36. № 1. P. 149.
3. *Venables J.D., Kahn D., Lye R.G.* // Philosoph. Mag. 1968. V. 18. № 151. P. 177.
4. *De Novion C.H., Lorenzelli N., Costa P.* // Comp. rend. Acad. Sci. B (Paris). 1966. V. B263. № 13. P. 775.
5. *Froidevaux D., Rossier D.* // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. № 7. P. 1197.
6. *Алямовский С.И., Гельд П.В., Швейкин Г.П., Щетников Е.Н.* // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 3. С. 895.
7. *Lewis M.H., Billingham J., Bell P.S.* // Electron Microscopy and Structure of Materials. Berkley (California, USA): University of California Press, 1972. P. 1084–1114.
8. *Henfrey A.M., Fender B.E.F.* // Acta Cryst. B. 1970. V. B26. № 11.P. 1882.
9. *Athanassiadis T., Lorenzelli N., de Novion C.H.* // Ann. Chim. France. 1987. V. 12. № 2. P. 129.
10. *Smith J.F.* // Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys / Ed. by J.F. Smith. Materials Park, Ohio (USA): ASM Intern. Publication, 1989. P. 33–42.
11. *Gusev A.I., Rempel A.A.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 163. № 2. P. 273.
12. *Lipatnikov V.N., Lengauer W., Ettmayer P. et al.* // J. Alloys and Comp. 1997. V. 261. № 1. P. 192.
13. *Lipatnikov V.N., Gusev A.I., Ettmayer P., Lengauer W.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. № 1. P. 163.
14. *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
15. *Волкова Н.М., Гельд П.В.* // Химия соединений редких тугоплавких элементов / Тр. Ин-та химии УФАН СССР. Свердловск: УФАН СССР, 1967. Т. 14. С. 41–46.
16. *Турчанин А.Г., Гусева Е.А., Морозов В.В. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 9. С. 1619.
17. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. 3rd ed. Weinheim: VCH, 1995. 1880 p.
18. *Волкова Н.М., Гельд П.В., Алямовский С.И.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 7. С. 1758.
19. *Emmons G.H., Williams W.S.* // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 9. P. 2589.
20. *Shacklette L.W., Williams W.S.* // Phys. Rev. B. 1973. V. B7. № 12. P. 5041.
21. *Wiesenberger H, Lengauer W., Ettmayer P.* // Acta Mater. 1998. V. 46. № 2. P. 651.
22. *Yvon K., Rieger W., Nowotny H.* // Monatsh. Chem. 1966. B. 97. № 3. S. 689.
23. *Липатников В.Н., Гусев А.И.* // Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (г. Чусовой, 1987). Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. Ч. 1. С. 166–167.
24. *Guo B.C., Wei S., Purnell J. et al.* // Science. 1992. V. 256. № 5056. P. 515.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 607–610

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3/.34

АДИАБАТА-ИЗОЭНТРОПА И АДИАБАТА-ИЗОТЕРМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

© 2000 г. М. С. Сафонов, С. Б. Пожарский

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

Поступила в редакцию 26.04.99 г.

Изложена концепция сопряжения в одном адиабатном процессе каталитического превращения реакционной смеси и ее механического расширения (сжатия), позволяющего вести реакцию в режиме, приближенном к равновесному, и таким образом снизить потери потенциальной работоспособности исходных веществ. Выведены дифференциальные уравнения идеальной равновесной адиабатной траектории реакции, а также уравнение адиабаты-изотермы реакций. Показано, что для экзотермической реакции термодинамически выгодно согласованное со скоростью реакции расширение смеси, для эндотермической реакции – сжатие смеси. Проанализировано влияние на равновесную траекторию объемного эффекта реакции.

Одно из ключевых понятий термодинамики – представление об идеальных равновесных или квазиравновесных процессах. Особое значение эта идеализация может приобрести в синтезе энергосберегающих схем химических производств. Преобразование совокупного потока исходных веществ в конечные продукты не сопровождается генерацией энтропии, лишь если оно совершается по квазиравновесной траектории, т.е. через непрерывную последовательность близких к равновесным состояний. Чем дальше действительная траектория процесса отклоняется от равновесной, тем значительнее производство энтропии. Рост энтропии означает в конечном счете невосполнимые потери потенциальной работоспособности (эксергии) потребляемого сырья и топлива.

Термодинамический анализ многообразных технологических процессов, сопровождаемых химическими превращениями веществ, показывает, что неравновесный характер собственно химического превращения (по сравнению с неравновесными явлениями переноса массы, импульса и энергии) обычно вносит значительный либо даже основной вклад в суммарное производство энтропии [1, 2]. Интенсивность локального производства энтропии в химическом процессе, протекающем в соответствии со стехиометрическим уравнением

$$\sum_{i=1}^{k} \nu_i B_i = 0, \qquad (1)$$

где i – индекс реагента в k-компонентной смеси, B_i – химический символ компонента, ν_i – его стехиометрический коэффициент ($\nu_i > 0$ для продуктов реакции, $\nu_i < 0$ для исходных реагентов и $\nu_i = 0$ для нейтральных компонентов смеси), выражается соотношением де Донде [3, 4]

$$\sigma_S = (A/T)v, \qquad (2)$$

в котором $A = -\sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i$ – химическое сродство реакции ("движущая сила" реакции), T – термодинамическая температура, v – скорость реакции. Соответственно интенсивность потерь эксергии вследствие химической неравновесности в расчете на моль продуктов реакции равна $T_0\sigma_S/v = (T_0/T)A$, где T_0 – температура окружающей среды. Таким образом, термодинамически выгодна такая траектория химического процесса, в каждой точке которой химическое сродство реакции достаточно мало.

В настоящей работе вопрос о приближении к равновесным траекториям химических превращений анализируется применительно к наиболее важному с позиций химической энергетики классу *газофазных гетерогенно-каталитических процессов*, сопровождающихся значительными тепловыми эффектами, как экзо-, так и эндотермических. Термодинамический анализ условий квазиравновесного ведения процесса за счет оптимального управления его термодинамическими параметрами, конечно, является лишь необходимым первым этапом в решении многоуровневой проблемы синтеза термодинамически эффективных технологических схем. Вслед за этим должны рассматриваться научные и инженерные вопросы практической реализации требуемого управления, включая решение задач макроскопической кинетики, газодинамики, материаловедения и др.

Пусть ξ – координата химического превращения, протекающего по стехиометрическому уравнению (1) (переменная де Донде). Под траектори-

ей химического процесса будем понимать здесь кривую $p(\xi)$, $T(\xi)$ в пространстве переменных p–T–ξ. В теории гетерогенных химических реакторов [5, 6] используется представление об идеальном, равновесном температурном профиле $T(\xi)$ вдоль траектории *изобарного* химического процесса. Возможности оптимального управления температурой реакционной смеси ограничены допустимыми интервалами варьирования температуры смеси и внешнего теплоносителя, а также сложностью управления функцией теплового потока между реакционной смесью и внешним теплоносителем, которая должна быть жестко согласована со скоростью выделения (поглощения) теплоты в ходе реакции. При этом межфазный теплообмен неизбежно будет сопровождаться потерями термической эксергии материальных потоков.

Более радикальный путь снижения степени неравновесности химического превращения заключается в одновременном изменении переменных T и p в *адиабатном* процессе, в котором энергия подводится к (отводится от) реакционной смеси не в форме теплоты, а в форме механической работы. Оптимальное управление температурой и давлением ($T(\xi)$ и $p(\xi)$), обеспечивающее в каждой точке траектории минимальную величину химического сродства $A(\xi)$, теоретически возможно при синхронизированных во времени механическом расширении (сжатии) реакционной смеси и ее химическом превращении на катализаторных покрытиях рабочих поверхностей турбины (компрессора). Реализуемая при этом траектория есть адиабата-изоэнтропа химического процесса. Подобное решение служило бы альтернативой электрохимической реализации квазиравновесных химических превращений путем управления внешней разностью потенциалов на электродах.

Ниже выводятся уравнения адиабаты-изоэнтропы химического процесса и тем самым теоретически обосновывается существование данных режимов. Можно представить себе также различные варианты многоступенчатого приближения процесса к идеальной траектории с чередованием каталитической и механической стадий. В любом случае теоретические уравнения дают точные ориентиры для поиска возможных технических решений.

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ АДИАБАТЫ-ИЗОЭНТРОПЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Изменение текущего состава индивидуальной порции реакционной смеси в ходе реакции выражается через переменную де Донде:

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi, \qquad (3)$$

где n_i и n_{i0} – соответственно текущее и начальное количество молей i-го компонента в выделенной порции смеси. Параметры состояния смеси в квазиравновесном адиабатном процессе связаны между собой уравнением сохранения энтропии

$$S(T(p, \xi), p, \xi) = \text{const}, \qquad (4)$$

в котором функция $T(p, \xi)$ определяется неявным образом условием химического равновесия $A(T, p, \xi) = 0$. Последнее в случае смеси идеальных газов принимает форму

$$-\Delta_r G^\circ(T)/RT = \ln K_p = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \ln p_i =$$

$$= \sum_{i=1}^{k} \nu_i \ln(x_i p) = \ln p \sum_{i=1}^{k} \nu_i + \qquad (5)$$

$$+ \sum_{i=1}^{k} \nu_i \left[\ln(n_{i0} + \nu_i \xi) - \ln\left(\sum_{i=1}^{k} n_{i0} + \xi \sum_{i=1}^{k} \nu_i \right) \right].$$

Здесь $\Delta_r G^\circ(T)$ – изменение стандартной энергии Гиббса для реакции (1); R – газовая постоянная; K_p – константа равновесия реакции; p_i и x_i – парциальное давление и мольная доля i-го компонента смеси.

В совокупности уравнения (4) и (5) определяют искомую функцию изменения давления вдоль пути реакции $p(\xi)$. Рассматривая S как сложную функцию ξ, дифференцированием (4) получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{\xi} \frac{dp}{d\xi} + \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{p} \right] +$$

$$+ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} \frac{dp}{d\xi} + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{d\xi} = -\frac{(\partial S/\partial \xi)_{T,p} + (\partial S/\partial T)_{p,\xi}(\partial T/\partial \xi)_{p}}{(\partial S/\partial p)_{T,\xi} + (\partial S/\partial T)_{p,\xi}(\partial T/\partial p)_{\xi}}. \qquad (6)$$

Соответственно дифференцируя функцию $T = T(p, \xi)$ как сложную функцию ξ, имеем

$$dT/d\xi = (\partial T/\partial p)_{\xi} dp/d\xi + (\partial T/\partial \xi)_{p}. \qquad (7)$$

Уравнения (6) и (7) определяют равновесную траекторию процесса при заданных начальных условиях.

Входящие в правые части (6) и (7) производные найдем, исходя из условия химического равновесия (5) и уравнения энтропии смеси идеальных газов

$$S = \sum_{i=1}^{k} n_i S_i = \sum_{i=1}^{k} n_i (S_i^\circ(T) - R \ln p_i), \qquad (8)$$

где S_i – парциальная энтропия i-го компонента, $S_i^\circ(T)$ – его стандартная энтропия.

Используя соотношения (3), а также равенства $p_i = x_i p = p n_i / \sum_{i=1}^{k} n_i$, получим следующие выражения для производных энтропии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i S_i^\circ(T) - R\sum_{i=1}^{k} \nu_i \ln p_i =$$

$$= \Delta_r S^\circ(T) - R\ln K_p = \qquad (9)$$

$$= \Delta_r S^\circ(T) + \Delta_r G^\circ(T)/T = \Delta_r H^\circ(T)/T,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \sum_{i=1}^{k} n_i C_{p,i}^\circ(T)/T, \qquad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} = -\frac{R}{p}\sum_{i=1}^{k} n_i, \qquad (11)$$

где $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ – соответственно изменение стандартной энтропии и энтальпии в реакции (1); $C_{p,i}^\circ$ – теплоемкость i-го компонента.

Дифференцируя левую и правую части (5) по ξ при фиксированном p, имеем

$$-\frac{1}{RT}\left(\frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT} - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_p =$$

$$= \sum_{i=1}^{k} \frac{\nu_i^2}{n_i} - \left(\sum_{i=1}^{k} \nu_i\right)^2 / \sum_{i=1}^{k} n_i.$$

Отсюда с учетом термодинамических соотношений $d\Delta_r G^\circ(T)/dT = -\Delta_r S^\circ(T)$ и $\Delta_r G^\circ(T)/T + \Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T)/T$ получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_p = \frac{RT^2}{\Delta_r H^\circ(T)}\left[\sum_{i=1}^{k} \frac{\nu_i^2}{n_i} - \left(\sum_{i=1}^{k} \nu_i\right)^2 / \sum_{i=1}^{k} n_i\right]. \qquad (12)$$

Аналогичным образом, дифференцируя (5) по p при фиксированном ξ, найдем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\xi = \frac{1}{p}\frac{RT^2}{\Delta_r H^\circ(T)}\sum_{i=1}^{k} \nu_i. \qquad (13)$$

Подставляя выражения (9)–(13) в уравнения (6) и (7) и заменяя n_i на мольные доли x_i, в окончательном виде получим

$$\frac{dp}{d\xi} = p\left\{\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{T}{\Delta_r H^\circ}\left[\sum_{i=1}^{k} \frac{\nu_i^2}{x_i} - \left(\sum_{i=1}^{k} \nu_i\right)^2\right]\times\right.$$

$$\left.\times \sum_{i=1}^{k} x_i C_{p,i}^\circ\right\} \Big/ \left\{\sum_{i=1}^{k} n_i\left[1 - \frac{T}{\Delta_r H^\circ}\sum_{i=1}^{k} \nu_i \sum_{i=1}^{k} x_i C_{p,i}^\circ\right]\right\}; \qquad (14)$$

$$\frac{dT}{d\xi} = T\left\{\sum_{i=1}^{k} \nu_i + \frac{RT}{\Delta_r H^\circ}\left[\sum_{i=1}^{k} \frac{\nu_i^2}{x_i} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \left(\sum_{i=1}^{k} \nu_i\right)^2\right]\right\} \Big/ \left\{\sum_{i=1}^{k} n_i\left[1 - \frac{T}{\Delta_r H^\circ}\sum_{i=1}^{k} \nu_i \sum_{i=1}^{k} x_i C_{p,i}^\circ\right]\right\}. \qquad (15)$$

Предельно ясную форму полученные выражения приобретают в том случае, когда реакция не сопровождается изменением числа молей, т.е. при $\sum_{i=1}^{k} \nu_i = 0$. В этом случае знаки производных $dp/d\xi$ и $dT/d\xi$ совпадают со знаком энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$. Отсюда следует вывод, что равновесный режим эндотермической реакции реализуется при сжатии и разогреве реакционной смеси, а равновесный режим экзотермической реакции – при расширении и охлаждении смеси.

Объемный эффект реакции оказывает существенное влияние на конфигурацию равновесной траектории. Для большинства реакций отношение $\sum_{i=1}^{k} \nu_i / \Delta_r H^\circ$ в знаменателе (14) и (15) есть положительная величина (как правило, диссоциативный процесс является эндотермическим, и напротив, ассоциативный процесс – экзотермическим). Тогда, учитывая, что $\sum_{i=1}^{k} (\nu_i^2/x_i) > (\sum_{i=1}^{k} \nu_i)^2$, на основе формул (14) и (15) можно заключить, что положительный объемный эффект реакции ($\sum_{i=1}^{k} \nu_i > 0$) уменьшает требуемую степень сжатия и разогрева смеси, а отрицательный объемный эффект реакции соответственно снижает требуемую степень расширения и охлаждения смеси. При относительно малой абсолютной величине $\Delta_r H^\circ$ объемный эффект реакции приобретает превалирующее значение; в пределе при $\Delta_r H^\circ \longrightarrow 0$ знаки производных $dp/d\xi$ и $dT/d\xi$ изменяются на противоположные: для равновесного ведения диссоциативного процесса необходимо непрерывное расширение смеси, а для ассоциативного процесса – сжатие.

УРАВНЕНИЕ АДИАБАТЫ-ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Очевидно, что равновесные адиабатные траектории реакции частично или даже практически

во всем интервале изменения состава реакционной смеси (как, например, при окислении углеводородного топлива) могут лежать вне области технически используемых давлений и температур. В такой ситуации в соответствующем диапазоне изменения состава термодинамически наиболее выгодной становится траектория, отвечающая не нулевому, а конечному минимальному производству энтропии при заданных ограничениях по давлению и температуре.

Для экзотермических реакций со значительными тепловыми эффектами ограничения по температуре, связанные с потерей термической стабильности конструкционных материалов или катализаторных покрытий, будут играть роль, в первую очередь, на начальном участке равновесной траектории процесса (т.е. при относительно малых степенях превращения). Достаточно очевидно, что в этом случае адиабатной траекторией с минимальным производством энтропии вплоть до точки пересечения ее с равновесной траекторией будет адиабата-изотерма, соответствующая верхней границе допустимого температурного интервала.

Дифференциальное уравнение адиабаты-изотермы реакции получим из следующих соображений. Чтобы выполнить условие $T = \text{const}$, снижение температуры индивидуальной порции смеси вследствие ее изоэнтропного расширения в турбине (которое наблюдалось бы в отсутствие катализатора) $d_1T = (\partial T/\partial p)_{\xi, S}dp$ должно быть в точности скомпенсировано повышением температуры смеси d_2T в результате выделения теплоты реакции (которое наблюдалось бы в обычном адиабатном гетерогенном реакторе): $d_2T = (\partial T/\partial \xi)_{p, H}d\xi = -d_1T$. Отсюда получаем условие для скорости расширения смеси по ходу протекания реакции:

$$\frac{dp}{d\xi} = -\frac{(\partial T/\partial \xi)_{p, H}}{(\partial T/\partial p)_{\xi, S}}. \qquad (16)$$

Используя известные термодинамические соотношения, для смеси идеальных газов найдем

$$\frac{dp}{d\xi} = p\Delta_r H^\circ / RT \sum_{i=1}^{k} n_i(\xi). \qquad (17)$$

Полученное уравнение оказывается частным случаем формулы (14) при асимптотическом переходе $T\sum_{i=1}^{k} x_i C^\circ_{p, i}/\Delta_r H^\circ \longrightarrow 0$, что, конечно, заранее не было очевидно.

Примеры расчета термодинамически выгодных адиабатных траекторий для представительных гетерогенно-каталитических процессов и оценки достигаемых термодинамических эффектов будут даны в следующем сообщении.

Данная работа выполнена в рамках проекта А.011.4 Федеральной программы “Интеграция”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бродянский В.М., Фратшер В., Михалек К.* Эксергетический метод и его приложения. М.: Энергоатомиздат, 1988.
2. *Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П.* Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988.
3. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов / Пер. с франц. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
4. *Де Гроот С., Мазур П.* // Неравновесная термодинамика / Пер. с англ. М.: Мир, 1964.
5. *Mansson B., Andresen B.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986. V. 25. № 1. P. 59.
6. *Elnashaie S.S., Abashar M.E., Al-Ubaid A.S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. № 11. P. 2015.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 611–618

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 539.192

МИКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СТАТИСТИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ РОСТА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА

© 2000 г. Ю. В. Алексеев*, В. А. Битюрин**

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

**Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 20.01.99 г.

При использовании микрокинетического подхода и основных представлений теории зародышеобразования Я.Б. Зельдовича получена замкнутая система уравнений, описывающая кинетику роста жидкой фазы из пересыщенного пара на всех стадиях, начиная с флуктуационного образования капель вплоть до образования консолидированной фазы. Показано, что все известные результаты (равновесное распределение, скорость зародышеобразования, описание процесса коалесценции) воспроизводятся из этой системы как частные случаи. С помощью полученной системы уравнений (в отличие от уравнений статистической модели Зельдовича), явно содержащей кинетические параметры процессов в газовой фазе (коэффициент диффузии) и на границе газ–жидкость (коэффициент аккомодации), показана возможность оценить в этих терминах область применимости тех или иных приближений, и, в частности, оценить характерное время образования зародышей.

В классических работах [1] дается замкнутое описание процесса образования зародышей жидкой фазы из пересыщенного пара ее молекул на основе уравнения Фоккера–Планка для функции распределения $f(r)$ капель жидкой фазы по их радиусам r, определяющее эволюцию системы жидкость–пар в терминах процесса переноса в пространстве размеров r. Это описание применено, однако, лишь для капель с размерами, меньше некоторого критического, а именно размера зародыша $r_{зар}$, которым является капля, находящаяся в неустойчивом равновесии с паром. Такое ограничение обусловлено тем, что рост капель при $r \le r_{кр}$ определяется флуктуационным механизмом, в то время как при $r \ge r_{кр}$ основную роль в кинетике роста капель играют макроскопические процессы [1] диффузии молекул в газовой фазе или их конденсации на межфазной границе.

Аналогичный [1] подход был использован [2] для описания процесса коалесценции при $r \gg r_{зар}(0)$ (размер зародыша, соответствующий начальной концентрации насыщенного пара). Явление коалесценции заключается в том, что вследствие интенсивного расхода молекул пара на образование капель его концентрация уменьшается со временем, а следовательно, увеличивается равновесный размер зародыша, и те из ранее образовавшихся зародышей, которые не успели превысить новое критическое значение, испаряются, поставляя молекулы для роста капель, превышающих критическое значение. Процесс заканчивается образованием одной большой капли (консолидированной фазы), завершая таким образом процесс фазового перехода пар–жидкость.

Процесс коалесценции в [2] описан на основе самосогласованной модели, позволяющей связать функцию распределения капель $f(r, t)$ и концентрацию $n(t)$ молекул газовой фазы с кинетикой макропроцессов.

Таким образом, в [1] и [2] не рассматривается промежуточная стадия роста жидкой фазы, в которой равно существенны и флуктуационный и макроскопический механизмы изменения размеров капель. В данной работе предлагается такое обобщение моделей [1] и [2], в которой весь процесс роста жидкой фазы описывается единой самосогласованной системой уравнений, а результаты [1, 2] следуют из нее как частные предельные случаи.

Для реализации поставленной задачи мы, в отличие от авторов [1, 2], основывающихся исключительно на статистическом подходе, в котором нет необходимости при рассмотрении элементарных актов присоединения или отрыва от капли отдельных молекул, опирались на микрокинетическую схему, предложенную Р. Беккером, В. Деренгом [3] и М. Фольмером [4], в которой флуктуационный рост капель рассмотрен на уровне этих элементарных актов. Однако в [3, 4] при получении конечного выражения для скорости зародышеобразования путем интегрирования уравнений микрокинетической схемы были приняты некорректные допущения о применимости к малым кластерам термодинамических представлений, что привело авторов [3, 4] к ошибочным результатам. В частности, как показано в [1], при кор-

ректном подходе существует зависимость скорости зародышеобразования от макрокинетических факторов, которая отсутствует в [3, 4].

При интегрировании микрокинетических уравнений мы использовали граничные условия, принятые в [1], что позволяет, в частности, воспроизвести все результаты [1]. В то же время использование в качестве исходных микрокинетических уравнений [3, 4] позволяет обобщить результаты [1, 2] на всю область изменения размеров капель, истолковать их на уровне элементарных актов и сформулировать условия применимости результатов [1] или [2]. В частности, при использовании микрокинетической схемы можно оценить инкубационный период (характерное время роста капель до критического размера $r = r_{зар}$) и сопоставить его с характерным временем между элементарными актами, т.е. с временем свободного пробега в газовой фазе.

МИКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

Общие соотношения. В микрокинетической схеме мы будем оперировать со следующими общеизвестными соотношениями [4, 5]. Размер зародышей, определяемый из условия термодинамического равновесия

$$r_{зар} = \frac{r_0}{\ln[n_{нас}(r)/n_{нас}]}, \quad r_0 = \frac{2\sigma V_ж}{kT}, \qquad (1)$$

где $n_{нас}(r)$ – концентрация пара, равновесного с каплей размера $r_{зар}$, $n_{нас}$ – его концентрация над плоской поверхностью жидкости, r_0 – характерный размер зародыша, зависящий от поверхностного натяжения σ, объема $V_ж$ на одну молекулу жидкой фазы и температуры. Соотношение (1) иногда удобно использовать в виде

$$n = n_{нас}\exp\{r_0/r\} = n(r), \qquad (2)$$

где $n(r)$ очевидно имеет смысл концентрации насыщения над каплей радиуса r.

Поток конденсации (молек/(м^2 с)) на жидкую каплю размера r

$$J^+ = (\alpha_c u/4)n_s, \qquad (3)$$

где n_s – концентрация пара на поверхности капли.

Поток испарения

$$J^- = (\alpha_c u/4)n(r), \qquad (4)$$

где α_c – коэффициент аккомодации, u – средняя скорость молекул в газовой фазе.

Используя (1) и (2), из (3) и (4) получим

$$J^+(r) = (\alpha_c u/4)n_{нас}\exp\{r_0/r_{зар}\}, \qquad (5)$$

$$J^-(r) = (\alpha_c u/4)n_{нас}\exp\{r_0/r\}. \qquad (6)$$

Из этих выражений находим поток конденсации

$$J_{конд} = J^+ - J^- = (\alpha_c u/4)n_{нас}(\exp\{r_0/r_{зар}\} - \exp\{r_0/r\}). \qquad (7)$$

Равновесная функция распределения капель по размерам для равновесного распределения, найденная с использованием теории флуктуации, имеет вид [5]

$$f_0(r) = C\exp\{-R_{min}(r)/kT\}, \quad r \le r_{зар}, \qquad (8)$$

где

$$R_{min}(r) = 4\pi r^2\sigma - \frac{2\sigma}{r_{зар}}\frac{4}{3}\pi r^3 \qquad (9)$$

минимальная работа при изотермическом образовании из газовой фазы капли размера r, а C – произвольная (в термодинамическом подходе) постоянная; $R_{min}(r)$ имеет максимальное значение при $r = r_{зар}$, а $f_0(r)$ в этой точке имеет резкий минимум.

Дискретная схема. Если Z_n – число зародышей (в м^3), состоящих из N молекул, P_N^+ – вероятность присоединения к зародышу из N частиц одной молекулы, P_N^- – вероятность отрыва от него одной молекулы, то схему образования зародышей можно представить как последовательность мономолекулярных реакций [3, 4]

$$Z_{N-1} \underset{P_N^-}{\overset{P_{N-1}^+}{\rightleftarrows}} Z_N \underset{P_{N+1}^-}{\overset{P_N^+}{\rightleftarrows}} Z_{N+1}, \qquad (10)$$

где

$$P_N^+ = J^+(r)4\pi r^2\big|_N, \qquad (11)$$

$$P_N^- = J^-(r)4\pi r^2\big|_N, \qquad (12)$$

в соответствии с (3) и (4),

$$N = \frac{4}{3}\pi r^3\frac{1}{V_ж}. \qquad (13)$$

Кинетические уравнения в пространстве числа частиц N определяются уравнением баланса числа зародышей сорта N

$$dZ_N/dt = I_N - I_{N+1}, \qquad (14)$$

где

$$I_N = Z_{N-1}P_{N-1}^+ - Z_N P_N^- \qquad (15)$$

– поток в этом пространстве, имеющий смысл скорости образования зародышей из N частиц в 1 м^3 за 1 с. Эти уравнения дополняются законом сохранения числа частиц

$$n(t) - n_{нас} + \sum Z_N N = n(0) - n_{нас}. \qquad (16)$$

Система кинетических уравнений (14)–(16) замкнута (если не учитывать процессов переноса) и

дает исчерпывающую информацию об эволюции системы при заданных начальных условиях, например, $n(0) = Z(0)$, $Z_N(0) = 0$ ($N = 2, 3, \ldots$).

В отличие от термодинамического подхода [1], применимого для $r < r_{зар}$, т.е. для времени, меньшего времени образования зародышей, кинетическая схема (14)–(16) пригодна и для описания последующей эволюции системы. При необходимости в ней могут быть учтены и диффузные ограничения по переносу в газовой фазе при конденсации или испарении молекул пара. Действительно, выражение (15) для потока I_N (т.е. для скорости образования капель из N молекул) можно представить в виде:

$$I_N = Z_N(P_N^+ - P_N^-) + (Z_{N-1}P_{N-1}^+ - Z_N P_N^+). \quad (17)$$

Из физической картины процессов следует, что в надкритической области ($r > r_{зар}$) капли должны расти необратимо по макрокинетическим закономерностям, поскольку вероятность обратного перехода мала. Этой ситуации в (17) соответствует первый член. Согласно (7), он может быть представлен в виде

$$Z_N(P_N^+ - P_N^-) = Z_N 4\pi r^2 \frac{\alpha_c u n}{4}\left(1 - \exp\left\{\frac{r_0}{r} - \frac{r_0}{r_{зар}}\right\}\right) =$$

$$= Z_N 4\pi r^2 J_{конд}(r),$$

где $J_{конд}(r)$ – макрокинетический поток частиц пара на каплю. Из этого следует, что второй член в (17) мал при больших N. Поэтому, в отличие от области $r < r_{зар}$, где Z_N сильно зависит от N (или r), при $r > r_{зар}$ величина Z_N является медленной функцией N.

Получение равновесного распределения из кинетической схемы. В этом случае поток I_N в пространстве N отсутствует, т.е. из (15) следует

$$Z_N/Z_{N-1} = P_{N-1}^+/P_N^- = J^+(r)/J^-(r). \quad (18)$$

Последнее равенство в (18) вытекает из (11) и (12), если принять во внимание, что значение r для P_{N-1}^+ и P_N^- одно и то же [3].

Решение уравнения (18) можно осуществить, переходя к непрерывной переменной N (или r). При этом, однако, необходимо учитывать, что функция равновесного распределения $f_0(r)$ имеет область резкого изменения (около $r \sim r_{зар}$). Поэтому от соотношения (18) перейдем к эквивалентному ему

$$\ln(Z_N/Z_{N-1}) = \ln(J^+(r)/J^-(r)), \quad (19)$$

из которого разложением в ряд Тейлора $\ln Z_{n-1} \cong \cong \ln Z_n - d\ln Z_n/dN$ получаем дифференциальное уравнение

$$d\ln Z_N/dN = \ln(J^+(r)/J^-(r)). \quad (20)$$

Учитывая (5) и (6), получаем

$$\int_1^N \frac{d\ln Z_N}{dN} dN = -\int_0^r \frac{4\pi r^2}{V_ж}\left(\frac{r_0}{r} - \frac{r_0}{r_{зар}}\right)dr,$$

где

$$r(N)|_{N\to 1} \longrightarrow 0,$$

$$\ln Z_N - \ln Z_1 = -\left(r_0 2\pi r^2 - \frac{r_0}{r_{зар}}\frac{4}{3}\pi r^3\right)\frac{1}{V_ж}.$$

Используя (1) и (9), получим: $\ln Z_N - \ln Z_1 = -R_{min}/kT$. Таким образом, решением уравнения (18) является

$$Z_N = Z_1 \exp\{-R_{min}(N)/RT\}. \quad (21)$$

Перейдем в (21) к функции распределения зародышей по размерам, согласно следующему определению:

$$\sum_N^{N+\Delta N} Z_N = Z(N^*)\Delta N = Z(r)\frac{4\pi r^2 \Delta r}{V_ж} \equiv f_0(r)dr, \quad (22)$$

где $N \in [N, N + \Delta N]$.

Из (21) и (22) при $\Delta r \longrightarrow 0$ получаем, в соответствии с [5]

$$f_0(r) = n\frac{dN}{dr}\exp\left\{-\frac{R_{min}(r)}{RT}\right\}, \quad (23)$$

что совпадает с термодинамически полученным в [5] выражением (8), но, в отличие от него, из микроскопического подхода в (23) вычислена предэкспонента.

КОРРЕКТНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ПОТОКА В ПРОСТРАНСТВЕ РАЗМЕРОВ

В [1] использовано линейное по $f(r)$ и df/dr выражение для потока частиц $S(r)$ в пространстве размеров r

$$S(r) = -B(\partial f/\partial r) + Af. \quad (24)$$

Покажем, что оно может быть получено разными способами из выражения (15) для потока I_N в дискретном пространстве числа частиц N. Оказывается, однако, что оно непригодно для описания эволюции системы для всех r (т.е. для всего интервала времени роста жидкой фазы).

Вместо (24) предлагается нелинейное выражение для $S(r)$, которое не имеет указанного недостатка и из которого, в частности, (24), а также результаты [2] вытекают как частный случай.

Для получения искомого выражения преобразуем (15) к виду

$$I_N = Z_N(\exp\{\ln(Z_{N-1}/Z_N)\}P^+_{N+1} - P^-_N) \quad (25)$$

или, с учетом (11) и (12),

$$I_N = Z_N 4\pi r^2(\exp\{\ln(Z_{N-1}/Z_N)\}J^+ - J^-(r)), \quad (26)$$

где J^+, согласно (11), не зависит от r.

Разлагая $\ln Z_{N-1}$ в ряд, получаем из (26)

$$Z_N(4\pi r^2/V_ж) = f(r), \quad dN = (4\pi r^2/V_ж)dr,$$

$$I_N = Z_N 4\pi r^2(\exp\{-(\ln Z_N/dN)\}J^+ - J^-(r))$$

и далее соотношение

$$S(r) \equiv I_N = f(r)V_ж \times \left(\exp\left\{-\frac{d\ln[(V_ж/4\pi r^2)f(r)]}{dr}\frac{V_ж}{4\pi r^2}\right\}J^+ - J^-(r)\right), \quad (27)$$

которое является искомым выражением для потока $S(r)$ в пространстве размеров r.

При выводе (27) мы следовали подходу, использованному в (18)–(23) при выводе из микрокинетической схемы равновесного распределения, учитывающему быстрое изменение функции распределения $f(r)$ в окрестности $r \sim r_{зар}$, так что корректное разложение в ряд Тейлора необходимо проводить не для Z_{N-1}, а для $\ln Z_{N-1}$, который a priory обладает лучшей сходимостью. Тождественное преобразование (15) в (25) позволяет реализовать это разложение и получить (27).

Убедимся, что линейные разложения (15) некорректны для всей области r. Действительно, простейшее из них, полученное при разложении $Z_{N-1} = Z_N - dZ_N/dN$, приводит к следующему выражению:

$$I_N = Z_N(P^+_N - P^-_N) - P^+_{N-1}(dZ_N/dN). \quad (28)$$

Оно содержит переход к макрокинетике при $N \longrightarrow \infty$ (первый член преобладает). При переходе к равновесному пределу $I_N = 0$ вместо (20) получаем

$$d\ln Z_N/dN = (1 - J^+/J^-(r)).$$

Это выражение может быть получено из (20) в пределе $J^+ \longrightarrow J^-$, справедливому, согласно (7), лишь при $r \longrightarrow r_{зар}$. Таким образом, выражение (28) не пригодно для описания системы во всей области ее эволюции.

Другой способ линеаризации общего выражения (27) может быть получен в приближении $S/fJ^-V_ж \ll 1$. Оно означает, что скорость S образования (или гибели) капель намного меньше скорости исчезновения капель при воображаемом одностороннем процессе отрыва (испарении) от капель по одной молекуле.

Очевидно, что это справедливо всегда, исключая случай, когда капля оказывается в ненасыщенном по отношению к ней паре. Поскольку общая схема должна предполагать возможность описания и таких ситуаций (которые возникают в стадии коалесценции), данное приближение может быть использовано только для начальных стадий, включая процесс зародышеобразования.

Получим это разложение из (27)

$$\exp\left\{-\frac{1}{4\pi r^2/V_ж}\frac{d\ln[(V_ж/4\pi r^2)f(r)]}{dr}\right\} =$$

$$= \frac{S}{fV_ж J^+} + \frac{J^-}{J^+} = \frac{J^-}{J^+}\left(1 + \frac{S}{fV_ж J^-}\right),$$

$$\frac{1}{4\pi r^2/V_ж}\frac{d\ln[(V_ж/4\pi r^2)f(r)]}{dr} =$$

$$= \ln\frac{J^+}{J^-} - \ln\left(1 + \frac{S}{fV_ж J^-}\right) \cong \ln\frac{J^+}{J^-} - \frac{S}{fV_ж J^-},$$

откуда

$$S = fV_ж J^- \ln\frac{J^+}{J^-} - fV_ж J^- \frac{1}{4\pi r^2/V_ж}\frac{d\ln[(V_ж/4\pi r^2)f(r)]}{dr}. \quad (29)$$

Ниже будет показано, что выражение (29) соответствует модели [1]. Оно дает равновесное распределение при $S = 0$. Для стадии макрокинетики (при $r \longrightarrow \infty$) второй член в (29) мал и поэтому

$$S = fV_ж J^- \ln(J^+/J^-)$$

вместо точного выражения для скорости макроэволюции системы

$$S = fV_ж(J^+ - J^-).$$

Эти два выражения для S несовместимы. Это означает, что разложение (29) действительно непригодно для описания макроэволюции ($r \gg r_{зар}$).

ПОЛНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ РОСТА ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Выражение (27) для потока $S(r, t)$ содержит, согласно (3), значение $n_s(t)$ концентрации пара на поверхности капель. Очевидно, что оно определяется как скоростью гетерогенного процесса конденсации, так и диффузионным подводом мо-

лекул пара к поверхности, и поэтому отличается от среднего значения $\bar{n}(r, t)$ концентрации пара.

Для определения n_s достаточно решить следующую стационарную краевую диффузионную задачу для одиночной капли радиуса r:

$$\frac{1}{\rho}\frac{d}{dr}\left(\rho\frac{dn}{d\rho}\right) = 0, \quad n|_{\rho\to\infty} = n_\infty,$$

$$D\frac{dn}{d\rho}\bigg|_{\rho=r} = \frac{\alpha_c u}{4}(n_s - n_{нас}(r)),$$

что дает

$$n_s = \frac{(D/r)n_\infty + (\alpha_c u/4)n_{нас}(r)}{D/r + \alpha_c u/4}. \qquad (30)$$

В самом деле, поскольку жидкая фаза (капли) образуется из газовой, отличающихся по плотности на несколько порядков, то размер капель r всегда существенно меньше расстояния между ними. В то же время из (30) видно, что характерная диффузионная длина порядка r, т.е. диффузионные зоны около капель малы, они не перекрываются, а следовательно, правомочна постановка краевой задачи с $n|_{\rho\to\infty} = n_\infty$ для каждой из капель, причем $n_\infty = \bar{n}(t)$, а единственной причиной нестационарности является параметрическое, адиабатически медленное изменение средней концентрации $\bar{n}(r, t)$ вследствие фазового перехода.

Таким образом, для всех капель

$$n_s = \frac{(D/r)\bar{n}(t) + (\alpha_c u/4)n_{нас}(r)}{D/r + \alpha_c u/4}, \qquad (31)$$

$$\frac{dr}{dt} = V_ж\frac{(D/r)(\alpha_c u/4)}{D/r + \alpha_c u/4}(\bar{n}(t) - n_{нас}(r)) \qquad (32)$$

(последнее также получено из решения краевой задачи).

Из (31) и (32) видно, что диффузионный режим роста капель реализуется при условии $D/r \ll \alpha_c u/4$, или, учитывая, что $D \cong (1/3)u\lambda$ (λ – длина свободного пробега), при $r \gg 4\lambda/3\alpha_c$. Тогда

$$n_s \cong n_{нас}(r), \quad dr/dt = V_ж(D/r)(\bar{n}(t) - n_{нас}(r)), \qquad (33)$$

а в противоположном случае (кнудсеновский режим) – рост капель обусловлен кинетикой конденсации

$$n_s = \bar{n}(t), \quad dr/dt = V_ж(\alpha_c u/4)(\bar{n}(t) - n_{нас}(r)). \qquad (34)$$

Из (34) также следует, что исходное выражение (31) для n_s применимо и для самой начальной (при $r < r_{зар}$), флуктуационной стадии роста капель, поскольку в этом случае заведомо справедливо (34), т.е. поверхностная концентрация совпадает с объемной, как это и предполагается изначально в [1] или в [3–5].

Исходя из сказанного, мы вправе подставить в (27) выражения (31) и (32) для всех значений r. В результате получим уравнение

$$S(r, t) = f(r, t)V_ж\frac{\alpha_c u}{4}\times$$

$$\times\left[\exp\left\{-\frac{1}{4\pi r^2/V_ж}\frac{d\ln[(V_ж/4\pi r^2)f(r, t)]}{dr}\right\}\times\right. \qquad (35)$$

$$\left.\times\frac{(D/r)\bar{n}(t) + (\alpha_c u/4)n_{нас}(r)}{D/r + \alpha_c u/4} - n_{нас}(r)\right],$$

$$n_{нас}(r) = n_{нас}\exp\{r_0/r\},$$

связывающее поток S в пространстве размеров r с функцией распределения $f(r, t)$ и средней концентрацией пара $\bar{n}(t)$, справедливое для всех этапов эволюции системы.

Это уравнение должно быть дополнено уравнением неразрывности в пространстве размеров r, которое получается из (14) разложением в ряд $I_{N+1} = I_N + dI_N/dN$ (I_N – медленно изменяющаяся функция N) и последующим переходом к непрерывной переменной r

$$\partial f(r, t)/\partial t + \partial S(r, t)/\partial r = 0. \qquad (36)$$

Аналогично преобразуется уравнение материального баланса (16) (ср. с [2]):

$$\bar{n}(t) - n_{нас} + \int_0^\infty dr\frac{4/3\pi r^3}{V_ж}f(r, t) = \bar{n}(t = 0) - n_{нас}. \qquad (37)$$

Уравнения (35)–(37) представляют собой замкнутую систему уравнений относительно $f(r, t)$, $S(r, t)$ и $\bar{n}(t)$. Она содержит полную информацию об эволюции системы пересыщенный пар–жидкость для всех стадий фазового перехода, т.е. для всех моментов времени t, если дополнить ее соответствующими граничными и начальными условиями.

В соответствии с [1], поскольку для малых капель быстро устанавливается равновесие, начальным условием будет

$$f(r, t)|_{t\to 0} = f_0(r) \qquad (38)$$

и граничным

$$f(r, t)|_{r\to 0} = f_0(r), \qquad (39)$$

где $f_0(r)$ – равновесное распределение (8).

Граничное условие при больших r ($r \gg r_{зар}$) соответствует принятому в [2] выражению для потока на стадии коалесценции

$$S(r, t)|_{r\to\infty} = f(r, t)\frac{dr}{dt},$$

которое получается из асимптотического граничного условия

$$\left.\frac{d\ln(V_ж/4\pi r^2)f}{(4\pi r^2/V_ж)dr}\right|_{r\to\infty} = 0. \qquad (40)$$

В этом можно убедиться, сопоставляя разложение (35) при условии (40) с прямым вычислением dr/dt из краевой задачи.

Граничное условие (40) вытекает из физической картины процесса при $r \gg r_{кр}$, которая (см. обсуждение формулы (17)) соответствует макрокинетическому механизму роста капель.

ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ РЕШЕНИЯ ПОЛНОЙ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ РОСТА ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Покажем, что известные из теории зародышеобразования результаты, в частности [1] и [2], могут быть получены из полной системы уравнений (35)–(40) как частные или предельные случаи.

Равновесное распределение. Оно соответствует отсутствию потока в пространстве размеров r. Полагая в (35) $S = 0$ и интегрируя полученное дифференциальное уравнение, получаем выражение (23) для $f_0(r)$. Подставляя $f_0(r)$ в (37), можно убедиться, что $\bar{n}(t) \cong \bar{n}(0)$, т.е. в полном соответствии с термодинамической теорией флуктуационного образования зародышей, концентрация в газовой фазе вследствие расхода ее на образование капель не изменяется. Уравнение (36) поэтому выполняется тривиальным образом.

Стационарная скорость зародышеобразования. На начальной стадии роста жидкой фазы ($r \le r_{кр}$) так же, как и при равновесном распределении, механизм образования капель флуктуационный и концентрация $\bar{n}$ не изменяется. Однако функция распределения f и поток S в реальном процессе зависят от времени. Тем не менее, для оценки характерной скорости зародышеобразования S можно рассмотреть задачу о стационарном потоке (при условии, что все образовавшиеся зародыши будут удаляться из системы). Она была решена Я.Б. Зельдовичем [1] (нестационарная задача будет рассмотрена ниже). Получим это решение, исходя из сформулированной на основе микрокинетической схемы системы уравнений (35)–(40).

Сначала преобразуем полученное из (35) в линейном приближении выражение (29) к виду

$$S = -f_0 J^- \frac{V_ж^2}{4\pi r^2}\frac{d(f/f_0)}{dr}, \qquad (41)$$

используя в (29) равновесный предел: $S = 0$ при $f = f_0$. Следуя [1], интегрирование (41) с использованием граничного условия (39) дает

$$\frac{1}{S} = \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 dr}{V_ж^2 J^- f_0(r)}. \qquad (42)$$

Применяя далее соотношение

$$\ln f_0 \frac{V_ж}{4\pi r^2}\Bigg|_0^r = \int_0^r \frac{4\pi r^2}{V_ж}\ln\frac{J^+}{J^-} = -\frac{R_{min}}{kT},$$

вытекающее из (35) в пределе равновесного распределения, которое также можно записать в виде

$$-\frac{dR_{min}}{kTdr} = \frac{4\pi r^2}{V_ж}\ln\frac{J^+}{J^-}\Bigg|,$$

преобразуем входящую в (42) функцию к виду

$$f_0 J^- \frac{V_ж^2}{4\pi r^2} = f_0 J^+ \frac{J^-}{J^+}\frac{V_ж^2}{4\pi r^2} = \bar{n}\frac{4\pi r^2}{V_ж}\exp\left\{-\frac{R_{min}}{kT}\right\}\times$$
$$\times\frac{\alpha_c u(D/r)\bar{n} + (\alpha_c u/4)n_{нач}(r)}{D/r + \alpha_c u/4}\times \qquad (43)$$
$$\times\exp\left\{-\frac{dR_{min}/dr}{kT}\frac{V_ж}{4\pi r^2}\right\}\frac{V_ж^2}{4\pi r^2},$$

где также учтено выражение (23) для $f_0(r)$ и зависимость $J^+ = (\alpha_c u/4)n_s$ от n_s, представленную в (31).

Показатель экспоненты в (43) содержит функцию

$$R_{min}(r) + \frac{V_ж}{4\pi r^2}\frac{dR_{min}}{dr}.$$

Ее можно рассматривать как разложение в ряд Тейлора функции $R_{min}(r + V_ж/4\pi r^2)$ около точки r. Поскольку $V_ж/4\pi r^2 \ll 1$, то очевидно, что в этом разложении второй член мал, так что в (43) членом с dR/dr в экспоненте можно пренебречь. Подставляя после этого (43) в (42), находим

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{V_ж}\int_0^\infty \frac{\exp\{R_{min}(r)/kT\}}{\frac{\alpha_c u}{4}\frac{(D/r)\bar{n} + (\alpha_c u/4)n_{нач}(r)}{D/r + \alpha_c u/4}}. \qquad (44)$$

Интеграл в (44) вычисляется, следуя [1], методом перевала вблизи точки $r = r_{зар}$, так что окончательное выражение для скорости зародышеобразования принимает вид

$$S = 2\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^{1/2} V_ж \bar{n}^2 \times$$
$$\times\frac{(D/r_{зар})(\alpha_c u/4)}{D/r_{зар} + \alpha_c u/4}\exp\left\{-\frac{R_{min}(r_{зар})}{kT}\right\}. \qquad (45)$$

Оно полностью совпадает с полученным Я.Б. Зельдовичем в [1] результатом, если принять во внимание (23) для f_0 и предположить, что рост капель лимитируется диффузией, что, вероятно, имеет место в рассмотренном в [1] случае роста зародышей из пересыщенного раствора, в котором коэффициенты диффузии на несколько порядков меньше, чем в газовой фазе.

Подчеркнем, что (45), в отличие от [1], получено без каких-либо неконтролируемых допущений, но в то же время с учетом корректно поставленных в [1] граничных условий для f применительно к используемой нами микрокинетической схеме.

Нестационарная задача о зародышеобразовании и оценка характерного времени роста капель при $r \le r_{зар}$. Подставляя линейное разложение (41), справедливое при $r \le r_{зар}$, в уравнение неразрывности (36), получим нестационарное уравнение диффузии в пространстве размеров капель

$$\frac{\partial(f/f_0)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left[D_r \frac{\partial(f/f_0)}{\partial t}\right], \qquad (46)$$

где "коэффициент диффузии" в пространстве размеров r

$$D_r = \frac{V_ж^2 J^-(r)}{4\pi r^2} = \frac{V_ж^2 \alpha_c n_{нас} u}{16\pi r^2} e^{r_0/r} \qquad (47)$$

зависит от размера капель $r(t)$. Решение этого чрезвычайно сложного уравнения должно осуществляться в рамках полной системы (35)–(40).

Мы здесь воспользуемся (46) и (47) лишь для оценки характерного времени образования капель докритических размеров $r \le r_{зар}$. Однако прежде необходимо сделать существенное замечание относительно сопоставления характерных макроскопических масштабов времени эволюции системы с микрокинетическим. Очевидно, что в качестве последних должно быть выбрано время между актами присоединения молекул к капле, которое по порядку величины совпадает со временем свободного пробега,

$$r = \lambda/u, \quad \lambda = 1/n\pi d^2 D^{1/2}, \qquad (48)$$

где πd^2 – сечение столкновений молекул. Характерное время роста капли радиуса r равно характерному времени диффузии в пространстве размеров r, которое с учетом (47) определяется выражением

$$t_1 = \frac{r^2}{2D_r} = \frac{8\pi r^4 \exp\{-r_0/r\}}{\alpha u n_{нас} V_ж^2}. \qquad (49)$$

Из (48) и (49) находим соотношение

$$\frac{t_r}{\tau} = 111.7 \frac{n}{\alpha n_{нас}} \left(\frac{r}{d}\right)^4 \exp\left\{-\frac{r_0}{r}\right\}, \qquad (50)$$

где учтено, что $V_ж = d^3$.

Оценим это соотношение для воды при 20°C

$$d = 3.1 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad \sigma = 7.3 \times 10^{-2} \text{ Дж/м}^2,$$

$$r_0 = 10^{-9} \text{ м (см. (1))}.$$

Полагая также, что согласно [4], $\alpha_c \cong 1$ и пересыщение

$$n/n_{нас} \cong 3, \qquad (51)$$

$$t_r/\tau = 3.35 \times 10^2 (r/d)^4 e^{(-r_0/r)}. \qquad (52)$$

Минимальное время роста t_r будет для малых капель, для которых оценки, следующие из статистического подхода, весьма условны. Тем не менее, для кластеров из двух молекул ($r \sim 2d$) находим

$$t_r/\tau \sim 1.1 \times 10^3.$$

Абсолютное значение при $n_{нас} = 5.6 \times 10^{23}$ м$^{-3}$ (соответствующего давлению насыщенного пара воды 0.02 атм при 20°C), $n = 3n_{нас}$, $u = 600$ м/с, вычисленное по (48), равно $\tau \cong 2.3 \times 10^{-9}$ с, так что

$$t_r \sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ с}.$$

Максимальное значение t_r будет для $r = r_{зар}$.

Для рассматриваемого случая, согласно (1), $r_{зар} = r_0/\ln 3 = 0.9 \times 10^{-9}$ м, из (52) тогда находим

$$t_{r_{зар}}/\tau \sim 8.3 \times 10^3 \text{ и } t_{r_{зар}} \sim 1.9 \times 10^{-5} \text{ с}.$$

Из приведенных оценок можно сделать следующий общий вывод: время роста капель малых размеров $r \le r_{зар}$ всегда, как и должно быть в статистическом флуктуационном механизме, существенно больше времени свободного пробега, т.е. распределение $f(r, t)$ устанавливается в результате многочисленных актов присоединения и отрыва отдельных молекул.

Подчеркнем, что эти оценки возможны лишь в рамках развиваемого здесь микрокинетического подхода.

Коалесценция. Уравнения коалесценции [2] могут быть получены из общей системы уравнений (35)–(40) следующим образом. На этой стадии происходит значительное изменение концентрации газовой фазы, а следовательно, согласно (35)–(40), увеличение размеров зародышей $r_{зар}(\bar{n}(t)) \gg r_{зар}(\bar{n}(0))$, т.е. в соответствии с асимптотическим граничным условием (40), экспонен-

та в (35) может быть разложена в ряд, так что (35) принимает вид

$$S(r, t) = f(r, t)\frac{dr}{dt}, \qquad (53)$$

где dr/dt, согласно (32), определяется макроскопическим потоком на каплю размера r. Используя (7), преобразуем (32)

$$\frac{dr}{dt} = V_* \frac{(D/r)(\alpha_c u/4)}{D/r + (\alpha_c u/4)} \times$$
$$\times n_{нас}\left(\exp\left\{\frac{r_0}{r_{зар}(t)}\right\} - \exp\left\{\frac{r_0}{r}\right\}\right), \qquad (54)$$

$$\bar{n}(t) = n_{нас}\exp\{r_0/r_{зар}\}. \qquad (55)$$

Это уравнение описывает конденсацию на каплях ($dr/dt > 0$), больших (к моменту t) размера зародыша $r > r_{зар}(t)$ и испарение ($dr/dt < 0$) в обратном случае.

Соотношения (53)–(55) совместно с (36) и (37) представляют собой замкнутую систему уравнений, описывающих коалесценцию. Они полностью совпадают с используемыми в [2] уравнениями при $r_0/r_{зар}(t) \ll 1$, $r/r_{зар}(t) < 1$, т.е. при достаточно малых пересыщениях и при диффузионном режиме конденсации или испарения капель ($D/r \ll \ll \alpha_c u/4$), являясь, таким образом, обобщением [2].

Для процессов конденсации из газовой фазы кнудсеновский механизм коалесценции ($D/r \gg \gg \alpha_c u/4$), как правило, является определяющим на начальной стадии, и лишь на заключительном этапе он сменяется на диффузионный. Решение этой задачи хотя и отличается от предложенного в [2], но может быть проведено аналогичным методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в данной работе вывод системы уравнений кинетики роста жидкой фазы (35)–(40) из пересыщенного пара базируется на микрокинетической схеме мономолекулярных процессов [3, 4], которая может быть корректно использована лишь на основе статистического истолкования фазового перехода, предложенного в [1].

Установлено, что в частых предельных случаях решение полной системы уравнений (35)–(40) воспроизводит результаты, полученные из статистических моделей [1, 2]. Это дает основание полагать, что использование системы уравнений (35)–(40), справедливое на всех этапах процесса фазового перехода, будет продуктивно для решения реальных задач, таких, например, как количественное описание процесса образования аэрозолей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. § 99. С. 503.
2. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. § 100. С. 509.
3. *Becker R., Doring W.* // Ann. Phys. 1935. B. 24. S. 719.
4. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Т. 1. М.: Наука, 1979. 584 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 619–624

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8,537.226.1

КОМПЛЕКСНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТОНА НЕВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© 2000 г. А. К. Лященко*, В. С. Харькин**, А. С. Лилеев*, А. Ю. Засецкий*, П. В. Ефремов*

*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

**Волгоградский педагогический университет

Поступила в редакцию 28.12.98 г.

Изучены спектры комплексной диэлектрической проницаемости (ε' и ε") водных растворов ацетона в миллиметровой и сантиметровой области на частотах 10–120 ГГц. Квазиоптический метод модифицирован и применен для исследования поглощения, отражения и комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов неэлектролитов в высокочастотной части миллиметрового диапазона длин волн (80–120 ГГц). В растворах ацетона невысоких концентраций (<14 мол. %) во всем диапазоне частот установлено, что реализуется один релаксационный процесс дебаевского типа. В пределах точности эксперимента не выделены добавочное поглощение и дополнительные молекулярные релаксационные процессы в высокочастотной части миллиметрового диапазона. Найдены времена диэлектрической релаксации в растворах ацетона, которые оказались значительно больше, чем в воде при всех рассмотренных температурах (288–308 K). Показано, что такие изменения определяются стабилизационными эффектами, связанными с гидрофобной гидратацией (по-видимому, отсутствует "свободное вращение", предполагавшееся при размещении молекул ацетона в полостях псевдоклатратной постройки из молекул воды).

Вопросы, связанные с гидрофобной гидратацией в растворах, остаются в центре внимания исследователей [1]. Как показано в настоящее время разными методами, структура воды в этом случае не претерпевает значительных изменений при образовании специфических гидратных структур, обусловливающих появление данного феномена. В то же время в молекулярно-кинетических и структурных свойствах растворов явно выделяются особенности гидрофобной гидратации. В частности, они проявляются в растворах ацетона [2–4]. Характерные изменения обнаруживаются в релаксационных диэлектрических характеристиках водных растворов неэлектролитов и электролитов [5–14]. Это делает перспективным использование метода диэлектрической СВЧ-спектроскопии для изучения данного явления. Рассматриваемые в настоящей работе растворы ацетона относятся к модельным системам, где стабилизационные эффекты, связанные с действием неполярных групп на исходную структуру воды (гидрофобная гидратация), могут быть изучены в наиболее "чистом" виде. В отличие от растворов амидов, карбоновых кислот и других органических веществ, изученных нами ранее [6, 7], в этом случае отсутствуют сильные Н-связи, образуемые полярными группами молекул неэлектролитов с молекулами воды. Известно, что связи воды с молекулами альдегидов и кетонов оказываются значительно более слабыми по сравнению со связями вода–вода. В твердом состоянии это обусловливает образование клатратных гидратных структур (например, $(CH_3)_2CO \cdot 17H_2O$). Исследования их высокочастотных диэлектрических свойств и ЯМР-характеристик [15–17] показали, что молекулы неэлектролитов в клетках, образованных молекулами воды, двигаются достаточно независимо, а барьеры, определяющие их свободное вращение, невелики.

Аналогичная клатратная модель, допускающая появление свободного вращения, была предложена для молекул ацетона в водных растворах [9]. Она была использована для интерпретации их СВЧ-диэлектрических свойств в сантиметровой и миллиметровой области спектра [9, 10]. При этом принималось, что рассматриваемые высокочастотные диэлектрические изменения в растворах связаны только с состоянием молекул воды, так как свободное вращение молекул ацетона, находящихся в клатратных клетках, проявляется в субмиллиметровой области спектра. В то же время такая модель гидрофобной гидратации характеризует лишь один из возможных предельных случаев. Можно допустить и другие модели стабилизационных эффектов, реализующиеся при отсутствии свободного вращения молекул неэлектролитов, находящихся в полостях псевдоклатратной постройки из молекул воды.

Вращательная подвижность молекул в полостях зависит как от соответствия геометрической формы и размера растворенных частиц и образующихся клеток из молекул воды, так и от молекулярного взаимодействия рассматриваемых частиц и молекул воды, находящихся в обрамлении.

Соответственно электростатические поля молекул воды в разной степени оказывают влияние на предпочтительные ориентации диполей растворенных полярных молекул. Кроме того, в жидкости разнообразие клеточных структур из молекул воды может быть значительно больше, чем в кристаллических клатратных постройках. Они также должны быть более нарушенными тепловым движением по сравнению с твердым телом. Это обусловливает возможность дополнительных полярных взаимодействий и(или) слабых Н-связей $(CH_3)_2CO\cdots H_2O$. Соответственно при увеличении концентрации ацетона в растворе можно допустить размещение молекул не только в "больших" полостях псевдоклатратной структуры, но и в "малых" полостях, а также в других позициях тетраэдрической сетки из молекул воды (конкретный характер и трансформация которой в жидком состоянии так и не определены однозначно). Дополнительные взаимодействия и стерические несоответствия должны препятствовать "свободному" вращению молекул ацетона и, возможно, приводить к нарушению исходной сетки Н-связей.

В первом указанном случае частотные изменения величин ε' и ε'' в дебаевской области спектра определяются только состоянием молекул воды. Именно поэтому в начальной области концентраций их интерпретация может быть проведена в рамках клатратной модели [9, 10], где диэлектрические характеристики описываются сходным образом с твердыми клатратами ацетона. При этом некоторое добавочное поглощение возможно на частотах, которые в высокочастотной части миллиметрового диапазона определяют величины ε_∞ (высокочастотный предел диэлектрической проницаемости ε_∞ в этом случае должен расти при переходе от воды к раствору [9]). Тем самым в случае разных структурных моделей образования гидратных оболочек концентрационные зависимости ε_∞ могут даже различаться по знаку. Во втором случае частотные зависимости ε' и ε'' растворов ацетона при его небольших концентрациях в растворе представляют сложную суперпозицию, по крайней мере, двух процессов, непосредственно связанных с одной стороны с молекулами воды, с другой – с молекулами ацетона. При достаточно отличающихся дипольных моментах этих молекул и отсутствии усреднений за малые времена такому случаю соответствуют зависимости $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$, описывающиеся различными релаксационными моделями.

В работе [11] для описания спектров растворов ацетона используется уравнение Коула–Коула. В работе [12] для растворов невысоких концентраций применено уравнение Дэвидсона–Коула; в [9] рассматриваются два разделенных дебаевских процесса. Уравнение (1) работы [13] наиболее полно отражает как симметричный, так и несимметричный характер распределения времен релаксации в спектрах диэлектрической проницаемости в тех случаях, когда разные релаксационные процессы не слишком различаются между собою:

$$\varepsilon^*(i\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + (i\omega\tau_d)^{1-\alpha})^\beta, \qquad (1)$$

где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, τ – время релаксации, ε_∞ – высокочастотный предел дисперсии диэлектрической проницаемости, ω – круговая частота, величины α и β – параметры распределения времен релаксации. Если $\beta = 1$ и $\alpha \neq 0$, то мы переходим к формуле Коула–Коула, отвечающей симметричному распределению времен релаксации,

$$\varepsilon^*(i\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + (i\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}). \qquad (2)$$

Здесь τ – наиболее вероятное время релаксации. Если $\alpha = 0$ и $\beta \neq 1$, то получаем формулу Девидсона–Коула для асимметричного распределения времен релаксации, где τ – максимальное время релаксации

$$\varepsilon^*(i\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau_m)^\beta. \qquad (3)$$

Случай $\beta = 1$ и $\alpha = 0$ отвечает уравнению Дебая, соответствующему единственному процессу в рассматриваемом диапазоне частот.

Выбор и детализация тех или других моделей требуют получения полных диэлектрических спектров (включая высокочастотную часть миллиметрового диапазона) и достаточно точных измерений величин ε' и ε''. Однозначно установить вид зависимостей при наличии данных, полученных при ограниченном числе частот, не удается. До сих пор в литературе были приведены данные по измерению водных растворов ацетона при температурах 283–313 K только при трех или меньшем числе частот [11, 12, 18] (при измерениях на трех частотах длины волн составляют 106.7, 8.18 и 4.23 мм [12]). К сожалению, в справочнике [18] концентрации растворов не всегда указаны правильно. Настоящее исследование позволяет получить более полный диэлектрический спектр и проанализировать молекулярные процессы и вид функциональных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости во всем интервале частот микроволновой области, так как проведенное исследование включает высокочастотную часть миллиметрового диапазона. Измерения в области частот f = 80–110 ГГц до сих пор отсутствовали. Исследования в широком частотном диапазоне позволяют также рассмотреть специфику релаксационных процессов в КВЧ (крайне высокие частоты) диапазоне. В этой области частот наблюдаются интересные эффекты взаимодействия КВЧ-излучения с биологическими водными системами [14, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами было проведено систематическое исследование комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов ацетона в широком интервале частот (10–120 ГГц). В сантиметровой области спектра использовался метод диэлектрического стерженька в волноводе, описанный в [20]. Измерения проводились на частотах 10.22, 13.0, 16.0, 19.25, 23.5 и 25.0 ГГц. Точность измерения величин ε' и ε" составляла 1.5–2.0 и 2.5–3.0% соответственно. Полученные результаты по величинам ε' и ε" растворов в интервале концентраций при температурах 288, 298 и 308 K приведены в табл. 1.

Для исследований в высокочастотной части миллиметрового диапазона был применен квазиоптический метод, основанный на измерении поглощенной и отраженной от поверхности диэлектрика мощности плоской электромагнитной волны. В работе [21] он был предложен для исследования спиртов в диапазоне частот 25–36 ГГц. Нами разработана установка [19] на основе панорамного измерителя КСВН РеМ2.648.020 с рабочими частотами 79–120 ГГц, волноводных трактов, измерительных элементов, рупоров и измерительных ячеек. Измерение коэффициента поглощения K производится с помощью термостатируемой измерительной ячейки, в которой толщина слоя диэлектрика может плавно изменяться и контролироваться с помощью микрометра. Зависимость поглощенной мощности от толщины слоя определяет коэффициент поглощения. Измерение коэффициента отражения R производится относительным методом, при котором измерение мощности отраженной волны производится как от поверхности исследуемого диэлектрического образца, так и от идеально отражающей металлической пластины. Диэлектрическая проницаемость исследуемого диэлектрика связана с измеряемыми параметрами коэффициентами поглощения K и отражения R (при нормальном падении элект-

Таблица 1. Комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов ацетона в сантиметровом диапазоне длин волн

c, мол. %	10.22 ГГц		13 ГГц		16 ГГц		19.21 ГГц		23.5 ГГц		25 ГГц	
	ε'	ε"	ε'	ε"	ε'	ε"	ε'	ε"	ε'	ε"	ε'	ε"
						288 K						
H_2O	56.4	36.3	47.7	38.3	39.7	38.4	32.8	37.0	26.1	34.4	24.3	33.4
0.99	52.7	36.5	44.0	37.0	35.8	36.8	30.2	35.7	23.8	32.3	22.4	31.2
3.00	45.4	35.6	37.3	34.7	30.3	34.1	25.1	32.6	20.0	28.5	18.1	28.2
5.01	40.1	34.0	32.4	32.4	26.1	30.9	21.7	29.2	17.4	25.5	16.1	24.6
6.97	35.5	31.9	28.9	30.4	23.1	28.5	19.1	26.6	15.3	22.8	14.0	22.3
9.86	30.7	29.4	25.0	27.4	19.8	25.5	16.5	24.3	13.4	20.1	12.5	19.7
14.61	26.5	26.5	21.5	23.9	17.1	22.2	14.2	20.8	11.6	17.2	10.9	16.4
						298 K						
H_2O	62.3	30.4	55.5	34.0	48.5	36.1	41.9	36.7	34.5	36.0	32.4	35.5
0.99	59.2	30.7	52.2	33.6	45.1	35.3	38.4	35.8	31.4	34.4	29.7	33.6
3.00	53.2	31.4	45.8	33.1	39.2	33.5	33.4	33.9	26.5	31.4	25.3	31.1
5.01	47.8	31.2	40.7	31.7	34.9	31.9	29.2	32.0	23.0	28.9	21.5	28.6
6.97	43.2	30.5	36.6	30.5	30.8	29.9	26.3	29.9	20.2	26.8	19.1	26.3
9.86	38.1	29.0	32.1	28.5	26.6	27.2	22.3	27.5	17.5	23.4	16.7	23.2
14.61	33.2	26.2	27.1	25.6	22.8	23.9	19.2	24.2	15.1	20.1	14.2	19.6
						308 K						
H_2O	64.7	24.7	59.7	28.8	54.2	31.9	48.5	33.9	41.6	34.9	39.5	35.0
0.99	61.8	25.3	56.3	29.4	51.1	31.7	46.3	33.9	38.9	34.3	37.1	34.3
3.00	56.4	26.3	50.8	29.7	45.7	31.6	40.3	32.2	33.9	32.3	32.0	31.8
5.01	52.0	26.2	45.3	29.9	41.1	30.7	37.4	31.9	29.3	30.2	28.4	30.6
6.97	48.1	26.2	42.2	28.5	37.0	29.4	33.7	30.9	26.2	28.8	25.0	28.9
9.86	43.3	25.2	37.5	27.2	32.7	27.9	29.4	28.9	22.5	25.5	21.8	26.0
14.61	38.0	24.2	32.0	25.1	28.1	24.9	25.0	25.8	19.0	22.5	18.0	23.4

Таблица 2. Коэффициенты поглощения (K, дВ/мм), отражения (R) и комплексная диэлектрическая проницаемость (ε', ε") водных растворов ацетона в миллиметровом диапазоне длин волн при 298 K

c, мол. %	80 ГГц				90 ГГц				100 ГГц				110 ГГц			
	K	R	ε'	ε"	K	R	ε'	ε"	K	R	ε'	ε"	K	R	ε'	ε"
0	33.0	0.46	9.3	16.8	34.5	0.44	8.6	15.8	37.0	0.42	7.0	13.1	38.5	0.46	7.0	12.5
3.00	27.8	0.41	8.0	12.9	29.4	0.38	6.5	11.0	30.3	0.35	5.8	9.7	32.3	0.33	4.3	8.4
5.01	26.3	0.39	7.3	11.7	27.0	0.36	6.8	10.1	28.6	0.34	5.3	8.7	30.3	0.32	4.5	7.8
6.97	23.8	0.36	7.0	10.1	25.0	0.34	6.2	8.9	26.3	0.32	5.3	7.8	27.8	0.30	4.5	7.0
9.86	21.7	0.34	6.6	8.8	23.3	0.31	6.5	7.5	24.4	0.29	4.8	6.8	25.6	0.28	4.4	6.3
14.61	20.0	0.32	6.2	7.8	21.7	0.30	5.2	7.0	23.8	0.28	4.0	6.2	25.0	0.26	3.6	5.6

ромагнитной волны на поверхность диэлектрика) формулами Френеля:

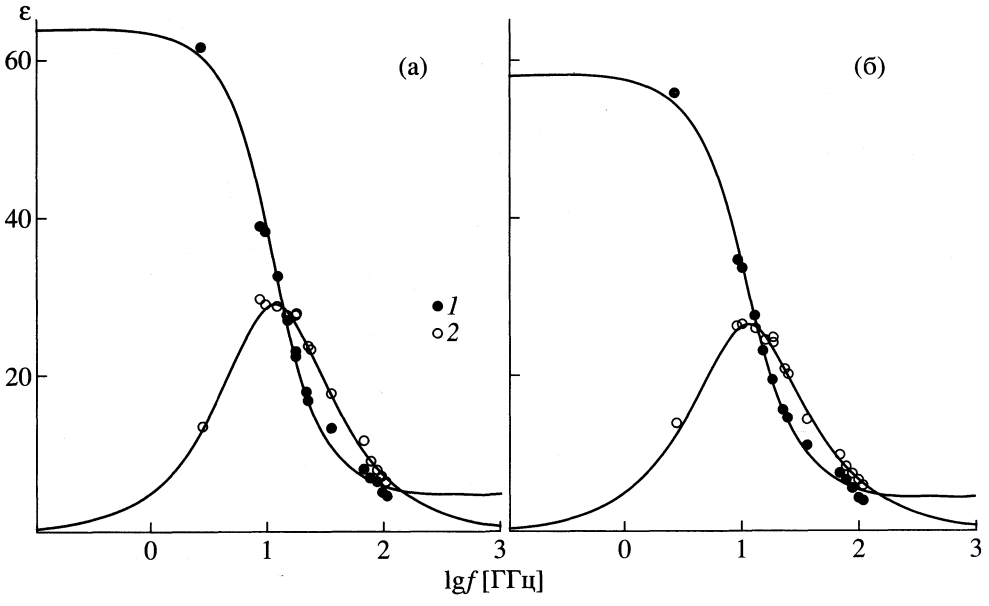
$$K = \frac{4\pi}{\lambda}\mathrm{Im}\sqrt{\varepsilon^*}, \quad R = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon^*}-1}{\sqrt{\varepsilon^*}+1}\right|^2. \qquad (4)$$

Численное решение приведенных выше соотношений позволяет определить действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости. Этот метод был применен нами ранее для водных растворов электролитов, о чем упоминается в [19]. В случае неводных и смешанных водно-органических растворителей требуется некоторая модификация ячейки (необходим подбор материала для ее окон с низким поглощением и их химическая стойкость к органическим растворителям). Измерения водных растворов ацетона были проведены на частотах 80, 90, 100 и 110 ГГц при 298 K. Точность измерений K – ±3–7%, R – ±1–2%, ε' и ε" – ±3–8%. Полученные значения K, R, ε' и ε" приведены в табл. 2. Примеры частотных зависимостей ε' и ε" для водных растворов ацетона (10 и 15 мол. %) в микроволновом диапазоне представлены на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для анализа применимости различных релаксационных моделей, о которых говорилось выше, нами был проведен расчет параметров диэлектрической релаксации раствора с использованием формул (1)–(5). Для установления систематических ошибок и влияния выбора расчетных соотношений расчеты τ проведены при различных наборах диэлектрических данных.

1) Расчет по собственным экспериментальным данным ε' и ε" в сантиметровой области спектра в интервале температур по уравнению Коула–Коула (для возможности сопоставления с ранее полу-



Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε' (*1*) и потерь ε" (*2*) для водных растворов ацетона (10 (а) и 14.61 мол. % (б)) при 298 K.

ченными результатами для других систем). При этом, как и ранее [6, 7] принималось $\varepsilon_\infty \approx 5$. Значения статической диэлектрической константы ε_s определяются экстраполяцией в низкочастотную область спектра.

2) Расчет по собственным экспериментальным данным в сантиметровом и в миллиметровом диапазонах и литературным данным [12] (интерполированных для температуры 298 K и соответствующих концентраций). Как и в предыдущем случае принималось, что $\varepsilon_\infty \approx 5$.

3) Расчет с использованием всех имеющихся измерений ε' и ε'', включая также статическую диэлектрическую проницаемость ε_s из низкочастотных данных [22, 23]. При этом значение ε_∞ определялось в расчете.

Полученные значения τ и другие диэлектрические характеристики, найденные при использовании уравнения Коула–Коула, приведены в табл. 3, 4. При этом $\alpha = 0$, только в ряде случаев $\alpha = 0.01$. Таким образом, в пределах точности эксперимента получена типичная дебаевская зависимость. Литературные данные ε' и ε'', полученные в работе [11, 12] на частотах 9.28, 36.4 и 70.4 ГГц и интерполированные на конкретные температуры и концентрации, хорошо укладываются в общую зависимость. Несколько больше отклонения величин ε' и ε'' на частоте 2.79 ГГц [12].

Может быть отмечено, что значения ε_s, полученные экстраполяцией высокочастотных данных, практически совпадают со значениями ε_s, найденными из низкочастотных диэлектрических измерений. Это видно из табл. 3, где сопоставлены полученные величины ε_s со значениями, взятыми как средние из близких зависимостей в двух экспериментальных исследованиях на низких частотах [22, 23]. Это свидетельствует о том, что в низкочастотных областях (дециметровая область) в водных растворах ацетона отсутствуют добавочные релаксационные процессы, связанные с медленными движениями относительно больших молекул ацетона или их гидратированных форм, и, в частности, их клатратных комплексов. Отсутствуют также "долгоживущие" комплексы $(CH_3)_2CO \cdot \cdot H_2O$ с тем или иным количеством молекул воды, которые часто предполагаются в литературе. Наличие таких сложных группировок должно было бы приводить к добавочным вкладам в ε_s, а они не наблюдаются.

Сравнение характеристик диэлектрической релаксации, рассчитанных для различных релаксационных моделей, показывает отсутствие существенных различий. Например, для раствора ацетона концентрации 14.61 мол. % значения τ, полученные в случае зависимости Дебая и зависимостей, описываемых формулами (1)–(3), практически не различаются между собой. При расчете по формуле Дебая $\tau = 14.1$ пс, $\varepsilon_\infty = 4.8$; по формуле (1): $\tau = 14.4$ пс, $\varepsilon_\infty = 4.0$ при $\alpha = 0.013$, $\beta = 0.97$; по формуле (2): $\tau = 14.1$ пс, $\varepsilon_\infty = 4.1$, $\alpha = 0.024$; по формуле (3): $\tau = 14.4$ пс, $\varepsilon_\infty = 4.3$, $\beta = 0.98$. Для аппроксимации данных в разных релаксационных моделях использовалась итерационная процедура нелинейной минимизации суммы квадратов отклонений, которая минимизировала величину:

$$S = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left\{\left(\frac{\varepsilon'_i - \varepsilon'_{i\text{э}}}{\varepsilon'_{i\text{э}}}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''_i - \varepsilon''_{i\text{э}}}{\varepsilon''_{i\text{э}}}\right)^2\right\}, \qquad (5)$$

где $\varepsilon'_{i\text{э}}$, $\varepsilon''_{i\text{э}}$ – экспериментальные величины, ε'_i, ε''_i – расчетные величины диэлектрической проницаемости, N – число частот. Естественно, что сумма квадратов отклонений экспериментальных значений ε' и ε'' минимальна для эмпирического уравнения (1). Однако во всех случаях значения S мало

Таблица 3. Диэлектрические характеристики водных растворов ацетона по данным в сантиметровом диапазоне длин волн ($\varepsilon_\infty = 5$)

c, мол. %	τ, пс			$\varepsilon_s/\varepsilon_s^{\text{лит}}$ [19, 20]		
	288 K	298 K	308 K	288 K	298 K	308 K
0	11.0	8.25	6.45	82.1	78.4	74.9
0.99	11.9	8.8	6.8	80.8	76.7/76.7	73.4
3.00	13.5	10.0	7.7	76.3	73.4/73.6	70.4
5.01	15.2	11.0	8.4	73.3	69.9/70.5	67.6
6.97	16.2	12.0	9.1	68.8	67.3/67.7	65.0
9.86	17.8	13.2	10.0	64.2	63.2/63.6	61.1
14.61	18.8	14.1	11.1	58.2	57.1/57.5	56.5

Таблица 4. Сравнение характеристик процесса диэлектрической релаксации в разных вариантах расчета при 298 K

c, мол. %	I	II	III	
	τ, пс	τ, пс	τ, пс	ε_∞
0	8.25	8.25	8.25	5.0
0.99	8.8	–	8.68	4.4
3.00	10.0	9.9	10.1	4.9
5.01	11.0	10.9	11.1	5.1
6.97	12.0	11.9	12.1	5.0
9.86	13.2	13.0	13.2	5.0
14.61	14.1	13.8	14.4	4.9

Примечание. Римскими цифрами обозначены: I – расчет по собственным экспериментальным данным в сантиметровом диапазоне длин волн (при $\varepsilon_\infty = 5$), $\alpha = 0$; II – расчет по собственным данным в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн и высокочастотным литературным данным [11, 12] (при $\varepsilon_\infty = 5$), $\alpha = 0$; III – то же с учетом значений ε_s [19, 20] при не фиксированном значении ε_∞, $\alpha = 0$–0.02.

отличаются друг от друга (менее чем на 5%). Таким образом, в первой концентрационной области, где структура раствора строится на основе исходной или преобразованной структуры воды, экспериментальные данные показывают, что в системе реализуется один простой релаксационный процесс, имеющий дебаевский характер (в пределах точности эксперимента). Возможно, в этот процесс включены элементарные движения как одинаковых, так и различных частиц раствора. Он определяет рост τ и обусловливается наличием гидрофобной гидратации молекул ацетона (так как полярные взаимодействия $(CH_3)_2CO$–H_2O значительно слабее взаимодействий H_2O–H_2O).

Как видно из табл. 4, значения ε_∞, рассчитанные с использованием всех имеющихся экспериментальных значений диэлектрических свойств, в пределах точности эксперимента не отличаются от $\varepsilon_\infty = 5$, которое использовалось в первом варианте расчета. Эти значения оказываются такими же, как и для других растворов неэлектролитов [7]. Хотя точность оценок в данном случае невелика, можно считать, что увеличение ε_∞ в растворах ацетона отсутствует. Тем самым, в начальной области концентраций здесь не наблюдается добавочного поглощения в высокочастотной миллиметровой области, которое могло бы присутствовать в случае появления "свободного" вращения молекул ацетона в клатратных полостях (как это предполагалось в указанной клатратной модели гидрофобной гидратации этих молекул [9, 10]). Таким образом, диэлектрические спектры водных растворов ацетона в широком интервале частот показывают отсутствие специфики КВЧ-области спектра по сравнению с более низкими частотами сантиметровой области. В то же время для дальнейшей интерпретации характера рассматриваемых молекулярных релаксационных процессов необходимы экспериментальные или (и) теоретические исследования в субмиллиметровой и дальней ИК-областях спектра и сравнение характеристик диэлектрической релаксации в рядах водных систем с отличающимися взаимодействием и числом полярных и неполярных групп молекул неэлектролитов. Они будут представлены в следующих работах, которые мы надеемся опубликовать в ближайшее время.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32225а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finney J.L., Soper A.K.* // Chem. Soc. Rev. 1994. № 1.
2. *Бушуев Ю.Г., Королев В.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 592.
3. *Goldammer E., Hertz H.C.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 21. P. 3734.
4. *Лиснянский Л.И.* // Вестн. ЛГУ. 1964. № 16. С. 48.
5. *Kaatze U.* // Radiat. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 4. P. 549.
6. *Lyashchenko A. K.* // Advances in Chem. Phys. Series / Ed. by W. Coffey. N.Y.: John Willey & Son, 1994. V. 87. Ch. 4. P. 379.
7. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 828.
8. *Коковина Г.В., Лященко А.К., Ястремский П.С.* // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 1. С. 152.
9. *Шахпаронов М.И., Чекалин Н.В.* // Там же. 1970. Т. 11. № 4. С. 599.
10. *Шахпаронов М.И., Чекалин Н.В.* // Физика и физикохимия жидкостей / Под ред. М.И. Шахпаронова, П.П. Филиппова. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 15.
11. *Шахпаронов М.А., Ахадов Я.Ю.* // Журн. структур. химии. 1965. Т. 6. № 1. С. 21.
12. *Чекалин Н.В., Казанцева С.И.* // Вестн. МГУ. Химия. 1968. Т. 4. С. 96.
13. *Barthel J., Buchner R., Munsterer M.* Electrolyte data collection. Part 2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. DECHEMA Chemistry Data Series, 1995. V. 12. Part 2.
14. Сборник докладов 11-го Российского симпозиума "Миллиметровые волны в медицине и биологии". М.: ИРЭ РАН, 1997.
15. *Hawkins R.E., Davidson D.W.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 6. P. 1889.
16. *Gough S., Hawkins R., Morris B., Davidson D.* // Ibid. 1973. V. 77. № 25. P. 2969.
17. *Gough S., Garg S., Ripmeester J., Davidson D.* // Ibid. 1977. V. 81. № 23. P. 2158.
18. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.
19. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Засецкий А.Ю.* // Сборник докладов 10-го Российского симпозиума "Миллиметровые волны в медицине и биологии". М.: ИРЭ РАН, 1995. С. 226.
20. *Брандт А.А.* Исследование диэлектриков на СВЧ. М.: ИФМЛ, 1963. С. 227–230.
21. *Mundall A.G., Hart J.* // Canad. J. Phys. 1957. V. 35. № 9. P. 995.
22. *Drude P.* // Ann. Phys. Chem. 1897. B. 61. S. 466.
23. *Akerlof G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 4125.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 625–629

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8+549.32

СЛОЖНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pb(II)–H_2O–OH^-

© 2000 г. Р. А. Юсупов, Р. Ф. Абзалов, Н. И. Мовчан, С. Г. Смердова

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 25.11.98 г.

Изучены области существования различных форм соединений свинца(II) в растворе, а также в виде осадков в широкой области pH водных растворов и температурах 20–65°C. Полученные данные использованы для разработки модели равновесий в системе ион металла–вода–лиганд и расчета констант без существенных систематических ошибок, в наиболее полной форме охватывающей экспериментально наблюдаемые авторами и описанные в литературе явления.

Равновесия в системе ион металла–вода–ион гидроксила достаточно подробно исследованы, однако вследствие слабости вычислительной техники и средств эксперимента, а также отсутствия простых способов решения многомерных задач до восьмидесятых годов имел место излишне упрощенческий подход к интерпретации равновесных систем [1]. Следствием этого явились систематические погрешности в оценке значений констант равновесий, трудности в решениях прикладных задач. Примерами таких задач являются очистка стоков гальванических производств, синтез неорганических соединений, например, тонких поликристаллических пленок сульфидов металлов. Так, свойства пленок сульфидов металлов, получаемых химическими методами осаждения из водных растворов, имеют недостаточную воспроизводимость из-за сложности равновесных процессов.

Установлено, что в области pH, где идет интенсивный рост пленок сульфидов металлов, происходит образование промежуточных комплексных соединений (ПКС) ионов металлов с тиоамидом (тиомочевиной, тиосемикарбазидом) [2], при этом не все формы гидроксокомплексов ионов металлов способны принимать участие в реакции образования ПКС, распад которых приводит к образованию сульфидов металлов. Поэтому знание констант равновесий в системе ион металла–ион гидроксила–вода является основой оптимизации синтеза тонких поликристаллических пленок с заданными характеристиками (толщиной, содержанием основного компонента и примесей). Вместе с тем, имеющиеся в настоящий момент в литературе константы равновесий сложно использовать для построения математических моделей равновесных систем, так как полученные разными авторами данные значимо отличаются друг от друга (см. табл. 1). Кроме того, некоторые константы взаимосвязаны и соответственно их значения должны быть согласованы. Например, константа растворимости (произведение растворимости) гидроксида свинца, и константа растворимости (K_{2s}) и константы устойчивости гидроксокомплексов $Pb(OH)^+$ и $Pb(OH)_2$ (K_1, K_2) связаны следующим соотношением: $K_{2s} = ПР_{(Pb(OH)_2)}/(K_1, K_2)$.

Для описания экспериментальных фактов с помощью математической модели необходим учет всех возможных видов равновесий. 1) Образование ряда наиболее прочных комплексов ионов металла с водой и ионом гидроксила – аквогидроксокомплексов (базисный ряд комплексов). 2) Образование осадков: нейтральной формы гидроксокомплекса (обычно наименее растворимый осадок, выделяющийся в области pH 9–11); полиядерных соединений, выделяющихся при малых значениях pH перед образованием осадка нейтральной формы гидроксокомплекса; оксидов и оксогидроксидов, выделяющихся вместо осадка нейтральной формы гидроксокомплекса или после него при высоких значениях pH. 3) Образование полиядерных соединений. 4) Образование оксогидроксидов и оксидов. 5) Образование гетеролигандных соединений при введении в систему еще одного лиганда.

В данной работе представлен экспериментальный материал по системе Pb(II)–H_2O–OH^-, показывающий разнообразие соединений в этой системе. Следует отметить, что связывающим экспериментальные данные и методы исследования равновесий является метод остаточных концентраций, охватывающий большую область значений pH, большой разброс значений концентраций иона металла, учет ионной силы раствора и другие факторы [12]. В последнее время оценке значений констант равновесий и созданию модели равновесий в системе ион металла–вода–ион гидроксила посвящено много исследований [13–16].

Таблица 1. Константы равновесий гидроксокомплексов свинца (II)

$t°$, C	I	Константы	Ссылка	Метод исследования
		$PbOH^+$		
15		$p\beta_1 = 6.64$	[3]	
20		$p\beta_1 = 5.77$	[3]	Фазовое распределение
25		$p\beta_1 = 7.51$	[3]	Кинетический
25	1	$p\beta_1 = 6.90$	[3]	Полярографический
100		$p\beta_1 = 6.31$	[3]	Кинетический
25	$\longrightarrow 0$	$p\beta_1 = 7.82$	[4]	Растворимости
25	$\longrightarrow 0$	$p\beta_1 = 6.08$	[5]	Потенциометрический
18	$\longrightarrow 0$	$p\beta_1 = 6.22$	[5]	Потенциометрический
20	1	$p\beta_1 = 5.6$	[3]	Потенциометрический
25		$p\beta_1 = 7.5$	[6]	
		$Pb(OH)_2$		
18		$p\beta_2 = 4.40$	[3]	Полярографический
25	1	$pK_2 = 10.80$	[3]	Полярографический
25	$\longrightarrow 0$	$pK_2 = 10.88$	[3]	Полярографический
		$p\beta_2 = 3.06$	[3]	Растворимости
25		$p\beta_2 = 3.02$	[3]	Растворимости
25		$pK_s = 19.3$	[3]	
25		$pK_s = 19.96$	[6, 7]	
40	$\longrightarrow 0$	$pK_s = 19.49$	[6, 7]	
60	$\longrightarrow 0$	$pK_s = 19.46$	[6]	
25		$pK_s = 15.1 \pm 0.3$	[8]	
		$pK_s = 10.7$	[9, 10]	
25		$p\beta_2 = 7.52$	[6]	
·		$pK_{2s} = 4.7$	[11]	
		$Pb(OH)_3^-$		
25	1	$pK_3 = 13.4$	[3]	Полярографический
25		$p\beta_3 = 2.5$	[3]	Полярографический
25	$\longrightarrow 0$	$pK_3 = 13.94$	[3]	Полярографический
		$p\beta_3 = 3.06$	[3]	Растворимости
25	$\longrightarrow 0$	$p\beta_3 = 2.91$	[3]	Растворимости
25		$pK_3 = 12.5$	[3]	Полярографический
25		$p\beta_3 = 3.02$	[6]	
		$Pb(OH)_4^{2-}$		
25		$pK_4 = 16.7$	[8]	
		$Pb(OH)NO_3$		
25		$pK_s = 11.5 \pm 0.05$	[8]	
25		$pK_s = 10.44$	[9, 10]	
		$Pb_2(OH)_3NO_3$		
25		$pK_s = 29.1 \pm 0.3$	[8]	
		$Pb_3(OH)_5NO_3$		
25		$pK_s = 44.9 \pm 0.5$	[8]	
		$Pb_2(OH)^{3+}$		
25		$pK = 7.64$	[8]	
		$Pb_3(OH)_4^{2+}$		
25		$pK = 32.12$	[8]	
		$Pb_4(OH)_4^{4+}$		
25		$pK = 35.12$	[8]	

Обозначения: I – ионная сила, $p\beta$ и pK – показатели ступенчатой и общей констант устойчивости, pK_s – константа растворимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании равновесных систем использовали растворимые соли $Pb(NO_3)_2$ марки "х. ч.". В качестве щелочного агента применяли гидроксид калия квалификации "ч.". Стандартные растворы гидроксида калия готовили по методике, описанной в работе [2]. Серосодержащим агентом являлись тиомочевина (ТМ) марки "х. ч." и тиосемикарбазид (ТСК) марки "ч. д. а.". Растворитель – вода бидистиллированная. Измерения pH растворов (при pH < 12) проводили на приборе pH 673М со стеклянным электродом (ЭСЛ-43-07). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (SE-20). При pH > 12.0 концентрацию гидроксид-ионов рассчитывали по взятому количеству стандартизированного раствора KOH.

Анализ методом рентгеновской флуоресценции (РФА) проводили на приборе VRA-20L (Carl Zeiss, Jena). Равновесные растворы по 5.00 мл анализировали непосредственно. Твердые образцы (осадки) предварительно прессовали в виде таблеток с помощью пресс-формы (Carl Zeiss, Jena) при давлении 10 МПа. Стандартный режим работы VRA-20L: трубка с анодом из вольфрама; рабочее напряжение питания трубки – 55 кВ; ток – 20 мА; чувствительность – 1×10^5 импульс/с; кристалл LiF-200, коллиматор 2, SZ, Dis-0.5 В. Исследуемые образцы с концентрацией ниже предела обнаружения метода РФА анализировали на атомно-абсорбционном анализаторе AAS-1N (Carl Zeiss, Jena). Растворы с малой концентрацией гидроксид-ионов (pH < 13) анализировали без предварительной подготовки. При анализе растворов с pH > 13 проводили разбавление бидистиллятом до pH 13, поскольку вязкость растворов с увеличением pH от 13.0 до 15.2 возрастает в 5.5 раза. Режим измерений прибора AAS-1N: воздух – 520 л/ч, ацетилен – 90 л/ч, l = 248.3 нм, щель – 0.07, чувствительность – 3, ФЭУ-3, I = 11 мА, диапазон измерений 0–100. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-26 и фотоколориметре КФК-2. Использовали кюветы длиной 1.0, 2.0, 2.5 и 5.0 см. Полярографические измерения проводили на приборе LP-7 с использованием ртутного капельного электрода, электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Равновесные растворы готовили медленным (по каплям) введением исходного раствора соли металла в предварительно разбавленный раствор основания. Растворы перемешивали и термостатировали не менее 4 ч для установления равновесия. Температуру растворов (25°C) поддерживали с точностью ±0.1°C в термостате U-15C. Образовавшиеся в процессе установления равновесия осадки отделяли на центрифуге K23 (Janetszki) в течение 3 мин при 5000 оборотах в секунду, тщательно промывали бидистиллированной водой и высушивали до постоянной массы. Для полной коагуляции золя сильнощелочные и вязкие растворы дополнительно выдерживали не менее одних суток для осаждения золя, наличие которого в растворах определяли по эффекту Тиндаля.

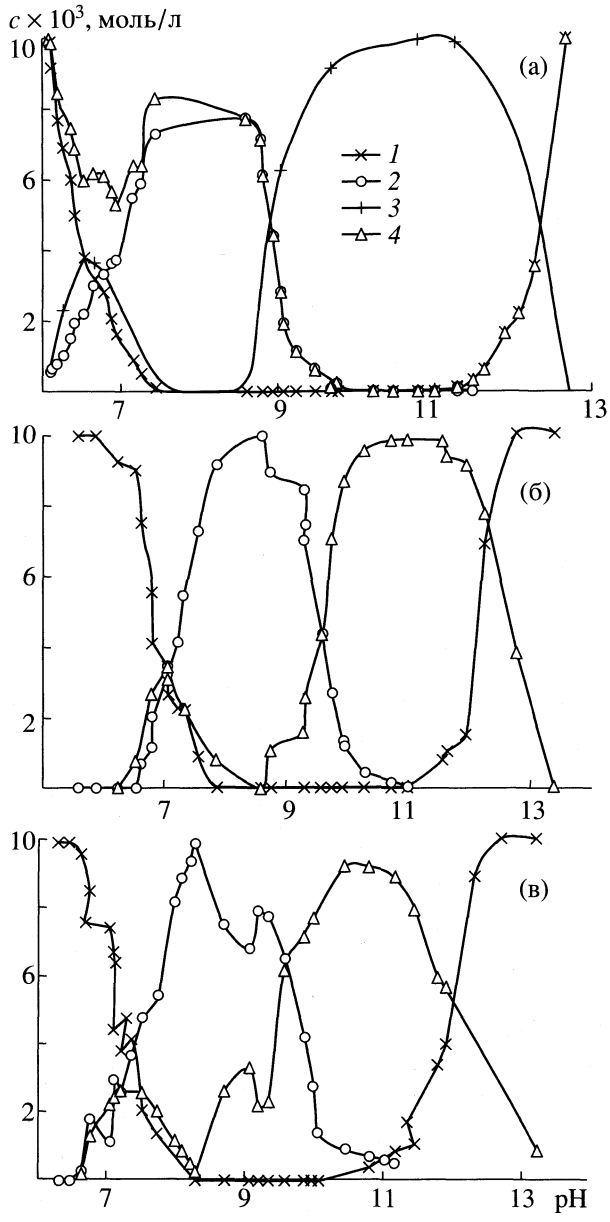


Рис. 1. Зависимости концентрации соединений Pb(II) от концентрации KOH (pH) при 25 (а), 45 (б), 65°C (в): *1* и *2* – Pb^{2+} и $PbOH^+$ (полярография), *3* – гравиметрия, *4* – Pb^{2+} (результирующая кривая условной концентрации осадков).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе исследованы области существования соединений свинца(II) и их осадков при концентрациях гидроксид-ионов, соответствующих

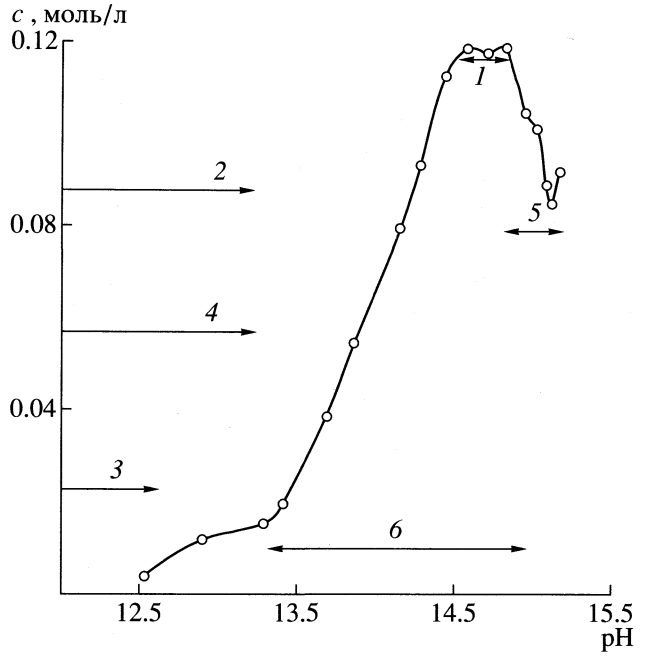


Рис. 2. Зависимость (при 25°C) остаточной концентрации Pb(II) от концентрации KOH (pH): *1* – область выделения желто-зеленого осадка PbO; *2* и *3* – области выделения желтого осадка PbO (массикот) при c_{Pb} = 0.1 и 0.01 моль/л и облучении рентгеновскими лучами; *4*, *5* и *6* – области выделения белого осадка $Pb(OH)_2(H_2O)$, гранатово-красного осадка PbO и белого осадка $PbO(H_2O)$ соответственно.

значениям pH от 1 до 15.3 (см. рис. 1, 2). На рис. 1 представлены зависимости равновесной концентрации различных форм соединений свинца(II) в растворе над осадком от pH раствора при различных температурах, полученные методом полярографии и гравиметрии. На вольт-амперных кривых в условиях проведения эксперимента наблюдаются три волны с потенциалами полуволн в диапазоне от –0.4 до 0.8 В, которые могут быть отнесены к восстановлению гидратированных ионов соответственно Pb^{2+}, $Pb(OH)^+$ и $[Pb(OH)_3]^-$. Расчет условной концентрации свинца(II) в виде осадков проведен по разности между общей концентрацией Pb(II) и суммой равновесных концентраций ионов в растворе, полученных из полярографических данных. Данные, полученные в виде результирующей кривой, согласуются с экспериментальными значениями массы осадка, найденными методом гравиметрии (рис. 1а). Характер и положение первого максимума условной концентрации осадка на этой кривой при pH 6–8 позволяет говорить об образовании полиядерных соединений – вначале $Pb_2OH(NO_3)_{3,\,s}$ и далее $Pb_2(OH)_2(NO_3)_{2,\,s}$.

Таблица 2. Анализ состава осадков соединений Pb(II)

Осадок	m'		m''	
	расчет	опыт	расчет	опыт
$Pb(OH)_2(H_2O)_s$ (белый)	13.89	13.3	79.9	81 ± 3
$Pb(H_2O)O_s$(белый)	–	–	85.9	87 ± 4
PbO_s (зеленый)	0	3.0	92.8	92 ± 2
PbO_s (гранатово-красный)	0	2.4	92.8	93 ± 2
PbO_s (желтый)	0	0	92.8	93 ± 2

Обозначения: *m'* – потеря массы H_2O и OH^-, % (ДТА); *m''* – концентрация Pb(II) в осадке, мас. %.

Известно, что образование полиядерных координационных соединений в области pH перед выпадением осадка нейтрального гидроксида металла является характерным для многих ионов металлов. Второй максимум обусловлен выпадением в осадок $Pb(OH)_{2,\,s}$ и растворением его при более высоких значениях pH. Необходимо отметить, что с увеличением температуры первый максимум условной концентрации осадка смещается в щелочную область, при этом значение pH 6.67 меняется для t = 45°C и t = 65°C на pH 7.04 и 7.39 соответственно; одновременно наблюдается формирование третьего максимума на кривой условной концентрации осадка (рис. 1б, 1в), причем наиболее ярко этот максимум выражен при температуре, равной 65°C.

На рис. 2 представлена зависимость равновесной остаточной концентрации свинца(II) в растворе над осадком при высоких значениях pH раствора, полученная методами ААС и РФА. Кривая остаточной концентрации свинца(II) имеет четыре участка, связанных с выпадением в осадок различных соединений Pb(II), они разделены точками перегиба при pH, равных 12.9, 14.5 и 14.8. Так, в интервале pH 12.5–14.5 раствор находится в равновесии с осадком белого цвета, в интервале pH 14.5–14.8 наблюдается область выделения желто-зеленого осадка, а при pH > 14.7 происходит выпадение осадка гранатово-красного цвета.

Данные дифференциально-термического и элементного анализа позволяют связать выделенные участки на кривой рис. 2 с формированием соответственно белого $Pb(OH)_2(H_2O)_s$, белого $Pb(H_2O)O_s$, желто-зеленого PbO_s и гранатово-красного PbO_s. Анализ на содержание калия в осадках методом РФА показал, что его концентрация не превышает 0.1 мас. %, т.е. данный элемент практически не присутствует в составе осадков. В табл. 2 представлены результаты ДТА и элементного анализа. Выделяющийся в области pH < 13.3 осадок гидроксида свинца(II) по составу соответствует формуле $Pb(OH)_2H_2O$ и дает на кривой ДТА (рис. 3) эндоэффекты при температурах 200, 550 и 630°C, сопровождающиеся убылью массы, а также экзоэффект при t = 815°C.

Первый и второй эндоэффекты (200 и 550°C) вызваны удалением воды из внутренней коорди-

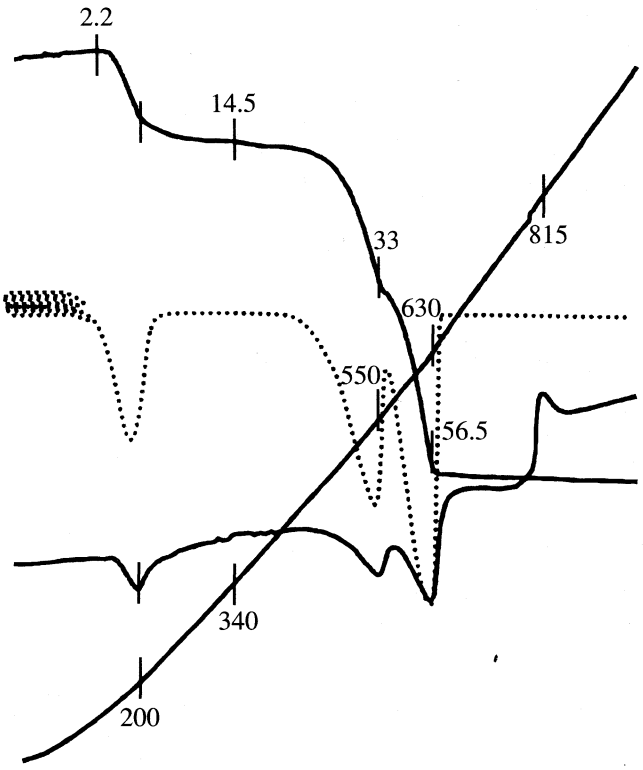


Рис. 3. Дифференциально-термический анализ осадка $Pb(OH)_2(H_2O)$, потеря массы при 20–340°C – 3.4%, при 340–630°C – 11.7%, при 20–1000°C – 15.2%.

национной сферы соединения. Убыль массы на кривой потери массы (см. рис. 3) и ее расчеты по составу осадка дают возможность предположить, что она соответствует удалению в обоих случаях одной молекулы H_2O из расчета на каждые две молекулы $Pb(OH)_2H_2O$. Последний эндоэффект (t = 630°C) вызван выделением из внутренней сферы соединения в виде H_2O.

Наличие экзоэффекта (t = 815°C) обусловлено перестройкой кристаллической решетки и образованием оксида PbO с модификацией желтой формы. Следует отметить, что осадок оксида свинца желтого цвета может выделяться из гомогенного равновесного раствора при комнатной температуре под действием жесткого ионизирующего излучения. Методами ДТА и элементного анализа была показана идентичность выделенного осадка препарату оксида свинца(II), выпускаемому фирмой "E. Merck" (Германия). Область выделения желтого PbO под действием рентгеновского излучения при концентрации Pb(II) в системе 0.01 моль/л практически совпадает с областью выделения $Pb(OH)_2(H_2O)_s$. В случае увеличения исходной концентрации Pb(II) до 0.1 моль/л при комнатной температуре область выделения желтой формы PbO под воздействием рентгеновского излучения расширяется до pH 14.1. Отсутствие каких-либо эффектов в интервале температур от 20 до 815°C на кривых ДТА, полученных для осадков PbO_s зеленого и гранатово-красного цветов, свидетельствует о том, что вода в состав осадков не входит.

Таким образом, в данной работе показано многообразие форм соединений, находящихся в равновесном состоянии, в системе свинец(II)–вода–гидроксид-ион в широкой области температур и pH раствора, а также концентраций свинца(II).

Изложенный экспериментальный материал в совокупности с литературными данными может служить основой для построения общей математической модели системы ион металла–вода–ион гидроксила, которая охватывает все виды равновесий. Такая обобщенная модель необходима для выбора уравнений, описывающих каждый конкретный эксперимент без упрощений, что приводит к расчету констант равновесий без существенных систематических погрешностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stary J., Liljenzin J.O.* // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. № 12. P. 2593.
2. *Юсупов Р.А., Попель А.А., Сальников Ю.И., Трифонова Н.М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 5. С. 515.
3. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability Constant of Metal-ion Complexes. Special Publication. № 17. L.: Chemical Society, 1964.
4. *Удовенко В.В., Померанц Г.Б., Андрейко А.А* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 9. С. 1307.
5. *Яцимирский К.Б., Васильев В.П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
6. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества: Изд. 4-е, пер. и дополн. М.: Химия, 1974. 408 с.
7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 480 с.
8. *Арбатский А.П., Бенсон В.В., Большакова Е.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1896.
9. *Maroni V.A., Spiro T.G.* // Chem. Soc. Japan. 1967. P. 229.
10. *Hong S.H., Olin A.* // Acta. Chem. Scand. 1974. V. 28A. № 2. P. 233.
11. *Carrat A.B., Vellenda S., Fontana C.M.* // Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. № 2. P. 367.
12. *Береснев Э.Н.* Метод остаточных концентраций. М.: Наука, 1992. С. 40.
13. *Повар Г.И.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 4. С. 683.
14. *Бусько Е.А., Бурко К.А., Лилич Л.С.* Л.: Наука, 1975. 47 с.
15. *Арбатский А.П., Бенсон В.В., Большакова Е.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1896.
16. *Повар И.Г.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 11. С. 1907.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 630–633

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.212

ОСОБЕННОСТИ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ

© 2000 г. Ю. Э. Кирш*, Н. П. Бессонова*, Н. А. Януль*, С. К. Гордеев, С. Ф. Тимашев***

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

***Научно-исследовательский центр "Перспективные материалы и технологии" Центрального научно-исследовательского института материалов, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 25.01.99 г.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) изучены тепловые эффекты при структурных превращениях водных ассоциатов (фазовые переходы, включающие плавление и испарение воды) в системе с фиксированной пористостью в пористом углеродном материале, содержащем нанопоры (d = 0.82 нм) с узким распределением по размерам и проходные крупные макропоры (d = 20–30 мкм). Обнаружены три сосуществующих состояния молекул воды, свойства и ассоциация которых определяются размерами сечения нанопор и особенностью морфологии макропор. Показано, что молекулы воды, находящиеся в нанопорах, не в состоянии кристаллизоваться в интервале температур от 0 до –70°C; заполнение этих пор молекулами воды обусловлено присутствием в каркасе графитоподобных сопряженных структур, π-система которых способна образовывать водородные связи с молекулами вода. Когда все нанопоры уже наполнены "незамерзающей" водой, обнаружено формирование водного слоя ("вода пристеночного слоя") на поверхности стенок макропор, а затем при дальнейшем увеличении содержания воды появляется вода в объеме макропор. Установлено, что энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}$) воды в нанопористом углеродном материале, отнесенная к массе воды, находящейся в макропорах, существенно зависит от содержания воды в образцах, ее значение резко падает при уменьшении концентрации воды в матрице. На основании обнаруженных особенностей ассоциации молекул воды в нанопористом углеродном материале морфология его внутренней структуры представлена в виде фибриллярной сетки, построенной из нанопористых фибрилл с характерным расстоянием между ними ~20–30 мкм; водные ассоциаты, "стесненные" между фибриллами, при замораживании формируют дефектную структуру льда.

Ранее методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) были исследованы фазовые переходы (плавление и испарение) воды в системе набухшего сшитого поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) в широком интервале температур [1, 2]. Было обнаружено три сосуществующих типа состояний воды в гидрогеле, свойства и ассоциация которых определяются поляризующим действием диполей амидных групп C=O и влиянием слабополярных областей остальных фрагментов ПВКЛ. К первому типу были отнесены ассоциаты, которые в условиях опыта не участвуют в формировании решетки льда и испаряются при более высоких температурах, чем обычная вода. К другим двум типам состояний относятся водные ассоциаты, которые при понижении температуры формируют искаженные льдоподобные структуры с низкой теплотой плавления. При этом ассоциаты, более удаленные от полимерной цепи, образуют менее дефектные льдоподобные структуры по сравнению с ассоциатами, близко примыкающими к полимерной цепи и перестраивающими свою структуру при понижении температуры в более "стесненных" условиях.

Для лучшего понимания особенностей кристаллизации воды в таких ограниченных объемах в данной работе мы изучали тепловые эффекты при структурных превращениях водных ассоциатов в системе с фиксированной пористостью в пористом углеродном материале, содержащем нанопоры с узким распределением по размерам и проходные крупные макропоры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористый углеродный материал получали из карбида кремния термохимической обработкой хлором по технологии, разработанной в Российском научном центре "Прикладная химия" (г. Санкт-Петербург) [3, 4]. В процессе такой обработки происходит выделение летучего $SiCl_4$, в результате чего формируются каналы нанометровых размеров и "проходные" поры с большим диаметром.

Материал, использованный в данном исследовании, содержал нанопоры со средним диаметром сечения 0.82 нм при малом разбросе значений около средней величины (d_{max}/d_{min} = 1.1) и круп-

ные поры с диаметром сечения 20–30 мкм. Размеры мелких пор определяли адсорбционно-структурным методом [3, 4]. Общий объем нанопор составлял 30%, а объем "проходных пор" – 60%. Пористый материал имел высокую удельную поверхность пор, равную 10^3 м^2/г.

Калориметрическое исследование тепловых эффектов в системе нанопористый углерод–H_2O в интервале температур от –50 до +170°C проводили с использованием прибора ДСК-111 ("Setaram", Франция). Методика измерения этих эффектов описана в [2]. Подготовку образцов проводили следующим образом. Определенное количество образца (~20 мг) высушивали в потоке азота при 100°C в течение 2 ч до постоянного веса. Образец помещали в дистиллированную воду на 2 ч. Затем фильтровальной бумагой удаляли воду с поверхности образца и сушили образец в потоке азота при 25°C до установления определенного влагосодержания, которое контролировали на термовесах ("Mettler"). Образцы с одинаковой степенью набухания исследовали калориметрическим и термогравиметрическим методами при одинаковой скорости нагревания (5 К/мин).

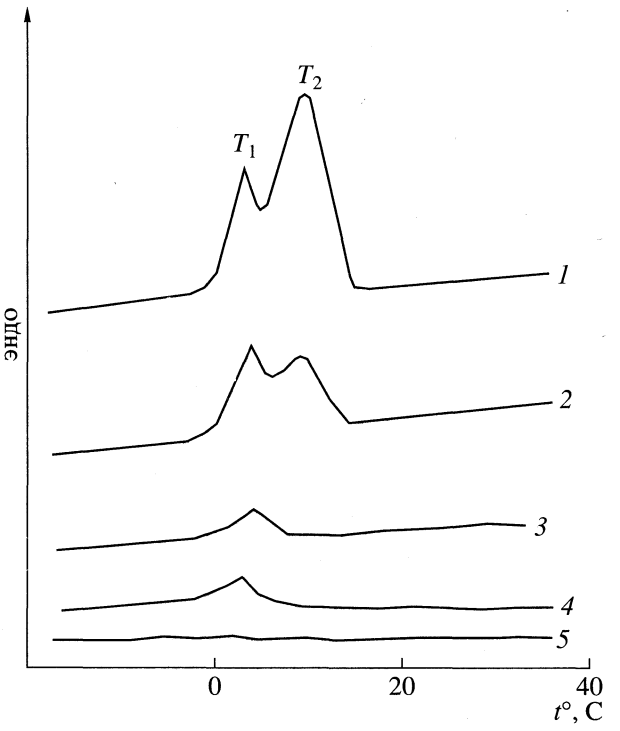


Рис. 1. Термограммы нагревания в интервале –20 ... ... +40°C систем нанопористый материал–H_2O при различном содержании воды: *1* – 67, *2* – 38, *3* – 31, *4* – 26, *5* – 20 мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плавление. Типичные термограммы, полученные в интервале температур от –20 до +40°C для образцов, содержащих различное количество воды, представлены на рис. 1. Видно, что термограммы плавления замороженной воды в указанной системе значительно отличаются от таковых для чистого льда [2] как по их форме, так и по интервалу температур перехода (эндотермические эффекты).

Термограммы плавления воды имеют бимодальные пики плавления с низкотемпературными (T_1) и высокотемпературными (T_2) максимумами. Важно отметить, что соотношение площадей этих пиков зависит от массового содержания воды в пористом материале. Так, при изменении содержания воды от 67 до 38 мас. % площадь низкотемпературного пика возрастает от 10 до 30% общей площади пиков. При снижении содержания воды ниже 38 мас. % наблюдается только низкотемпературный унимодальный максимум T_1 (при содержании воды 31 и 26 мас. %). При 20 мас. % и ниже эндотермический эффект плавления льда не обнаруживается, что свидетельствует об отсутствии кристаллизации воды в рассмотренном интервале температур.

Тот факт, что при содержании воды 20 мас. % молекулы воды не кристаллизуются и даже не способны к образованию дефектной льдоподобной кристаллической структуры в интервале температур от 0 до –50°C, связан, очевидно, с тем, что эта вода находится в нанопорах малого размера (d = 0.82 нм), в сечении которых могут разместиться не более 2–3 молекул воды. Известно [5], что депрессия температуры замерзания воды определяется радиусом капилляра, в котором находится вода (уравнение Кельвина). Так, при уменьшении диаметра капилляра от 4 до 2 нм температура замерзания воды уменьшается от –8.8 до –15°C.

Необходимо отметить явление заполнения таких мелких пор водой в углеродистом материале, которое может происходить лишь в том случае, когда фрагменты поверхности имеют гидрофильную природу и способны к взаимодействию с молекулами воды. Возможно, что это обусловлено присутствием в исследуемом материале сопряженных ненасыщенных структур, π-система которых, как известно [6], способна образовывать водородные связи с протонодонорными соединениями.

Следует также обратить внимание на резкое изменение формы пика плавления при возрастании водосодержания от 31 к 38 мас. % воды. Форма пика изменяется от унимодального (T_1) к бимодальному (T_1 и T_2), что указывает на переход от водных ассоциатов одного типа к ассоциатам двух сосуществующих типов. При этом изменение содержания воды составляет всего несколько процентов. Следует предположить, что при повышении содержания воды от 20 до ~31–38 мас. %, когда все нанопоры уже заняты "незамерзающей"

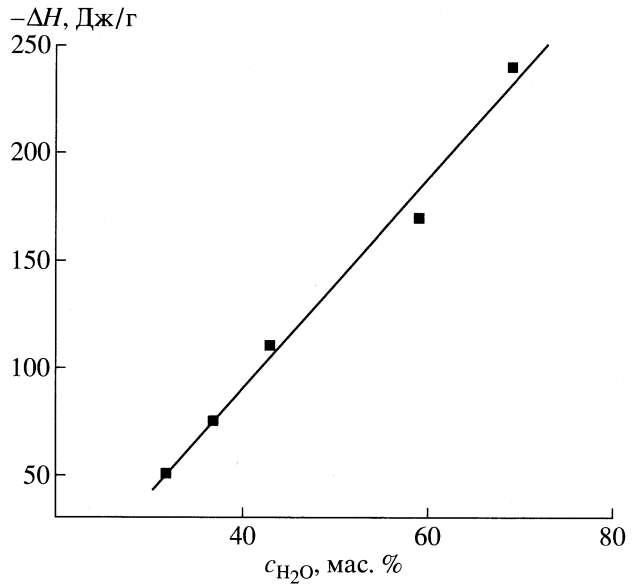


Рис. 2. Зависимость теплот плавления ($-\Delta H$) льдоподобных структур в системах нанопористый материал–H_2O от содержания воды (c_{H_2O}).

водой, начинается заполнение поверхностного слоя на стенках макропор (20–30 мкм) ("вода пристеночного слоя").

В соответствии с этим предположением, мы отнесли низкотемпературный пик T_1 к плавлению льдоподобных структур, сформированных из "воды пристеночного слоя". Изменение унимодальной формы пика на бимодальную в узком интервале изменения водосодержания свидетельствует, что формирование "пристеночного слоя" завершается при содержании 31–38 мас. % воды в пористом материале. Учитывая, что заполнение нанопор происходит при содержании 20 мас. % воды можно заключить, что "вода пристеночного слоя" составляет ~14 мас. % (11–18 мас. %) от общего веса образца.

При увеличении концентрации воды в пористой системе более 38 мас. % удельная площадь пика T_1 практически не растет. Рост теплоты плавления осуществляется за счет увеличения площади высокотемпературного пика T_2. Вероятно, этот высокотемпературный пик отвечает плавлению льдоподобных структур, сформированных из водных ассоциатов, заполняющих все пространство макропор, за исключением пристеночного слоя.

Суммарная удельная энтропия плавления ($\Delta H_{пл}$) воды в нанопористом углеродном материале, отнесенная к массе воды, находящейся в макропорах (за вычетом 20 мас. % воды, некристаллизующейся в нанопорах), существенно зависит от содержания воды в образцах: с уменьшением содержания воды наблюдается резкое падение $\Delta H_{пл}$ (рис. 2). При содержании 20 мас. % воды величина $\Delta H_{пл}$ приближается к нулю. Следует отметить, что даже при предельном насыщении (67 мас. %) теплота плавления существенно меньше (230 Дж/моль) величины $\Delta H_{пл}$ плавления чистого льда (334 Дж/моль).

Далее важно подчеркнуть, что температура плавления ($T_{пл}$) льдоподобных агрегатов для большинства образцов (при содержании воды больше 31 мас. %) практически одинакова и составляет –3°C. Низкое значение $\Delta H_{пл}$ характеризуют более дефектную структурную организацию этих агрегатов (льдоподобные структуры) и указывает на уменьшение числа водородных связей в них по сравнению со льдом чистой воды [2].

Очевидно, что в нанопорах с $d = 0.82$ нм вода не кристаллизуется вследствие малого размера канала. В случае крупных макропор (2×10^3–3×10^3 нм) из-за их большего объема можно было ожидать, что вода будет кристаллизоваться в них практически так же, как и в большом объеме. Однако результаты исследования отчетливо свидетельствуют о заметных изменениях в структуре водных ассоциатов как вблизи стенок, так и в объеме пор. Возможно, что на структуру водных ассоциатов и на их способность к кристаллизации оказывает сильное влияние структурная гетерогенность поверхности пор.

По-видимому, внутреннюю структуру исследуемого углеродного материала можно представить в виде сетки, построенной из углеродных участков, отстоящих друг от друга на расстоянии порядка 20–30 мкм и пронизанных нанопорами. Водные ассоциаты, расположенные в ограниченных объемах между этими участками, при замораживании формируют дефектную структуру льда. По мере уменьшения количества воды в пристеночном слое оставшаяся часть воды располагается вблизи узлов сетки, что приводит к уменьшению этих объемов и соответственно к дальнейшему искажению структуры водных ассоциатов. Это проявляется в снижении теплоты плавления льдоподобных агрегатов по мере уменьшения водосодержания (рис. 2).

Испарение. Присутствие нескольких состояний воды (различных типов ассоциатов) в твердой пористой матрице можно также обнаружить при исследовании испарения воды (рис. 3). На этих термограммах, в отличие от испарения объемной воды, наблюдается бимодальный эндотермический тепловой эффект, имеющий низкотемпературный (T_3 = 120°C) и высокотемпературный (T_4 = = 150°C) максимумы. Соотношение площадей этих пиков зависит от количества воды в материале. Так, при 20 и 26 мас. % обнаруживается только один пик T_4, а при более высоком содержании воды появляется второй низкотемпературный пик T_3 (рис. 3). При этом площадь последнего по-

вышается по мере того, как увеличивается водосодержание в углеродном материале.

Расчет теплоты испарения воды ($\Delta H_{исп}$) при 20 или 26 мас. %, когда эндоэффект испарения имеет вид унимодального пика, дает значение ~2350 Дж/г, близкое к таковому (2260 Дж/г) для чистой воды. Расчет величин $\Delta H_{исп}$ для других составов (>31 мас. %) также приводит к значению теплоты испарения, которое в пределах ошибки опыта близко к теплоте испарения объемной воды.

Таким образом, теплота испарения воды из твердой углеродной сетки не зависит от содержания воды и соответствует теплоте испарения объемной воды. Тот факт, что при малых значениях влагосодержания (20 мас. %) проявляется широкий высокотемпературный пик (T_4) испарения (рис. 3, кривая *1*) и отсутствует эндотермический пик плавления (рис. 1), подтверждают предположение о нахождении воды в нанопорах при ее малом содержании в образце. Испарение воды из нанопор стерически затруднено, что и приводит к испарению воды при более высокой $T_{исп}$ по сравнению $T_{исп}$ в крупных порах. Бимодальность испарения отражает различную скорость испарения молекул воды из пор различного размера в условиях опыта.

Тогда эндоэффект (T_3), наблюдающийся при увеличении содержания воды (более ~31 мас. %), когда число молекул воды в системе начинает возрастать (рис. 3), вызван испарением молекул воды, находящейся в объеме крупных пор. Вероятно, что кинетика испарения ассоциатов воды зависит не только от размера пор, но и от толщины "пристеночного слоя": чем ближе молекулы воды к узлам углеродной сетки, тем медленнее скорость испарения воды.

Таким образом, изучение поведения молекул воды (фазовые переходы, включающие плавление и испарение воды) методом ДСК в жестком пористом углеродном материале позволило обнаружить несколько сосуществующих состояний воды. Отчетливо проявляются три состояния молекул воды, свойства и ассоциация которых определяется размерами сечения нанопор и особенностью строения крупных пор. Взаимодействие стенок пор с молекулами воды, по-видимому, обусловлено присутствием в материале ненасыщенных сопряженных структур, которые способны образовывать слабые водородные связи. Обнаруженные особенности ассоциации молекул воды в нанопористом углеродном материале позволяют представить его внутреннюю структуру в виде сетки, построенной из углеродных участков, пронизанных нанопорами. Водные ассоциаты, ограниченные углеродными участками сетки, при

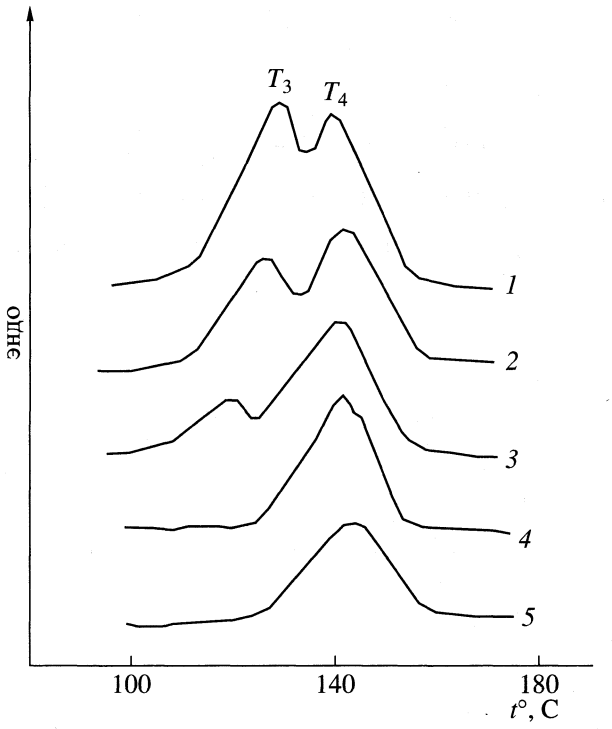


Рис. 3. Термограммы нагревания систем нанопористый материал–H_2O в интервале температур от 80 до 180°C при различном содержании воды: *1–5* – см. рис. 1.

замораживании формируют дефектную структуру льда. При этом степень искажения структуры водных ассоциатов связана с объемом областей их локализации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-33412а и 96-15-97608).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Бакеева И.В. и др.* // Жур. физ. химии. 1998. Т. 65. № 11. С. 156.
2. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. С. 256.
3. *Соколов В.В., Аварбэ Р.Г., Кукушкина Ю.А.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 4. С. 687.
4. *Соколов В.В., Аварбэ Р.Г., Кукушкина Ю.А., Мазаева Г.В.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 4. С. 690.
5. *Пиментал Дж., Мак-Клелан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 462.
6. *Деодар С., Лунер Ф.* // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленд. М.: Мир, 1984. С. 273–287.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 634–638

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8+542.3

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИЗОЭНТРОПИЙНОЙ СЖИМАЕМОСТИ И СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРААМИНА

© 2000 г. В. К. Абросимов*, Л. С. Ефремова*, Ю. П. Панкратов**

** Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

*** Ивановский государственный энергетический университет*

Поступила в редакцию 02.02.99 г.

Из экспериментальных данных по скорости ультразвука и плотности рассчитаны молярные изоэнтропийные сжимаемости растворов гексаметилентетраамина (ГМТА) в D_2O и H_2O различной концентрации при 283.15, 298.15 и 318.15 K. Проведена оценка гидратных чисел ГМТА и объемов гидратных сфер. Из анализа изотопных эффектов в этих величинах установлено, что молекулы ГМТА образуют с D_2O более компактные, чем с H_2O гидратные оболочки и гидратация с ростом температуры усиливается. Установлено, что при температурах, близких к 298 K, система ГМТА–вода ведет себя как идеальная и структурные состояния воды в гидратном комплексе и в объеме мало различаются.

Зависимость скорости распространения ультразвуковых волн в растворах от концентрации растворенного вещества и температуры суммарно отражает изменения во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, влияющих на эти параметры [1]. По мнению Релея [2], скорость ультразвука u – свойство раствора, не менее информативное, чем плотность ρ и сжимаемость, так как является простой функцией производной ρ от давления p: $(\partial\rho/\partial p)_S = u^{-2}$.

Молярная изоэнтропийная сжимаемость жидких растворов

$$K_{n,S,p} = V_{n,p}k_{S,p} = (\partial V_{n,p}/\partial p)_S = V_{n,p}(\rho u^2)^{-1}, \quad (1)$$

где $k_{S,p}$ – изоэнтропийная сжимаемость раствора, также является функцией состава и отражает изменения молярного объема раствора $V_{n,p}$ под влиянием давления при постоянном числе частиц в системе. Поэтому величину $K_{n,S,p}$ можно рассматривать как функцию, которая содержит информацию о взаимодействиях растворенное вещество–растворитель и растворитель–растворитель, и как параметр, применимый для оценки структурных изменений в растворе.

В этой связи имеет существенный интерес исследование влияния температуры на u и $K_{n,S,p}$ в водных растворах неэлектролитов различной природы в широком диапазоне концентраций. При этом, как было показано ранее [3], особое значение приобретает сочетание ультразвукового метода и метода изотопного замещения.

В данной работе измерена скорость ультразвука и рассчитана молярная изоэнтропийная сжимаемость в растворах гексаметилентетраамина $(CH_2)_6N_4$ (ГМТА) в обычной воде природного изотопного состава и тяжелой воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения выполняли при 283.15, 298.15 и 318.15 K в диапазоне концентраций 0.03–3.3 единиц сольвомоляльности $c_{sm,2}$ [3]. Скорость ультразвука определяли на однокристальном интерферометре переменной длины на частоте 2 МГц путем измерения длины 200 полуволн с точностью $\pm10^{-3}$ мм. Камера интерферометра объемом 125 $см^3$ была изготовлена из титана, имела двойную оболочку и была закреплена через теплоизолятор на юстировочной плите. Ультразвуковые колебания передавались в камеру через кварцевую пластинку x-среза. Стабильность частоты возбуждающего генератора ±1 Гц. Подвижный стеклянный отражатель ультразвуковых волн введен в камеру герметично через сильфон. Положение отражателя определяли компаратором ИЗВ-2, шток которого соединен через стеклянную трубку с сильфоном отражателя для снижения теплоотвода. Точность поддержания температуры внутри камеры была не менее 0.05 K. Воспроизводимость изменений скорости ультразвука была не хуже ±0.3 м/с в H_2O и ±0.5 м/с в D_2O.

Для проверки надежности работы интерферометра определяли скорость ультразвука в H_2O и D_2O. В табл. 1 данные калибровочных измерений сопоставлены с литературными [4–8]. Для пересчета наших данных к 100%-ному содержанию оксида дейтерия мы использовали результаты работ [7, 8], из которых следует, что в диапазоне 99.5–100 ат. % D_2O скорость ультразвука линейно убывает (0.11 м/с на 0.1 ат. %). Из приведенных в

Таблица 1. Скорость ультразвука u (м/с) в H_2O и D_2O

Растворитель	Источник	283.15 K	298.15 K	318.15 K
H_2O	Наши данные	1447.27 ± 0.20	1496.68 ± 0.16	1536.40 ± 0.28
	[4]	1447.270	1496.687	1536.409
	[8]		1494	
D_2O (99.8)	Наши данные	1347.51	1399.59	1441.29
	[7]		1399.06	
D_2O (100)	Наши данные	1347.3	1399.37	
	[5]	1347.32	1398.86	1440.63
	[6]	1352	1399	

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (2), в скобках указаны доверительные интервалы

a_i	283.15 K	298.15 K	318.15 K	283.15 K	298.15 K	318.15 K
		D_2O			H_2O	
a_1	74.44(0.61)	58.57(0.23)	45.50(0.16)	61.38(0.55)	50.55(0.22)	36.50(0.34)
a_2	−5.35(0.57)	−2.35(0.21)	−0.74(0.14)	−1.87(0.57)	−3.31(0.22)	−0.03(0.34)
a_3	0.34(0.12)	−0.11(0.04)	−0.33(0.03)	−0.23(0.13)	0.40(0.05)	−0.34(0.08)

табл. 1 данных следует, что средняя погрешность измерений не превышала 0.3–0.5 м/с.

Использовали воду H_2O, деионизированную и дважды перегнанную в кварцевой аппаратуре, обезгаженную, с удельной электропроводимостью не выше 1.3×10^{-6} См/см; тяжелую воду D_2O с содержанием дейтерия 99.8 ± 0.02 ат. % и удельной электропроводимостью не выше 10^{-6} См/см. Содержание дейтерия в используемых образцах D_2O контролировали одним из наиболее надежных [9] методов измерения плотности на прецизионном (точность 1.1×10^{-2} кг/м^3) герметичном флотационном денсиметре с магнитным поплавком и определяли по формуле

$$x_D, \text{ ат. \%} = 100(\rho_{1,x} - \rho^*_{1,H})/(\rho^*_{1,D} - \rho^*_{1,H}),$$

где $\rho_{1,x}$, $\rho^*_{1,H}$ и $\rho^*_{1,D}$ – плотности соответственно образца, H_2O ($x_D \approx 0$) [10] и D_2O ($x_D = 100$ ат. %) [9]. ГМТА очищали трехкратной рекристаллизацией из растворов в ацетоне, осушали при 333 K в течение 24 ч в вакууме и сохраняли в вакуумном эксикаторе над P_2O_5.

Растворы готовили в сухом вакуумированном боксе весовым методом с последующим разбавлением маточного раствора. Взвешивание проводили с погрешностью, не превышающей 5×10^{-8} кг.

Необходимые для расчетов данные по плотности растворов ГМТА приведены в [11]. Плотности H_2O и D_2O заимствованы из [10] и [9] соответственно. Полученные массивы данных по скорости ультразвука подвергали регрессионному анализу методом наименьших квадратов. Для восстановления концентрационных зависимостей использовали модель

$$u_p - u^* = \sum_{i=1}^{n} a_i c^i_{sm,2}, \qquad (2)$$

где u_p и u_1^* – скорость ультразвука соответственно в растворе и в чистом растворителе. Коэффициенты a_i регрессионного уравнения приведены в табл. 2. Значения скорости ультразвука в исследованных растворах полностью приведены в [12].

При достигнутых точности измерения скорости ультразвука и плотности погрешности рассчитываемых из этих данных величин изоэнтропийных сжимаемостей $k_{S,p}$, молярных изоэнтропийных сжимаемостей $K_{n,S,p}$ и избыточных молярных изоэнтропийных сжимаемостей $K^E_{n,S}$ составляют соответственно $\pm 3 \times 10^{-13}$ Па$^{-1}$ (растворы в H_2O), $\pm 7 \times \times 10^{-13}$ Па$^{-1}$ (растворы в D_2O), $\pm 1.3 \times 10^{-16}$ и $1.8 \times \times 10^{-16}$ м^3 моль$^{-1}$ Па$^{-1}$. Заметим, что погрешности в $K^E_{n,S}$ в 3–5 раз меньше изотопного эффекта в этих величинах при максимальной концентрации ГМТА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания связи акустических, физико-химических и структурных характеристик жидких систем достаточно часто используются так называемые молярная скорость ультразвука или постоянная Рао [13] $R = Mu^{1/3}\rho^{-1}$ и молекулярная изо-

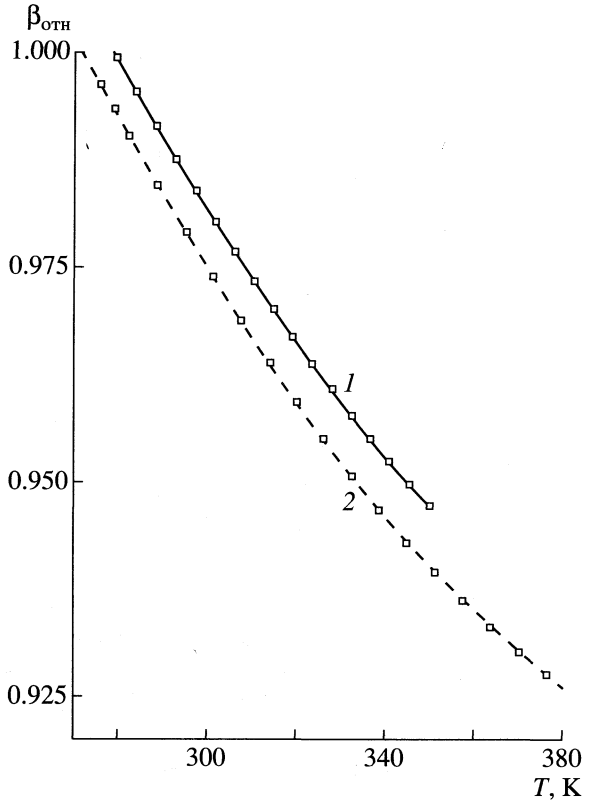


Рис. 1. Зависимости степени относительной ассоциации в тяжелой (*1*) и обычной (*2*) воде от температуры.

энтропийная сжимаемость или постоянная Вада [14] $\Gamma = M/k_S^{1/7}\rho$. Учитывая, что изоэнтропийная сжимаемость $k_S = (\rho u^2)^{-1}$, легко показать, что $R \cong \Gamma$:

$$\Gamma = M/(u^{-2/7}\rho^{6/7}) \cong Mu^{1/3}\rho^{-1}.$$

Для "нормальных" неассоциированных жидкостей и их смесей величина R практически не зависит от температуры и аддитивна по отношению к составу. Для ассоциированных жидкостей постоянство сохраняется, если вместо M использовать некоторую эффективную молярную массу $\tilde{M}$, учитывающую наличие ассоциатов. Поэтому из данных по температурной зависимости скорости ультразвука можно получить качественную картину изменения степени относительной ассоциации $\beta_{отн}$ от T:

$$\beta_{отн} = u_r^{1/3}\rho_r^{-1}/u_T^{1/3}\rho_T^{-1},$$

где u_r и β_r – скорость ультразвука и плотность при температуре сравнения T_r. Для воды в качестве T_r вполне логично выбрать температуру кристаллизации.

На рис. 1 показана температурная зависимость $\beta_{отн}$ для H_2O и D_2O. Как и следовало ожидать, с ростом температуры $\beta_{отн}$ падает, причем при каждой температуре $\beta_{отн}(D_2O) > \beta_{отн}(H_2O)$ и для достижения одинаковой с D_2O относительной ассоциированности воду H_2O необходимо охладить на ~10 K.

Согласно данной в [15] оценке, доля водородных связей в воде при 278 K составляет 0.91, при нагревании до 363 K она уменьшается до 0.80, т.е. относительная ассоциированность падает на 13%. Из приведенных на рис. 1 данных следует, что в том же диапазоне температур величина $\beta_{отн}$ падает на 7%. Наблюдаемое расхождение во многом обязано различию в методах измерения. Использованная в [15] методика (диэлектрическая релаксация) детектирует образование агрегатов, стабильных в течение $\approx 10^{-12}$ с. Ультразвуковые измерения чувствительны к образованию агрегатов со временем жизни $\approx 10^{-6}$ с. Подобный результат был получен в работе [16], в которой проведено сравнение температурных изменений $\beta_{отн}$, полученных из данных по скорости ультразвука и спектроскопии комбинационного рассеяния.

С применением специально разработанного рационального метода [17], основанного на использовании в качестве базового свойства общего объема раствора V_p и характеризующегося повышенной устойчивостью к случайным отклонениям в области высоких разведений, проведена оценка предельных молярных изоэнтропийных сжимаемостей $\bar{K}^{\infty}_{n,S,2}$ ГМТА в D_2O и H_2O. Эти данные представлены в табл. 3.

В водных растворах ГМТА взаимодействия растворенное вещество–растворитель существенно преобладают над взаимодействиями между молекулами растворенного вещества. Дело в том, что молекула ГМТА с совершенной тетраэдрической симметрией имеет четыре центра, доступных для образования Н-связей с молекулами воды. В то же время, из-за отсутствия протонодонорных центров молекулы ГМТА не могут образовать Н-связей друг с другом [11].

О наличии около молекулы ГМТА достаточно устойчивой, более сильно (по сравнению с жидким растворителем) "сопротивляющейся" сжатию, гидратной оболочки свидетельствуют отрицательные при низких температурах значения $\bar{K}^{\infty}_{n,S,2}$. При повышении температуры за счет разрушения локального порядка в структуре воды

Таблица 3. Предельные парциальные молярные сжимаемости гексаметилентетраамина $\bar{K}^{\infty}_{n,S,2} \times 10^{15}$, $м^3$ моль$^{-1}$ Па$^{-1}$

T, K	D_2O	H_2O	$\Delta_{tr}\bar{K}^{\infty}_{n,S,2} \times 10^{15}$
283.15	−19.3 ± 0.5	−2.3 ± 0.1	−17.0 ± 0.6
298.15	−5.6 ± 0.8	6.8 ± 0.1	−12.3 ± 1
318.15	4.3 ± 0.9	16.1 ± 0.1	−11.8 ± 1.2

это различие во влиянии давления меняется и величины $\bar{K}^{\infty}_{n,S,2}$ становятся положительными. Отрицательные значения изотопных эффектов $\Delta_{tr}\bar{K}^{\infty}_{n,S,2}$ ($H_2O \longrightarrow D_2O$) показывают, что молекулы D_2O образуют с ГМТА более прочные (и, вероятно, более компактные), чем с H_2O, гидратные комплексы. К аналогичному выводу мы пришли в [11], проанализировав влияние дейтерозамещения на величины притягательных вкладов в интеграл Кирквуда–Баффа и вириальных коэффициентов парного взаимодействия в разложении МакМиллана–Майера.

Концентрационные эффекты в гидратации удобно анализировать на основе избыточных свойств, характеризующих отклонения от идеальности, возникающие вследствие различий в энергиях взаимодействия одинаковых и отличающихся по химической природе и структуре молекул.

Избыточную молекулярную изоэнтропийную сжимаемость можно рассчитать по формулам

$$K^{id}_{n,S,p} = x_1 K^{*}_{n,S,1} + x_2 K^{*}_{n,S,2} \quad (3)$$

и

$$K^{E}_{n,S} = K_{n,S,p} - K^{id}_{n,S,p}, \quad (4)$$

где $K^{*}_{n,S,1}$ и $K^{*}_{n,S,2}$ – молярные изоэнтропийные сжимаемости компонентов системы, $K^{id}_{n,S,p}$ – молярная изоэнтропийная сжимаемость идеальной смеси, x_1 и x_2 – концентрации компонентов, мол. доли.

Поскольку $K^{*}_{n,S,2}$ (ГМТА; к) $\ll K^{*}_{n,S,1}$ (D_2O, H_2O; ж), можно в первом приближении для разбавленных растворов записать

$$K^{id}_{n,S,p} \cong x_1 K^{*}_{n,S,1}. \quad (5)$$

Вычисленные по формулам (4) и (5) величины $K^{E}_{n,S}$ приведены на рис. 2.

Наблюдаемое при 283 K (и при 298 K для D_2O) возрастание $K^{E}_{n,S}$ в отрицательной области предсказывает усиление взаимодействия между молекулами ГМТА и растворителя с ростом концентрации. Отрицательный наклон концентрационных зависимостей $K^{E}_{n,S}$ при $T < 298$ K можно интерпретировать с точки зрения концепции перекрывания *косфер* гидратации как результат вытеснения некоторой части более компактно упакованного и поэтому менее сжимаемого объема гидратной сферы в объем раствора. При более высоких температурах кривые $K^{E}_{n,S}(x_2)$ располагаются в положительной области и имеют положительный концентрационный наклон. Такую инверсию знаков $K^{E}_{n,S}$ и $(\partial K^{E}_{n,S}/\partial x_2)_T$ можно объ-

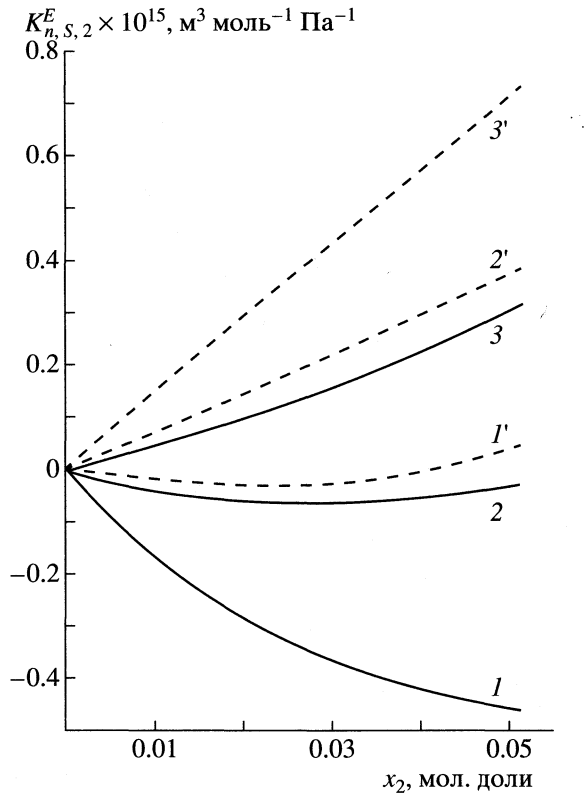


Рис. 2. Зависимости избыточной молярной изоэнтропийной сжимаемости растворов ГМТА от их концентрации при 283 (*1*, *1'*), 298 (*2*, *2'*) и 318 K (*3*, *3'*); *1–3* – D_2O, *1'–3'* – H_2O.

яснить как минимум, двумя причинами. Либо с ростом температуры гидратация ГМТА ослабляется и происходит сильное разрыхление гидратного окружения, либо темп уменьшения сжимаемости воды *in bulk* с ростом температуры превалирует над температурными изменениями сжимаемости воды вблизи молекул ГМТА. В [11] нами было установлено, что при увеличении температуры гидратация ГМТА усиливается и компактность гидратных оболочек растет.

По всей вероятности, более реальна вторая из названных причин, и $(\partial K^{*}_{n,S,1}/\partial T) \gg (\partial K_{n,S,h}/\partial T)$, где $K_{n,S,h}$ – сжимаемость воды в гидратной сфере. Это предположение согласуется с выводом, сделанным в [18] на основании анализа влияния температуры на гидратные числа, и подтверждает гипотезу [19] об относительно слабом изменении с температурой сжимаемости воды вблизи растворенных частиц.

Ультразвуковые исследования растворов как правило сопровождаются оценкой гидратных чисел, проводимой на основе различных допущений. Наиболее часто принимают, что вода в гидратной сфере несжимаема [20, 21]. Однако это допущение, особенно в случае, когда растворенное вещество – неэлектролит, неприемлемо даже

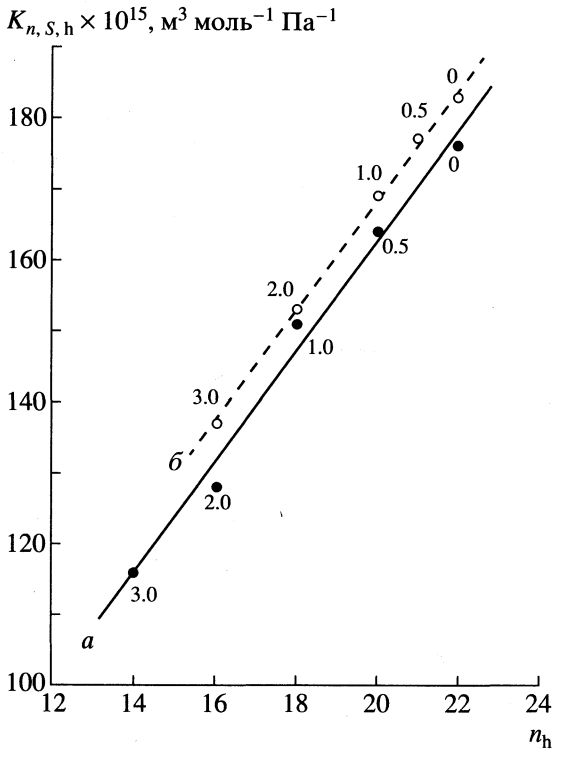


Рис. 3. Гидратные числа и сжимаемости гидратных сфер ГМТА в D_2O (*а*) и H_2O (*б*). Цифры – значения $c_{sm,2}$.

в первом приближении. Более реальные данные можно получить, если воспользоваться предложенным в [22] методом оценки n_h и молярной сжимаемости гидратного комплекса $K_{n,S,h}$. Как показано в [22], кажущаяся молярная сжимаемость растворенного вещества является суммой двух слагаемых

$$K_{n,S,\Phi,2} = -n_h K^*_{n,S,1} + K_{n,S,h}. \quad (6)$$

Допустив, что значение n_h не зависит от температуры, легко получить из уравнения (6) искомые величины. Результаты проведенной оценки представлены на рис. 3.

Из полученных данных следует, что в результате растущего перекрывания *косфер* гидратации гидратные числа при увеличении концентрации падают, причем в D_2O этот эффект проявляется сильнее, чем в H_2O. Сжимаемости гидратных сфер при одинаковых значениях n_h в случае D_2O всегда меньше, что согласуется с выводом о их большей компактности.

Сжимаемость гидратного комплекса представляет собой сумму двух составляющих [22]:

$$K_{n,S,h} = K_{n,S,2h} + K_{n,S,1h}. \quad (7)$$

Здесь $K_{n,S,2h}$ – сжимаемость ГМТА и $K_{n,S,1h}$ – сжимаемость объема гидратной воды. Обработка данных по $K_{n,S,h}$ и n_h привела к величинам $K_{n,S,1h} = 8.39 \times 10^{-15}$ и 8.16×10^{-15} м^3 моль$^{-1}$ Па$^{-1}$ для H_2O и D_2O соответственно, которые практически совпадают со значениями $K^*_{n,S,1}$ при 298.15 K ($8.09 \times \times 10^{-15}$ и 8.39×10^{-15} м^3 моль$^{-1}$ Па$^{-1}$). Это позволяет сделать вывод, что при данной температуре структурные состояния воды в гидратном комплексе ГМТА и в чистой воде очень близки. К такому же заключению можно прийти, если вновь обратиться к данным рис. 2. При 298 K в D_2O и при 283 K в H_2O значение $K^E_{n,S} \cong 0$, т.е. при указанных температурах система ГМТА–вода относительно влияния давления ведет себя почти как идеальная.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarvazyan A.P.* // Ann. Rev. Biophys. Chem. 1991. V. 20. P. 321.
2. *Rayleigh J.W.S.* / The Theory of Sound. V. 2. N.Y.: Dover, 1945. 504 p.
3. *Абросимов В.К.* // Современные проблемы химии растворов / Г.А. Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М. Кесслер и др. М.: Наука, 1986. С. 97–155.
4. *Del Grosso V.A., Mader C.W.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1972. V. 52. P. 1442.
5. *Singh D.P., Kalsh S.C.* // Indian J. Phys. 1989. V. 63B. P. 494.
6. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
7. *Kiyohara O., Halpin C.J., Benson G.C.* // Canad. J. Chem. 1977. V. 55. P. 3544.
8. *Mathieson J.G., Conway B.E.* // Anal. Chem. 1972. V. 44. P. 1517.
9. *Kell G.S.* // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. P. 66.
10. *Kell G.S.* // Ibid. 1975. V. 20. P. 97.
11. *Панкратов Ю.П., Абросимов В.К.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1410.
12. *Ефремова Л.С., Касперюнас В., Абросимов В.К.* Зависимость скорости ультразвука в растворах карбамида, гексаметилентетрамина, бромидов тетраметил- и тетрабутиламмония в D_2O и H_2O от концентрации и температуры. Иваново: Ин-т химии неводных растворов РАН, 1996. 12 с. Библ. 3. Деп. в ВИНИТИ 25.03.96. № 894-В.
13. *Rao R.* // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 699.
14. *Wada J.* / /J. Phys. Soc. Japan. 1949. V. 4. P. 680.
15. *Яшкичев В.И.* Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешние воздействия. М.: Агар, 1996. 86 с.
16. *Weissler A.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 210.
17. *Абросимов В.К.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 1913.
18. *Kharakoz D.P.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5634.
19. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда; пер. с англ. А.Л. Иорданского, В.С. Лившица под ред. Г.Е. Заикова. М.: Мир, 1984. 555 с.
20. *Passinski A.* // Acta Physicochim. URRS. 1938. V. 8. P. 385.
21. *Das Gupta P.K., Moulik S.P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 5826.
22. *Onori G.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 510.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 639–646

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11+541.133

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ BH^+-КИСЛОТ

© 2000 г. А. А. Силков

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт геохимии, Иркутск

Поступила в редакцию 26.02.98 г.

На основании уравнения электропроводности, предложенного Робинсоном и Стоксом для разбавленных растворов 1 : 1-валентного электролита, и закона действующих масс получено линейное регрессионное уравнение, описывающее электропроводность растворов соли BH^+-кислоты, с помощью которого можно рассчитывать ее транспортные и термодинамические характеристики. Предложены возможные варианты планирования регрессионного эксперимента по определению констант диссоциации таких кислот. Приведены формулы для вычисления интервальных оценок значений всех параметров уравнения электропроводности. Показано, что кондуктометрический метод позволяет определять константы диссоциации BH^+-кислот и константы гидролиза солей слабых оснований, значения которых превышают величину 10^{-6} моль/л, и точность их определения возрастает с ростом абсолютной величины константы и увеличением разбавления раствора гидролизующейся соли, если данные равноточны на всем интервале плана регрессионного эксперимента.

Для определения констант диссоциации слабых BH^+-кислот и оснований в воде используются различные физико-химические методы, но большинство данных было получено потенциометрическим и спектрофотометрическим методами [1, 2]. Кондуктометрический метод не нашел широкого применения для изучения таких систем, хотя по точности измерений и температурному диапазону применимости он превосходит остальные. Лучшие данные по электропроводности, полученные в интервале температур от 273.15 до 373.15 K и концентраций от 0.001 до 1 моль/л, имеют относительную ошибку воспроизводимости на уровне неустранимой погрешности измерений (δ_m), которая составляет 0.02%. Она определяется в основном классом точности моста переменного тока, лучшие из которых имеют класс 0.01, точностью термостатирования кондуктометрической ячейки и величиной ошибки воспроизводимости значения фоновой электропроводности растворителя, которая формирует коридор случайных ошибок в данных для разбавленных растворов, расширяющийся с увеличением разбавления раствора электролита при концентрациях ниже 0.001 моль/л. На порядок выше величина δ_m для прецизионных pH-метров и спектрофотометров, поэтому можно предположить, что точные, несмещенные кондуктометрические результаты совместно с методами планирования регрессионного эксперимента [3] позволяют получать точные термодинамические данные по кислотно-основным равновесиям в широком интервале параметров состояния (*p–V–T*-диаграммы) воды или других растворителей. Однако, как показал анализ опубликованной информации, точных экспериментальных данных по электропроводности разбавленных растворов сильно гидролизующихся солей очень мало (даже при стандартной температуре), и нет какого-либо расчетного уравнения, описывающего электропроводность таких растворов, которое бы позволило определять константы гидролиза солей слабых оснований или константы диссоциации BH^+-кислот, хотя уравнения электропроводности для расчета констант диссоциации слабых электролитов хорошо известны [4, 5] и часто используются при кондуктометрических исследованиях ионных равновесий как в водных, так и в неводных растворах.

В данной работе приводится вывод уравнения электропроводности для разбавленных растворов 1 : 1-валентной гидролизующейся соли BH^+-кислоты (или соли слабого основания и сильной кислоты) как наиболее простой системы, так как для водных растворов электролитов, обладающих кислотными свойствами, поправка на фоновую электропроводность чистого растворителя не делается [6], и данные можно считать равноточными по относительной ошибке измерения даже в области высоких разбавлений. Это уравнение позволяет определять константы диссоциации BH^+-кислот и предельные электропроводности солей этих кислот не только в воде, но и в других растворителях при исследованиях реакций сольволиза и ионной ассоциации кондуктометрическим методом.

Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности (Λ) растворов электролитов описываются теоретическими и полуэмпири-

ческими уравнениями электропроводности, которые в общем виде можно представить следующим образом:

$$\Lambda = f(c, \varepsilon, \eta, T, \Lambda^\circ, K_D, R), \quad (1)$$

где c – нормальная концентрация электролита, Λ° – его предельная электропроводность, K_D – константа диссоциации, R – расстояние наибольшего сближения ионов, T – температура, η – вязкость растворителя и ε – диэлектрическая проницаемость растворителя.

В настоящее время число таких уравнений, предложенных разными авторами, составляет не менее одного десятка и продолжает возрастать, что делает затруднительным как выбор лучшего среди них, так и согласование независимых параметров (Λ°, R, K_D), вычисленных по различным уравнениям. Выбор того или иного уравнения часто обусловлен чисто субъективными причинами, и пока нет обоснованных рекомендаций по выбору какого-либо общего стандартного уравнения для обработки новых и ранее известных количественных кондуктометрических данных. Одним из наиболее простых уравнений электропроводности является полуэмпирическое уравнение, предложенное Робинсоном и Стоксом [7], по виду соответствующее второму приближению теории Дебая–Хюккеля для коэффициентов активности сильных электролитов в растворах

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (B_1\Lambda^\circ + B_2)c^{1/2}/(1 + B_3Rc^{1/2}), \quad (2)$$

где B_1, B_2 и B_3 – теоретические коэффициенты Онсагера и Дебая–Хюккеля.

Большим преимуществом этого полуэмпирического уравнения перед другими является то, что величина параметра R, вычисленная из кондуктометрических данных, практически совпадает с величиной параметра R_f, вычисленного из данных по коэффициентам активности и коэффициентам диффузии. Как ни странно, но многие теоретически обоснованные уравнения электропроводности "грешат" несогласованностью между значениями R и R_f, хотя процессы электропереноса и диффузии ионов взаимосвязаны и, по-видимому, должны описываться одними и теми же общими параметрами в рамках модели ионной атмосферы, на основе которой развивались теории неравновесных процессов в растворах электролитов. Уравнение Робинсона–Стокса описывает электропроводность водных растворов сильных 1 : 1-валентных электролитов в интервале концентраций 0–0.02 моль/л с точностью не хуже, чем 0.03%. Оно, однако, может быть использовано и для аппроксимации концентрационной зависимости слабых и ассоциированных электролитов. В этом случае для 1 : 1-валентного электролита уравнение будет иметь следующий вид:

$$\Lambda = \alpha[\Lambda^\circ - (B_1\Lambda^\circ + B_2)\mu^{1/2}/(1 + B_3R\mu^{1/2})], \quad (3)$$

где α – степень диссоциации электролита, а μ – ионная сила раствора ($\mu = \alpha c$).

Проверка применимости уравнений (2) и (3) была проведена на базе данных по электропроводности разбавленных водных растворов хлористого натрия как наиболее изученного электролита в широкой области температур и давлений [8]. Расчеты показали, что уравнение (3) адекватно описывает зависимость Λ–c этого электролита в интервале концентраций 0–0.02 моль/1000 г H_2O, температур 0–800°C и давлений 0.1–400 МПа. Уравнение (2) описывает экспериментальные данные приблизительно до 200°C, указывая на то, что хлористый натрий можно считать сильным электролитом до этой температуры. Вследствие невысокой точности высокотемпературных кондуктометрических данных ($\delta_m > 0.5\%$) трудно установить какую-либо определенную зависимость параметра R от температуры и давления, хотя вероятная величина этого параметра составляет 0.42 ± 0.05 нм, и она находится в согласии как с величиной 0.38 нм, вычисленной из точных низкотемпературных данных [7], так и с величиной R_f, равной 0.46 нм, выбранной для аппроксимации данных по коэффициентам активности концентрированных растворов хлористого натрия на линии давления насыщенного пара до 350°C [9].

Параметр R, вероятно, не зависит от температуры и давления и является какой-то универсальной физической характеристикой данного электролита в данном растворителе, поскольку известно, что в смешанных и неводных растворителях величина параметра R обычно увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя при фиксированной температуре. Однако это предположение требует дополнительной проверки с использованием более точных высокотемпературных кондуктометрических данных в различных растворителях. Учитывая простоту уравнения Робинсона–Стокса и его применимость для аппроксимации концентрационных зависимостей электропроводности водных растворов электролитов различного типа в широком интервале температур и давлений, а также постоянство величины R и ее согласованность с величиной R_f, уравнение (2) выбрано в качестве базового для вывода уравнения электропроводности разбавленного раствора одноосновной BH^+-кислоты или гидролизующейся соли слабого основания и сильной кислоты.

Следует заметить, что выбор исходного уравнения не имеет принципиального значения, поскольку в том же интервале концентраций большинство из предложенных уравнений, несмотря

на их более сложную форму, аппроксимируют экспериментальные данные приблизительно с такой же точностью (0.01–0.03%), которая находится в интервале значений δ_m лучших кондуктометрических данных. С другой стороны, для случая слабой BH^+-кислоты с ростом разбавления раствора увеличивается степень диссоциации и соответственно концентрация подвижных ионов гидроксония, вносящих большой вклад в общую электропроводность такого раствора. Поэтому не тип исходного уравнения, а точность экспериментальных данных, полученных в области высоких разбавлений раствора, в основном, определяет точность вычисленных из них констант.

Уравнение (2) является двухпараметрическим с нелинейной параметризацией относительно параметра R, что затрудняет применение метода линейного регрессионного анализа (или метода наименьших квадратов (МНК)) при определении значений Λ° и R. Однако, ввиду небольшой величины второго члена этого уравнения по сравнению с первым, а также величины $B_3Rc^{1/2}$ по сравнению с единицей в случае разбавленных растворов, вариации параметра R мало влияют на вариации основного расчетного параметра Λ°. Расчеты показывают, что изменения величины R в пределах 10% смещают значения расчетной электропроводности для сантимолярных растворов всего на 0.07% при 25°C, поэтому только очень точные кондуктометрические данные, полученные в интервале концентраций 0.005–0.02 моль/л, позволяют определить значение параметра R с точностью 1–2%. Среднее значение R для большинства одновалентных электролитов в воде равно (0.41 ± 0.04) нм, и это значение может быть принято за достаточно точное первое приближение значения параметра R при поиске его лучшего значения методом последовательных приближений [3, 5]. Если данные по электропроводности, полученные в интервале концентраций 0.001–0.02 моль/л, имеют невысокую точность (>0.2%), то значение параметра R, равное 0.41 нм, можно зафиксировать как известный параметр, и уравнение (2) свести к однопараметрическому с линейным регрессором X

$$X = c^{1/2}/(1 + B_3Rc^{1/2}). \quad (4)$$

Уравнение (2) можно привести к простому виду, введя вспомогательную функцию Λ'

$$\Lambda' = (\Lambda + B_2X)/(1 - B_1X). \quad (5)$$

Для сильного электролита, если параметр R подобран точно,

$$\Lambda' = \Lambda^\circ.$$

Если параметр R выбран неточно, либо электролит ассоциирован или гидролизован, величина Λ' будет зависеть от концентрации, причем по типу зависимости можно различить причины непостоянства этой функции. Задача практически сводится к подбору регрессоров линеаризирующих функцию Λ'. Для случая подгонки параметра R или расчета константы диссоциации электролита решения уже известны. Рассмотрим задачу определения константы диссоциации BH^+-кислоты по виду зависимости функции Λ' от концентрации.

Для растворов соли BHA слабой BH^+-кислоты, диссоциирующей в воде согласно реакции

$$BH^+ = B + H^+, \quad (6)$$

удельная электропроводность раствора (к) описывается следующим уравнением:

$$1000\kappa = \Lambda_{BHA}c + (\Lambda_{HA} - \Lambda_{BHA})\alpha c, \quad (7)$$

где Λ_{BHA} и Λ_{HA} – эквивалентные электропроводности соли BHA и кислоты HA соответственно.

Степень диссоциации α связана с константой диссоциации BH^+-кислоты (K) законом действующих масс:

$$K = \alpha^2 c f_{HA}^2 f_B/(1 - \alpha) f_{BHA}^2, \quad (8)$$

где f_{HA} и f_{BHA} – среднеионные молярные коэффициенты активности HA и BHA в растворе, а f_B – коэффициент активности слабого основания B, который в разбавленных растворах электролитов обычно принимается равным единице. Поскольку в левой и правой части уравнения (6) ионного равновесия соли BHA величина заряда ионных частиц не меняется, значения f_{HA} и f_{BHA} близки и сокращаются, а уравнение (8) принимает более простой вид

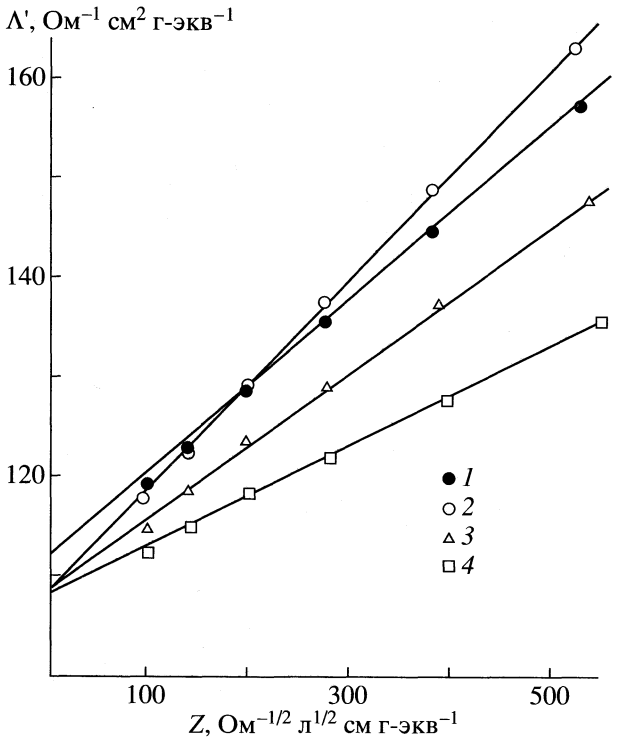
$$K = \alpha^2 c/(1 - \alpha). \quad (9)$$

Уравнение электронейтральности для ионного равновесия (6)

$$[BH^+] + [H^+] = [A^-] = c,$$

из него следует, что ионная сила раствора соли BHA равна ее концентрации, и для описания концентрационных зависимостей Λ_{BHA} и Λ_{HA} в уравнении (7) можно использовать любое уравнение электропроводности для разбавленных растворов сильных электролитов. Если в уравнение (7) подставить соответствующие выражения для Λ_{HA} и Λ_{BHA}, которые описываются уравнениями (2) и (4), и перейти к эквивалентной электропроводности раствора ($\Lambda = 1000\kappa/c$), то уравнение электропроводности примет следующий вид:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (B_1\Lambda^\circ + B_2)X + \Delta\Lambda^\circ(1 - B_1X)\alpha, \quad (10)$$



Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) зависимости эквивалентной электропроводности Λ' от регрессора Z для разбавленных водных растворов хлоридов BH$^+$-кислот: *1* – анилиния, *2* – *о*-толуидиния, *3* – *м*-толуидиния, *4* – *п*-толуидиния.

где $\Delta\Lambda^\circ = \Lambda^\circ_{HA} - \Lambda^\circ$, а Λ°_{HA} и Λ° – предельные электропроводности HA и BHA соответственно. В этом случае вспомогательная функция (5) имеет вид

$$\Lambda' = \Lambda^\circ + \Delta\Lambda^\circ\alpha. \qquad (11)$$

Решая совместно уравнения (11) и (9), можно получить уравнение электропроводности для разбавленных растворов соли BH$^+$-кислоты

$$\Lambda' = \Lambda^\circ - (\Delta\Lambda^\circ K)^{1/2}(\Lambda^\circ_{HA} - \Lambda')^{1/2}/c^{1/2}. \qquad (12)$$

Это уравнение прямой в координатах Λ'–Z, где независимый регрессор

$$Z = [(\Lambda^\circ_{HA} - \Lambda')/c]^{1/2}. \qquad (13)$$

Уравнение (12) легко решается и графически, и аналитически МНК и позволяет определять как константу диссоциации BH$^+$-кислоты, так и предельную электропроводность соли этой кислоты, поскольку значения Λ°_{HA} известны и опубликованы в справочной литературе.

Регрессор Z является интервальным, так как в него входит зависимая функция Λ', имеющая больший интервал возможных вариаций, чем концентрация, которую в кондуктометрических исследованиях приготавливают с точностью 0.001%. Уравнение (11) можно привести к линейному регрессионному уравнению относительно только концентрации, разложив в ряд Тэйлора уравнение (9) по малому параметру K/c, с учетом того, что обычно выполняется условие: $K/c \ll 1$. Тогда

$$\alpha = (K/c)^{1/2} - \Delta\Lambda^\circ\Delta\alpha, \qquad (14)$$

где

$$\Delta\alpha = [1 - (K/c)^{1/2}/4]K/2c. \qquad (15)$$

Если перенести второй член уравнения (14), который по величине значительно меньше первого, в левую часть уравнения (11), можно получить линейную связь между приблизительной функцией Λ_{cor} и концентрацией

$$\Lambda' + \Delta\Lambda^\circ\Delta\alpha = \Lambda_{cor} = \Lambda^\circ + \Delta\Lambda^\circ(K/c)^{1/2}. \qquad (16)$$

Уравнение (16) показывает, что электропроводность разбавленных растворов гидролизующейся соли возрастает с разбавлением и линейно зависит от регрессора типа $c^{-1/2}$. Оно легко решается методами линейного регрессионного анализа и последовательных приближений, уточняющих левую часть равенства (16) после каждого нового расчета параметров Λ° и K в правой его части, начиная с первых приближений для K, Λ° и $\Delta\alpha$, вычисленных по уравнениям (12) и (15). Диапазон значений констант, которые можно определить по уравнению (16) из кондуктометрических данных, полученных в интервале концентраций от 0.001 до 0.02 моль/л, лежит ниже, чем 10^{-4} моль/л. При более высоких значениях констант для обработки данных лучше использовать уравнение (12), решение которого не зависит от принятого допущения: $c/K \ll 1$.

Для проверки применимости линейных корреляций (12) и (16) были использованы экспериментальные данные по электропроводности разбавленных водных растворов гидрохлоридов анилина и толуидинов при 25°C, приведенные в обзоре [10]. Эти данные, как и другие из этого обзора, занижены на7%, если провести сравнение кондуктометрических данных для алифатических аминов из работы [10] с аналогичными, представленными в справочной литературе [11]. Поэтому использованные данные были исправлены путем умножения на постоянный коэффициент 1.07. Ввиду того, что данные имели невысокую точность (>0.5%), для вычисления регрессора X (4) использовалось среднее значение параметра R для одновалентных электролитов, равное 0.41 нм. Значения теоретических коэффициентов B_1, B_2, B_3 и значение Λ°_{HCl} были взяты из справочника [12]. На рисунке представлены зависимости Λ'–Z для выбранного ряда хлоридов BH$^+$-кислот.

Теоретическая линейная корреляция (12) между величинами Λ' и Z действительно выполняется в интервале концентраций электролитов ниже, чем 0.0156 моль/л. В том же интервале концентраций наблюдаются линейные зависимости Λ'–$1/c^{1/2}$ и Λ_{cor}–$1/c^{1/2}$, причем по мере уточнения значений Λ_{cor} по уравнению (16) углы наклона прямых линий возрастают, а значения $\Lambda°$ уменьшаются, стремясь после ряда итераций к постоянным значениям, из которых можно определить несмещенные значения K и $\Lambda°$ для исследованных электролитов. Значения параметров уравнения (16), определенные МНК, в ряду гидрохлоридов анилина, *о*-, *м*- и *п*-толуидинов для pK составляют соответственно 4.615 ± 0.025, 4.443 ± 0.020, 4.770 ± 0.026 и 5.091 ± ± 0.035, а для $\Lambda°$ (Ом$^{-1}$ см^2 г-экс$^{-1}$): 111.5 ± 0.6, 108.4 ± 0.5, 108.3 ± 0.6 и 108.1 ± 0.6. Несмотря на невысокую точность использовавшихся кондуктометрических данных, вычисленные значения pK ароматических BH^+-кислот согласуются в пределах ошибки эксперимента со справочными [11] за исключением иона *м*-толуидиния, для которого справочное значение pK равно 4.69 ± 0.02. Тем не менее, можно сделать вывод, что уравнения (12) и (16) корректны, и метод определения констант диссоциации BH^+-кислот из кондуктометрических данных может найти применение для исследований простых ионных равновесий как при низких, так и при повышенных температурах, при которых использование других физико-химических методов малоэффективно или ограничено конструкционными возможностями экспериментального оборудования.

Затраты времени на проведение кондуктометрических исследований и обработку полученных результатов без потери качества информации можно существенно сократить, если использовать методы планирования регрессионного эксперимента [3, 13] и интервальных оценок искомых параметров регрессий [14, 15]. Обычно при исследовании электропроводности растворов электролитов используются многоточечные концентрационные планы без определения ошибок воспроизводимости данных (δ_r) в выбранных точках плана, и о точности данных судят по величине дисперсии аппроксимации данных (σ_a^2) [16, 17]. Однако во многих случаях и, в частности, при изучении простых ионных равновесий разбавленных растворов сильных и слабых электролитов экспериментальные данные адекватно описываются двух- или трехпараметрическими уравнениями электропроводности и многоточечные планы не являются оптимальными с точки зрения теории планирования регрессионных экспериментов, которые отличаются от сравнительных минимаксных [18, 19] тем, что вид функции зависимой переменной от независимых регрессоров известен или может быть предсказан на базе точной теоретической модели данного физического явления или процесса. Метод планирования регрессионного эксперимента позволяет выбрать необходимое и достаточное количество концентрационных точек, в которых следует провести ряд независимых измерений физической переменной (например, проводимости) для определения всех искомых параметров регрессионного уравнения в пределах его применимости. Простые линейные зависимости (12) и (16) позволяют использовать трех-, двух- и даже одноточечные концентрационные планы для определения величин pK BH^+-кислот в интервале концентраций, ограниченных условием применимости уравнений электропроводности для сильных одновалентных электролитов [20]. Для водных растворов эта концентрация не должна превышать величины c_{max} = 0.015 моль/л.

Для определения трех параметров уравнений (12) или (16) достаточно провести измерения электропроводности, а также их ошибок воспроизводимости в трех точках концентрационного плана (c_1, c_2, c_{max}). Выбор точки c_1, соответствующей минимальной концентрации раствора BH^+-кислоты, зависит как от величины pK этой кислоты, так и от допустимого значения δ_r для Λ', которое можно получить в этой точке плана. Наиболее удобной с точки зрения экспериментальных возможностей кондуктометрических исследований водных растворов является миллимолярная концентрация, если значение pK не превышает 5.5. Для BH^+-кислот, значения pK которых лежат в интервале от 5.5 до 7.0 при температуре 25°C, в качестве предельной точки c_1 можно использовать концентрацию 0.0001 моль/л при условии, что для этой точки можно получать несмещенные и достаточно точные значения электропроводности раствора. При более низких концентрациях коридор ошибок δ_r в значениях Λ' существенно расширяется, поэтому проводить точные измерения электропроводности таких очень разбавленных водных растворов затруднительно. В качестве второй точки плана c_2, лежащей в интервале [c_1; c_{max}], можно выбрать стандартную сантимолярную концентрацию. Эта точка нужна для уточнения значения параметра R, если точность данных в точках c_2 и c_{max} лучше, чем 0.2%. Относительные ошибки значений R (δ_R) при различных концентрациях можно вычислить по уравнению

$$\delta_R = \Lambda(1 - B_1 c^{1/2})\delta_\Lambda / (B_1\Lambda° + B_2)B_3 Rc, \qquad (17)$$

где δ_Λ – относительная ошибка определения значения Λ для концентрационной точки плана c. Поскольку значения δ_R обратно пропорциональ-

ны концентрации, наиболее точное значение параметра R можно найти в точке c_{max} для равноточных данных.

Так как параметр R в широком интервале температур сохраняет постоянное значение, трехточечный план можно использовать при какой-то заданной температуре, например, 25°C. Определив вероятное значение параметра R для данного электролита при этой температуре, при других температурах можно использовать двухточечный оптимальный регрессионный план (c_1, c_{max}). Чем больше различие между значениями c_1 и c_{max}, и чем меньше значения δ_Λ, измеренные в этих точках плана, тем точнее можно определить значения $\Lambda°$ и K по уравнениям (12) или (16). Если значение $\Lambda°$ можно оценить достаточно точно из других независимых данных, например, по закону аддитивности Кольрауша или по температурной зависимости $\Lambda°$, которая соблюдается в широком диапазоне температур, то план эксперимента по определению pK BH^+-кислоты можно свести к одноточечному (c_1), который состоит из серии независимых измерений электропроводности наиболее разбавленного раствора BH^+-кислоты с минимизацией значения δ_Λ в этой концентрационной точке. Применение метода планирования эксперимента позволяет получать несмещенные и достоверные значения констант диссоциации слабых электролитов с меньшими затратами времени на постановку эксперимента, и этот метод целесообразно использовать, особенно, при исследованиях ионных равновесий при повышенных температурах и давлениях.

Метод планирования регрессионного эксперимента предполагает определение значений ошибок воспроизводимости данных в каждой точке оптимального плана. Методы статистической обработки данных, имеющих случайные ошибки, хорошо известны [21, 22] и широко используются в большинстве физико-химических исследований, но не всегда обоснованно. Сравнительно недавно стал развиваться альтернативный метод – метод интервальных статистик и интервальных оценок параметров регрессий [14, 15, 23], который имеет как своих сторонников, так и противников. Новый метод позволяет обрабатывать данные как со случайными, так и с систематическими ошибками измерения, которые присутствуют в любом физическом эксперименте, поскольку любой измерительный прибор ограничен по точности, и измерять физическую величину точнее, чем предел точности этого прибора, невозможно. Стандартные статистические методы обработки данных, имеющих только случайные ошибки, базируются на гипотезе гауссовского распределения этих ошибок, независимо от величины неустранимой систематической ошибки измерения, т.е. фактически предполагается, что $\delta_m = 0$ в данном эксперименте. Однако физические переменные, например, масса, длина, плотность тока, проводимость, разность потенциалов, экстинкция, концентрация и т.д., в отличие от математически безразмерных величин, являются отнюдь не случайно измеренными величинами, даже при единственном определении данной физической переменной на соответствующем приборе, который предварительно калибруется по набору точных мер и имеет определенный класс точности. Даже размерность физической величины является точной дополнительной информацией о ней, позволяющей выбрать неслучайный прибор для ее измерения.

Информация о классе точности приборов, использующихся в экспериментальных исследованиях, а также о вероятной величине общей неустранимой систематической погрешности измерения и точности фиксации всех внешних параметров сложного физико-химического эксперимента является той априорной информацией, которая позволяет выбрать метод обработки данных в зависимости от соотношения между значениями δ_m и δ_r. Стандартные статистические методы обработки данных корректны, когда выполняется условие $\delta_m \ll \delta_r$. Однако в исследованиях часто используются приборы невысокого класса точности и величина δ_r может находиться в интервале $2\delta_m$. Распределение для δ_m можно считать скорее равномерным, чем центральным гауссовским, по крайней мере, в пределах величины порядка δ_m, поскольку все значения измеряемой физической переменной Y неразличимы в интервале $[Y(1 + 0.5\delta_m); Y(1 - 0.5\delta_m)]$, и вероятность нахождения точного значения Y во всем этом интервале будет близка к единице. Фактически измеряется не точное значение Y, а интервал его равновероятных значений, неразличимых в силу низкой точности измерительного прибора. Только используя приборы более высокого класса точности, можно уменьшить этот интервал вплоть до того момента, когда только случайная ошибка δ_r будет определять точность значения Y. Поэтому увеличение числа определений данной физической переменной на приборе низкой точности не приводит к увеличению ее точности и достоверности, и физико-химические данные, полученные при условии $\delta_m > \delta_r$, должны обрабатываться как данные с интервальными систематическими ошибками. Использование стандартных статистических методов для таких данных некорректно и может приводить как к субъективному завышению точности расчетных параметров регрессий, так и к определению сомнительных значений констант равновесия.

Метод интервальных оценок параметров регрессий можно использовать для данных как с неустранимыми систематическими ошибками измерения, так и со случайными ошибками, когда известны значения интервала $[Y(1 + \delta_r); Y(1 - \delta_r)]$ для данной физической переменной. В сочетании с методом планирования регрессионного эксперимента он позволяет существенно уменьшить объем вычислений и определять достоверные значения параметров и их погрешностей без применения МНК, поскольку оптимальное планирование позволяет использовать для n-параметрических уравнений n-точечные планы и вести расчеты с информационными матрицами размерности $n \cdot n$. Интервальные оценки параметров регрессии вычисляются из значений интервальных ошибок данных в выбранных точках плана, и задача их определения сводится к поиску наиболее узких интервалов значений n-параметров для частных выборок из n-уравнений связи, образованных из полной выборки в 2^{n-1}-уравнений, число которых соответствует числу перестановок верхних и нижних границ интервальных значений искомой переменной в каждой точке n-точечного плана. Наиболее простое решение эта задача имеет для линейной регрессии ($n = 2$). Интервальные оценки относительных ошибок определения значений параметров уравнения (12) $\delta(\Lambda^\circ)$ и $\delta(K)$ для двухточечного концентрационного плана (c_1, c_2) имеют следующий вид:

$$\delta(\Lambda^\circ) = (\delta_1\Lambda'_1/Z_1 + \delta_2\Lambda'_2/Z_2)/(\Lambda'_1/Z_1 - \Lambda'_1/Z_2), \quad (18)$$

$$\delta(K) = 2[(\delta_1 + \delta_2)\Lambda^\circ + (\Lambda^\circ K)^{1/2} \times (\delta_1 Z_1 + \delta_2 Z_2)]/(\Lambda^\circ K)^{1/2}(Z_1 - Z_2), \quad (19)$$

где нижние символы при параметрах Z, Λ' и δ соответствуют точкам плана (c_1, c_2).

Интервальные оценки ошибок в значениях параметров уравнения (16) можно вычислить по уравнениям

$$\delta(\Lambda^\circ) = (\delta_1\Lambda'_1 c_1^{1/2} + \delta_2\Lambda'_2 c_2^{1/2})/(\Lambda'_1 c_1^{1/2} - \Lambda'_2 c_2^{1/2}), \quad (20)$$

$$\delta(K) = 2[\delta_1 c_1^{-1/2} + \delta_2 c_2^{-1/2} + \Lambda^\circ(\delta_1 + \delta_2)/\Delta\Lambda^\circ K^{1/2}]/(c_1^{-1/2} - c_2^{-1/2}). \quad (21)$$

Для равноточных по относительной ошибке измерения или воспроизводимости данных ($\delta_1 = \delta_2 = \delta$) уравнения (18)–(21) упрощаются. Если учесть, что для оптимального плана выполняется условие $c_1 \ll c_2$, то можно получить более простые формулы для вычисления величин интервальных ошибок в значениях Λ° и K

$$\delta(\Lambda^\circ) = \delta, \quad (22)$$

$$\delta(K) = 2\delta[1 + 2\Lambda^\circ(c_1/K)^{1/2}/\Delta\Lambda^\circ]. \quad (23)$$

Согласно уравнению (23), если точность экспериментальных данных, полученных в интервале концентраций от 0.0001 до 0.01 моль/л, находится на уровне 0.1%, то константа диссоциации BH^+-кислоты концентрации порядка 10^{-6} моль/л может быть определена с точностью ±2%.

Уравнения (12), (16) и (18)–(23) и такие же планы эксперимента, как для разбавленных водных растворов BH^+-кислот, можно использовать и для определения интервальных значений констант гидролиза K_h в растворах солей слабых одноосновных оснований, если в них заменить символы α, $\Delta\alpha$ и K соответственно на h, Δh и K_h, а уравнение (9) на аналогичное для константы гидролиза

$$K_h = h^2 c/(1 - h).$$

Чем меньше концентрация раствора гидролизующейся соли и чем точнее измерена электропроводность этого раствора, тем точнее значение K, вычисленное из кондуктометрических данных, и метод электропроводности в принципе позволяет определять значения констант диссоциации BH^+-кислот и константы гидролиза, лежащие в интервале выше, чем 10^{-16} моль/л, с точностью, превосходящей точность других физико-химических методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-05-64187).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сержент А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Химия, 1964. 179 с.
2. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
3. *Федоров В.В.* Теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1971. 312 с.
4. *Измаилов Н.А.* Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 1976. С. 123.
5. *Баранов В.П., Центовский В.М., Центовская В.С.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 3. С. 432.
6. *Силков А.А., Удодов Ю.Н.* Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1984. С. 156.
7. *Robinson R.A., Stokes R.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 7. P. 1991.
8. *Silkov A.A., Udodov Yu.N.* // Proc. 10th Inter. Conf. on the Properties of Steam. M.: Mir, 1986. V. 2. P. 157.
9. *Плясунов А.В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 622.
10. *Bredig G.* // Z. Phys. Chem. 1894. B. 13. № 2. S. 289.

11. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. 2-е изд. М.; Л.: 1964. Т. 3. 1008 с.
12. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
13. Математическая теория планирования эксперимента / Под ред. С.М. Ермакова. М.: Наука, 1983. 392 с.
14. *Вощагин А.П., Бочков А.Ф., Сотиров С.Р.* // Зав. лаб. 1990. Т. 56. № 7. С. 76.
15. *Орлов А.И.* // Зав. лаб. 1998. Т. 64. № 3. С. 52.
16. *Себер Дж.* Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. 456 с.
17. *Бард И.* Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979. 349 с.
18. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. шк., 1978. 319 с.
19. *Джонсон Н., Лион Ф.* Статистика и планирование эксперимета в технике и науке. М.: Мир, 1981. 520 с.
20. *Fuoss R.M.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1974. V. 71. № 11. P. 4491.
21. *Тейлор Дж.* Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985. 272 с.
22. *Зайдель А.Н.* Погрешности измерений физических величин. Л.: Наука, 1985. 112 с.
23. *Шокин Ю.И.* Интервальный анализ. Новосибирск: Наука, 1981. 284 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 647–652

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.135

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ ЗАТОРМОЖЕННО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

© 2000 г. В. И. Поляков

Саратовский государственный университет

Поступила в редакцию 25.12.98 г.

Проанализировано, в какой степени отношение характеристических времен ионного движения (время покоя/время пролета) регулирует выбор между моделями прыжковой и непрерывной диффузии при интерпретации данных структурных исследований суперионных проводников. Рассмотрение ближнего порядка и динамических особенностей структуры β-AgI, изучаемой методом EXAFS, дополнено качественной картиной атомных смещений в α-AgI, полученной на основе правил симметрии. Уточнены относительные интенсивности дебаевских пиков рентгенограмм для ряда суперионных проводников (AgI, Ag_3SI и Ag_2Se).

Цель настоящей работы – показать, как применительно к суперионным проводникам модель заторможенно-вращательной диффузии (ЗВД) [1–3] позволяет переосмыслить, уточнить и дополнить интерпретацию структурных и динамических данных по сравнению с другими моделями.

Основные понятия модели ЗВД. Неподвижная подрешетка рассматривается как система Делоне, для которой определяется разбиение Вороного. Вблизи вершин многогранника Вороного–Дирихле находятся наиболее стабильные положения мобильных ионов, ребра его задают направления каналов проводимости. Затем многогранник Вороного–Дирихле "опутывается" сетью пересекающихся круговых траекторий, проходящих вблизи его вершин. Нахождение плоскостей круговых орбит связывается с анализом динамических корреляций между соседствующими мобильными ионами и ионами неподвижной подрешетки. Рассмотрение разрешенных и запрещенных путей диффузии проводится по теории Яна-Теллера второго порядка. Используется правило симметрии, связывающее симметрию координаты движения по пути диффузии и симметрию верхней заполненной (ВЗМО) и нижней свободной молекулярных орбиталей (НСМО) локального кластера "мобильный ион в стабильной позиции – ближайшие противоионы неподвижной подрешетки". Вдоль по круговым траекториям задается модельный потенциал, минимумы которого приходятся на вершины многогранника Вороного–Дирихле и разделяются потенциальным барьером – энергией активации диффузии. Решается задача о заторможенно-вращательном движении в поле модельного потенциала (задача о плоском ротаторе). Найденные собственные функции и энергии используются для определения статистических сумм по состояниям заторможенно-вращательного движения, структурные и динамические величины (характеристические времена, коэффициент диффузии) суперионных проводников рассчитываются как статистические средние в рамках теории абсолютных скоростей реакций.

Характеристические времена. Сводка результатов измерений времен прыжка τ иона серебра в высокопроводящей α-фазе с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой серебросодержащих электролитов AgI, Ag_3SI, Ag_2S и Ag_2Se отображена на рис. 1. Под временем прыжка τ понимается усредненный временной интервал меж-

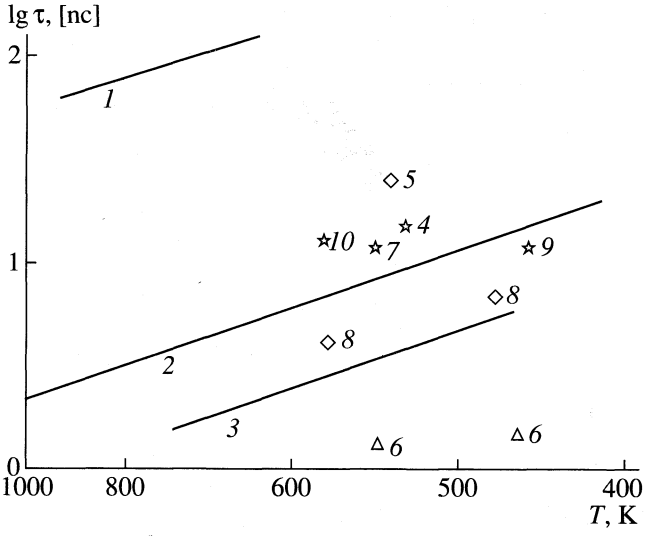


Рис. 1. Зависимости времени прыжка от температуры; прямые [4]: *1* – Ag_3SI, *2* – Ag_2Se, *3* – Ag_2S; точки *4*, *5* и *6* – данные [2], [5] и [7] для AgI, *7* и *8* – [2] и [6] для Ag_2S, *9* – Ag_2Se [2], *10* – Ag_3SI [2]; *5*, *8* – дифракция нейтронов, *6* – комбинационное рассеяние, *4*, *7*, *9*, *10* – ЗВД.

ду двумя последовательными прыжками, который складывается из времени нахождения в положении равновесия τ_0 (время оседлой жизни, время покоя) и длительности нахождения иона между положениями равновесия τ_1 (время перескока или время пролета).

Время прыжка для серии ОЦК-электролитов изучалось как экспериментально с помощью методов нейтронного рассеяния, EXAFS, комбинационного и бриллюэновского рассеяния, микроволновой проводимости, сверхтонких взаимодействий (см. ссылки в подрисуночных подписях), так и теоретически с помощью методов молекулярной динамики [8], континуальных стохастических моделей [9], модели ЗВД [2]. В итоге найдено время τ порядка пикосекунд. Однако результаты различных методов не всегда согласуются друг с другом (см. рис. 1) вследствие самых разных предположений. Экспериментальные методы модельно-зависимы, обработка результатов измерений требует моделей, в которых вводятся параметры из самых разных соображений – физического смысла, удобства и простоты обработки и т.д. Мы ограничимся важнейшими физическими предпосылками, с которых начинается рассмотрение ионного движения практически в любом методе, прямо или косвенно определяющем τ, т.е. выяснение того, какой характер имеет диффузия – прыжковый или непрерывный.

В режиме прыжковой диффузии считают [5], что $\tau_0 \gg \tau_1$ и даже $\tau_0 > \tau_1$, а для режима непрерывной диффузии неравенства меняют знак. Грубая оценка τ_0 и τ_1 на основе элементарного рассмотрения теории диффузии [10] приводит к режиму прыжковой диффузии для суперионных проводников: $\tau_0 \approx l^2/6D$, где l – длина прыжка, D – коэффициент диффузии; $\tau_1 \approx (ml^2/k_BT)^{1/2}$, где m – масса диффундирующего иона. В большинстве суперионных проводников $l \approx 2$ Å; $D \approx 10^{-5}$ см^2/с, что дает $\tau_0 \approx 3$ пс $\geq \tau_1 \approx 0.5$ пс. Например, для α-AgI при 523 K коэффициент диффузии $D = 2.14 \times 10^{-5}$ см^2/с [11], а расстояние между тетраэдрическими d-позициями (так называют центры иодных тетраэдров на рис. 2) $l = 1.78$ Å, что дает $\tau_0 = 2.5$ пс и $\tau_1 = 0.88$ пс.

Температурная зависимость времени τ изучалась с помощью анализа сверхтонких взаимодействий с использованием техники γ–γ-возмущенной угловой корреляции (γ–γ Perturbed Angular Correlation – PAC) [4], рис. 1. Оказалось, что энергии активации для времени τ и коэффициента диффузии D близки для всего ряда Ag_3SI, Ag_2S и Ag_2Se. Это приводит к выводу о неизменности среднепролетного расстояния l в температурном диапазоне измерений, но $l(Ag_2S/Ag_2Se/Ag_3SI) = 1.4$ Å/2.1 Å/~10 Å. Явно переоцененное значение в последнем случае связано с особенностями техники PAC [4].

Отношение $\tau_1/\tau_0 \approx 1/3$ для α-AgI является показательным и для тех методов, которые не дают абсолютных значений характеристических времен. К такому отношению приходят при 198°C в измерениях методом EXAFS [12], делая вывод, что диффузия в α-AgI, скорее, связана с прыжковым, чем безбарьерным переходом. В экспериментах по упругому рассеянию нейтронов [13] найденное распределение плотности ионов серебра показывает, что при 160°C вероятность нахождения мобильного иона в положении равновесия вблизи d-позиций лишь в 2.5 раза больше вероятности его нахождения над потенциальным барьером. Практически к такому же соотношению вероятностей (2.7) приводят расчеты методом молекулярной динамики [8] при 157°C. В [8] также есть указания на то, что порядок величин τ_1 и τ_0 одинаков.

Однако вывод о режиме прыжковой диффузии делается и тогда, когда авторы приходят к "неподходящему" неравенству ($\tau_0 < \tau_1$). На основе данных по квазиупругому рассеянию нейтронов авторами [5] предложена модель трансляционно-вращательной диффузии ионов серебра в α-AgI. Ион серебра как бы "заперт в клетке" – октаэдрической пустоте жесткой подрешетки – и совершает локальное движение вращательного типа с характерным временем $\tau_0 = 7.5 \times 10^{-12}$ с и амплитудой ~1 Å при 250°C. Переход между клетками по объему электролита совершается за счет диффузионного прыжка с характерным временем $\tau_1 = 16.5 \times 10^{-12}$ с и длиной $l = 5$ Å, значение которой близко к параметру ячейки.

Очевидно расхождение в интерпретации характеристических времен, полученных на основе данных квазиупругого и упругого рассеяния нейтронов для α-AgI. Оно проявляется еще и в том, что если в модели трансляционно-вращательной диффузии основными являются прыжки между вторыми соседними октаэдрическими позициями вдоль направления [100] кристалла, то в других моделях основную роль в процессе диффузии играет движение иона серебра между тетраэдрическими позициями. И поскольку ионы серебра проводят значительное время между d-позициями, диффузия должна рассматриваться, скорее, как непрерывная. Если в моделях прыжковой диффузии игнорируется, каким образом двигается ион из одного положения равновесия в другое, то в моделях непрерывной диффузии выявляется траектория движения, канал проводимости или миграции. Если не полную, то весьма существенную детализацию траекторий движения дают распределение плотности ионов серебра в экспериментах по упругому рассеянию нейтронов и расчеты методом молекулярной динамики. Они указывают на тригональные h-позиции (центр смежной грани двух тетраэдров на рис. 2) как на-

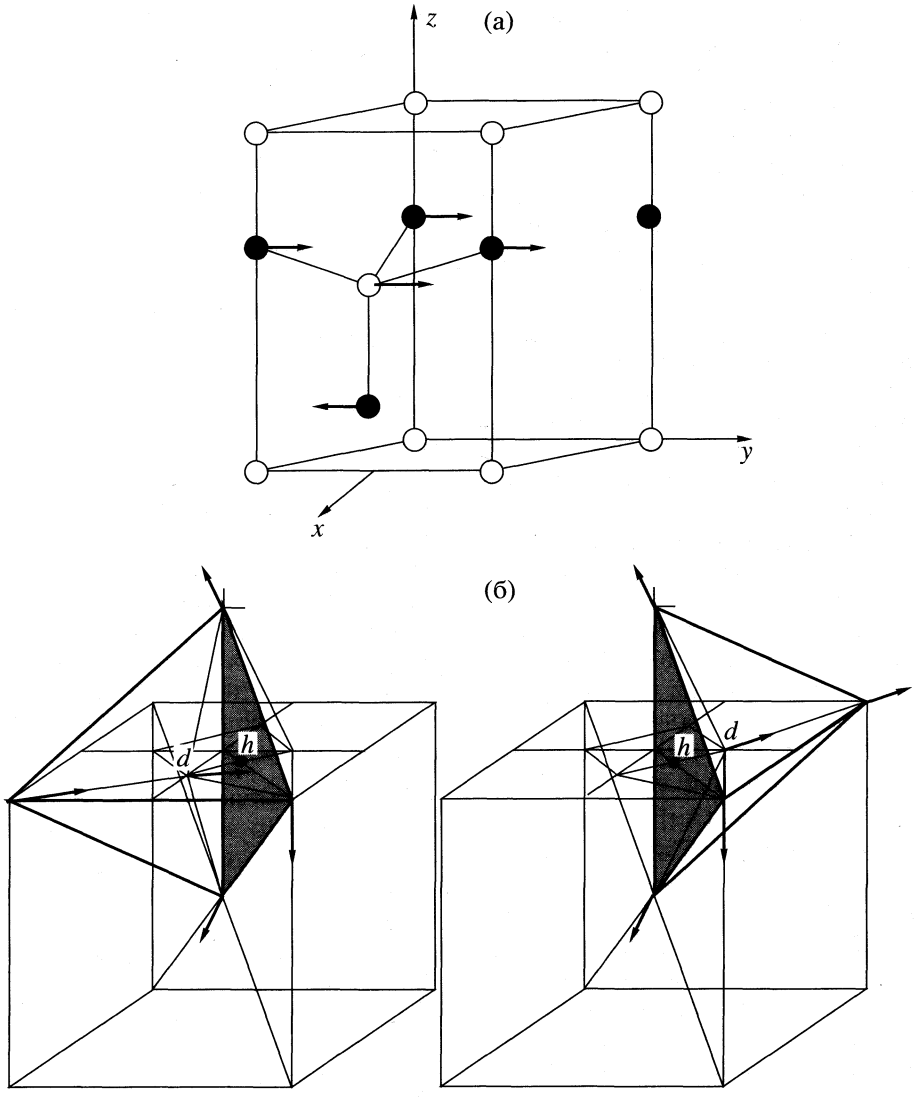


Рис. 2. Атомные смещения в β- (а) и α-фазах (б) AgI.

иболее вероятные участки траекторий со свойствами седловых точек.

Эксперименты по рассеянию света в α-AgI также представляют свидетельства о режиме непрерывной диффузии иона Ag^+. Узкий пик лоренцевой формы "квазиупругой" линии низкочастотного спектра в экспериментах по комбинационному и бриллюэновскому рассеянию [14] относили за счет прыжковой диффузии катионов между ближайшими *d*-позициями. Однако "квазиупругая" линия состоит из двух компонент – узкой и более широкой [7], появление которой интерпретируется как отклонение от модели прыжковой диффузии, что предсказывается континуальной моделью [9].

В моделях непрерывной диффузии потенциал, в поле которого движется мобильный ион, рассматривается как сильно ангармоничный, минимумы потенциала разделены небольшими барьерами. Колебания мобильных ионов в минимумах потенциала и движение над потенциальными барьерами учитываются взаимосвязанно. Под эту качественную картину почти идеально подпадает модель ЗВД (отличие от континуальных стохастических моделей – в преувеличении регулярной составляющей движения мобильных ионов). Однако теперь мы имеем "неподходящее" по знаку неравенство $\tau_0 > \tau_1$ для режима непрерывной диффузии. Время τ_0 (1.29×10^{-11} с) оказывается примерно на порядок больше, чем время τ_1(1.76×10^{-12} с). Сравнение модели трансляционно-вращательной диффузии и модели ЗВД в отношении ионного движения показывает, как физические предпосылки влияют на отнесение характеристических времен. Для первой модели предполагалось, что режим диффузии – прыжковый между положени-

ями равновесия (октаэдрическими позициями), движение ионов серебра в существенной степени хаотическое и не связано с движением ионов иода, т.е. локальное движение Ag^+ является диффузией по поверхности сферы, вписанной в октаэдрическую полость. В модели ЗВД режим диффузии – непрерывный, регулярное движение ионов серебра происходит из одной *d*-позиции в другую, минуя *h*-позицию, находится в корреляции с ближайшими ионами иода и происходит не по поверхности сферы, а по избранным круговым орбитам.

Среднеквадратичные относительные смещения. Исследования методом EXAFS показывают, что среднеквадратичные смещения атомов иода и серебра довольно велики, а среднеквадратичные относительные смещения (СОС) ближайших соседей – атомов иода и серебра – на порядок меньше [15]. Эффекты корреляции объяснены тем, что центральный атом и три из четырех атомов тетраэдрического окружения двигаются в фазе, а четвертый атом окружения не в фазе перпендикулярно линии связи и не дает вклад в СОС (рис. 2). Такова картина атомных смещений в низкопроводящей фазе β-AgI. В высокопроводящей фазе α-AgI правила симметрии ($\Gamma_{ВЗМО} \otimes \Gamma_{НСМО} \supset \Gamma_Q$, где $\Gamma_{ВЗМО}$, $\Gamma_{НСМО}$ и Γ_Q – неприводимые представления группы симметрии тетраэдра $[AgI_4]^{3-}$, по которым преобразуются ВЗМО, НСМО и колебательная координата Q, $\Gamma_{ВЗМО} = t_2$, $\Gamma_{НСМО} = a_1$ и $\Gamma_Q = T_2$) привели нас [1] к согласованной картине движения иона серебра по круговой орбите из одного тетраэдрического положения в другое. Как видно из рис. 2, окружение иона серебра в β-AgI и в тетраэдрической позиции α-AgI сходно, и расстояние серебро–иод для разных фаз отличается в пределах 0.02 Å, однако, интерпретация малых значений СОС во втором случае иная, чем в первом. Три атома иода смежной грани двух тетраэдров движутся в фазе, а движение и атома серебра, и атомов иода в противоположных вершинах смежных тетраэдров противофазно.

Дебаевские пики. Сопоставим относительные интенсивности дебаевских пиков рентгенограмм α-AgI, вычислив их на основе модели ЗВД и структурной "модели разбиения на малые ячейки" [16]. Поскольку "жидкоподобное" распределение мобильных ионов находится в ограниченном ионами жесткой подрешетки и, следовательно, периодическом пространстве, то мобильные ионы также вносят свой вклад в интенсивность дебаевских пиков.

Согласно методу Дебая–Шерера [17], интегральная интенсивность дебаевского пика при отражении от (*hkl*)-плоскости выражается в виде $I(hkl) = \alpha_c J P(\theta)|F(hkl)|^2$, где h, k и l – индексы Миллера, α_c – аппаратная константа, J – множитель повторяемости (*hkl*)-плоскости, $P(\theta) = (1 + \cos^2 2\theta)/\sin^2\theta\cos\theta$ – поляризационный фактор, θ – брэгговский угол. Структурный фактор $F(hkl)$ выражают обычно в виде

$$F(hkl) = \sum_m f_m \exp\left[-B_m\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \times \times \exp[2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)],$$

где суммирование проводится по всем атомам элементарной ячейки, λ – длина волны рентгеновского излучения, f_m и B_m – атомный фактор и дебаевский фактор для m-го атома соответственно.

Дебаевские пики, а также диффузные гало для α-AgI были измерены в работе [16]. Для их теоретического анализа в предположении случайного распределения ионов серебра в доступном объеме предложена "модель разбиения на малые ячейки" ("small divided cell model" – SDC model), в которой элементарная ячейка ОЦК-решетки разбивается на n^3 малых кубических ячеек и два иона серебра статистически распределены по углам малых ячеек за исключением позиций, занятых ионами иода.

Согласно модели ЗВД, в грубом приближении считается, что ионы серебра распределены по круговой орбите однородно с плотностью $\rho = q_{Ag}/2\pi R$ (модель А), а в более высоком приближении – с плотностью $\rho(\varphi) = q_{Ag}[(1 - \cos(8\varphi)]/2\pi R$, максимумы которой приходятся на четыре тетрагональные позиции, встречающиеся при движении по кольцу (модель Б). Множитель $q_{Ag} = 1/3$ учитывает, что один ион серебра статистически приходится на три орбиты радиуса R, угол φ отсчитывается от направления {100} в кристалле. От положения (x_m, y_m, z_m) иона серебра на орбите в структурном факторе $F(hkl)$ зависит лишь множитель $\exp[2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)]$. Учтем непрерывное распределение плотности, домножая его на функцию плотности ρ и интегрируя по орбите с радиусом R. Плоскости орбит параллельны координатным плоскостям, что приводит к комбинации интегралов $F_{Ag}(hk) + F_{Ag}(hl) + F_{Ag}(kl)$, где, например,

$$F_{Ag}(hk) = \int_0^{2\pi} \rho(\varphi)\exp[2\pi i R(h\cos\varphi + k\sin\varphi)]d\varphi.$$

Дальнейшее требует нахождения интегралов типа

$$F^{\left\{\begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix}\right\}}(m, h, k, R) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left\{\begin{smallmatrix}\cos m\varphi\\ \sin m\varphi\end{smallmatrix}\right\} \times \times \exp[2\pi i R(h\cos\varphi + k\sin\varphi)]d\varphi,$$

Экспериментальные и расчетные относительные интенсивности дебаевских пиков

hkl	$I_{эксп}$	$I_{расч}$				$I_{эксп}$	$I_{расч}$ (Б)	$I_{эксп}$	$I_{расч}$ (Б)
		SDC	А	Б	В				
		AgI, 180°C, $B_I = 8$				Ag_3SI, 300°C, $B_S = B_I = 10.32$		Ag_2Se, 140°C, $B_{Se} = 8$	
110	10	10	10	10	10	1.4	0.62	1	0.0002
200	4.9	3.9	8.35	6.54	1.43	9.4	9.97	10	10
211	8	5.6	6.39	8.44	2.26	10	10	10	9.66
220	1.2	1.2	1.70	0.83	0.51	1.6	0.17	5	0.22
310	0.7	0.7	0.28	0.33	0.50	0.5	0.14	1	0.15
222	0.	0.2	0.06	0.0019	0.087	0.2	0.40	–	0.27
321	1.5	1.	0.92	0.99	0.27	1.6	0.76	5.5	0.61
400	–	–	–	–	–	0.4	0.29	5	0.18
411	–	–	–	–	–	0.8	0.58	–	–
330	–	–	–	–	–	0.8	0.083	–	–
420	–	–	–	–	–	0.4	0.004	–	–

что в аналитическом виде возможно по выведенным нами формулам:

$$F^{\left\{\begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix}\right\}}(m, h, k, R) = G^{\left\{\begin{smallmatrix}\cos\\ \sin\end{smallmatrix}\right\}}(m, h, k) \times$$

$$\times (h^2 + k^2)^{-m/2} I_m[2(h^2 + k^2)^{-1/2} \pi R],$$

$$G^{\cos} = \sum_{j=0}^{[m/2]} (-1)^j C_m^{2j} h^{m-2j} k^{2j},$$

$$G^{\sin} = \sum_{j=0}^{[(m-1)/2]} (-1)^j C_m^{2j+1} h^{m-(2j+1)} k^{2j+1},$$

символ $[m/2]$ в верхнем индексе суммирования показывает, что берется ближайшее целое, не превышающее число $m/2$, C_m^n – биномиальный коэффициент, $I_m[z]$ – модифицированная функция Бесселя первого рода m-го порядка, удовлетворяющая дифференциальному уравнению

$$z^2 \frac{d^2y}{dz^2} + z\frac{dy}{dz} - (z^2 + m^2)y = 0.$$

Заметим, что приведенные формулы могут служить основой аналитических вычислений и с другими функциями плотностями при разложении их в ряды Фурье.

В случае однородного распределения ионов серебра по поверхности сферы радиуса R соответствующий вклад в структурный фактор равен [18] $\sin[4\pi(\sin\theta/\lambda)R]/4\pi(\sin\theta/\lambda)R$ (модель В).

Экспериментальные данные относительных интенсивностей дебаевских пиков для ряда AgI [16], Ag_3SI [19] и Ag_2Se [20] сравниваются с полученными на основе различных структурных моделей в таблице. Выбор дебаевских факторов неметалла как параметров расчета может быть до определенной степени произвольным, однако, в случае AgI выбор B_I такой же, как и в работе [16]; в случае Ag_3SI используется фактор B_I, определенный в работе [13], в случае Ag_2Se дебаевский фактор $B_{Se} = B_I$. Видно, что для модели Б согласие с экспериментальными данными для AgI и Ag_3SI близко к количественному, для Ag_2Se распределение интенсивностей двух наиболее интенсивных пиков передано правильно, но недооценены интенсивности малоинтенсивных пиков. По всему ряду AgI, Ag_3SI и Ag_2Se для модели А согласие с экспериментом качественное и хуже, чем для модели Б, а модель В даже качественно не согласуется с экспериментом, что, впрочем, и ожидалось в связи с обсуждением разрешенных и запрещенных путей диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поляков В.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1248.
2. *Поляков В.И.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11. с. 2002.
3. *Поляков В.И.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2273.
4. *Seguchi Y., Mekata M.* // J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. № 9. P. 3454.
5. *Eckold G., Funke K., Kalus J., Lechner R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. P. 1097.
6. *Höch A., Funke K., Lechner R.E., Ohachi T.* // Solid State Ionics. 1983.V. 9/10. P. 1353.
7. *Winterling G., Senn W., Grimsditch M., Katiyar R.* // Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics. Paris: Flammarion, 1977. P. 553.
8. *Vashishta P., Rahman A.* // Phys. Rev. Lett .1978. V. 40. P. 1137.

9. *Гейзель Т.* // Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. С. 254.
10. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
11. *Kvist A., Tärneberg R.* // Z. Naturf. 1970. B. 25a. S. 257.
12. *Бойс Дж.Б., Хейес Т.М.* // Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. С. 20.
13. *Cava R.J., Reidinger F., Wuensch B.J.* // Solid State Commun. 1977. V. 24. P. 411.
14. *Делани М.Дж., Ушиода С.* // Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. С. 146.
15. *Dalba G., Fornasini P.* // J. Synchrotron Rad. 1997. V. 4. P. 243.
16. *Suzuki M., Okazaki H.* // Phys. Stat. Sol. 1977. V. a42. P. 133.
17. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
18. *Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. I. М.: Изд-во МГУ, 1960.
19. *Reuter B., Hardel K.* // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1965. B. B340. № 3–4. S. 168.
20. *Smith T.I.M. et al.* // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. P. 309.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 653–661

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+539.1.12.43

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОАССОЦИАЦИИ КОФЕИНА С ПРОФЛАВИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ^{1}H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2000 г. Д. А. Веселков**, В. А. Сигаев*, С. А. Высоцкий*, Л. Н. Дымант*, Д. Б. Дэвис**, А. Н. Веселков*

*Севастопольский государственный технический университет, Департамент физики

**Беркбек колледж Лондонского университета, Департамент химии, Великобритания

Поступила в редакцию 28.12.98 г.

Рассмотрен молекулярный механизм действия кофеина (CAF) как комплексообразователя-интерцептора ароматических лигандов, интеркалирующих в ДНК, на примере типичного интеркалятора – акридинового красителя профлавина (PF). Изучены процессы гетероассоциации CAF и PF методом одномерной и двумерной ^{1}H ЯМР-спектроскопии (500 МГц). Измерены концентрационные (при 298 и 308 K) и температурные зависимости протонных химических сдвигов молекул в водном растворе с использованием модели, учитывающей образование бесконечномерных агрегатов как для реакций самоассоциации, так и гетероассоциации молекул, определены равновесные константы реакций гетероассоциации CAF и PF, а также значения предельных химических сдвигов протонов ароматических лигандов в составе ассоциатов. Рассчитана наиболее вероятная структура 1 : 1-гетерокомплекса CAF–PF в водном растворе. Проведен расчет относительного содержания различного типа ассоциатов в смешанном растворе, содержащем CAF и PF. Выявлены особенности динамического равновесия гетероассоциатов CAF–PF в зависимости от концентрации кофеина в смешанном растворе и температуры. Показано, что гетероассоциация молекул CAF и PF приводит к меньшей эффективной концентрации интеркалятора в растворе и соответственно к уменьшению мутагенной активности акридинового красителя.

Кофеин (1,3,7-триметилксантин) является одним из наиболее широко употребляемых средств, относящихся к психомоторным стимуляторам [1, 2]. Он оказывает стимулирующее влияние на функции головного мозга и активизирует психическую и физическую деятельность организма [2, 3]. Кофеин обычно употребляется с пищевыми продуктами, такими как кофе, чай и шоколад. Среднее потребление кофеина взрослыми людьми составляет в сутки ~2.5 мг на 1 кг веса тела [4]. Столь большое ежедневное потребление и обилие кофеина в пищевых продуктах стимулировало изучение вопросов влияния метилксантинов на сердечно-сосудистую систему организма и на раковые опухоли [4–7].

Исследования показывают, что кофеин обладает множественными эффектами на клеточном уровне (в частности, он является ингибитором процесса репарирования в бактериальных системах [8, 9]). Принято считать, что биологическая активность кофеина связана с его взаимодействием с биополимерами – белками и ДНК [9–11]. В ряде работ обнаружено [12–15], что кофеин оказывает различное действие на химиорезистентность нормальных и раковых клеток, а также на их резистентность к ультрафиолетовым лучам и рентгеновскому излучению. В работе [16] показано, что кофеин селективно изменяет активность антибиотика адриамицина в раковых и нормальных тканях: в раковых клетках эффективная концентрация антиопухолевого антибиотика в присутствии кофеина увеличивается примерно в два раза в сравнении с теми, где кофеина нет. Вместе с тем, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что кофеин уменьшает цитотоксическое действие бромистого этидия [17] и ряда антиопухолевых препаратов, таких как доксорубицин и его аналоги, эллиптицин и др. [18–22]. В работах [21–23] сделан вывод о том, что кофеин образует комплексы с ароматическими молекулами, тем самым уменьшая их эффективную концентрацию и соответственно фармакологическую активность. Таким образом, полагается, что кофеин выступает в роли комплексообразователя-интерцептора ароматических биологически активных веществ, которые связываются с ДНК путем интеркаляции [22].

Для подтверждения данного вывода были проведены исследования по гетероассоциации кофеина с ароматическими молекулами в растворе и предложены различные модели для интерпретации экспериментальных данных. Однако большинство из предложенных моделей гетероассоциации молекул неприменимы в общем

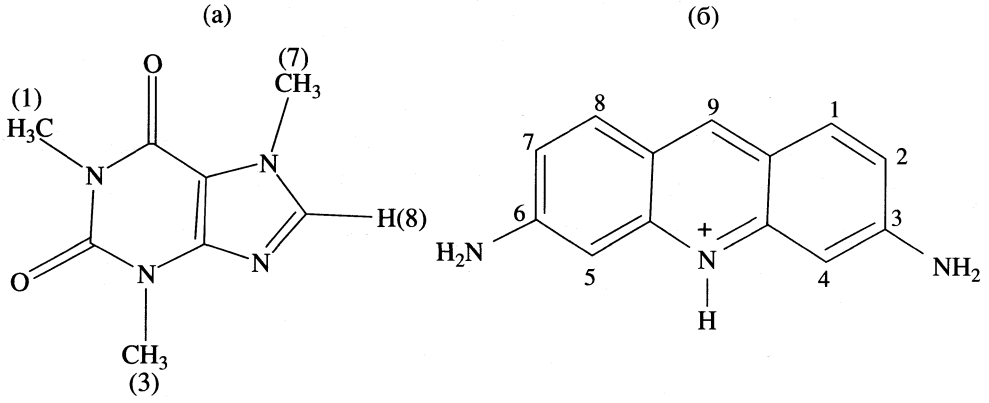


Рис. 1. Структурные формулы ароматических лигандов с указанием необменивающихся протонов: а – кофеин (1,3,7-триметилксантин); б – профлавин (3,6-диаминоакридин).

случае. В модели, использованной для анализа оптико-спектроскопических измерений по комплексообразованию кофеина с ароматическими молекулами антибиотиков [22], рассматривается только образование 1 : 1-гетерокомплекса без учета самоассоциации ароматических молекул в растворе. Теоретическая модель [23], использованная для интерпретации данных оптической спектроскопии по гетероассоциации ароматических молекул, не учитывает возможность образования различных *n*-мерных агрегатов для компонентов, присутствующих в смешанном растворе. В модели бесконечномерной гетероассоциации ароматических молекул, предложенной в [24], используется приближенное выражение для определения концентрации мономеров одного из компонентов в смешанном растворе. Использование димерных моделей самоассоциации молекул при анализе гетероассоциации ароматических соединений [25, 26], а также графического метода определения параметров гетероассоциации молекул [27] предполагает сравнительно низкие концентрации взаимодействующих молекул в растворе.

Статистическая термодинамическая модель ассоциации двух различных ароматических веществ, образующих бесконечномерные агрегаты в растворе как при самоассоциации, так и при гетероассоциации молекул, была развита Веллером с соавт. [28]. Однако эта модель затруднительна для практического использования, так как не содержит аналитических выражений, удобных для анализа экспериментальных данных. Нами была недавно разработана [29] достаточно строгая обобщенная модель, учитывающая образование бесконечномерных агрегатов как для реакций самоассоциации, так и гетероассоциации молекул, в которой получены аналитические выражения для ЯМР-характеристик взаимодействующих молекул в смешанном растворе; предлагаемая методика позволяет определить как структурные, так и термодинамические параметры гетероассоциатов на основе экспериментальных зависимостей химических сдвигов протонов молекул от концентрации и температуры раствора.

В настоящей работе эта модель использована для определения структурных особенностей и термодинамических параметров гетероассоциации кофеина (CAF) с акридиновым красителем профлавином (PF) в 0.1 M фосфатном буфере (pD 7.1) с целью выяснения молекулярного механизма действия кофеина, как интерцептора ("перехватчика") биологически активных веществ. Ранее была исследована самоассоциация профлавина [30] и кофеина [31] методом ЯМР-спектроскопии в аналогичных экспериментальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кофеин и профлавин (рис. 1) фирмы "Sigma" растворяли в D_2O с изотопной чистотой 99.95 % D ("Sigma") и лиофилизировали. Растворы готовили путем добавления взвешенного количества образца в дейтерированном 0.1 M фосфатном буфере (pD 7.1), содержащем 10^{-4} моль/л этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Концентрацию ароматических молекул в водном растворе определяли спектрофотометрически – для кофеина коэффициент экстинкции $\varepsilon = 9740$ M^{-1} $см^{-1}$ ($\lambda = 273$ нм) [32], для профлавина – $\varepsilon = 4.1 \times 10^4$ M^{-1} $см^{-1}$ ($\lambda = 444$ нм) [33].

Спектры 1M- и 2M-^{1}H-ЯМР измерены на спектрометре "Bruker DRX" с резонансной частотой 500 МГц. Остаточный сигнал HOD насыщался в период детектирования. Концентрационные измерения протонных химических сдвигов молекул выполнены при двух температурах (298 и 308 K); температурные зависимости химических сдвигов протонов ароматических лигандов измерены в диапазоне температур от 278 до 353 K. Все ЯМР-измерения выполнены в условиях быстрого обмена взаимодействующих молекул во временном масштабе ЯМР. Химический сдвиг определяли отно-

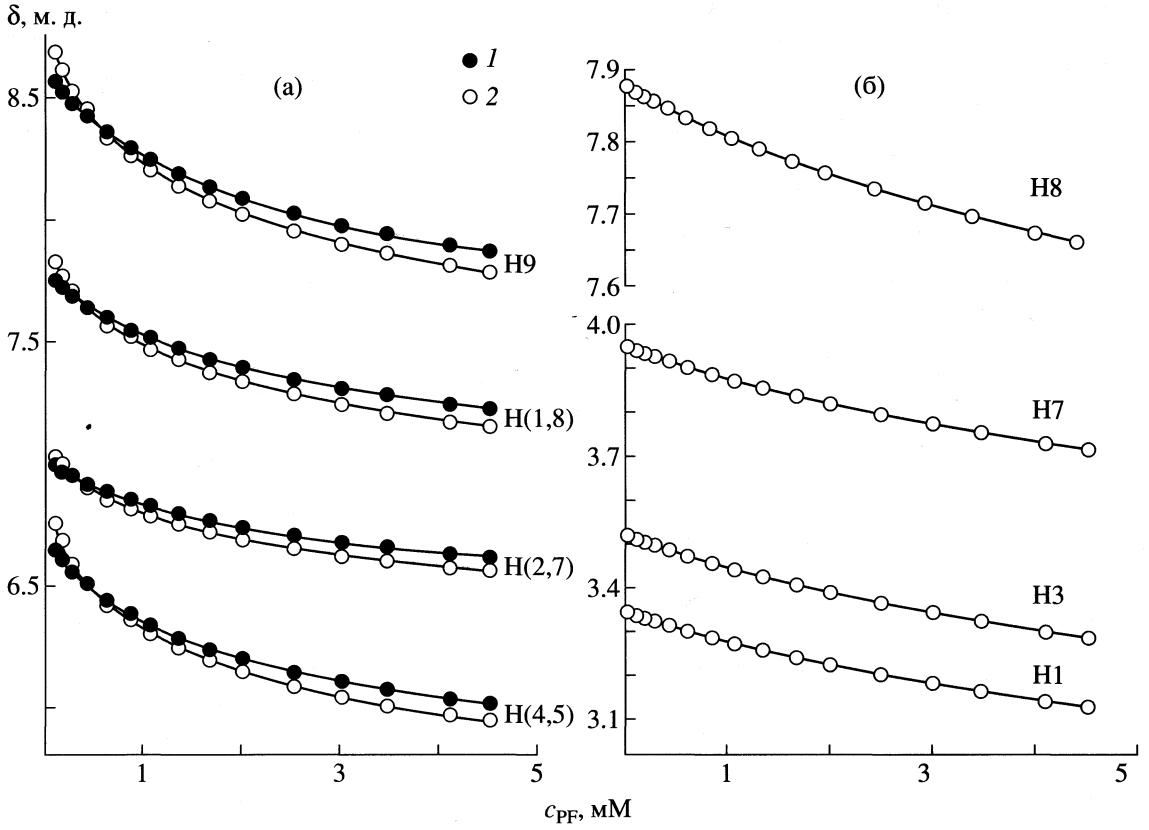


Рис. 2. Экспериментальные зависимости химических сдвигов протонов: а – профлавина (PF) в смешанном растворе с кофеином (*1*), PF – в водно-солевом растворе (*2*); б – кофеина (CAF) в смешанном растворе от концентрации PF при $T = 298$ K, $P_0 = 2.0$ мМ.

сительно ДСС (2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота), в качестве внутреннего стандарта использовался бромид тетраметиламмония (ТМА).

Отнесение сигналов в спектрах ^{1}H-ЯМР, отождествление химических и пространственных связей проводили соответственно с помощью двумерных гомоядерных экспериментов TOCSY, NOESY и ROESY. Методика приготовления образцов и проведения экспериментов описана в [30, 31].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные и термодинамические параметры гетероассоциации CAF и PF определяли путем анализа зависимостей химических сдвигов необменивающихся протонов обоих ароматических соединений в смешанных растворах от концентрации и температуры. В 2M-NOESY- и 2M-ROESY-спектрах смешанных растворов не наблюдались межмолекулярные кросс-пики даже при максимальных исследованных концентрациях молекул. Пренебрежимо малая интенсивность межмолекулярных кросс-пиков может быть связана со смещением молекулярного равновесия при добавлении кофеина вследствие образования различных гетероассоциатов между CAF и PF с относительно малым содержанием каждого типа комплекса в растворе.

В процессе измерений концентрационных зависимостей протонных химических сдвигов изучаемых ароматических молекул концентрация CAF поддерживалась постоянной (P_0 = 2.0 мМ) при изменении процентного содержания PF в растворе (рис. 2). Это связано с тем, что равновесная константа самоассоциации молекул PF более чем на порядок превышает константу самоассоциации для кофеина (K_{PF} = (700 ± 150) M^{-1}, K_{CAF} = = (11.8 ± 0.3) M^{-1} при $T = 298$ K [30, 31]) и, следовательно, изменение концентрации красителя оказывает большее влияние на равновесное распределение агрегатов, чем вариация содержания кофеина в растворе. На рис. 2а приведены также концентрационные зависимости протонных химических сдвигов PF при отсутствии CAF в водно-солевом растворе. Сравнение концентрационных кривых показывает, что наличие CAF в растворе смещает резонансы протонов PF в область более слабого поля за счет гетероассоциации молекул CAF и PF. Это объясняется тем, что молекулы CAF в гетерокомплексе производят меньшее экранирование протонов PF, чем молекулы краси-

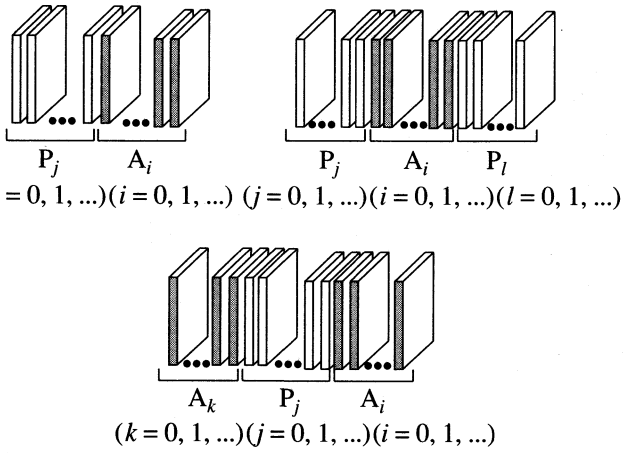


Рис. 3. Схематическое изображение различных гетероассоциатов ароматических молекул кофеина и профлавина в растворе: молекулы CAF и PF обозначены соответственно P и A.

теля в самоассоциатах молекул профлавина. При низких концентрациях PF в растворе вклад в экранирование протонов красителя молекулами CAF ($P_0 = 2.0$ мМ, $P_0 = \text{const}$) становится существенным и это приводит к смещению величины δ протонов красителя в область более сильного поля.

В рассматриваемой модели гетероассоциации молекул [29] предполагается, что в растворе имеет место динамическое равновесие взаимодействующих молекул, в котором учитывается образование бесконечномерных самоассоциатов, а также гетероассоциатов различного типа. При анализе экспериментальных данных использована следующая схема взаимодействия ароматических молекул в растворе:

$$A_1 + A_i \xleftrightarrow{K_A} A_{i+1}\ (a),\quad P_1 + P_j \xleftrightarrow{K_P} P_{j+1}\ (b),$$

$$P_l + A_i \xleftrightarrow{K} P_lA_i\ (c),\quad P_jA_i + P_l \xleftrightarrow{K} P_jA_iP_l\ (d), \quad (1)$$

$$A_k + P_jA_i \xleftrightarrow{K} A_kP_jA_i\ (e).$$

Константы равновесия для реакций самоассоциации профлавина (K_A), кофеина (K_P) и гетероассоциации молекул (K) полагаются не зависящими от числа молекул в агрегатах и комплексах. В схеме (1) A_1 и P_1 соответствуют мономерам PF и CAF, A_i, A_k, P_j, P_l – самоассоциатам, содержащим i, k молекул красителя и j, l молекул кофеина соответственно (рис. 3). Так как равновесная константа самоассоциации кофеина K_P существенно меньше, чем K_A для профлавина ($K_P \ll K_A$), то вероятность образования гетерокомплексов $A_kP_jA_i$, где P_j – ассоциаты фланкированы ассоциатами красителя (A_k и A_i), как показывают расчеты [29], очень мала и, следовательно, реакцией (1e) в этом случае можно пренебречь.

В общем случае бесконечномерной ассоциации молекул, учитывая законы действующих масс для реакций (1), закон сохранения массы, аддитивную модель для наблюдаемого протонного химического сдвига и эффект ближнего порядка на экранирование ядер (только ближайшие соседние молекулы дают вклад в экранирование ядер в стопочном ассоциате), зависимость наблюдаемого химического сдвига протона профлавина от концентрации молекул в смешанном растворе может быть записана в виде [29]

$$\delta_A = (a_1/a_0)\left\{\delta_{mA}\left[2(1 + K_Aa_1) - \frac{1}{(1 - K_Aa_1)^2}\right] + \right.$$
$$+ 2\delta_{dA}\left(\frac{1}{(1 - K_Aa_1)^2} - 1 - K_Aa_1\right) +$$
$$+ [\delta_{cA}Kp_1/(1 - K_Aa_1)^2(1 - K_Pp_1)] \times \quad (2)$$
$$\left.\times [1 + Kp_1/(1 - K_Pp_1)]\right\},$$

а соответствующее выражение для протонов кофеина

$$\delta_P = (p_1/p_0)\left\{\delta_{mP}\left[2(1 + K_Pp_1) - \frac{1}{(1 - K_Pp_1)^2}\right] + \right.$$
$$+ 2\delta_{dP}\left(\frac{1}{(1 - K_Pp_1)^2} - 1 - K_Pp_1\right) +$$
$$+ [\delta_{cP}Ka_1/(1 - K_Pp_1)^2(1 - K_Aa_1)] \times \quad (3)$$
$$\left.\times (1 + Kp_1/(1 - K_Pp_1)^2)\right\}.$$

Здесь δ_{mA}, δ_{dA}, δ_{cA} и δ_{mP}, δ_{dP}, δ_{cP} – протонные химические сдвиги PF и CAF в мономерной, димерной формах и в гетероассоциатах соответственно. Значения протонных химических сдвигов δ_{mA}, δ_{dA}, δ_{mP}, δ_{dP} и равновесных констант K_A, K_P для взаимодействующих молекул определены при исследовании самоассоциации молекул в идентичных экспериментальных условиях растворителя [30, 31]. Тогда из (2) и (3) следует, что наблюдаемые протонные химические сдвиги молекул красителя и кофеина в растворе являются функциями неизвестных величины δ_c и K, которые можно найти, используя экспериментальные концентрационные зависимости химических сдвигов различных протонов ароматических молекул в смешанном растворе (рис. 2). Вычислительная процедура расчета параметров подробно описана в [29, 34]. Полученные в результате расчетов параметры гетероассоциации CAF с PF при температурах 298 и 308 K представлены в табл. 1. Прежде всего следует от-

Таблица 1. Расчетные значения параметров гетероассоциации кофеина и профлавина в 0.1 М фосфатном буфере (pD 7.1, P_0 = 2.0 мМ)

Протон (PF)	δ_c(PF), м. д.	δ_m(PF), м. д.	Протон (CAF)	δ_c(CAF), м. д.	δ_m(CAF), м. д.	K_{net}, M^{-1}
			T_1 = 298 K			
H9	8.16	8.76	H8	7.03	7.89	
H1 ,H8	7.54	7.88	7-CH_3	3.08	3.95	160 ± 17
H2 ,H7	6.91	7.07	3-CH_3	2.66	3.54	
H4 ,H5	6.19	6.85	1-CH_3	2.54	3.35	
			T_2 = 308 K			
H9	8.12	8.76	H8	7.03	7.89	
H1 ,H8	7.55	7.88	7-CH_3	3.09	3.95	107 ± 14
H2 ,H7	6.94	7.07	3-CH_3	2.66	3.54	
H4 ,H5	6.18	6.85	1-CH_3	2.55	3.35	

метить, что величины констант гетероассоциации CAF и PF принимают промежуточные значения между равновесными константами самоассоциации кофеина и красителя [30, 31]. Вместе с тем равновесная константа гетероассоциации CAF с PF существенно выше подобной константы, определенной в [31] для системы фенантридиновый краситель бромистый этидий–кофеин. Наблюдаемые различия, очевидно, связаны с характерными особенностями структуры акридинового и фенантридинового хромофоров красителей и соответственно различным стэкинг-взаимодействием кофеина с хромофорами таких молекул при образовании гетерокомплексов.

По значениям констант само- и гетероассоциации CAF и PF было рассчитано относительное содержание молекулярных комплексов в зависимости от концентрации красителя в растворе (рис. 4). Из рисунка видно, что с увеличением концентрации PF в растворе имеет место монотонный рост доли гетерокомплексов (P_jA_i и $P_jA_iP_l$) кофеина и профлавина, в то время как относительное содержание мономеров, димеров и n-мерных агрегатов CAF, концентрация которых поддерживалась постоянной в смешанном растворе, уменьшается.

Термодинамика гетероассоциации молекул кофеина и профлавина в водном растворе. Термодинамические параметры ΔH°_{het} и ΔS°_{het} реакций гетероассоциации CAF и PF определены на основе экспериментальных температурных зависимостей протонных химических сдвигов молекул с использованием аддитивной модели для наблюдаемого химического сдвига протонов и формализма Вант-Гоффа [30, 35]. На рис. 5 представлены экспериментальные температурные зависимости химических сдвигов δ_i необменивающихся протонов PF (рис. 5а) и CAF (рис. 5б) в смешанном растворе. На рис. 5а приведены также температурные зависимости химических сдвигов протонов PF в растворе без добавления кофеина, при концентрации красителя, совпадающей с концентрацией PF в смешанном растворе (A_0 = 2.5 мМ). Видно, что при низких температурах химические сдвиги протонов PF в смешанном растворе смещены в область слабого поля в сравнении с раствором только красителя за счет гетероассоциации молекул CAF и PF, а при высоких температурах (T > 330 K), когда гетероассоциаты распадаются, экспериментальные кривые для обоих растворов совпадают. При этом

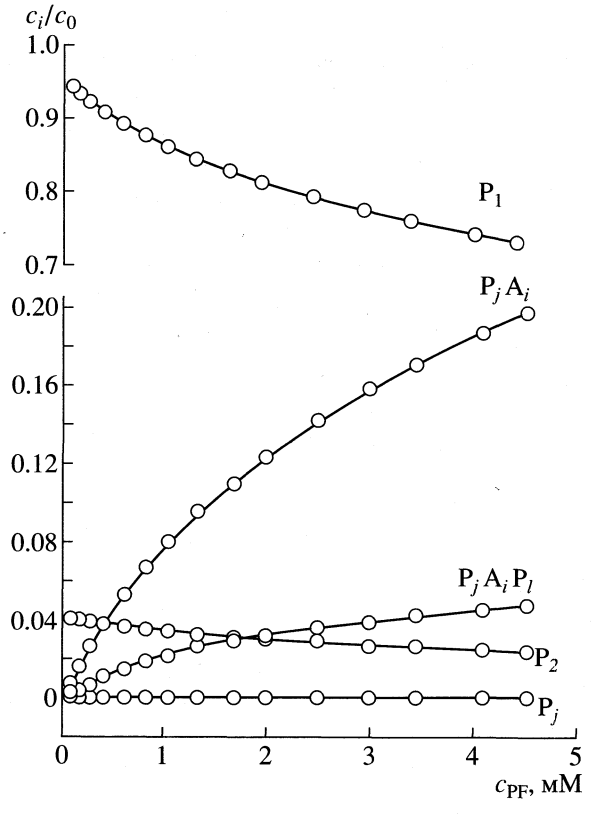


Рис. 4. Относительное содержание самоассоциатов и гетероассоциатов кофеина и профлавина в зависимости от концентрации PF в смешанном растворе.

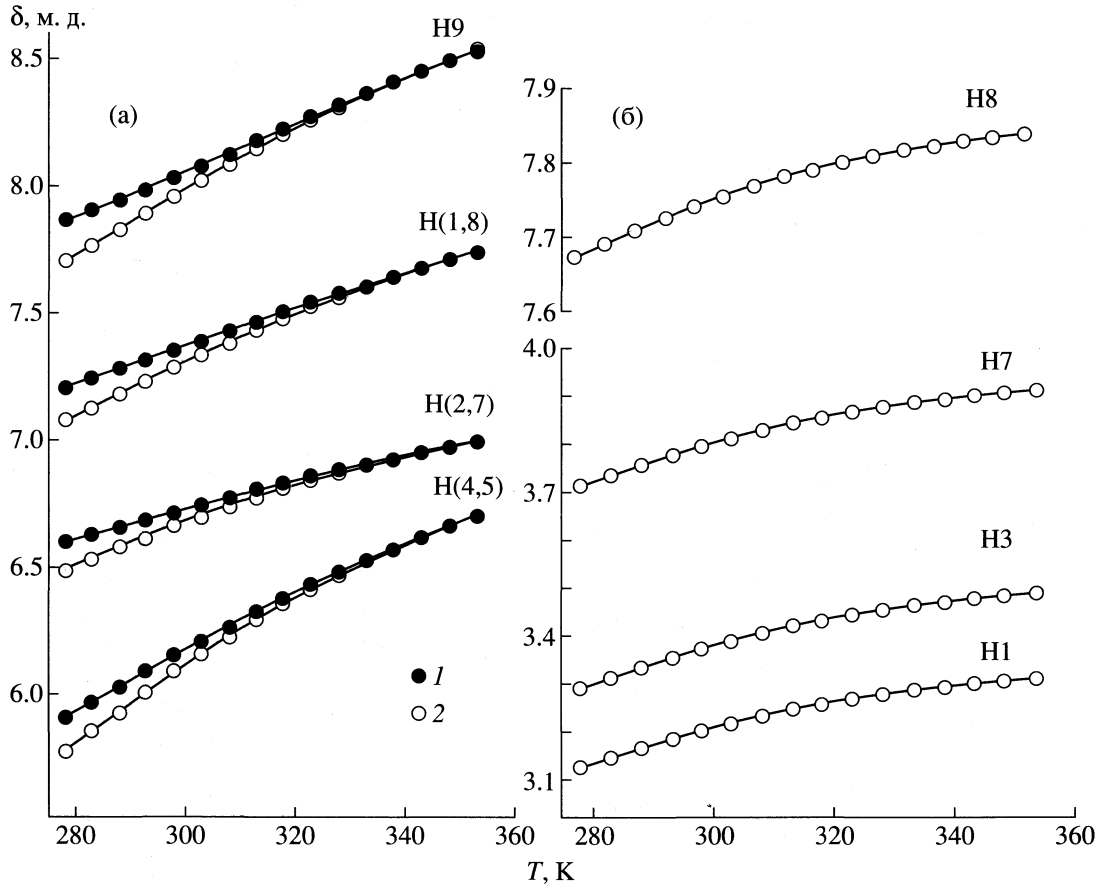


Рис. 5. Экспериментальные зависимости химических сдвигов протонов: а – профлавина (PF) в смешанном растворе с кофеином (*1*), PF – в водно-солевом растворе (*2*); б – кофеина (CAF) от температуры при P_0 = 2.0 мМ, A_0 = 2.5 мМ.

значения δ_m протонов PF в мономерной форме при T = 373 K, полученные путем экстраполяции экспериментальных кривых на рис. 5а, хорошо согласуются с величинами δ_m, рассчитанными из зависимостей протонных химических сдвигов красителя от концентрации при T = 298 K [30]. Следовательно можно сделать заключение, что величины протонных химических сдвигов PF в мономере (δ_m) не зависят от температуры в исследованном температурном интервале. Качественно сходный характер экспериментальных зависимостей $\delta(T)$ для всех необменивающихся протонов PF и CAF позволяет допустить, что экспериментально наблюдаемые изменения химических сдвигов при повышении температуры вызваны в основном смещением молекулярного равновесия в растворе.

При вычислении термодинамических параметров использовали соотношения (2) и (3), в которых влияние температуры на значение $\delta(T)$ определяется температурной зависимостью равновесных констант самоассоциации и гетероассоциации молекул согласно соотношению

$$K_i(T) = \exp(\Delta S_i^\circ/R - \Delta H_i^\circ/RT), \qquad (4)$$

в предположении, что величины ΔS_i° и ΔH_i° не зависят существенным образом от температуры в исследованном диапазоне температур. На рис. 6 приведена зависимость Вант-Гоффа $\ln K = f(1/T)$, по которой определяли термодинамические параметры гетероассоциации молекул PF и CAF. Для сравнения на этом рисунке приведены также зависимости Вант-Гоффа для реакций самоассоциации кофеина и профлавина в аналогичных экспериментальных условиях, полученные в работах [30, 31]. Усредненные значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакций гетероассоциации PF и CAF для 298 K приведены в табл. 2.

Энтальпия образования гетероассоциата CAF + + PF (табл. 2) имеет достаточно большое отрицательное значение, промежуточное между величинами ΔH° самоассоциации кофеина и профлавина в водном растворе. Известно, что экзотермические реакции характерны для процессов агрегации, включающих в себя стэкинг-взаимодействие ароматических систем с делокализованными π-электронами [36, 37]. Установлено, что дисперсионные взаимодействия характеризуются как отрицательной энтальпией, так и отрицательной эн-

тропией [38]. Важно отметить, что термодинамические параметры гетероассоциации молекул, определенные с использованием разных аналитических выражений для профлавина (2) и кофеина (3) и различных экспериментальных зависимостей для этих молекул в смешанном растворе (рис. 5), хорошо согласуются друг с другом в пределах погрешности их определения. Следует также отметить, что термодинамические параметры реакций гетероассоциации PF + CAF были рассчитаны независимо из значений равновесных констант гетероассоциации при двух различных температурах (T_1 = 298 K и T_2 = 308 K), которые определены на основании концентрационных зависимостей протонных химических сдвигов молекул (табл. 1); соответствующее значение ΔH°_{het} гетероассоциации PF + CAF в пределах погрешности хорошо согласуется с параметрами, приведенными в табл. 2.

На рис. 7 приведены расчетные зависимости относительного содержания различных типов ассоциатов в смешанном растворе от температуры. Видно, что при низких температурах ароматические молекулы в основном находятся в ассоциированном состоянии. С повышением температуры содержание практически всех ассоциатов монотонно уменьшается, что сопровождается увеличением концентрации мономеров CAF и PF в смешанном растворе. Вместе с тем, доля димеров профлавина (A_2) имеет максимум в области средних температур (рис. 7). Такая зависимость для димерных агрегатов может быть объяснена тем, что *n*-мерные агрегаты PF и гетероассоциаты PF + CAF разрушаются при более низких температурах в сравнении с димерными ассоциатами профлавина (A_2), что приводит первоначально к возрастанию содержания димеров PF с увеличением температуры и последующему его уменьшению вследствие их диссоциации в области высоких температур. Вклад в общее равновесие в растворе гетероассоциатов $P_jA_iP_l$ существенен только при низких температурах, в то время как доля гетерокомплексов P_jA_i остается значительной вплоть до высоких температур (рис. 7). Проведенный анализ позволяет заключить, что относительное содержание различных типов молекулярных ассоциатов существенно зависит от температуры, а также от соотношения концентраций ароматических молекул в растворе.

Структура 1 : 1-комплекса PF + CAF в водном растворе. Полученные значения химических сдвигов δ_c (табл. 1) для протонов CAF и PF были использованы для расчета наиболее вероятной структуры 1 : 1-комплекса кофеина с красителем в водном растворе. Взаимное расположение молекул в гетерокомплексе определяли путем установления соответствия значений индуцированных протонных химических сдвигов ($\Delta\delta = \delta_m - \delta_c$) теоретическим кривым экранирования, рассчитанным квантово-механически для кофеина и профлавина [39, 40]. Использование кривых экранирования как для CAF, так и для PF при построении структуры 1 : 1-гетероассоциата позволяет существенно повысить точность ее определения в сравнении со структурами димерных комплексов ароматических молекул [30].

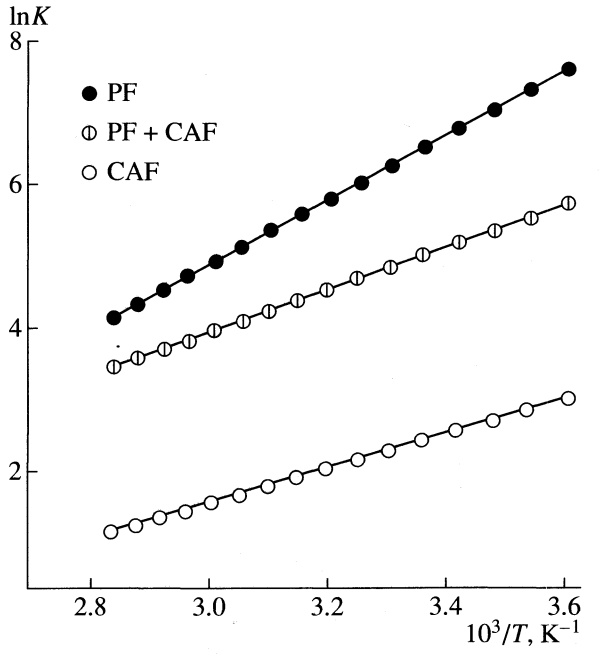


Рис. 6. Зависимости $\ln K$ от $1/T$ для реакций само- и гетероассоциации молекул кофеина и профлавина.

На рис. 8 представлена найденная в результате расчетов наиболее вероятная пространственная структура 1 : 1-гетерокомплекса CAF с PF в водном растворе. Пространственное изображение гетерокомплекса получено с помощью программы "Mathematica 2.2" (Wolfram Res. Inc.). Плоскости молекул CAF и хромофора PF в 1 : 1-гетероассоциате параллельны друг другу и расположены на расстоянии 0.34 нм; в таком комплексе имеет

Таблица 2. Термодинамические параметры реакций само-и гетероассоциации кофеина и профлавина в 0.1 M фосфатном буфере (pD 7.1)

Образец	$-\Delta G^\circ_{298}$, кДж/моль	$-\Delta H^\circ_{298}$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ_{298}$, Дж/(моль K)
Самоассоциация			
CAF [31]	6.10 ± 0.07	21.0 ± 0.4	49.8 ± 1.1
PF [30]	15.9 ± 0.5	46.0 ± 8.4	101 ± 17
Гетероассоциация			
CAF + PF	12.6 ± 0.2	24.4 ± 0.5	39.6 ± 7.0

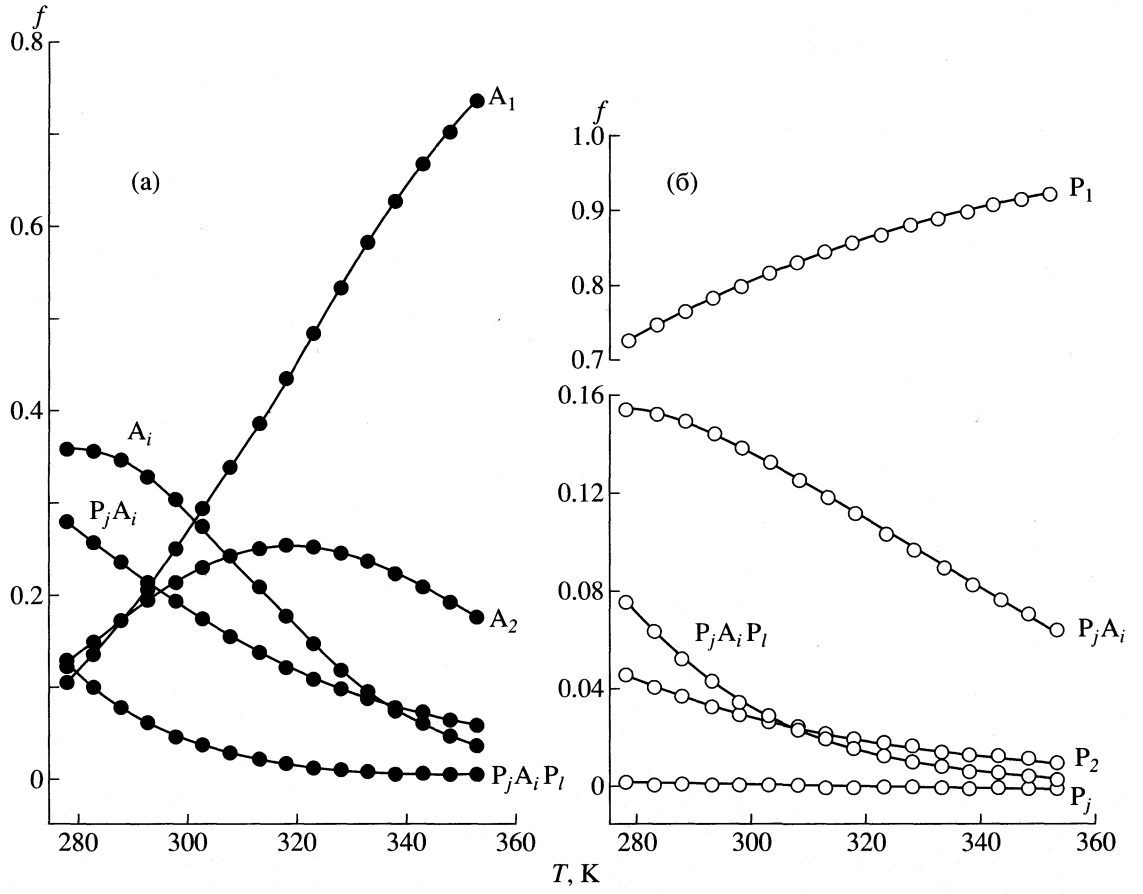


Рис. 7. Относительное содержание самоассоциатов и гетероассоциатов в зависимости от температуры: а – PF, PF + CAF; б – CAF, CAF + PF.

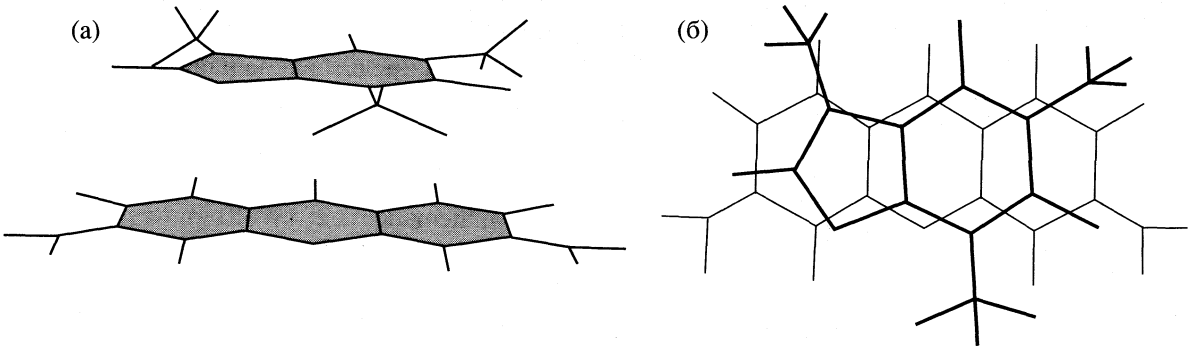


Рис. 8. Расчетная структура 1 : 1-гетерокомплекса кофеина и профлавина: а – вид на комплекс сбоку; плоскости молекулы CAF и хромофора красителя заштрихованы; б – вид сверху, показывающий взаимное расположение плоскостей молекулы кофеина и хромофора красителя в гетерокомплексе.

место довольно сильное перекрывание ароматических колец взаимодействующих молекул (стэкинг-взаимодействие), что предполагает существенную роль дисперсионных взаимодействий при образовании гетероассоциата. В силу симметрии кривых экранирования для молекул CAF и PF [39, 40], с равной вероятностью возможна также структура 1 : 1-гетерокомплекса, в которой молекула CAF повернута на 180° относительно своей продольной оси. Структура рассчитанного 1 : 1-комплекса CAF + PF согласуется со структурой гетерокомплекса для подобной молекулярной системы другого красителя акридинового ряда – акридинового оранжевого с кофеином, определенной теоретически методом молекулярного моделирования [22].

Таким образом, проведенный анализ свидетельствует о том, что CAF образует гетерокомплексы с ароматическим красителем профлавином – типичным интеркалятором ДНК, обладающим мутагенными свойствами. Такие гетерокомплексы стабилизируются, главным образом, дисперсионными силами, стэкинг-взаимодействием ароматических молекул. Гетероассоциация молекул CAF и PF приводит к меньшей эффективной концентрации интеркалятора в растворе и соответственно к уменьшению мутагенной активности красителя.

Выражаем благодарность Объединенному исследовательскому центру Лондонского университета за предоставленную возможность использовать в Беркбек колледже для измерений ЯМР-спектрометр 500 МГц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clementz G.L., Dailey J.W.* // Amer. Fam. Physician. 1988. V. 37. P. 167.
2. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Т. 2. М.: Медицина, 1985. С. 107.
3. *Snyder S.H., Katims J.J., Annau Z. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1981. V. 78. P. 3260.
4. *Dews P., Grice H.C., Neims A. et al.* // Fd. Chem. Toxicol. 1984. V. 22. P. 163.
5. *Mann J.I., Thorogood M.* // Lancet. 1975. P. 1215.
6. *Curatolo P.W., Robertson D.* // Ann. Int. Med. 1983. V. 98. P. 641.
7. *Pozniak P.C.* // J. Amer. Diet. Assoc. 1985. V. 85. P. 1127.
8. *Beetham K.L., Busse P.M., Tolmach L.J.* // J. Cell Physiol. 1983. V. 115. P. 283.
9. *Selby C.P., Sancar A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1990. V. 87. P. 3522.
10. *Witte W., Böhme H.* // Mut. Res. 1972. V. 16. P. 133.
11. *Fritzshe H., Petri I., Schütz H. et al.* // Biophys. Chem. 1980. V. 11. P. 109.
12. *Yao S.L., Akhtar A.J., McKenna K.A. et al.* // Nat. Medicine. 1996. V. 2. № 10. P. 1140.
13. *deFrank J.S., Tang W., Powell S.N.* // Cancer Res. 1996. V. 56. P. 5365.
14. *Powell S.N., deFrank J.S., Counell P. et al.* // Ibid. 1995. V. 55. P. 1643.
15. *Russel K.J., Wiens L.W., Demers G.W. et al.* // Ibid. 1995. V. 55. P. 1642.
16. *Sadzuka Y., Mochizuki E., Takino Y.* // Toxicol. Lett. 1995. V. 75. № 1–3. P. 39.
17. *Kimura H., Aoyama T.* // J. Pharmacobiodyn. 1989. V. 12. P. 589.
18. *Ross W.E., Zwelling L.A., Kohn K.W.* // Int. J. Radiat. Biol. Phys. 1979. V. 5. P. 1221.
19. *Ganapathi R., Grabowski D., Schmidt H. et al.* // Cancer Res. 1979. V. 46. P. 5553.
20. *Iliakis G., Nusse M., Ganapathi R. et al.* // Int. J. Radiat. Biol. Phys. 1986. V. 12. P. 1987.
21. *Traganos F., Karpuscinski J., Darzynkiewicz Z.* // Cancer Res. 1991 V. 51. P. 3682.
22. *Larsen R. W., Jasuja R., Hetzler R. et al.* // Biophys. J. 1996. V. 70. P. 443.
23. *Kapuscinski J., Kimmel M.* // Biophys. Chem. 1993. V. 46. P. 153.
24. *Baxter N.J., Williamson M.P., Lilley T.H., Haslam E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 231.
25. *Aradi F., Foldesi A.* // Magn. Res. Chem. 1985. V. 23. P. 375.
26. *Aradi F., Foldesi A.* // Ibid. 1989. V. 27. P. 249.
27. *Chen J.-S., Shiao J.-Ch.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 429.
28. *Weller K., Shutz H., Petri I.* // Biophys. Chem. 1984. V. 19. P. 289.
29. *Davies D.B., Veselkov D.A., Veselkov A.N.* // Mol. Phys. 1999. V. 97. P. 439.
30. *Davies D.B., Djimant L.N., Veselkov A.N.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 383.
31. *Веселков Д.А., Дэвис Д.Б., Дымант Л.Н., Веселков А.Н.* // Молекуляр. биология. В печати.
32. *Lilley T.H., Linsdell H., Maestre A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 2865.
33. *Albert A.* The Acridines. L.: Edward Arnold, 1966. 604 p.
34. *Veselkov A.N., Djimant L.N., Karawajew L., Kulikov E.L.* // Studia Biophysica. 1985. V. 106. P. 171.
35. *Веселков А.Н., Завьялова О.С., Дымант Л.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 33.
36. *Delbarre A., Roques B.P., Le Pecq J.B. et al.* // Biophys. Chem. 1976. V. 4. P. 275.
37. *Chaires J.B.* // Biopolymers. 1985. V. 24. P. 403.
38. *Ross R.D., Subramanian S.* // Biochemistry. 1981. V. 20. P. 3096.
39. *Kan L.-S., Borer P.N., Cheng D.M., Ts'o P.O.P.* // Biopolymers. 1980. V. 19. P. 1641.
40. *Giessner-Prettre C., Pullman B.* // Quart. Rev. Biophys. 1987. V. 20. P. 113.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 662–668

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 540.1:532.7

ОТКЛИК МОДЕЛЬНЫХ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2000 г. В. Е. Петренко, М. Л. Дубова, Ю. М. Кесслер, М. Ю. Перова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 21.01.99 г.

На уровне корреляций рассмотрено отражение существования многочастичных взаимодействий в молекулярно-динамических (МД) расчетах функции радиального распределения кислород–кислород воды $g_{OO}(r)$ в зависимости от использованного модельного потенциала парного взаимодействия жестких неполяризуемых молекул для 19 потенциалов. С помощью формальных соотношений для потенциала средней силы дано объяснение существованию ранее найденных корреляций. Установлено отсутствие корреляций между высотами первого и второго максимумов функции $g_{OO}(r)$ (31 потенциал). На конкретных примерах показано значительное влияние чисто отталкивательных взаимодействий на потенциал средней силы в области первого максимума $g_{OO}(r)$ и подвижности молекул в первой координационной сфере на потенциал средней силы в области второго максимума $g_{OO}(r)$.

В практике компьютерного эксперимента (КЭ) по изучению свойств жидких систем к настоящему времени получили наибольшую популярность модельные потенциалы парного взаимодействия жестких молекул [1, 2]. Этому есть две причины. Первая – аналитические функции потенциалов для жестких молекул достаточно просты, что позволяет выполнять большой объем КЭ без чрезмерных затрат машинного времени. Вторая – учет либо гибкости (т.е. внутренних степеней свободы), либо поляризуемости молекул, либо и того и другого одновременно не приводит к значительному отличию результатов от таковых, полученных с жесткими моделями [1, 3]. Усложнение моделей становится необходимым или оправданным лишь при решении специальных задач, например, гибкости – для расчета спектров внутримолекулярных колебаний, поляризуемости – при исследовании сольватации ионов, особенно многозарядных.

Модельные потенциалы всегда не точны по определению. Успех потенциалов для жестких моделей определяется, по существу, их способностью отражать многочастичные взаимодействия, являющиеся квинтэссенцией жидкого состояния вещества. Глобальной мерой такой способности могла бы служить степень расхождения рассчитанных в КЭ характеристик с найденными методами физического эксперимента. Однако эта мера не является абсолютной в том смысле, что разные потенциалы хорошо или плохо описывают не одни и те же свойства. Это легко понять, так как сами многочастичные взаимодействия проявляются в различных свойствах не в одинаковой мере. Поэтому представляет несомненный интерес попытка найти, по возможности, наиболее простые сравнительные характеристики модельных потенциалов. Настоящее сообщение посвящено этому вопросу на примере модельных потенциалов для жестких моделей воды.

Для макроскопического описания эффектов многочастичных взаимодействий используется функция потенциала средней силы $F(r)$ [4, 5], равная взятой с обратным знаком обратимой работе сближения двух частиц от бесконечности до расстояния r, т.е. свободная энергия. По определению [5],

$$F(r) = U(r) + \tau(r), \qquad (1)$$

где $U(r)$ – прямой парный потенциал взаимодействия, а $\tau(r)$ – так называемый термический потенциал, учитывающий все n-частичные взаимодействия, $n > 2$. Функция радиального распределения $g(r)$ связана с функцией $F(r)$ простым соотношением [4]

$$g(r) = \exp(-F(r)/kT), \qquad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Вблизи первого максимума функции радиального распределения g_{OO}^{1max}, т.е. при $r \cong r^{1max}$,

$$|U(r)| > |\tau(r)|. \qquad (3)$$

Если найдется ряд модельных потенциалов, для которых в области g_{OO}^{1max} функции $\tau(r)$ различаются не сильно, то следует ожидать корреляции

$$g_{OO}^{1max} \sim (2l_1/l)\exp(-U_m/kT), \qquad (4)$$

на существование которой было указано в [3]. Здесь l_1 и l – характеристики асимметрии функции $U(r)$, U_m – глубина потенциальной ямы функции $U(r)$ *транс*-димера $(H_2O)_2$, минимизирован-

ной по расстоянию O–O и углам, определяющим взаимную ориентацию молекул.

Корреляция по соотношению (4) показана на рис. 1. Значения U_m рассчитаны нами, значения g_{OO}^{1max} взяты из литературы (см. подрисуночную подпись). В коридор, ограниченный штрих-пунктирными линиями, попадает 14 из 21 рассмотренных потенциалов, соответствующий коэффициент корреляции равен 0.65. Ясно, что для них значения $\tau(r)$ в области первого максимума близки, хотя и не тождественны. Ниже коридора лежат потенциалы, переоценивающие величину $|\tau(r)|$, выше – недооценивающие. В предыдущем сообщении [3], где было использовано только семь первых потенциалов, TIPS и RWK2 считались отвечающими общей корреляции, что, как видно из рис. 1, неверно и было обусловлено малым количеством использованных данных при большом их различии в разных работах, расхождения между которыми показаны на рис. 1.

Рисунок 1 помогает вскрыть интересные факты. Потенциалы Маленкова–Полтева (МП) и RWK1 завышают значения g_{OO}^{1max} и дают обратное экспериментальному [23] соотношение высот первого и второго пиков $g_{OH}(r)$. Потенциалы RWK2, TIPS и MCY не обнаруживают никакой структуры $g_{OO}(r)$ за первым максимумом. Потенциалы Дьяконовой–Маленкова (ДМ) и Эвенса (Ev) занижают $g_{OO}(r)$ и завышают координату g_{OO}^{2max} до $r > 5.5$ Å при экспериментальном значении [23], равном $r_{эксп}^{2max} = 4.5$ Å. Потенциал ДМ, кроме этого, занижает и высоту g_{OH}^{1max} до 0.9, что для жидкостей с водородными связями вообще не реально, а потенциал Ev завышает положение g_{OO}^{1max} до $r^{1max} = 3.10$ Å при экспериментальном значении $r_{эксп}^{1max} = 2.875$ Å [23]. В отличие от этих шести потенциалов, потенциал BNS только занижает положение g_{OO}^{1max}.

Таким образом, мы видим, что модельные потенциалы отражают влияние многочастичных взаимодействий довольно специфически. В литературе считается (см., например, обзоры [1, 24]), что правильно описать свойства воды без учета этих взаимодействий невозможно. С этим нельзя не согласиться [3]. Модельные потенциалы учитывают коллективные взаимодействия неким эффективным образом за счет того, что при их параметризации дипольный момент изолированной молекулы получается равным 2.2–2.3D, т.е. как бы содержит эффект поляризации под влиянием окружения в жидкой фазе. Этого, вероятно, недостаточно и необходим прямой учет поляризуемости [1, 3, 25, 26]. Последнее, однако, не снимает вопроса о многочастичных взаимодействиях, поскольку разные методы учета поляризуемости не приводят к одинаковым результатам [1]. Более того, модификация потенциала ST2 (рис. 1) учетом поляризуемости, гибкости молекулы и специфического короткодействия, описывающего образование водородной связи, приводит к функции $g_{OO}(r)$, не имеющей структуры за первым максимумом [25]. В то же время неэмпирический потенциал NEMO, учитывающий поляризуемость [22], прекрасно ложится на корреляционный график рис. 1.

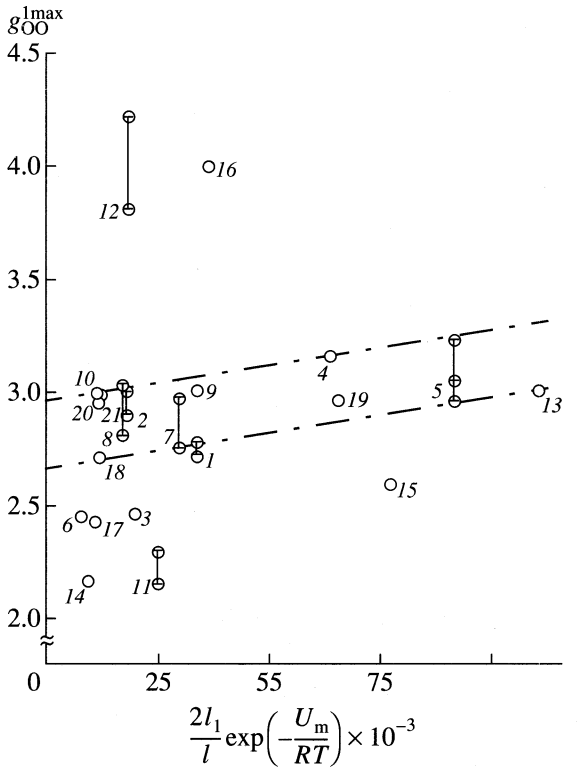


Рис. 1. Корреляция между g_{OO}^{1max} и $(2l_1/l)\exp(-U_m/RT)$ (см. текст) для различных потенциалов по данным молекулярно-динамических расчетов и расчетов методом Монте-Карло (МД и МК): *1* – SPC [1], *2* – TIP4P [6], *3* – RWK2 [7], *4* – ST2 [8], *5* – SPC2 [9, 10], *6* – TIPS [11], *7* – TIP3P [6, 12], *8* – TIPS2 [6, 13], *9* – ST4 [14], *10* – SRWK2 [15], *11* – потенциал Дьяконовой–Маленкова (ДМ) [16, 17], *12* – потенциал Маленкова–Полтева (МП) [17, 18], *13* – потенциал Уоллквиста (Wal) [19], *14* – потенциал Эванса (Ev) [20], *15* – BNS [7], *16* – RWK1 [7], *17* – MCY [21], *18* – BF [6], *19* – TIPSb [12], *20* – TIPSf [12], *21* – NEMO [22].

По анализу данных рис. 1 можно было бы ожидать некоторой корреляции между величинами g_{OO}^{1max} и g_{OO}^{2max}. Но, как показывает рис. 2, в действительности ее не существует. Это объясняется тем, что в области расположения вторых пиков $g_{OO}(r)$ значения $U(r)$для всех потенциалов в случае *транс-*

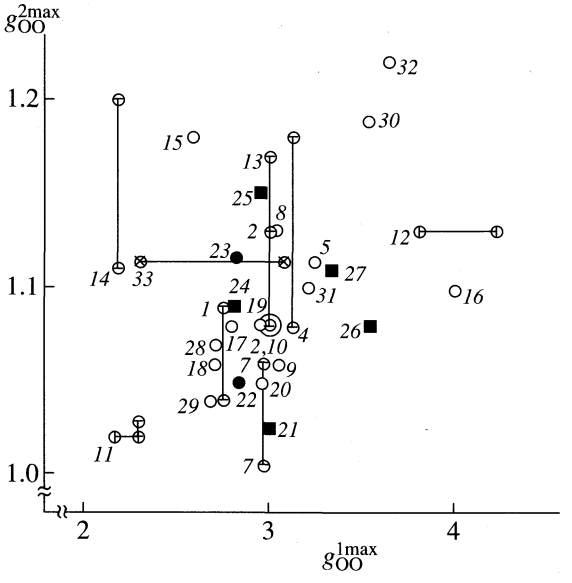


Рис. 2. Отсутствие прямой связи между величинами g_{OO}^{1max} и g_{OO}^{2max} (по данным МД и МК): потенциалы *1–21* – те же, что на рис. 1, *22* – SPC-F [1] (F – гибкие модели), *23* – RWK2-F [1], *24* – SPC-P [1] (P – поляризуемые модели), *25* – SPC2-P [1], *26* – TIP4P-P [1], *27* – SRWK2-P [1], *28* – потенциал Роулинсона [7], *29* – HF/D [7], *30* – SPC2a [12], *31* – SPC2c [12], *32* – SPC2d [12], *33* – физический эксперимент [23, 28] (рассеяние нейтронов).

димера, в отличие от U_m, очень близки, невелики и находятся в пределах –1.75 … +0.04 ккал/моль; одновременно

$$|U(r)| \approx |\tau(r)|. \quad (5)$$

Поэтому g_{OO}^{2max} и, конечно, само существование второго пика $g_{OO}(r)$ существенно определяется особенностями описания многочастичных взаимодействий данным модельным потенциалом. Как оказалось, простых корреляций между g_{OO}^{2max} и той или иной аналитической характеристикой функций $U(r)$ нет. Однако удалось построить довольно сложный безразмерный параметр L [12, 27], составленный из комбинации характеристических параметров этих функций, с которым корреляция g_{OO}^{2max} наблюдается. Она существенно отличается от показанной на рис. 1. Именно, 15 исследованных потенциалов распадаются на три группы: 1) однотипные потенциалы *4*, *9*, *11*, *15* (см. подрисуночную подпись рис. 1) попадают на отдельную корреляционную прямую; 2) потенциалы *1*, *2*, *5*, *7*, *8*, *13*, *14* и *20* размещаются в пределах клина с острием при $g_{OO}^{2max} = 1$, $L = 0$ и основанием при $g_{OO}^{2max} = 1.18$ длиной $\Delta L = 0.335–0.185 = 0.15$; 3) потенциалы *10*, *12* и *16* выпадают из корреляции. Представляется целесообразной попытка выяснить, имеет ли место связь между этими данными и структурными изменениями ближнего порядка, формально вытекающими из свойств данного потенциала.

В случае гибких моделей молекул влияние окружения видно уже по изменению длины связи OH и валентного угла HOH при МД-эксперименте по сравнению с их значениями, заложенными в модельную молекулу в газовой фазе (см., например, [21, 29]). Для жестких моделей молекул такие эффекты, понятно, отсутствуют. Но можно предложить искусственный прием.

Допустим, что из трех молекул в газовой фазе молекулы 1–2 и 2–3 образуют *транс*-димеры в конфигурациях, соответствующих минимуму энергии, однозначно определяемому данным модельным потенциалом. Тогда молекула 3 находится во второй координационной сфере молекулы 1 и расстояние r_{13} кислород (1)–кислород (3) должно определять положение второго пика $g_{OO}(r)$, если эта конфигурация сохраняется и в жидкой фазе. Результаты проделанных нами расчетов показаны на рис. 3. Для удобства рассмотрения, потенциалы на нем расположены в порядке монотонного убывания разности $r_{13} - r_{эксп}^{2max} = r_{13} - 4.50$ Å (кривая *1*). Как видно, корреляция этих разностей с расхождением рассчитанных методом МД (или МК) значений $r_{МД}^{2max}$ с экспериментальными $r_{МД}^{2max} - 4.50$ (кривая *2*) отсутствует. Здесь же показано отсутствие корреляций разностей $r^{1max} - r_{эксп}^{1max}$ и $r_m - r^{1max}$ (r_m – абсцисса точки минимума функции $U(r)$) как между собой, так и с кривыми *1* и *2*.

Поскольку разность $r_{13} - 4.50$ для построения монотонно убывающей последовательности была выбрана совершенно произвольно, то во избежание артефактов следовало использовать, по крайней мере, еще одну возможность. В качестве таковой мы взяли разность $r_{МД}^{2max} - r_{13}$, которая одновременно непосредственно показывает изменение конфигурации тримера в жидкой фазе по сравнению с диктуемой потенциалом в газовой фазе (рис. 4, кривая *1*). Отсутствие корреляций, отмеченное выше, выступает на рис. 4 еще более отчетливо. В целом, графики *3* и *4* весьма наглядно демонстрируют специфичность откликов потенциалов на влияние многочастичных взаимодействий как в первой, так и во второй координационной сферах, причем во второй сфере эта специфичность выражена особенно отчетливо по причине выполнения соотношения (5).

Наконец, мы хотим отметить два потенциала, попадающих в соответствующих монотонных последовательностях почти на нулевое значение ординаты. Первый из них – потенциал BNS, для ко-

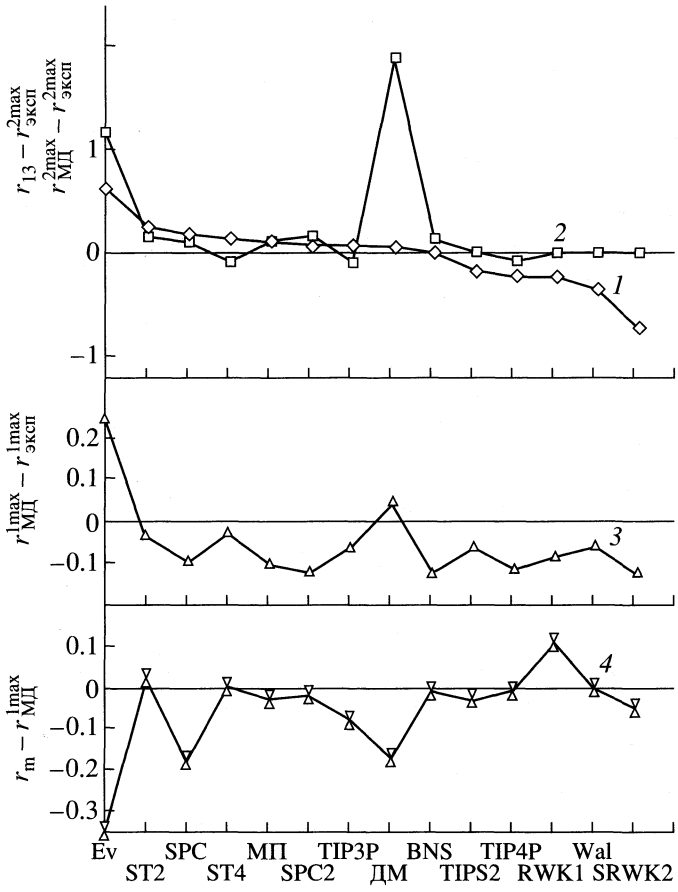


Рис. 3. Изменения $r_{МД}^{2max} - r_{эксп}^{2max}$ (кривая *2*), $r_{МД}^{1max} - r_{эксп}^{1max}$ (кривая *3*) и $r_m - r_{МД}^{1max}$ (кривая *4*) вдоль монотонной последовательности по разностям $r_{13} - r_{эксп}^{2max} = r_{13} - 4.50$ Å (кривая *1*). Обозначения потенциалов те же, что на рис. 1.

торого $r_{13} - r_{эксп}^{2max} = 0.007$ Å. Если бы не влияние окружения, то должна была бы быть малой и разность $r_{МД}^{2max} - r_{эксп}^{2max}$, что в действительности не так (рис. 3). Между тем, значительные разности $r_{13} - r_{эксп}^{2max}$ для потенциалов TIPS2, SRWK2, Wal и RWK1 не мешают им очень хорошо воспроизвести экспериментальные значения $r_{эксп}^{2max}$, и в этом смысле можно утверждать, что они правильно учитывают многочастичные взаимодействия. Второй потенциал – МП, для которого $r_{МД}^{2max} - r_{13} = 0.001$ Å (рис. 4), иными словами, конфигурация тримера в жидкой фазе остается такой же, как в газе. Но при этом $r_{МД}^{2max}$ или, что то же самое, r_{13} не совпадают с $r_{эксп}^{2max}$, поэтому $r_{МД}^{2max} - r_{эксп}^{2max} \neq 0$ (рис. 4). В этом случае мы наблюдаем малую чувствительность потенциала к многочастичным эффектам, недооценка которых в первой координационной сфере уже была отмечена выше при обсуждении корреляции (4). Отсутствие корреляции между g_{OO}^{1max} и g_{OO}^{2max} (рис. 2) подразумевает, что степень корректности учета многочастичных взаимодействий данным потенциалом в первой и второй координационных сферах в общем случае не одинакова, хорошим примером чего служит потенциал RWK1, как видно из сравнения данных рис. 1, 3 и 4.

Конечно, все особенности отклика данной модели на многочастичные взаимодействия заложены в ее потенциальной гиперповерхности. Простой способ установления различий между гиперповерхностями состоит в визуальном сравнении трехмерных сечений в координатах U–r–θ или U–θ–φ, где r – расстояние между атомами кислорода, θ и φ – углы, определяющие взаимную ориентацию молекул (см., например, [30]). Однако при сравнении большого числа моделей (в нашем случае – 19) этот способ становится неэффективным вследствие невозможности совмещения картин на одном графике. Поэтому мы использовали двумерные сечения энергия–расстояние и энер-

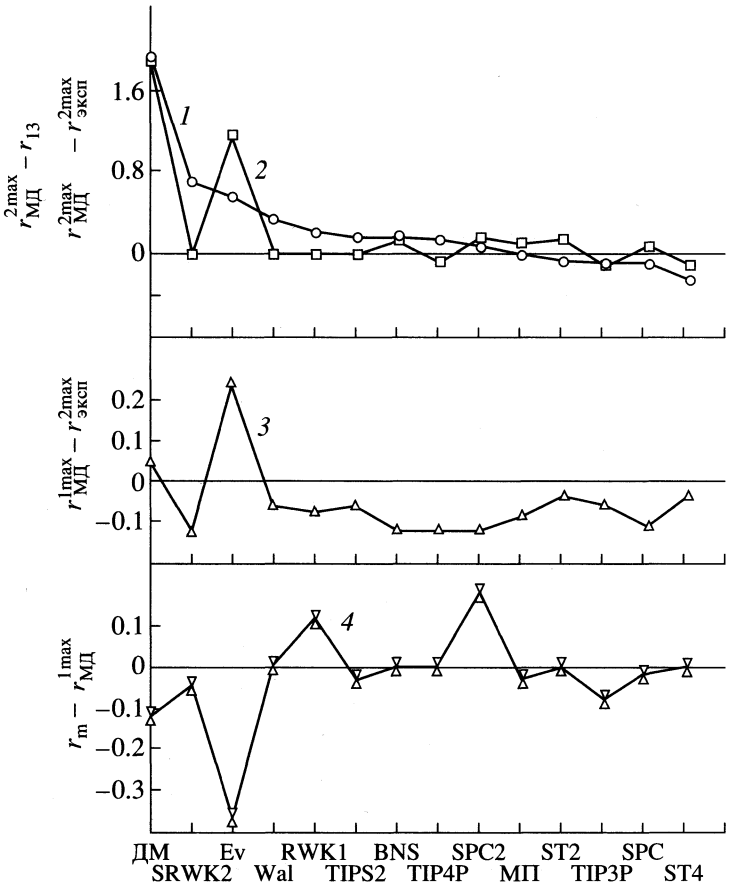


Рис. 4. Изменения тех же величин, как на рис. 3, но вдоль монотонной последовательности по разностям $r_{МД}^{2max} - r_{13}$ (кривая *1*).

гия–угол. Главные результаты анализа весьма обширного массива данных расчетов сводятся к следующему.

1) Различия функций $U(r)$ в области $r > r_m$ не столь велики, как в области $r_\sigma < r < r_m$, и особенно заметны при $r < r_\sigma$ (r_σ – абсцисса точки, в которой $U(r) = 0$), т.е. в области положительных значений $U(r)$. Наибольшие различия функций $U(r)$ разных моделей наблюдаются для чисто отталкивательных конфигураций, т.е. таких, когда $U(r) > 0$ при всех r. Пример этого можно видеть на рис. 5 (см. также рис. 3 в работе [3]). Поэтому можно с большой степенью уверенности заключить, что различия моделей в описании отталкивательных взаимодействий определяют и различия в их отклике на многочастичные взаимодействия. В самом деле, модели ДМ, TIP3P и МП выбраны по рис. 1 с таким расчетом, что одна из них удовлетворяет корреляции, а две другие отклоняются от нее в разные стороны. Сопоставляя рис. 1 и рис. 5, мы видим, что функция g_{OO}^{1max} последовательно изменяется с изменением положения отталкивательных ветвей по абсциссе и изменением крутизны.

2) Подвижность молекул в первой координационной сфере является одним из важных факторов, влияющих на тонкий процесс формирования потенциала средней силы в области 4.5 Å. Этот вывод следует из сравнения g_{OO}^{2max} с функциями вращения $U(r = r_m; \psi)$ (где ψ – один из определяемых ниже углов γ, θ и φ) и частотами трансляционных колебаний ν_2, а также либрационных колебаний ν_3 [27], соответствующих либрациям с изменением угла γ между векторами O–H протона, участвующего в образовании H-связи в *транс*-димере $(H_2O)_2$, и линией центров O···O. Остальные два угла: θ – угол между осью симметрии молекулы-акцептора протона и линией центров O···O и φ – угол вращения молекулы донора протона вокруг этой линии, причем $\varphi = 0$ для стартовой конфигурации *транс*-димера, отвечающей глобальному минимуму потенциальной гиперповерхности. Снова используя для примера модели ДМ, TIP3P и МП, имеем $(\nu_2)_{ДМ} < (\nu_2)_{TIP3P} < (\nu_2)_{МП}$ [27] и такую же последовательность для g_{OO}^{2max}. На рис. 5 для этих же моделей приведены функции $U(r = r_m; \varphi)$.

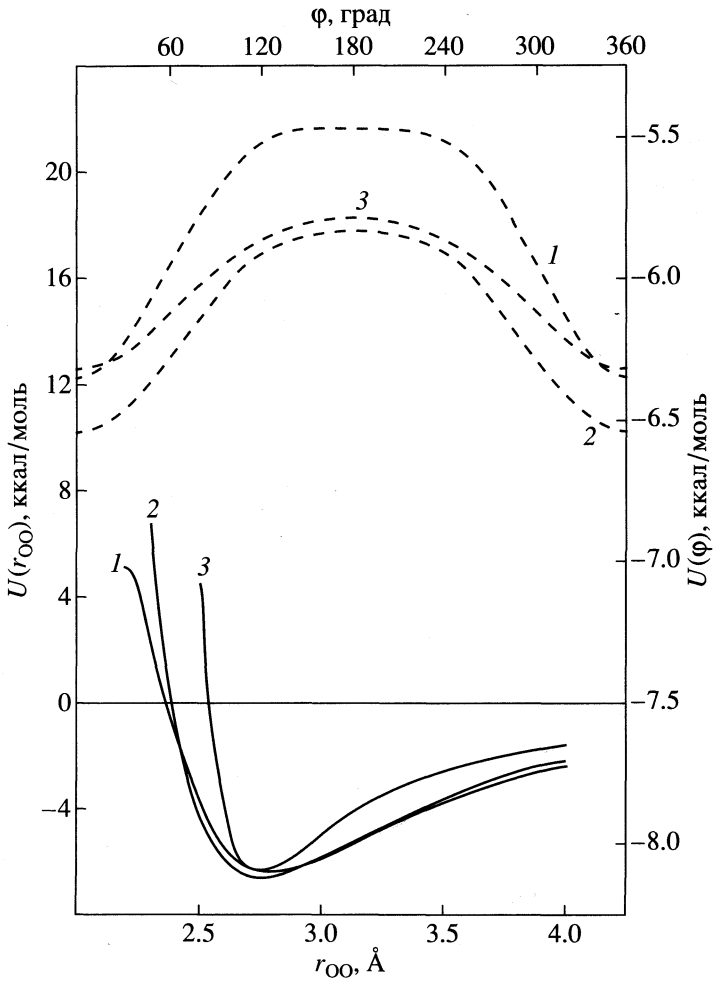


Рис. 5. Потенциальные функции трех моделей: *1* – ДМ, *2* – TIP3P, *3* – МП. Сплошные кривые – $U(r)$, пунктирные кривые – $U(\varphi)$.

Их отличия друг от друга коррелируют с отличиями значений $r^{2max} - r^{2max}_{эксп}$ для этих моделей, показанными на рис. 3 и 4. Так, значения этих разностей ДМ > МП > TIP3P согласуются с относительными значениями функций $U(r = r_m; \varphi)$ в интервале 60–300°. В связи с отсутствием корреляции между g^{1max}_{OO} и g^{2max}_{OO}, продемонстрированным на рис. 2, стоит также обратить внимание на иной порядок взаимного расположения кривых $U(\varphi)$ по сравнению с расположением кривых $U(r)$ (рис. 5).

В заключение заметим, что безразмерный параметр [12, 27], по-видимому, довольно удачно отражает особенности потенциала средней силы в области второй координационной сферы. Во всяком случае, пока только с его помощью удалось получить корреляции для функции g^{2max}_{OO}.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33763).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhu S.-B., Singh S., Robinson G.W.* // Adv. Chem. Phys. 1993. V. 85. P. 627.
2. *Kessler Y.M., Puhovski Y.P., Kiselev M.G. et al.* Chemistry of Nonaqueous Solution: Current Progress / Ed. by A.L. Popov, G. Mamontov. N.Y.: VCH Publishers, 1994. P. 307.
3. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Дубова М.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 439.
4. *Хилл Т.* Статистическая механика. Принципы и избранные приложения / Под ред. С.В. Тябликова. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
5. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1987. 309 с.
6. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.

7. *Reimers J.R., Watts R.O., Klein M.L.* // Chem. Phys. 1982. V. 64. № 1. P. 95.
8. *Stillinger F.H., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1545.
9. *Ahlstrom P., Wallqvist A., Engstrom S. et al.* // Mol. Phys. 1989. V. 68. № 3. P. 563.
10. *Дубинкина Т.А.* Структурные и энергетические свойства систем метанол–вода, ДМФ–вода и растворов изоэлектронных частиц (Xe, Cs, I) в метаноле и диметилформамиде по данным компьютерного моделирования: Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1998. 201 с.
11. *Provost M., Van Belle D., Lippens G. et al.* // Mol. Phys. 1990. V. 71. № 3. P. 587.
12. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Дубова М.Л. и др.* // Тез. докл. VII Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования". Иваново: ИХР РАН, 1998. С. 463.
13. *Jorgensen W.L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 8. P. 4156.
14. *Head-Gordon T., Stillinger F.H.* // Ibid. 1993. V. 98. № 4. P. 3313.
15. *Sprik M.* // Ibid. 1991. V. 95. № 9. P. 6762.
16. *Дьяконова Л.П., Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 5. С. 854.
17. *Бушуев Ю.Г., Железняк Н.И.* // Межвуз. сборник науч. трудов. Иваново: ИХНР, 1991. С. 4.
18. *Poltev V.I., Grokhlina T.I., Malenkov G.G.* // J. Biomol. Struct. and Dynamics. 1984. V. 2. № 2. P. 413.
19. *Wallqvist A., Berne P.J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 51. P. 13841.
20. *Evans M.W.* // J. Mol. Liq. 1986. V. 32. № 3. P. 173.
21. *Lie G.C., Clementi E.* // Phys. Rev. 1986. V. A33. № 4. P. 2679.
22. *Ästrand P.O., Wallqvist A., Karlström G.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. C. 1262.
23. *Soper A.K., Phillips M.G.* // Chem. Phys. 1986. V. 107. № 1. P. 47.
24. *Elrog M.J., Saykally R.J.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P. 1975.
25. *Zhu S.-B., Singh S., Robinson G.W.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 4. P. 2791.
26. *Киселев М.Г., Пуховский Ю.П., Ивлев Д.В. и др.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 90. № 2. С. 296.
27. *Петренко В.Е., Кесслер Ю.М., Дубова М.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2191.
28. *Soper A.K., Bruni F., Ricci M.A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 1. P. 247.
29. *Gorongiu G., Clementy E.* // Ibid. 1992. V. 97. № 3. P. 2030.
30. *Gellatly B.J., Quinn J.E., Barnes P. et al.* // J. Mol. Phys. 1983. V. 50. № 5. P. 949.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 669–674

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.2

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОГО ЦЕЗИЯ ПО ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

© 2000 г. Д. К. Белащенко, А. С. Гинзбург, М. И. Менделев

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 11.02.99 г.

С использованием дифракционных данных по структуре жидкого цезия в широком интервале температур построены модели жидкого цезия с помощью трех различных алгоритмов и восстановлены эффективные парные межчастичные потенциалы. Применены итерационные процедуры, предложенные ранее В. Шоммерсом, Л. Реатто и авторами данной работы. Показано, что при всех температурах, кроме 323 K, парные потенциалы, полученные различными методами, близки между собой; расчетные коэффициенты самодиффузии в жидком цезии хорошо согласуются; хорошо выполняется соотношение Стокса–Эйнштейна, связывающее коэффициент самодиффузии и вязкость.

В последнее время довольно популярным стало построение атомных моделей одно- и двухкомпонентных жидких или аморфных веществ по известным дифракционным данным о структуре (по известным структурным факторам или парным корреляционным функциям) и заданной плотности. Такая задача может быть сформулирована как чисто геометрическая. В этом случае требуется расположить в пространстве точки (изображающие атомы компонентов) таким образом, чтобы парная корреляционная функция (ПКФ) однокомпонентной системы или три независимые парциальные парные корреляционные функции двухкомпонентной системы для пар 11, 12 и 22 совпали с разумной точностью с соответствующими функциями, полученными для реального вещества с помощью дифракционных методов (рассеяния рентгеновых лучей или нейтронов). Расхождение между дифракционной ("целевой") и модельной ПКФ можно определить как стандартное отклонение ("невязку")

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_0(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \qquad (1)$$

Здесь $g_0(r_j)$ – гистограмма целевой ПКФ, $g(r)$ – гистограмма ПКФ модели, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы ПКФ. Построение искомой модели можно реализовать, например, так называемым обратным методом Монте-Карло [1]. Если созданная таким образом модель является адекватной, то ее исследование позволяет получить дополнительные сведения о строении изучаемой системы.

Кроме того, было предложено несколько алгоритмов, позволяющих при построении модели одновременно рассчитать межчастичный потенциал в приближении парного взаимодействия. Первый был разработан Шоммерсом [2] для однокомпонентных жидкостей и применен далее для двухкомпонентных систем [3]. Он заключается в построении модели вещества методом молекулярной динамики с некоторым пробным парным потенциалом и в коррекции этого потенциала с учетом разницы между заданной (целевой) ПКФ и фактической ПКФ модели:

$$u_{i+1}(r) = u_i(r) + kT \ln[g_i(r)/g_0(r)], \qquad (2)$$

где $u_i(r)$ – эффективный парный потенциал, i – номер итерации, $g_0(r)$ – целевая ПКФ, а $g_i(r)$ – текущая ПКФ модели на i-й итерации. На каждой итерации алгоритма Шоммерса вычисляется новый парный потенциал, который в принципе может стремиться к такому асимптотическому потенциалу, при котором различие между целевой и фактической ПКФ станет пренебрежимо малым.

Более трудоемок алгоритм, предложенный Реатто [4]. Для вычисления поправки к пробному потенциалу он использует уравнение теории жидкостей, связывающее парный потенциал с корреляционными функциями. Итерационное уравнение Реатто для двух последовательных приближений потенциалов u_1 и u_2 имеет вид:

$$u_2(r)/kT = u_1(r)/kT + g(r) - g_0(r) - \ln[g(r)/g_0(r)] + c(r) - c_0(r). \qquad (3)$$

Здесь $g(r)$ и $c(r)$ – парная и прямая корреляционные функции жидкости с потенциалом $u_1(r)$, $u_2(r)$ – следующее приближение для потенциала, а $g_0(r)$ и $c_0(r)$ – корреляционные функции реальной жидкости ("целевые"). Дополнительно к алгоритму Шоммерса этот алгоритм содержит также удлинение модельных ПКФ с помощью уравнения Орнштейна–Цернике. В этом алгоритме обеспе-

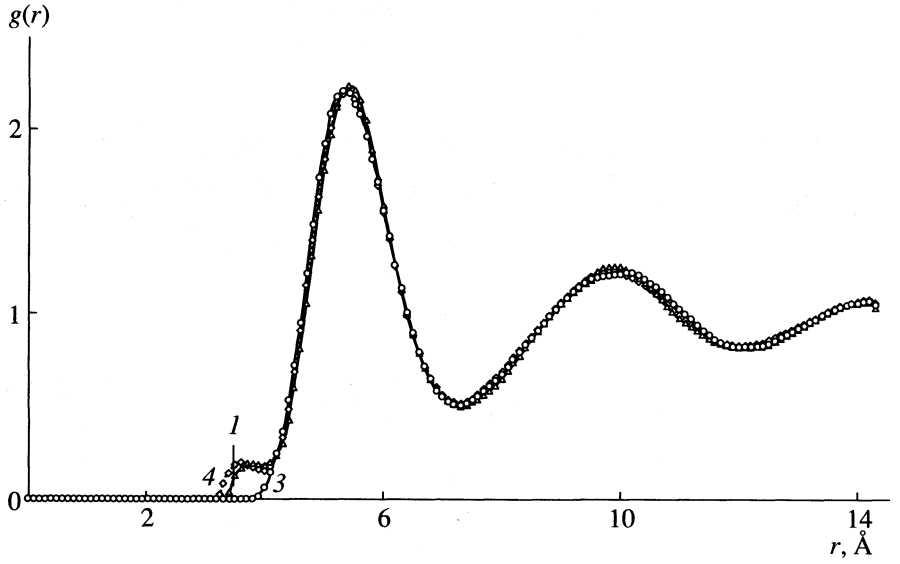


Рис. 1. Парные корреляционные функции цезия при 323 K: *1* – метод Реатто, *3* – метод БГБ, *4* – дифракционная (целевая) ПКФ.

чивается сходимость не только парных корреляционных функций, но и самих структурных факторов – модельного и фактического. По мнению Реатто, при его алгоритме решение сходится к истинному межчастичному потенциалу, в то время как алгоритм Шоммерса может сходиться к иному потенциалу, не соответствующему реальности. Впрочем, как было показано в [5], алгоритм Реатто также может приводить к результату, отличающемуся от точного.

Наконец, в [6] был предложен алгоритм построения моделей с использованием полного уравнения Борна–Грина–Боголюбова без использования суперпозиционного приближения Кирквуда. Трехчастичные добавки рассчитываются при этом непосредственно на модели. В итоге в [7] удалось построить модели жидких Sn и Pb с невязками R_g порядка 0.03–0.06, т.е. меньшими, чем обычная неточность расчета ПКФ по дифракционным данным. При таких невязках целевая и модельная ПКФ визуально почти неразличимы.

Зная межчастичный потенциал и плотность жидкости, можно рассчитать важную динамическую характеристику – коэффициент самодиффузии. В настоящей работе эти коэффициенты рассчитаны на моделях жидкого цезия, полученных различными методами, и оценена точность расчета. Были построены модели жидкого цезия при температурах 323–1923 K по дифракционным данным, найденным в работе [8]. Структурные факторы либо использовали для получения ПКФ с помощью обычного фурье-преобразования, либо подвергали фурье-преобразованию с включением метода наименьших квадратов, позволяющего эффективно подавить ложные осцилляции ПКФ на малых расстояниях [9].

Размер моделей жидкого цезия составлял 1000 атомов в основном кубе с периодическими граничными условиями. Плотность принимали равной фактической плотности при каждой температуре.

Построение моделей методом Реатто. Эта часть работы подробно описана в [5, 10]. Некоторые ПКФ построенных моделей показаны на рис. 1, 2 в сравнении с дифракционными ПКФ. Длина прогонов составляла обычно 5000 шагов на начальных итерациях и 10000 шагов на последнем этапе. Радиус обрыва потенциала при построении моделей методом молекулярной динамики равнялся 13.15 Å. Использовали метод *NVT*-ансамбля, а размер основного куба устанавливали по фактической плотности металла. При достигнутых в работе невязках (не более 0.02, см. табл. 1) целевые и модельные ПКФ визуально почти неразличимы. При температуре 323 K прекрасно воспроизводится особенность на левом плече первого пика ПКФ. Расчетные эффективные парные потенциалы $u(r)$ показаны на рис. 3–6 (линии *1*). Они очень близки к найденным ранее в работе [11] тем же методом Реатто.

Построение моделей методом Шоммерса. Алгоритм Шоммерса проще алгоритма Реатто и поэтому было интересно выяснить, какова разница между ними в отношении жидкого цезия. Затравочный межчастичный потенциал на начальной итерации рассчитывали по уравнению, которое дает статистика Больцмана для газа при небольших давлениях:

$$u_0(r) = -kT\ln g_0(r), \qquad (4)$$

где $g_0(r)$ – целевая ПКФ. Вначале проводили серию молекулярно-динамических прогонов дли-

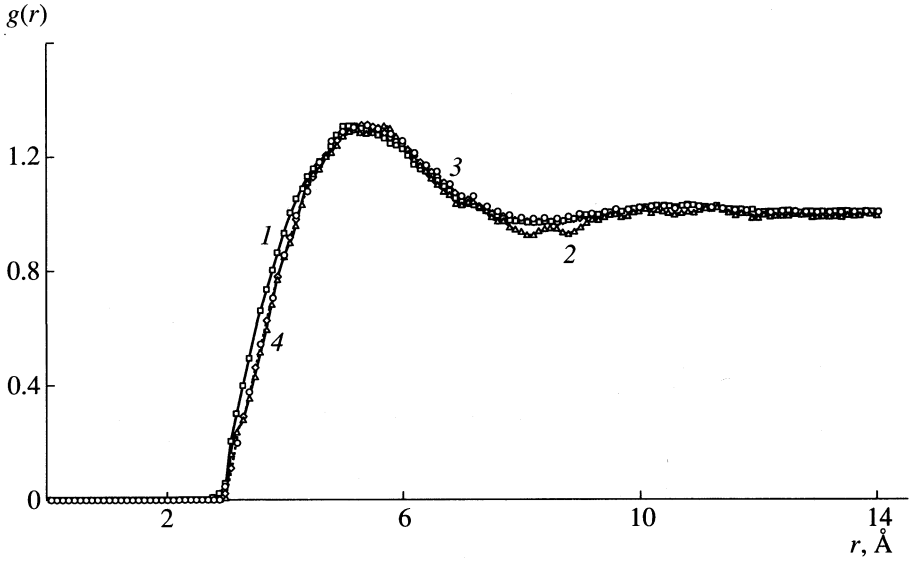


Рис. 2. Парные корреляционные функции цезия при 1923 K: *1* – метод Реатто, *2* – метод Шоммерса, *3* – метод БГБ, *4* – дифракционная (целевая) ПКФ.

ной по 500 шагов, в которой парный потенциал стремился к асимптотической функции. Поправку к парному потенциалу рассчитывали по формуле Шоммерса (2). Затем длину прогонов увеличивали до 5000 шагов для уменьшения статистического разброса ПКФ. Полученная ПКФ показана на рис. 2. Отметим, что при 323 K метод Шоммерса оказался непригодным, видимо, вследствие особенности ПКФ на левом склоне первого пика ПКФ (см. рис. 1).

Как видно из табл. 1 и рис. 3–6, метод Шоммерса позволяет получить примерно такие же или немного большие невязки, чем метод Реатто, причем полученные эффективные парные потенциалы очень близки к найденным методом Реатто.

Построение моделей методом, использующим уравнение Борна–Грина–Боголюбова (БГБ). Этим методом было построено две модели – при 323 и 1923 K. Радиус обрыва потенциала составлял от 10.0 до 12.5 Å. Длина молекулярно-динамических прогонов составляла примерно 5000 шагов. Было проведено по три–пять "больших" итераций (см. [6]). Окончательные невязки (довольно низкие) показаны в табл. 1. Соответствующие ПКФ видны на рис. 1, 2, а парные потенциалы – на рис. 3, 4. При 1923 K согласие по потенциалам с методом Реатто хорошее. В случае построения модели при 323 K игнорировался малый субпик, расположенный левее первого пика ПКФ цезия. При этой температуре невязка между целевой и модельной ПКФ несколько больше.

В табл. 1 дано сравнение парных вкладов в потенциальную энергию моделей, построенных с различными парными потенциалами. Расхождение между результатами применения разных алгоритмов расчета довольно заметное. Оно обус-

Таблица 1. Характеристики моделей жидкого цезия (1 – метод Реатто, 2 – метод Шоммерса, 3 – метод БГБ)

T, K	R_g			U/N, эВ/атом			$D \times 10^5$, см^2/с		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
323	0.019(20)	–	0.024(5)	–0.2493	–	–0.4216	2.84	–	2.60
573	0.0081(20)	0.014(46)	–	–0.1701	–0.3050	–	9.58	9.64	–
773	0.0055(21)	0.011(28)	–	0.0437	0.0888	–	18.6	19.3	–
1073	0.012(19)	0.012(12)	–	–0.0050	0.0093	–	31.2	32.8	–
1173	0.015(18)	0.015(22)	–	–0.1673	–0.1028	–	42.7	41.1	–
1373	0.0064(24)	0.012(12)	–	–0.1161	–0.0035	–	54.6	56.2	–
1673	0.010(15)	0.010(46)	–	–0.0914	–0.0624	–	96.6	94.4	–
1923	0.014(23)	0.020(40)	0.008(3)	–0.0705	–0.0387	–0.0717	196	192	207

Примечание. В скобках указано число итераций, выполненных при построении модели; U – потенциальная энергия.

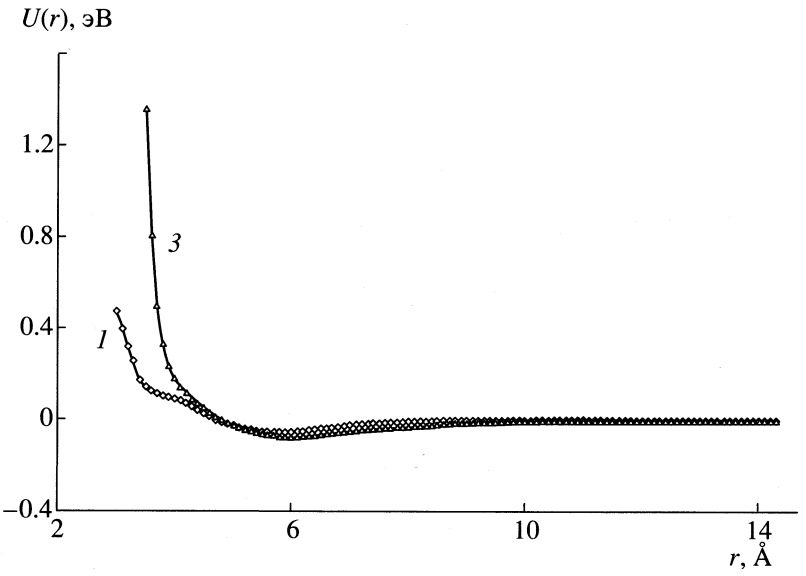


Рис. 3. Эффективные парные потенциалы жидкого цезия при 323 K: *1* – метод Реатто, *3* – метод БГБ.

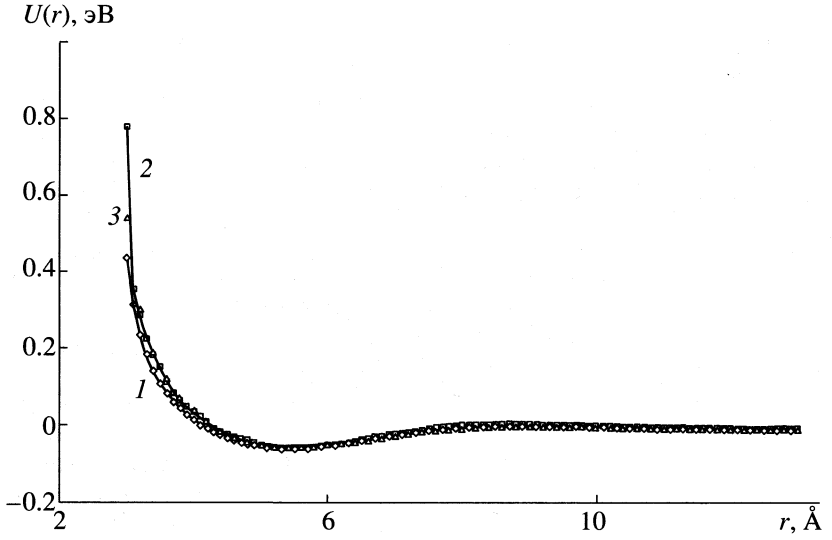


Рис. 4. Эффективные парные потенциалы жидкого цезия при 1923 K: *1* – метод Реатто, *2* – метод Шоммерса, *3* – метод БГБ.

ловлено небольшими различиями в парных потенциалах и радиусах обрыва потенциалов.

Коэффициенты самодиффузии в жидком цезии. Коэффициенты самодиффузии рассчитывали по наклону зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени

$$\langle(\Delta r)^2\rangle = 6Dt + a_0. \quad (5)$$

На первых двух–трех тысячах шагов (длина шага 2.35 фс) зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle$ от времени была слегка нелинейной. Поэтому коэффициент самодиффузии рассчитывали на участке от 3000 до 5000 шага. Полученные данные приведены в табл. 1.

Мы видим, что коэффициенты самодиффузии, рассчитанные на моделях, построенных различными методами, отличаются довольно слабо. Поэтому при молекулярно-динамических расчетах коэффициентов самодиффузии по дифракционным данным можно использовать любой из перечисленных выше методов. Ошибку расчета можно по нашим данным оценить в 5–10%.

Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии неплохо описывается степенным выражением

$$D, \text{см}^2/\text{с} = 6.69 \times 10^{-11} T^{2.228}, \quad (6)$$

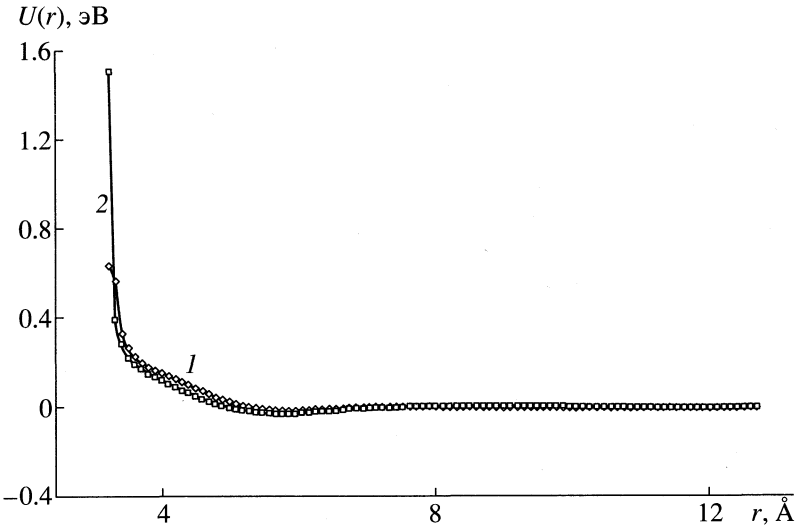


Рис. 5. Эффективные парные потенциалы жидкого цезия при 773 K: *1* – метод Реатто, *2* – метод Шоммерса.

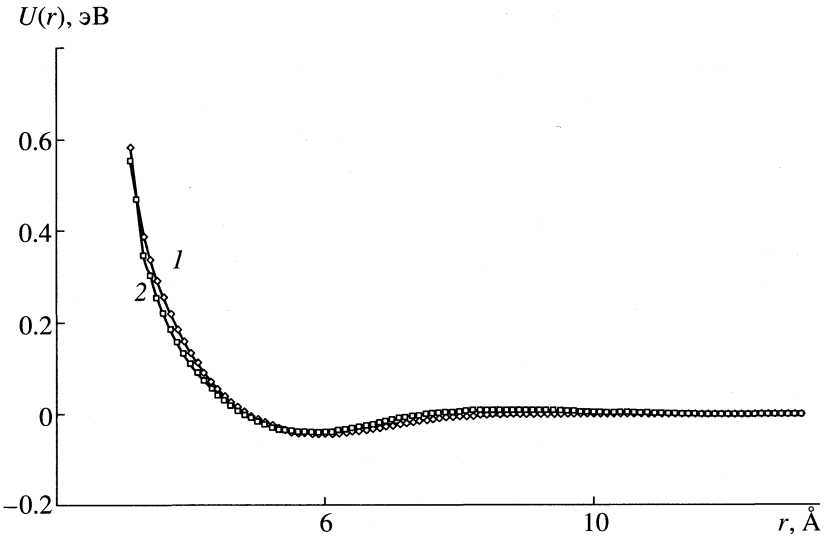


Рис. 6. Эффективные парные потенциалы жидкого цезия при 1373 K: *1* – метод Реатто, *2* – метод Шоммерса.

близким по форме к уравнению Свэлина $D = aT^2$, полученному на основе флуктуационной модели жидкости [12].

Связь коэффициентов самодиффузии и вязкости. Как известно, связь между коэффициентом самодиффузии D и динамической вязкостью η описывается формулой Стокса–Эйнштейна

$$D = kT/6\pi\eta r_i, \qquad (7)$$

где r_i – ионный радиус частиц металла. Во многих случаях это соотношение лучше выполняется с коэффициентом 4 в знаменателе [13]. В табл. 2 приведены значения радиусов r_i, найденных с использованием коэффициентов самодиффузии из табл. 1 и экспериментальных значений вязкости жидкого цезия [14]. По этим данным эффективный ионный радиус частиц цезия, рассчитанный по уравнению (7), равен 1.50 ± 0.18 Å. В то же время фактический ионный радиус Cs^+ (в ионных кристаллах) равен 1.65 Å [15]. Таким образом, для жидкого цезия соотношение Стокса–Эйнштейна (7) выполняется очень хорошо.

Обсуждение результатов. Как уже было показано в работе [10], расчетные парные межчастичные потенциалы цезия при различных температурах не обнаруживают какой-либо тенденции к монотонному изменению с увеличением температуры. Они быстро убывают по абсолютной величине с ростом расстояния и при $r > 8$ Å не превышают нескольких миллиэлектрон-вольт, а при

Таблица 2. Эффективные ионные радиусы в жидком цезии

T, K	$\eta \times 10^4$, Па с	R_i, Å
323	6.22	1.34
573	2.67	1.64
773	1.93	1.57
1073	1.44	1.75
1173	1.34	1.50
1373	1.19	1.55
1673	1.04	1.22

$r > 10$ Å – меньше 1 мэВ. В области отталкивания потенциал возрастает при нагревании до 773 K, а при дальнейшем повышении температуры снова убывает. Причина этого заключается, видимо, в высокой чувствительности расчетных потенциалов к форме ПКФ; сравнительно небольшие погрешности расчетных ПКФ приводят к таким изменениям потенциалов, которые существенно превышают закономерные изменения их с ростом температуры.

Из приведенных выше данных видно, что все три метода построения модели жидкого металла по известной парной корреляционной функции позволяют получить неплохое согласие между модельной и целевой ПКФ и приводят к близким результатам для эффективного межчастичного потенциала. Это согласие, в свою очередь, обеспечивает близкие значения коэффициентов самодиффузии, полученных в молекулярно-динамических экспериментах с различными межчастичными потенциалами.

Использование уравнения Стокса–Эйнштейна позволяет с хорошей точностью определить вязкость жидкого цезия, если принять в качестве радиуса частицы радиус однозарядного иона. Точность расчета остается вполне приемлемой даже при 1673 K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McGreevy R.L.* // J. Non-cryst. Solids. 1993. V. 156–158. P. 949.
2. *Schommers W.* // Phys. Rev. 1983. V. 28A. P. 3599.
3. *Белащенко Д.К., Момчев М.П.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1992. № 7. С. 72.
4. *Reatto L.* // Phil. Mag. A. 1988. V. 58. № 1. P. 37.
5. *Белащенко Д.К.* // Металлы. 1998. № 4. С. 101.
6. *Белащенко Д.К., Менделев М.И.* // Там же. 1993. № 5. С. 80.
7. *Менделев М.И., Белащенко Д.К.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 11. С. 1412.
8. *Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. B. 91. S. 1327.
9. *Белащенко Д.К.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 5. С. 786.
10. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1999. Т. 115. № 1. С. 50.
11. *Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3303.
12. *Swalin R.A.* // Acta Met. 1959. V. 7. P. 736; 1961. V. 9. P. 379.
13. *Белащенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 397 с.
14. *Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э.* Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 263 с.
15. Справочник химика. Т. 1: 2-е изд. Л.; М.: Госхимиздат, 1962. 1071 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 675–679

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.74;541.1

ОЦЕНКИ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОЛИГОМЕРАХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ RISM

© 2000 г. И. Б. Голованов, Д. А. Тихонов, И. Г. Цыганкова

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино Московской области

Поступила в редакцию 25.01.99 г.

Методом RISM (Reference Interaction Site Model) рассчитаны энергии Гиббса переноса из газовой фазы в воду ряда молекул углеводородов и их комплексов. Сделаны оценки гидрофобных взаимодействий в комплексах молекул углеводородов разной структуры.

Индуцируемые водой гидрофобные взаимодействия дают один из важных вкладов в энергию образования комплексов молекул углеводородов в водной фазе. Термодинамический цикл, описывающий образование комплекса молекул A и B в различных фазах, может быть представлен следующим образом:

$$\begin{array}{ccc} A(г) + B(г) & \xrightleftharpoons{\Delta G^{\circ г}_{AB}} & AB(г) \\ \downarrow \Delta G^{\circ}_{A} \quad \downarrow \Delta G^{\circ}_{B} & & \downarrow \Delta G^{\circ}_{AB} \\ A(в) + B(в) & \xrightleftharpoons[\Delta G^{\circ в}_{AB}]{} & AB(в) \end{array}$$

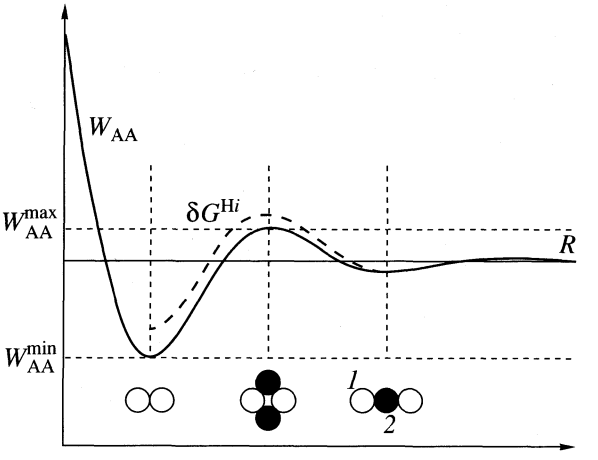
где $\Delta G^{\circ i}_{AB}$ – стандартная энергия Гиббса образования комплекса AB и i-й фазе (г – газовой, в – водной), ΔG°_{A} – стандартная энергия Гиббса переноса молекулы A из газовой фазы в водную.

Энергия Гиббса гидрофобных взаимодействий δG^{Hi} [1] определяется так:

$$\delta G^{Hi} = \Delta G^{\circ в}_{AB} - \Delta G^{\circ г}_{AB} = \Delta G^{\circ}_{AB} - \Delta G^{\circ}_{A} - \Delta G^{\circ}_{B},$$

т.е. гидрофобные взаимодействия проявляются как различие в энергиях Гиббса переноса из газовой фазы в водную комплекса AB и составляющих его молекул. Все расчеты проводились для 25°C и плотности воды $\rho = 0.997$ г/см^3. Экспериментальные и расчетно-теоретические оценки ΔG^{Hi} сделаны для малого числа примеров (см. например, [1–5] и ссылки в них). Для расчетно-теоретических оценок δG^{Hi} наряду с методами молекулярной динамики и Монте-Карло, в последнее время стал использоваться метод RISM (Reference Interaction Site Model) [6]. Алгоритм решения уравнений RISM и программы описаны в [7]. В настоящей работе в рамках этого метода будут сделаны оценки величин энергии Гиббса переноса из газовой фазы в воду молекул углеводородов и их различных комплексов, а также энергии Гиббса гидрофобных взаимодействий, связанных с образованием комплексов разной структуры.

Перед тем, как обратиться к рассмотрению полученных данных, отметим, что к настоящему времени проведено изучение двух систем – димера молекулы CH_4 и димера молекулы C_8H_{18} (см., например, [2–5] и ссылки там). В них рассчитаны потенциалы средней силы ($W_{AA}(r)$), описывающие взаимодействия растворенных молекул в воде. Зависимость потенциала средней силы от расстояния между молекулами схематически представлена на рисунке. Глобальный минимум соответствует сближению молекул CH_4 ($R \sim 4.0$ Å), максимум соответствует такому расстоянию между молекулами CH_4, когда между ними не может поместиться молекула воды и образуется свободный объем ($R \sim 5.0$ Å), и следующий минимум отвечает состоянию, в котором рассматриваемые



Зависимости потенциала средней силы ($W_{AA}(r)$) и энергии Гиббса гидрофобных взаимодействий (δG^{Hi}) от расстояния между молекулами в комплексе метан–метан, *1* – молекула метана, *2* – молекула растворителя.

молекулы оказываются разделенными молекулой воды ($R \sim 7$ Å). Значения величины W_{AA}^{min}, полученные в разных расчетах для димера метана, меняются в пределах от –0.84 до –5.02 кДж/моль, а W_{AA}^{max} – от 0.4 до 4.2, а для димера октана – соответственно –20.8 и 1.68 кДж/моль. Для того, чтобы из этих данных оценить значение δG^{Hi}, необходимо вычесть из W_{AA} прямое взаимодействие растворенных молекул. Хорошие по точности оценки этого вклада сделать затруднительно, и далее мы будем предполагать, что он мало меняется с расстоянием. При этом зависимость δG^{Hi} от расстояния будет такой же, как и W_{AA} (до расстояния, соответствующего сближению, как показано штрихами на рисунке, а на более коротких расстояниях величина δG^{Hi} не имеет смысла).

Параллельно с этим делались оценки δG^{Hi} с использованием каких-либо корреляционных соотношений структура–свойство. Широкое распространение получили методы оценки величины δG^{Hi}, где предполагается, что она пропорциональна доступной поверхности [8, 9]. В них никогда не получается максимума, а в минимуме значение δG^{Hi} близко к –4.2 кДж/моль.

Метод RISM, который используется в настоящей работе, имеет ряд ограничений, и естественно предполагать, что оценки значения δG^{Hi} будут сделаны со значительными погрешностями. Но если удастся передать на качественном уровне результаты для димеров метана и октана, то можно полагать, что будут качественно правильны и результаты для других систем. Такие данные могут оказаться полезными для формулирования содержательных с физико-химической точки зрения правдоподобных предположений и планирования направленных экспериментов.

Мы рассмотрели широкий набор примеров, начиная от комплексов из n молекул CH_4 и кончая димерами октана. Данные о некоторых комплексах $(CH_4)_n$ представлены в табл. 1. Как уже отмечалось, полученные ранее в работах разных авторов оценки величины δG_{min}^{Hi} и δG_{max}^{Hi} для димера метана сильно отличаются между собой, наши результаты попадают в этот "створ", и поэтому можно считать, что они находятся в согласии с имеющимися. Если ранее δG_{min}^{Hi} и δG_{max}^{Hi} по абсолютной величине практически совпадали, то в нашем случае значение δG_{max}^{Hi} оказывается значительно (в 2–3 раза) бóльшим, и, очевидно, значение барьеров в наших расчетах будет преувеличено. Приблизительно в таком же согласии с имеющимися находятся и полученные нами данные для димера октана.

Из данных табл. 1 можно увидеть некоторые интересные особенности различных комплексов. Например, в линейном симметричном комплексе $CH_4...CH_4...CH_4$ значение δG^{Hi} в минимуме и максимуме близки к удвоенному значению соответствующей величины для димера, в комплексе типа равносторонний треугольник – утроенному значению, что соответствует интуитивным представлениям об аддитивности эффектов. Однако в треугольных комплексах других типов это не так, и объяснение этих фактов связано, по-видимому, с образованием пустот, недоступных для молекул растворителя или с погрешностями метода. И хотя в случае комплекса типа прямоугольного треугольника имеется соблазн обсудить "антигидрофобный эффект", мы ограничимся тем, что отметим анизотропию гидрофобных взаимодействий, проявляющуюся в различии величин δG_{min}^{Hi} для комплексов различных конфигураций.

Следует отметить, что свойство анизотропии гидрофобных взаимодействий очевидно с точки зрения изменения доступной поверхности при комплексообразовании. Действительно, доступная поверхность комплекса типа равностороннего треугольника меньше, чем комплекса типа прямоугольного треугольника, а соответственно изменениям доступной поверхности меняются и гидрофобные взаимодействия.

В различных комплексах $CH_4...(CH_4...CH_4)$, где молекула CH_4 взаимодействует с равновесным димером $(CH_4...CH_4)$, значения δG^{Hi} получаются существенно различными. В линейном комплексе величина δG^{Hi} близка к δG^{Hi} для димера метана, а в перпендикулярном – к удвоенной величине, и это опять-таки соответствует представлению об аддитивности эффектов.

Но подобные представления "не работают" в случае перпендикулярного комплекса молекулы CH_4 и линейного тримера $(CH_4...CH_4...CH_4)$. Расчеты показывают, что даже при сближении до равновесного расстояния выигрыша гидрофобных взаимодействий не получается. По-видимому, в этом случае получаются большие свободные объемы. Действительно, в комплексе $CH_4...(CH_4...CH_4)$ молекула CH_4 входит во "впадину" между двумя молекулами метана, а в комплексе $CH_4...(CH_4...CH_4...CH_4)_{лин}$ – она подходит к "выпуклости", и поэтому вокруг нее образуется свободное пространство, в которое не могут войти молекулы воды. В перпендикулярном комплексе CH_4 и треугольного тримера $(CH_4...CH_4...CH_4)$ молекула CH_4 опять-таки попадает во "впадину", и получается значительный выигрыш гидрофобных взаимодействий, больший, чем в перпендикулярном комплексе $CH_4...(CH_4...CH_4)$.

В комплексах $(CH_4)_n...(CH_4)_n$ (при n = 3 и 4) сближение гидрофобных площадок приводит к большим положительным значениям δG_{min}^{Hi}. По-видимому, подобные антигидрофобные эффек-

Таблица 1. Гидрофобные взаимодействия в комплексах $(CH_4)_m...(CH_4)_n$

Комплекс	Конфигурация	δG^{Hi}_{min}		δG^{Hi}_{max}	
		$s = 1$	$s = 2$	$s = 1$	$s = 2$
$CH_4...CH_4$		–1.05	–0.29	1.34	1.13
$CH_4...CH_4...CH_4$		–1.92	–0.46	2.72	1.88
		–3.09	–0.75	4.22	1.67
		–0.08	0.29	1.25	1.21
		–1.17	–0.37	1.46	1.30
$CH_4...(CH_4...CH_4)$		–0.84	–0.08	2.88	0.50
		–2.00	–0.38	2.42	2.17
$(CH_4)_4$		–2.84	–0.63	4.14	3.34
$CH_4...(CH_4)_3^{лин}$		–0.92	–0.13	1.30	1.25
		1.05	1.21	1.21	1.63
$CH_4...(CH_4...CH_4...CH_4)^{тр}$		–2.51	–0.08	3.51	3.34
$CH_4...(CH_4...CH_4)...CH_4$		–1.76	–0.21	2.63	2.47
$(CH_4...CH_4)...(CH_4...CH_4)$		–0.67	0.17	1.30	0.42
		–0.13	1.42	2.59	2.76
		3.43	–0.17	5.39	5.18
$(CH_4)_2^{лин}...(CH_4)_3^{лин}$		–0.71	–0.08	3.30	4.10
		–3.26	0.17	3.30	4.10
$(CH_4)_3^{тр}...(CH_4)_3^{тр}$		0.96	2.26	3.14	3.97
		4.35	8.07	4.89	6.07
		0.13	10.78	9.36	11.87
$(CH_4)_4...(CH_4)_4$		10.78	15.17	8.40	11.75
$(CH_4)_4^{тетр}...(CH_4)_4^{тетр}$		6.81	10.37	6.31	10.20
		3.72	8.49	11.66	13.79

Примечание. Параметр s характеризует выбранное условие замыкания (см. уравнение (1-10) в [7] и [10]), $s = 1$ отвечает гиперцепному замыканию, $s = 2$ – замыканию Мартынова–Саркисова [11]. В настоящее время нет полной ясности о предпочтительности того или иного приближения, поэтому приводятся результаты для разных условий замыкания. В подавляющем большинстве случаев замыкание Мартынова–Саркисова приводит к лучшему согласию с общими соображениями о знаке и величине эффектов.

ты, наблюдающиеся при сближении гидрофобных площадок, связаны с тем, что в структурах таких комплексов образуются значительные свободные объемы.

Далее нами были рассмотрены димеры линейных молекул углеводородов $C_n...C_n$. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 2. В линейных комплексах линейных молекул угле-

Таблица 2. Гидрофобные взаимодействия в комплексах линейных молекул углеводородов

Комплекс	Конфигурация	δG^{Hi}_{min}		δG^{Hi}_{max}	
		$s = 1$	$s = 2$	$s = 1$	$s = 2$
$C_2...C_2$		–1.76	–1.17	2.76	2.38
		0.33	0.54	0.54	0.79
		–0.08	0.29	1.17	1.34
		–1.59	–1.80	2.76	2.47
$C_3...C_3$	*a*	–1.34	–2.05	4.68	4.18
	b	–2.09	–2.88	4.60	3.93
	c	0.25	1.05	1.13	0.88
$C_4...C_4$	*a*	0.21	–2.13	6.69	6.02
	b	–0.50	–2.93	4.60	5.98
	c	0.46	1.30	0.84	1.25
$C_5...C_5$	*a*	1.13	–2.38	8.95	7.86
	b	0.04	–3.34	9.03	7.94
	c	0.46	1.09	1.17	1.00
$C_6...C_6$	*a*	2.59	–2.59	11.37	9.74
	b	1.25	–3.97	11.66	9.82
	c	0.63	1.17	1.34	1.09
$C_7...C_7$	*a*	4.60	–2.72	13.59	11.62
	b	2.17	–4.35	13.96	11.79
	c	0.69	1.25	1.38	1.13
$C_8...C_8$	*a*	5.68	–2.97	16.39	13.54
	b	3.97	–4.56	16.55	13.75
	c	0.46	1.17	1.25	1.13

водородов $C_n...C_n$ (при n = 2–8) наблюдается небольшой по величине "антигидрофобный" эффект, тогда как в параллельных комплексах – "обычный" гидрофобный эффект, величина которого возрастает с ростом n. Вполне возможно, что "антиэффект" обусловлен неточностью оценок δG^{Hi}, но, несмотря на такие неточности можно утверждать, что величина δG^{Hi} сильно зависит от конфигурации образуемого комплекса. Максимальный выигрыш гидрофобных взаимодействий достигается при максимальном контакте молекул линейных углеводородов. Это согласуется с данными об изменении доступной поверхности при образовании комплексов.

Из рассмотренных нами примеров следует, что энергия Гиббса гидрофобных взаимодействий зависит от структуры образующихся комплексов. Выигрыш энергии гидрофобных взаимодействий достигается при образовании "хороших" контактов, когда между взаимодействующими молекулами не образуется пустот. В случае "плохих" контактов выигрыша энергии гидрофобных взаимодействий может и не быть. Поэтому удовлетворительные по точности оценки гидрофобных взаимодействий могут быть сделаны после анализа контактной поверхности комплекса. Очевидно, что в реальных системах образование "хороших" контактов не всегда возможно, и поэтому во многих случаях роль гидрофобных взаимодействий может оказаться не столь значительной, как это следует из простых предположений (в них неявно предполагаются "хорошие" контакты).

Следует обратить особое внимание на то, что величины барьеров δG^{Hi}_{max} различны на пути образования различных комплексов. Например, для образования линейного димера $C_7...C_7$ барьер составляет ~0.84 кДж/моль (почти как в димере метана), тогда как при параллельном сближении молекулам приходится преодолевать барьер, вы-

сота которого на порядок больше. Но пути образования параллельного комплекса $C_n...C_n$ могут быть различными:

$$| + | \longrightarrow | | \longrightarrow \|\|, \quad \text{(а)}$$

$$- + - \longrightarrow -_ \longrightarrow =. \quad \text{(б)}$$

Путь сближения (б) связан с образованием линейного комплекса и дальнейшим скольжением одной молекулы относительно другой. При этом приходится преодолевать барьер в ~3 раза меньший, чем на пути (а). Различие в барьерах на разных путях образования параллельных комплексов можно понять из физико-химических соображений общего плана, так как движение растворенных молекул в жидкости может происходить только в направлении образования дефектов, связанных с образованием пустых полостей. Очевидно, что движение линейной молекулы по пути (а) требует образования "большей полости", тогда как сближение по пути (б) можно обеспечить образованием нескольких "малых" дефектов. Последнее более вероятно и требует меньших затрат энергии. Таким образом, можно сделать вывод о том, что существуют предпочтительные ("разрешенные") пути образования комплексов, которые отвечают малым величинам барьеров δG^{Hi}_{max}. Пути образования комплексов, отвечающие большим значениям δG^{Hi}_{max}, будут запрещены.

Эти соображения могут оказаться полезными при обсуждении путей сворачивания молекул полимеров в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ben-Naim A.* Hydrophobic Interactions. N.Y.: Plenum Press, 1980. P. 312.
2. *van Belle D., Wodak S.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 2. P. 647.
3. *Fukunishi Y., Suzuki M.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 14. P. 5634.
4. *Pitarch J., Moliner V., Pascual-Ahnir J.-L. et al.* // Ibid. 1996. V. 100. № 23. P. 9955.
5. *Rick S.W., Berne B.J.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 49. P. 10488.
6. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
7. *Тихонов Д.А.* Метод интегральных уравнений теории жидкости в исследовании сольватации сложных молекул: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пущино: ИТЭБ РАН, 1997.
8. *Eisenberg D., McLachlan A.D.* // Nature. 1986. V. 319. № 6050. P. 199.
9. *Байрамов Ш.К., Волькенштейн М.В., Голованов И.Б. и др.* // Мол. биология. 1991. Т. 25. № 3. С. 663.
10. *Lue L., Blankschtein D.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 21. P. 8582.
11. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1495.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 680–688

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 621.039

СУПЕРПОЗИЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ–ВОДОРОД В ГИДРИДАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2000 г. А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков, А. В. Бочкарев, И. И. Глотова, Р. П. Озеров

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

Поступила в редакцию 21.01.99 г.

Для объяснения и прогнозирования равновесных изотопных эффектов в системах водород–гидрид интерметаллического соединения (ИМС) предложена модель, в которой потенциал межатомного взаимодействия металл–водород в твердой фазе описывается функцией нормального распределения Гаусса. С использованием квантово-механического вариационного принципа в рамках приближения локальных мод для колебаний атомов водорода проведена параметризация гауссовых потенциалов для переходных металлов IV и V групп Периодической системы; данные потенциалы затем перенесены в ИМС со структурами фаз Лавеса. На основании проведенных аналогичным методом расчетов получены температурные зависимости коэффициентов разделения изотопов водорода, близкие к экспериментальным – как для стехиометрических, так и для сверхстехиометрических форм соединений типа AB_2. В результате доказана практическая применимость представления потенциала для водорода в ИМС как суперпозиции потенциалов отдельных атомов металлов, что позволяет сформулировать и обосновать простые критерии поиска систем с наибольшим изотопным эффектом.

В гидридах переходных металлов и интерметаллических соединений (ИМС) на их основе реализуются значительные по величине термодинамические изотопные эффекты, приводящие в условиях равновесия к концентрированию тяжелого изотопа водорода в твердой гидридной фазе или, наоборот, в приведенной с нею в контакт газовой фазе. На практике это свойство гидридов может быть использовано для организации схемы разделения изотопов водорода в промышленных масштабах [1]. С этой точки зрения огромное разнообразие ИМС, поглощающих достаточные количества водорода, дает возможность поиска некоторой оптимальной гидридной системы (систем). Естественно, что при этом существует целый набор параметров оптимизации, полное и подробное исследование которых составляет сложную физико-химическую задачу. В данной работе мы ставили своей целью рассмотреть лишь один из критериев поиска перспективных (с точки зрения разделения изотопов водорода) ИМС, а именно – сам равновесный изотопный эффект, численно характеризующийся величиной коэффициента разделения

$$\alpha = x(1-y)/y(1-x), \qquad (1)$$

где x и y – концентрации тяжелого изотопа в твердой (гидридной) и газовой фазах соответственно.

Имеется обширный экспериментальный материал [2] о коэффициентах разделения как для систем с чистыми металлами (Pd, V, Ti, Zr, U и др.), так и различными ИМС с разной структурой: это соединения типа TiFe (AB), $TiCr_2$ (AB_2) и $LaNi_5$ (AB_5). Тем не менее, число исследованных к настоящему моменту соединений ограничивается десятками, тогда как число ИМС практически не ограничено благодаря возможности непрерывного варьирования их состава (образование твердых растворов, явления сверхстехиометрии). Вследствие этого экспериментальное исследование изотопного равновесия в огромном море систем с ИМС требует и бесконечно долгого времени. С другой стороны, достаточно простая и в то же время надежная теоретическая модель, описывающая термодинамические изотопные эффекты водорода в системах с твердой гидридной фазой, могла бы оказаться весьма полезной как при оценке перспективности целых классов ИМС, так и при более детальном исследовании поведения конкретного соединения.

В связи с этим единственным и в то же время строгим требованием, предъявляемым к такой модели, является следующее: в основе ее должны лежать *некоторые параметры, характеризующие природу металлов, входящих в состав описываемого ИМС*. Поскольку термодинамический изотопный эффект определяется энергетическим спектром колебательных состояний водорода в металлической матрице [2], такие параметры должны описывать различного рода атом-атомные взаимодействия в гидридной фазе, и в первую очередь – взаимодействия типа металл–водород

$$U_{\text{Me–H}} = U_{\text{Me–H}}(r_{\text{Me–H}}, \{p_i\}_{\text{Me}}), \qquad (2)$$

где $r_{\text{Me–H}}$ – межъядерное расстояние металл–водород, $\{p_i\}_{\text{Me}}$ – набор параметров, характеризующих

данный металл. С этой точки зрения, модель эйнштейновского трехмерного гармонического осциллятора, в большинстве случаев пригодная для описания температурной зависимости коэффициента разделения, сама по себе недостаточна для решения поставленной задачи. В самом деле, частоты колебаний атома водорода в такой модели носят, по существу, эмпирический характер и количественно не связаны ни с природой металлической матрицы, ни с ее структурой. Установление этой связи оказывается возможным только при корректном выборе *потенциала взаимодействия* металл–водород (2). Тогда для решения колебательной задачи можно использовать разложение такого потенциала в ряд по степеням смещений в окрестности равновесного положения атома водорода, ограничившись гармоническим приближением, найти собственные частоты осциллятора, после чего, используя технику стационарной теории возмущений, найти необходимые ангармонические поправки. Тем не менее, сделать вывод a priori о том, на каком члене можно оборвать ряд теории возмущений, по-видимому, нельзя, и каждый конкретный случай требует серьезного дополнительного анализа. Поэтому в настоящей работе мы использовали несколько иной подход к решению проблемы, а именно – выбрав достаточно удобную и гибкую форму потенциала, применили вариационную технику [3].

ВАРИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМА ВОДОРОДА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ГАУССОВОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Рассмотрим атом водорода, помещенный в кристаллическую решетку, образованную атомами металла или, в случае ИМС, нескольких металлов. Ввиду того, что масса атома водорода мала по сравнению с массой любого *d*- или *f*-металла, пренебрежем колебаниями решетки, рассматривая последнюю как статическую. Согласно теореме Блоха [4], волновые функции протона в периодическом потенциале решетки будут иметь общий вид

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{R} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \qquad (3)$$

где индекс n играет роль совокупности квантовых чисел (1*s*, 2*s*, 2*p* и т.д.), $\mathbf{k}$ – волновой вектор, $\mathbf{R}$ – вектор кристаллической решетки. Учитывая, что суммирование в формуле (3) ведется по всем векторам решетки, для собственных значений энергии $E_n(\mathbf{k})$ получаем выражение

$$E_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \langle n, 0|H|n, \mathbf{R}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \qquad (4)$$

в котором введено обозначение $|n, \mathbf{R}\rangle = \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$; H – одночастичный гамильтониан. Переписав это равенство в виде

$$E_n(\mathbf{k}) = \langle n, 0|H|n, 0\rangle + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \langle n, 0|H|n, \mathbf{R}\rangle \cos\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}, \qquad (5)$$

замечаем, что первый член суммы вносит основной вклад в значение энергии, если только функции $|n, \mathbf{R}\rangle$ хорошо локализованы, т.е. интеграл перекрывания $\langle n, 0|n, \mathbf{R}\rangle$ практически равен нулю.

Очевидно, что последнее обстоятельство действительно имеет место. Из спектров неупругого рассеяния нейтронов на гидридах многих металлов следует, что энергии оптических колебаний протия в тетраэдрических межузлиях лежат, как правило, в интервале 100–150 мэВ [5, 6], что соответствует радиусу локализации волновой функции основного колебательного состояния (n = 1*s*), равному 0.3–0.25 Å. Поскольку расстояния между соседними межузлиями имеют порядок 1 Å и более, атомы водорода оказываются "привязанными" к соответствующим межузлиям металлической матрицы. Это приводит к тому, что значения энергии перестают зависеть от волнового вектора

$$E_n = \langle n, 0|H|n, 0\rangle \equiv \langle n|H|n\rangle. \qquad (6)$$

Отметим сразу, что приближение локальных мод перестает быть справедливым как при рассмотрении состояний с высокими квантовыми числами n, так и при учете динамики решетки металла и наличии значительного взаимодействия атомов водорода друг с другом. Однако при температурах порядка 373 K и ниже заселенность возбужденных состояний с высокими энергиями пренебрежимо мала; по этой причине в дальнейшем мы будем оперировать только самыми нижними, т.е. хорошо локализованными уровнями. Далее, вследствие малой массы атома водорода учет колебаний тяжелых атомов металла может привести лишь к незначительному уширению оптических уровней. Наконец, учет H–H-взаимодействия в явном виде оказывается необходимым, по-видимому, лишь при рассмотрении гидридов палладия и некоторых сплавов на его основе, для которых оптические фононные ветви характеризуются сильной дисперсией [5, 6].

Следующим шагом при построении модели является выбор периодического потенциала H–Me, создаваемого атомами матрицы. Можно положить, что взаимодействие отдельного атома металла i с атомом водорода имеет вид функции нормального распределения Гаусса

$$u_i(r) = A_i \exp(-\alpha_i r^2), \qquad (7)$$

в которой постоянные A_i и α_i характеризуют природу металла; r – межъядерное расстояние металл–водород. Выбор такой формы для парного потенциала (в дальнейшем будем называть та-

кой потенциал гауссовым) продиктован следующими соображениями. Во-первых, функция Гаусса очень быстро спадает с расстоянием, что позволяет при расчетах обойтись учетом лишь немногих атомов металла, составляющих ближайшее окружение атома водорода. (В настоящей работе при всех видах расчетов суммирование потенциала проводилось по 27-ми элементарным ячейкам металлической матрицы, что оказывалось более чем достаточным.) Во-вторых, факторизация этой функции

$$u_i(r) = A_i \exp(-\alpha_i x^2)\exp(-\alpha_i y^2)\exp(-\alpha_i z^2) \quad (8)$$

облегчает работу в декартовой системе координат, связанной непосредственно с кристаллической решеткой. В-третьих, при работе с волновыми функциями гармонического осциллятора интегралы вида $\langle n|u_i|n\rangle$ вычисляются аналитически, что также существенно снижает объем необходимых расчетов.

Свойство гауссова потенциала принимать конечное значение при $r = 0$ (реальный потенциал здесь должен обращаться в бесконечность) отнюдь не искажает физической картины. Как уже отмечалось выше, радиус локализации волновых функций, описывающих несколько нижних колебательных состояний, значительно меньше равновесного межъядерного расстояния металл–водород, поэтому при вычислении соответствующих матричных элементов потенциальной энергии конечность значения $u_i(0)$ не может привести к серьезной ошибке или недоразумению.

Отметим, наконец, что использование линейной комбинации функций Гаусса в качестве аппроксимации реального потенциала металл–водород (если таковой может быть получен из квантово-химических или других оценок) не вносит принципиальных трудностей.

Прежде чем перейти к записи полного периодического потенциала и последующим вычислениям, остановимся еще на одной особенности функции $u_i(r)$. Согласно формуле (7), такой атом-атомный потенциал характеризуется для каждого металла двумя независимыми параметрами. В целях максимального упрощения модели можно положить, что величина A_i постоянна для всех металлов, т.е. природа металла характеризуется лишь одним параметром, который может быть представлен как $\alpha_i = 1/\rho_i^2$; величина ρ_i имеет размерность длины и играет, таким образом, роль эффективного радиуса атома металла.

Полный периодический потенциал металлической матрицы для атома водорода, будет, согласно вышесказанному, иметь вид

$$U(\mathbf{r}) = A\sum_{\mathbf{R}}\sum_i \exp\{-\alpha_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{d}_i)^2\}, \quad (9)$$

где суммирование ведется как по всем векторам кристаллической решетки, так и по всем атомам базиса элементарной ячейки; $\mathbf{d}_i$ – вектор базиса для i-того атома металла в элементарной ячейке.

Решения уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$H = \mathbf{P}^2/2M + U(\mathbf{r}) \quad (10)$$

($\mathbf{P}$ – оператор импульса, M – масса атома водорода) будем искать с применением вариационной техники в базисе волновых функций трехмерного гармонического осциллятора [3]

$$\chi(\mathbf{r}, \omega_x, \omega_y, \omega_z, n) = \\ = \chi_x(x, \omega_x, n_x)\chi_y(y, \omega_y, n_y)\chi_z(z, \omega_z, n_z). \quad (11)$$

Функции $\chi_j(j, \omega_j, n_j)$, где $j = x, y, z$, – собственные функции одномерных гармонических осцилляторов с частотами ω_j; $n_j = 0, 1, 2\ldots$ – соответствующие квантовые числа. Представим истинные волновые функции нашей системы $\psi_m(\mathbf{r})$ в виде линейных комбинаций функций гармонического осциллятора

$$\psi_m(\mathbf{r}) = \sum_m c_{mn}\chi_n(\mathbf{r}, \omega_x, \omega_y, \omega_z, n). \quad (12)$$

Коэффициенты разложения для функции основного состояния c_{0n}, а также величины ω_j образуют набор параметров, по которым должно быть произведено варьирование матричного элемента $\langle 0|H|0\rangle$ до отыскания минимума, после чего коэффициенты c_{mn} для $m > 0$ ищутся методом ортогонализации.

Упростим процедуру, предположив, что все коэффициенты c_{mn}, за исключением c_{nn}, пренебрежимо малы, т.е.

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \chi_n(\mathbf{r}, \omega_x, \omega_y, \omega_z, n). \quad (13)$$

Для матричных элементов оператора кинетической энергии имеем тогда [7]

$$\left\langle n\left|\frac{\mathbf{P}^2}{2M}\right|n\right\rangle = \sum_j \hbar\omega_j\left(\frac{n_j}{2}+\frac{1}{4}\right) \quad (14)$$

($\hbar$ – постоянная Планка). Матричные элементы оператора потенциальной энергии вычисляются, согласно схеме

$$\langle n|U(\mathbf{r})|n\rangle = \\ = A\sum_R\sum_i\prod_j\left\langle n_j\left|\exp\{-\alpha_i(r_j - R_j - d_{ij})^2\}\right|n_j\right\rangle, \quad (15)$$

$$\left\langle n_j\left|\exp\{-\alpha_i(r_j - R_j - d_{ij})^2\}\right|n_j\right\rangle = \\ = \frac{1}{2^{n_j}n_j!}\tilde{w}_{ij}^{1/2}e^{-\zeta_{ij}^2}\sum_{m=0}^{n_j}2^m m!\binom{n_j}{m}^2\tilde{\alpha}_{ij}^{n_j-m}H_{2(n_j-m)}(\zeta_{ij}), \quad (16)$$

где введены следующие обозначения: $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)$, $\mathbf{R} = (R_x, R_y, R_z)$, $\mathbf{d}_i = (d_{ix}, d_{iy}, d_{iz})$, $\binom{n_j}{m}$ – биномиальные коэффициенты, $H_{2(n_j-m)}(\zeta_{ij})$ – полиномы Эрмита,

$$\tilde{w}_{ij} = w_j/(\alpha_i + w_j), \quad (17)$$

$$\tilde{\alpha}_{ij} = \alpha_i/(\alpha_i + w_j), \quad (18)$$

$$\zeta_{ij} = (R_j + d_{ij} - \delta_j)[\alpha_i w_j/(\alpha_i + w_j)]^{1/2}, \quad (19)$$

$$w_j = \frac{\omega_j M}{\hbar}, \quad (20)$$

$\boldsymbol{\delta} = (\delta_x, \delta_y, \delta_z)$ – радиус-вектор равновесного положения атома водорода в межузлии. Появление последней величины связано с тем, что при расчетах удобнее пользоваться системой координат с началом в точке, совпадающей с положением атома металла, чем атома водорода. При выводе формулы (16) использовалось то обстоятельство, что [8]

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-y)^2} H_m(ax) H_n(ax) dx =$$

$$= \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\min(m,n)} 2^k k! \binom{m}{k}\binom{n}{k} \times$$

$$\times (1-a^2)^{(m+n)/2-k} H_{m+n-2k}\left[\frac{ay}{(1-a^2)^{1/2}}\right].$$

Для основного колебательного состояния матричный элемент гамильтониана принимает вид

$$\langle 0|H|0\rangle = \frac{\hbar^2}{4M}\sum_j w_j + A\sum_{\mathbf{R}}\sum_i\prod_j \sqrt{\frac{w_j}{\alpha_i + w_j}} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{\alpha_i w_j}{\alpha_i + w_j}(R_j + d_{ij} - \boldsymbol{\delta}_j)^2\right\}. \quad (21)$$

Величины w_j должны быть таковы, чтобы данное выражение принимало наименьшее значение. Радиус-вектор $\boldsymbol{\delta}$, как это ясно из общих квантово-механических соображений, приблизительно соответствует положению минимума функции потенциальной энергии в межузлии, однако, если только не имеется строгих ограничений по симметрии, может и должен играть роль дополнительного параметра варьирования.

Матричные элементы возбужденных состояний рассчитываются по формулам (15), (16) с использованием оптимизированных параметров волновой функции основного состояния.

Таблица 1. Данные дифракции и неупругого рассеяния нейтронов о структуре и локальных модах водорода в гидридных фазах переходных металлов IV и V групп, имеющих структуру типа CaF_2

Фаза	x	a, Å	$\hbar\omega_H$, мэВ
γ'-TiH_x	~2	4.454[9]	149[2]
δ-ZrH_x	2	4.779[9]	139[6]
γ-VH_x	1.5–1.7	4.271[9]	160[2]
δ-NbH_x	2	4.55[9]	148[2]

Обозначения: x – состав; a – параметр ГЦК элементарной ячейки; $\hbar\omega_H$ – частота локальной моды.

В следующем разделе мы приводим результаты приложения разработанной модели к гидридам некоторых металлов и ИМС.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГИДРИДНЫМ СИСТЕМАМ

Металлы (параметризация метода). Наиболее характерными свойствами металлических гидридов, за исключением PdH_x, обладают гидриды переходных металлов IV и V групп Периодической системы. Ниже мы рассмотрим гидриды титана, циркония, ванадия и ниобия, обладающие следующим общим свойством: перечисленные металлы способны образовывать дигидриды MeH_x, где $x \approx 2$, со структурой типа флюорита, в которой атомы водорода занимают тетраэдрические междоузлия $\boldsymbol{\delta}$ = (1/4, 1/4, 1/4) ГЦК-решетки матрицы металла. Хотя последняя и не соответствует структуре чистых металлов, при определенных концентрациях водорода в этих системах наблюдаются структурные фазовые переходы [9]. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки соответствующих дигидридов, а также частоты локальных колебаний атомов водорода, измеренные методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов.

С использованием имеющихся структурных данных, осуществлялось решение обратной колебательной задачи, т.е. определение параметров гауссовых потенциалов взаимодействия металл–водород, описывающих экспериментально измеренные частоты локальных мод. Возникающая при этом неоднозначность при выборе постоянной A была устранена с помощью введения дополнительного критерия гармоничности – вириального соотношения

$$\vartheta = \langle 0|T|0\rangle/\langle 0|U|0\rangle, \quad (22)$$

где T и U – операторы кинетической и потенциальной энергии соответственно. Для гармонического осциллятора имеем строгое равенство $\vartheta = 1$. Поскольку при решении задачи вариационным методом используются базисные функции гармо-

Таблица 2. Результаты расчета гидридных фаз переходных металлов IV и V групп со структурой типа CaF_2

Гидридная фаза	ρ_i, Å	$\hbar\omega_H$, мэВ	ϑ	f
γ'-TiH_x	0.88	149	1.021	1.419
δ-ZrH_x	0.94	138	1.025	1.420
γ-VH_x	0.86	159	1.013	1.415
δ-NbH_x	0.91	148	1.007	1.417

Обозначения: ρ_i – параметр потенциала, $\hbar\omega_H$ – частота локальной моды, ϑ и f – вириальное и гармоническое соотношения (см. текст).

нического осциллятора, то такое приближенное решение может иметь смысл только в том случае, если суммарный потенциал для атома водорода в межузлии отличается от гармонического незначительно, т.е. $\vartheta \approx 1$. Последнее подтверждается нейтронными исследованиями большинства гидридов переходных металлов [5, 6] (исключение составляет гидрид PdH_x, где водород занимает октаэдрические межузлия). Вследствие этого наилучшее с точки зрения гармонического описания всех четырех дигидридов значение постоянной A оказалось равным: $A = 4.25$ эВ.

В табл. 2 приведены соответствующие значения параметра ρ_i, определенные вариационным методом частоты локальных мод атома водорода и значения вириального соотношения ϑ. Здесь же даны значения гармонического соотношения f, определенного как отношение энергий основных состояний осциллятора для протия и дейтерия; для идеального гармонического осциллятора $f = \sqrt{2} \approx 1.414$.

Приведенные данные показывают, что эффективные радиусы взаимодействия металл–водород ρ_i коррелируют с величинами атомных радиусов соответствующих металлов или, что то же самое, с величинами параметров элементарной ячейки рассматриваемых гидридов. Во всех случаях отклонение поведения атома водорода в тетраэдрическом межузлии от гармонического пренебрежимо мало.

ИМС типа AB_2 (расчет коэффициентов разделения). Имея значения параметров потенциала взаимодействия металл–водород для различных металлов, можно перейти непосредственно к определению коэффициентов разделения изотопов водорода X и X* в системах с гидридами ИМС. Согласно [1],

$$\alpha_{XX^*} = Z_{X^*}Z_{XX}/Z_XZ_{XX^*}, \qquad (23)$$

где α_{XX^*} – коэффициент разделения в области малых концентраций тяжелого изотопа водорода X*, Z_X и Z_{X^*} – суммы по состояниям изотопнозамещенных форм гидридной фазы, Z_{XX} и Z_{XX^*} – суммы по состояниям молекулярного водорода в газовой фазе. Для отношения двух последних величин имеем [10]

$$\ln\frac{Z_{XX}}{Z_{XX^*}} = \sum_{n=0}^{4} a_n\left(\frac{300}{T}\right)^n, \qquad (24)$$

где T – абсолютная температура в Кельвинах, a_n – табулированные коэффициенты полинома Брона [10] для молекул XX и XX*. Для колебательной составляющей суммы по состояниям водорода в гидридной фазе в эйнштейновском приближении независимых гармонических осцилляторов справедливо равенство [11]

$$Z = \prod_{i=1}^{3}\left[\mathrm{sh}\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)\right], \qquad (25)$$

в котором g_i – статистический вес локальной моды с частотой ω_i, причем, в силу условия нормировки, $\sum_i g_i = 3$; k – постоянная Больцмана. При выполнении условия $\hbar\omega_i \gg kT$ становится возможной замена гиперболического синуса на экспоненту в выражении (24), что эквивалентно полному пренебрежению спектром возбуждений. Множество экспериментальных данных [2] свидетельствует о том, что последнее условие действительно выполняется для большинства гидридов металлов и ИМС. Что касается дейтерий- и тритийсодержащих фаз, то для них оказывается достаточным учитывать лишь вклад первого возбужденного колебательного состояния каждой локальной моды. На рис. 1 представлены отношения сумм по состояниям Z_X/Z_{X^*} гидридных фаз как функции частоты трижды вырожденной локальной моды, вычисленные с учетом а) основного, б) основного и первого возбужденного и в) всех состояний гармонического осциллятора при $T = 293$ K. Слияние двух последних кривых в области $\hbar\omega > 100$ мэВ является подтверждением сказанного выше.

В ИМС типа AB_2 (фазах Лавеса), как это следует из экспериментов по дифракции нейтронов на соответствующих дейтеридах [12–15], атомы дейтерия занимают преимущественно тетраэдрические межузлия типа A_2B_2 (здесь A – металл с бóльшим, B – металл с меньшим кристаллографическим радиусом). Имеются и исключения из этого правила, когда заселенность тетраэдров типа AB_3 становится отличной от нуля (ZrV_2). В первом случае в спектре возбуждений имеем три различные частоты, во втором – одну невырожденную и одну дважды вырожденную частоты. Тем не менее, расщепление уровней энергии возбужденных состояний не оказывает влияния на величину коэффициента разделения в двух предельных случаях: *а) если изотопный эффект определяется вкладом только основного состояния, и*

б) если величина расщепления мала по сравнению с энергией возбуждения. Что касается условия *б*), оно реализуется практически всегда, а именно, сильное расщепление первого возбужденного состояния было обнаружено экспериментально лишь в ненасыщенных фазах гидридов металлов V группы с низкой симметрией локального окружения атомов водорода [2].

Таким образом, при вычислении суммы по состояниям гидридной фазы для каждого типа занимаемых межузлий может быть введена усредненная трижды вырожденная частота $\hbar\omega$, в гармоническом случае составляющая 2/3 от энергии основного состояния. Предварительный анализ также показал, что в рамках разрабатываемой модели можно положить

$$\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega, \qquad (26)$$

т.е. использовать меньшее число параметров волновой функции. При этом разница в значениях энергии основного состояния, определенных при упрощении (26) и без него, не превышает 1 мэВ, т.е. находится в пределах точности экспериментального определения коэффициента разделения.

Последнее замечание, которое необходимо сделать, касается тождественности структур изотопно-замещенных форм гидридной фазы. Данные экспериментов по дифракции нейтронов с целью определения кристаллической структуры гидридов относятся, как правило, к структурам соответствующих дейтеридов. Между тем известно [16], что при образовании VH_x атомы водорода занимают октаэдрические и тетраэдрические позиции с вероятностями, отличными от последних в случае образования VD_x. Тем не менее, случай ванадия представляет, по-видимому, исключение, так как для множества гидридов других металлов изотопный полиморфизм нехарактерен [9]. Поскольку результаты исследования влияния изотопного замещения водорода на структуру гидридов ИМС до сих пор неизвестны, в рамках нашей модели мы будем полагать полное отсутствие такого влияния.

Используем теперь *принцип суперпозиции*, осуществив перенос потенциалов металл–водород, определенных для гидридов чистых металлов, на гидриды ИМС. В качестве примера рассмотрим несколько гидридных систем на основе соединений ZrB_2 (B = V, Cr, Mn).

ZrV_2. Данное соединение имеет структуру типа $MgCu_2$. При достаточно высоких давлениях дейтерия, соответствующих примерному составу твердой фазы ZrV_2D_5, в матрице интерметаллида заполняются тетраэдрические межузлия Zr_2V_2 и ZrV_3; парциальная заселенность последних составляет около 30%. Параметр кубической элементарной ячейки a = 7.913 Å [12, 13]. Коэффициент разделения α_{HT} рассчитывался с использованием парных потенциалов взаимодействия металл–водород ρ_i для циркония и ванадия, полученных в предыдущем разделе, с учетом аддитивности вклада каждого типа межузлий [2].

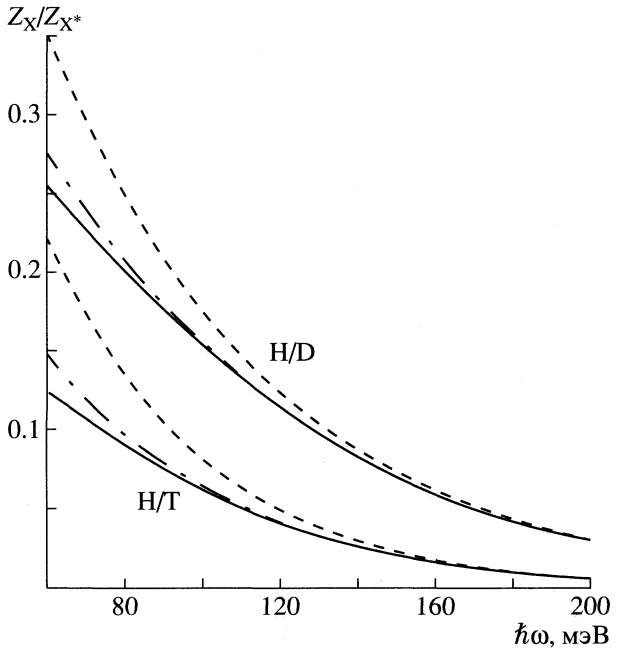


Рис. 1. Отношения сумм по состояниям Z_X/Z_{X^*} гидридных фаз как функции частоты трижды вырожденной локальной моды, вычисленные с учетом основного (штриховые линии), основного и первого возбужденного (штрихпунктирные линии) и всех (сплошные линии) состояний гармонического осциллятора (T = = 293 K).

На рис. 2 показана температурная зависимость α_{HT}. Отдельные точки соответствуют экспериментальным данным [2]; при этом между теорией и экспериментом наблюдается хорошее совпадение, подтверждающее правомерность суперпозиционного подхода при моделировании потенциала. Для сравнения на этом же рисунке приведены гипотетические температурные зависимости в случае заполнения только одного определенного типа межузлий: Zr_2V_2 или ZrV_3. Видно, что ни одна из двух последних зависимостей не соответствует экспериментальным результатам.

$ZrMn_{2+x}$. Соединение $ZrMn_2$ имеет структуру типа $MgZn_2$. При высоких давлениях дейтерия образуется насыщенная фаза примерного состава $ZrMn_2D_3$, в которой атомы дейтерия занимают только один тип межузлий – тетраэдры Zr_2Mn_2. Параметры гексагональной элементарной ячейки: a = 5.391 Å и c = 8.748 Å [14].

Неизвестное значение параметра ρ_i для потенциала взаимодействия Mn–H определялось непосредственно по экспериментальным значениям

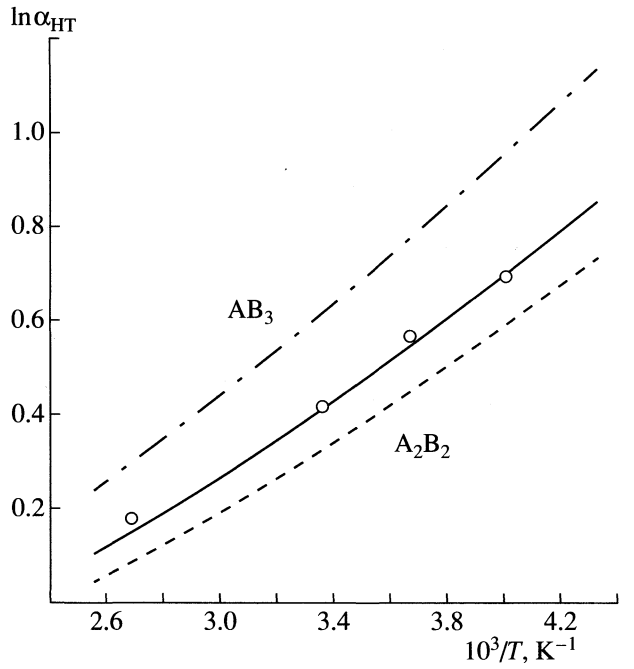


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента разделения α_{HT} в системе с ZrV_2. Точки соответствуют экспериментальным данным, штриховая и штрихпунктирная кривые – расчет в предположении заполнения межузлий одного типа.

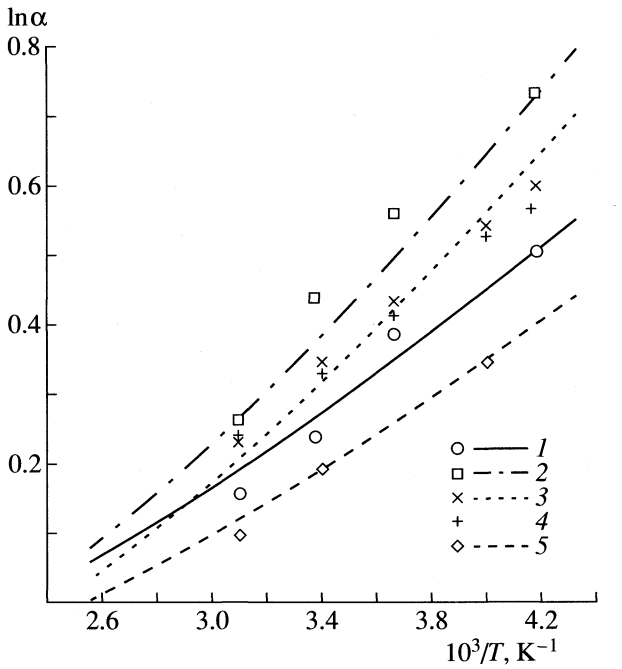


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов разделения α_{HT} и α_{HD} в системе с $ZrMn_{2+x}$: *1* – $ZrMn_2$(H/D), *2* – $ZrMn_2$(H/T), *3* – $ZrMn_{2.8}$(H/T), *4* – $ZrMn_{3.8}$(H/T), *5* – $ZrMn_{2.8}$(H/D); точки соответствуют экспериментальным данным.

коэффициентов разделения α_{HD} и α_{HT} в интервале температур 239–323 K и составило 0.73 Å. На рис. 3 показаны рассчитанные температурные зависимости этих коэффициентов.

Имеющиеся литературные данные о структуре сверхстехиометрической дейтеридной фазы $ZrMn_{2.75}D_{3.1}$ [15], в которой атомы марганца замещают часть (около 20%) атомов циркония в соответствующих кристаллографических позициях, и значениях коэффициентов разделения на $ZrMn_{2.8}$ позволяют проверить корректность определения значения ρ_{Mn}. Потенциал взаимодействия атомов A в структуре матрицы AB_2 с водородом был представлен как суперпозиция соответствующих потенциалов для атомов A и B

$$U_A = sU_{Mn} + (1-s)U_{Zr}, \qquad (27)$$

где s – степень замещения; в сверхстехиометрическом $ZrMn_{2.75}$ величина $s = 0.2$. На рис. 4 показаны температурные зависимости коэффициентов разделения α_{HD} и α_{HT}, рассчитанные с использованием макроскопических значений постоянных решетки $ZrMn_{2.75}D_{3.1}$: $a = 5.349$ Å и $c = 8.700$ Å [15] и $\rho_{Mn} = 0.73$ Å. Наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов.

На рис. 3 нанесены также экспериментальные точки, соответствующие коэффициентам разделения на $ZrMn_{3.8}$. Ввиду отсутствия данных о структуре гидрида этого сверхстехиометрического соединения, расчет указанных величин не проводился, однако практическое отсутствие различия в значениях коэффициентов разделения на $ZrMn_{2.8}$ и $ZrMn_{3.8}$, а не заметное их снижение, наблюдаемое при переходе от $ZrMn_2$ к $ZrMn_{2.8}$, позволяет сделать вывод о существовании фактора, компенсирующего это снижение. Таким фактором может оказаться, например, заполнение водородом тетраэдров AB_3.

$ZrCr_2$. Структура этого соединения при высоких температурах аналогична структуре ZrV_2, а при низких – структуре $ZrMn_2$. Значение постоянной решетки кубической гидридной фазы $ZrCr_2H_4$ составляет 7.654 Å [17]. Изотопный эффект на $ZrCr_2$ отличается резкой температурной зависимостью, не характерной для большинства других ИМС [18] (см. рис. 4). Использование в качестве параметра потенциала $\rho_{Cr} = 0.795$ Å как среднего между ρ_V и ρ_{Mn}, а также гипотеза о том, что водород занимает межузлия лишь одного определенного сорта – Zr_2Cr_2 или $ZrCr_3$ – приводят к температурным зависимостям коэффициентов разделения, не вполне соответствующим экспериментальным результатам. Однако в области высоких температур изотопный эффект удовлетворительно описывается в предположении о заполнении водородом тетраэдров Zr_2Cr_2, а в области низких температур – тетраэдров $ZrCr_3$ (рис. 4).

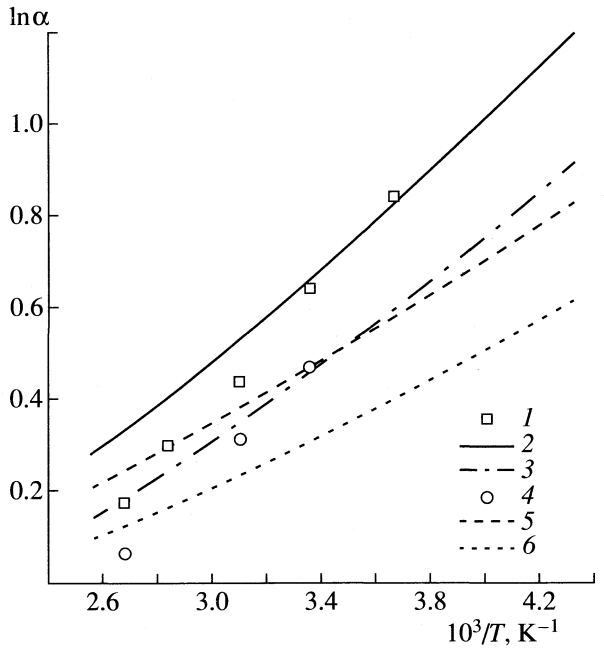


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов разделения α_{HT} и α_{HD} в системе с $ZrCr_2$: *1* – H/T, *2* – H/T(AB_3), *3* – H/T(A_2B_2), *4* – H/D, *5* – H/D(AB_3), *6* – H/D(A_2B_2); точки соответствуют экспериментальным данным.

Это, с одной стороны, может свидетельствовать о том, что относительная заселенность тех и других межузлий зависит от температуры, что отчасти подтверждается нейтронными исследованиями. Хотя парциальная заселенность межузлий $ZrCr_3$ все еще мала при температурах эксперимента (около 9% при 293 K [17]), необходимо отметить, что на отношение заселенностей может влиять полиморфное превращение матрицы $ZrCr_2$ [19]. С другой стороны, наблюдаемый ход температурной зависимости коэффициента разделения может являться результатом структурного изотопного эффекта (изотопного полиморфизма), как и в случае гидрида ванадия.

Таблица 3. Значения усредненных частот локальных колебаний (мэВ) атомов изотопов водорода в межузлиях ИМС ряда ZrB_x (B = V, Cr, Mn)

ИМС	A_2B_2			AB_3		
	H	D	T	H	D	T
ZnV_2	143	102	83	156	111	91
$ZrMn_2$	144	101	82	*	*	*
$ZnMn_{2.8}$	141	100	81	*	*	*
$ZrCr_2$	148	105	85	158	112	92

* Значения не рассчитывались.

В табл. 3 приведены рассчитанные значения усредненных частот локальных колебаний изотопов водорода в межузлиях A_2B_2 и AB_3 рассмотренных выше систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов коэффициентов разделения в системах с гидридами ИМС группы ZrB_2 (B = V, Cr, Mn) показывают, что модель суперпозиции гауссовых парных потенциалов металл–водород корректно воспроизводит наблюдаемые результаты. В ходе расчетов были отмечены следующие основные закономерности:

1) в рассмотренных соединениях приближение гармонического осциллятора оказывается справедливым; отклонения от гармонической модели для межузлий A_2B_2 и AB_3 не превышают 1%;

2) в межузлиях типа AB_3 энергия основного колебательного состояния атома водорода значительно выше, чем в межузлиях A_2B_2, поэтому заполнение последних приводит к увеличению коэффициента разделения. Последнее обстоятельство дает, таким образом, один из ключей к поиску гидридов фаз Лавеса с большими значениями α.

Можно ожидать, что разработанная модель приложима и к гидридам ИМС других классов (AB, AB_5). Вместе с тем, необходимо отметить, что получение правильных предсказаний возможно только при наличии надежной информации о структуре образующихся гидридных фаз; в противном случае необходимо использовать критерий минимума энергии. Однако подобные рассуждения в рамках настоящей модели не в состоянии ответить, например, на вопрос, почему в гидридах со структурой типа CaF_2 остаются пустыми октаэдрические межузлия с более низкой энергией. Чтобы разрешить эту проблему, необходимо рассматривать минимум не потенциальной, а свободной энергии Гельмгольца, в которой явным образом присутствуют все атом-атомные взаимодействия.

Данная работа была поддержана программой грантов Министерства образования Российской Федерации по исследованиям в области фундаментального естествознания (грант № 197 конкурса грантов 1997 года).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике М.: Энергоатомиздат, 1987.
2. *Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H.* Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and

Intermetallic Compounds. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.

3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989.
4. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. В 2-х т. Т. 1. М.: Мир, 1979.
5. Водород в металлах. В 2-х т. / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Т. 1. Основные свойства. М.: Мир, 1981. С. 94–125.
6. *Изюмов Ю.А., Чернoплеков Н.А.* Нейтронная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 282–312.
7. *Wilson E.B., Jr. Decius J.C., Cross P.C.* Molecular Vibrations. N.Y.: Dover Publications, Inc. 1980.
8. *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ИФМЛ, 1962.
9. *Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенинг К.* Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979. С. 198–246.
10. *Bron J., Chang C.F., Wolfsberg M.Z.* // Naturforschung. 1972. B. 28a. S. 129.
11. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. М.: Изд-во МГУ, 1991.
12. *Didisheim J.-J., Yvon K., Shaltiel D., Fischer P., Bujard P., Walker E.* // Solid State Commun. 1979. V. 32. № 11. P. 1087.
13. *Didisheim J.-J., Yvon K., Shaltiel D., Fischer P.* // Ibid. 1979. V. 31. № 1. P. 47.
14. *Didisheim J.-J., Yvon K., Fischer P., Shaltiel D.* // J. Less-Common Metals. 1980. V. 73. P. 355.
15. *Pontonnier L., Miraglia S., Fruchart D. et al.* // J. Alloys and Compounds. 1992. V. 186. P. 241.
16. Водород в металлах. В 2-х т. / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Т. 2. Прикладные аспекты. М.: Мир, 1981. С. 17–90.
17. *Иродова А.В., Лаврова О.А., Ласкова Г.В., Падурец Л.Н.* // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. С. 41.
18. *Ведерникова И.И., Магомедбеков Э.П., Андреев Б.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1657.
19. *Свечников В.Н., Спектор А.У.* // Металлофизика. № 22. Киев: Наук. думка, 1967. С. 64–72.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 689–693

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.2

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СУЛЬФИРОВАНИЯ ПОЛИСОРБА НА СООТНОШЕНИЕ СОРБЦИИ ИНСУЛИНА И РИБОНУКЛЕАЗЫ

© 2000 г. А. А. Демин, К. П. Папукова, Е. С. Никифорова, Г. В. Самсонов

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Исследовано влияние степени сульфирования гидрофобного сорбента на величину синергетического эффекта в системе, моделирующей многокомпонентную сорбцию белков. Показано, что по мере увеличения содержания сульфогрупп в макропористом сополимере Полисорб происходит переход от конкуренции к синергизму.

Исследователи, занимающиеся изучением многокомпонентной сорбции белков, рассматривают этот процесс как конкуренцию за ограниченное число сорбционных центров, хотя имеется большое количество экспериментальных фактов, не укладывающихся в рамки конкурентной модели. Так, например, при изучении последовательной и совместной сорбции белковых пар на поверхностях различной природы [1–7] было показано, что в ряде случаев при сорбции белка не происходит вытеснения предварительно сорбированного белкового компонента. Более того, взаимодействие белка с поверхностью может увеличиваться в присутствии второго белка [3, 4, 7].

Систематическая работа по исследованию последовательной и совместной адсорбции ряда модельных белков (лизоцим, рибонуклеаза, миоглобин и α-лактальбумин) на поверхности отрицательно и положительно заряженных полистирольных латексов, полиоксиметилене, частицах гематита была предпринята в [8]. Было показано, например, что при сорбции лизоцима на положительно заряженные латексные частицы с предварительно сорбированным лактальбумином белок сорбировался в бóльших количествах, чем из индивидуального раствора. При сорбции смешанного раствора двух белков величина общей сорбционной емкости по белку зачастую заметно превышала сорбционные емкости, достигаемые при сорбции из растворов индивидуальных белков.

Эффекты синергизма значительно более выражены в процессах взаимодействия белков с ионообменными сорбентами, в порах которых концентрации белков доходят до сотен мг/мл [9–11]. Одной из причин увеличения синергетических эффектов может быть более высокая плотность заряженных групп на поверхности ионообменных сорбентов, по сравнению с плотностью зарядов на поверхности латексных частиц. Данная работа была предпринята с целью оценки влияния степени сульфирования гидрофобного сорбента на синергетические эффекты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали молекулярный сорбент Полисорб (НИИ пластмасс, г. Москва), представляющий собой макропористый сополимер стирола (СТ) и дивинилбензола (ДВБ). Удельная поверхность такого сорбента, определенная методом ртутной порометрии – 110 $м^2/г$, объем пор – 1.06 $см^3/г$, средний радиус пор – 40 нм, насыпная масса – 0.3 $г/см^3$. Поскольку сорбент очень гидрофобен, смачивание поверхности пор затруднено и взаимодействие белков с исходным несульфированным сорбентом очень мало, было проведено механическое измельчение гранул. Сорбент измельчали в шаровой мельнице и разделяли по фракциям: крупные фракции рассеивали через сита, мелкие получали седиментационным методом. Как было показано рядом авторов, при проведении реакций в цепях полимеров макропористые структуры сополимеров СТ–ДВБ не требуют предварительного набухания в растворителях [12, 13], поэтому реакцию сульфирования дисперсных частиц микронных размеров проводили десятикратным избытком 93.5%-ной серной кислоты при 80°С. Степень сульфирования регулировали временем реакции. Следует отметить, что скорость сульфирования микродисперсии значительно выше скорости сульфирования исходного сополимера. Максимальное содержание сульфогрупп достигается за 2 ч по сравнению с 6 ч для исходного Полисорба с размером гранул 300–800 мкм.

Дисперсные частицы размером 5–6 мкм с разной степенью сульфирования применяли для создания композиционных сорбентов [14]. В качестве связующего использовали диацетат целлюлозы. Набухшие в ацетоне частицы дисперсии Полисорба в Na-форме перемешивали с раствором диацетата целлюлозы. Полученную компо-

Свойства композиционных сорбентов

N	ПОЕ, мг-экв/г	W, %	q', %	q'', г
1	0	81	38	0.072
2	0.008	83	34	0.058
3	0.034	82	33.7	0.061
4	0.12	79	29.3	0.063

Обозначения: ПОЕ – полная обменная емкость 1 г влажного сорбента, W – влажность, q' – содержание сополимера в сухом остатке, q'' – содержание дисперсии в 1 г влажного сорбента.

зицию диспергировали в дисперсионной среде, содержащей раствор NaOH, благодаря чему одновременно с формированием сферических гранул композита шел гидролиз ацетатных групп и в результате были получены композиты с различной обменной емкостью. Транспортные каналы целлюлозной матрицы обеспечивают доставку макромолекул белка к сорбционным центрам – дисперсным частицам сорбента [15]. Исходное количество дисперсии во всех опытах составляло 30% от композиционной смеси. Для определения содержания частиц сополимера в композите проводили деструкцию целлюлозной матрицы 72%-ной серной кислотой. В этих условиях гидрат целлюлозы подвергается гидролизу до глюкозы и переходит в растворимое состояние, частицы сополимера остаются без изменения. Данные по составу композита и его основные характеристики приведены в таблице. В качестве модельных белков был использован говяжий кристаллический цинк-инсулин (Завод медицинских препаратов, г. Санкт-Петербург) и рибонуклеаза из поджелудочной железы крупного рогатого скота (НПО "Биолар", Олайне).

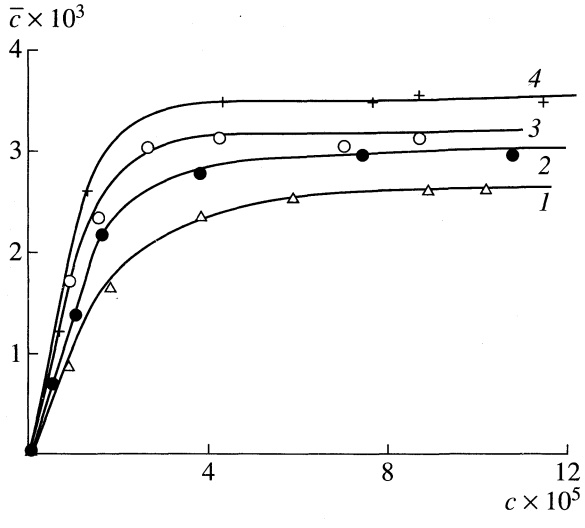


Рис. 1. Изотермы сорбции инсулина при pH 2.5 на композиционных сорбентах (номера соответствуют номерам образцов в таблице); c – концентрация белка в растворе, моль/л; $\bar{c}$ – концентрация белка в сорбенте, моль/л.

Равновесные процессы сорбции изучали в статических условиях в 0.1 М растворе уксусной кислоты при pH 2.5 при температуре 22°C. При таком pH связывание обоих белков с сульфокатионитами максимально. Инсулин при этих условиях существует в растворе в виде димера. В стеклянные флаконы заливали по 10 мл белкового раствора с различными концентрациями, затем во флаконы добавляли навески сорбента определенной влажности. Экспериментально установлено, что уже через 4 ч после начала эксперимента не наблюдается изменений концентрации сорбата. После перемешивания в течение двух суток (достижение равновесия при этом гарантировано) определяли равновесную концентрацию белка в растворе по оптической плотности при длине волны 278 нм и рассчитывали молярную концентрацию белка в сорбенте (1 г влажного сорбента занимает объем 0.97 мл).

В экспериментах по последовательной сорбции белков после уравновешивания 10 мл раствора белка с концентрацией 2 мг/мл со 100 мг сорбента во флакон добавляли 10 мг другого белка. Одновременно в тех же условиях ставили опыты по определению сорбционной емкости сорбентов по белкам, приводя в контакт с сорбентом смешанный раствор двух белков с соотношением массовых концентраций 1 : 1 (суммарная концентрация 4 мг/мл). Концентрации белков в смешанных растворах определяли на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром" (НПО "Научприбор", г. Орел). Условия эксперимента описаны в работе [9]. Из полученных данных рассчитывали количество белков в миллиграммах, поглощенных 1 г сорбента во влажном состоянии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены изотермы сорбции инсулина и рибонуклеазы из индивидуальных растворов на серии полученных нами сорбентов. По мере увеличения сульфирования возрастает избирательность сорбции обоих белков по отношению к малому иону. Причем, судя по начальным наклонам изотерм, при малых степенях заполнения инсулин взаимодействует с сорбентом сильнее, чем рибонуклеаза, по причине своей большей гидрофобности.

Величины сорбционной емкости всех образцов по рибонуклеазе близки. С учетом различного содержания дисперсии в композите получается, что введение сульфогрупп приводит к некоторому возрастанию сорбционной емкости по рибонуклеазе, но содержание их в сорбенте практически не влияет на данную характеристику. Из этого сле-

дует, что при создании ионообменных сорбентов далеко не всегда следует добиваться максимального содержания ионогенных групп. В случае инсулина наблюдается тенденция к росту сорбционной емкости при увеличении степени сульфирования. Возможно, это обстоятельство связано со способностью инсулина к образованию олигомеров, что облегчает возможность многослойной сорбции макромолекул.

При проведении последовательной сорбции концентрации белковых растворов были выбраны такими, чтобы при завершении сорбции первого белка точки, соответствующие количеству поглощенного белка, находились на плато изотермы. На рис. 3 представлены данные последовательной и совместной сорбции инсулина и рибонуклеазы образцами с различной степенью сульфирования. Как можно видеть, сорбция белков на композиционный сорбент без сульфогрупп (образец 1) идет по конкурентному механизму. Общее количество сорбированного белка и при последовательной, и при совместной сорбции не превышает количества белка, поглощаемого сорбентом из индивидуального раствора. Для образцов 3 и 4 наблюдаются выраженные синергетические эффекты: после добавления второго белка идет дополнительная сорбция белка, сорбированного на первом этапе, при сорбции из совместного раствора общее количество сорбированного белка значительно превышает количество белка, сорбированного из индивидуального раствора.

Основное различие между многокомпонентной сорбцией белков и других менее сложных молекул состоит в том, что зачастую взаимодействие белка с поверхностью сорбента приводит к необратимой сорбции [16, 17]. При сорбции на поверхности с ионогенными группами необратимость определяется множественностью ион-ионных взаимодействий между белком и поверхностью сорбента, при сорбции на гидрофобные поверхности – изменением конформации сорбированного белка. Для десорбции необратимо сорбированного белка необходимо изменить внешние условия (pH, ионную силу, состав растворителя). В данной работе изучали сорбцию структурно устойчивых белков, при сорбции которых гидрофобным сорбентом не происходит необратимых изменений конформации, это обстоятельство позволяет белкам при последовательной сорбции на образце 1 замещать друг друга. Проверка обратимости сорбции инсулина и рибонуклеазы на этом образце подтвердила, что при разбавлении раствора идет десорбция белка и точки зависимости между количеством сорбированного белка и его концентрацией в растворе ложатся на исходную кривую.

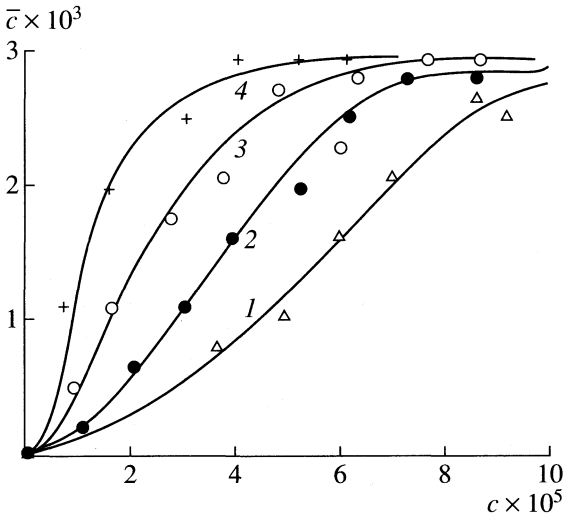


Рис. 2. Изотермы сорбции рибонуклеазы при pH 2.5 на композиционных сорбентах (номера соответствуют номерам образцов в таблице); c – концентрации белка в растворе, моль/л; $\bar{c}$ – концентрация белка в сорбенте, моль/л.

В случае ион-ионных взаимодействий все зависит от того, с каким количеством фиксированных ионов взаимодействует макромолекула белка. Согласно мнению, высказанному в работе [17], если белок взаимодействует более чем с одной группой на поверхности сорбента, то он необратимо сорбируется при данных условиях. При этом если сорбированный белок закрывает всю поверхность сорбента, то добавление второго белка не может привести к его замещению. Способность к замещению в таких случаях была отмечена лишь для протаминсульфата, имеющего в растворе конформацию статистического клубка [18].

Если предположить, что рибонуклеаза сорбируется с образованием монослоя и все сульфогруппы доступны, то из мольных соотношений количества сульфогрупп и сорбированного белка получается, что при сорбции образцом 2 молекула рибонуклеазы взаимодействует с 2–3 сульфогруппами, образцом 3 – с 11, а образцом 4 – с 40 сульфогруппами. Очевидно, что уже для образца 3 плотность групп такова, что приводит к необратимости сорбции белка в данных условиях и, как следствие, к эффекту синергизма. Примечательно, что в пределах погрешности величина эффекта одна и та же для образцов 3 и 4, несмотря на то, что они значительно отличаются по содержанию сульфогрупп.

Картина сорбции на образце 2 является промежуточной: дополнительной сорбции первого компонента после добавления второго не наблюдается, но также не отмечается и вытеснения предварительно сорбированного компонента, т.е. в данном случае имеет место смешанный эффект конкурен-

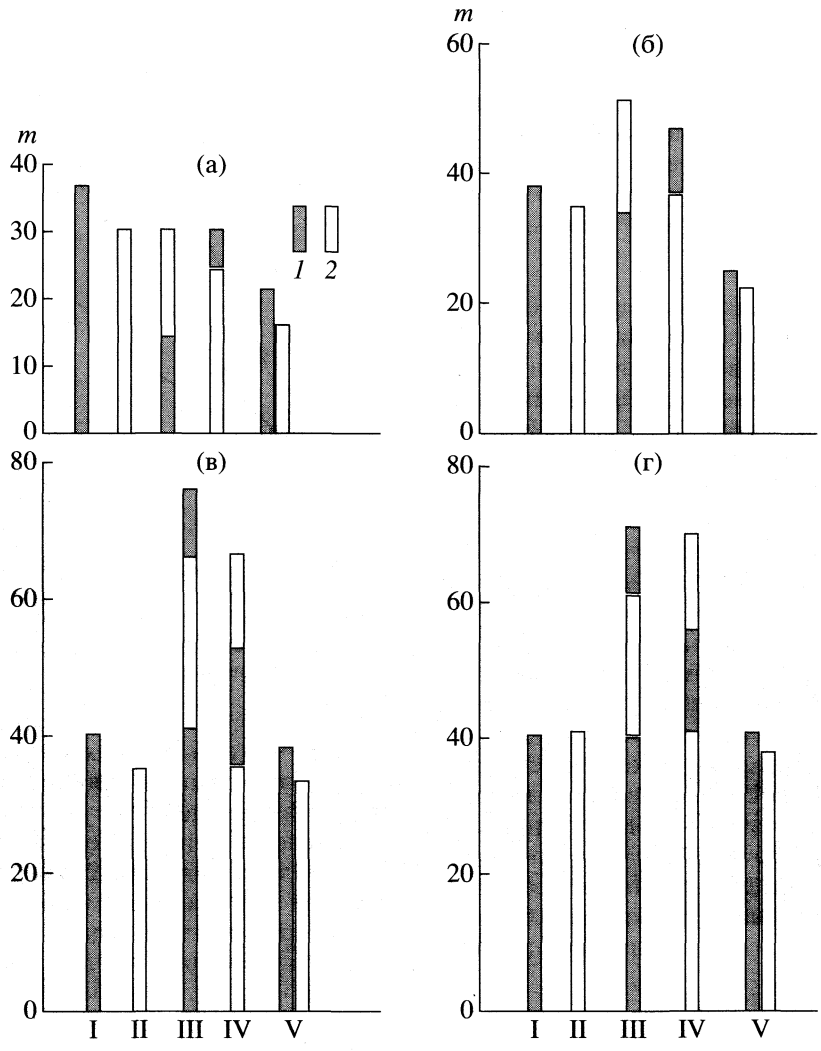


Рис. 3. Сорбция рибонуклеазы (*1*) и инсулина (*2*) на композиционный сорбент с полной обменной емкостью по ионам натрия 0 (а), 0.08 (б), 0.034 (в), 0.12 мг-экв/г (г). Гистограммы I, II показывают сорбционную емкость сорбента по индивидуальным белкам; III и IV – последовательную сорбцию белков (в нижней части гистограмм – концентрация белкового компонента, сорбированного на первом этапе, в верхней части – концентрация второго белкового компонента и содержание дополнительно сорбированного первого компонента (для образцов 3 и 4)); V – сорбция из совместного раствора (*m* – содержание белка в 1 г влажного сорбента, мг/г).

ции и синергизма. С одной стороны, этот эффект может быть объяснен тем, что не все сульфогруппы доступны и тогда часть молекул белка взаимодействует лишь с одной сульфогруппой. С другой стороны, и это более вероятно, можно предположить, что сульфогруппы при частичном сульфировании располагаются на поверхности дисперсных частиц Полисорба неравномерно, тогда для образца 2 при сорбции наблюдается сочетание конкуренции на поверхности, оставшейся не сульфированной, и синергизма в областях, сульфирование которых прошло.

Проверка обратимости сорбции белков образцами 2–4 при разбавлении белкового раствора показала наличие гистерезиса между восходящими и нисходящими ветвями изотерм.

Таким образом, можно утверждать, что в изученной системе наличие выраженных синергетических эффектов связано с необратимым ионионным взаимодействием белковых макромолекул с сульфогруппами на поверхности дисперсных частиц композиционного сорбента. При его ослаблении происходит переход от синергизма к конкуренции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32435).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arnebrant T., Nilander T.* // J. Colloid Interf. Sci. 1986. V. 111. № 2. P. 529.

2. *Elgersma A.V., Zsom R.L.J., Lyklema J., Norde W.* // Ibid. 1992. V. 152. № 2. P. 410.
3. *Wahlgren M.C., Arnebrant T., Paulson M.A.* // Ibid. 1993. V. 158. № 1. P. 46.
4. *Warkentin P.H., Lundstrom I., Tengvall P.* // Protein at interfaces II / Ed. by T.A. Horbett, J.L. Brash. Washington: Amer. Chem. Soc., 1995. P. 163.
5. *Deyme M., Baszkin A., Proust J.E. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. 1987. V. 21. № 2. P. 321.
6. *Baszkin A., Boissonade M.M.* // Ibid. 1993. V. 27. P. 145.
7. *Baszkin A., Boissonade M.M.* // Protein at interfaces II / Ed. by T.A. Horbett, J.L. Brash. Washington: Amer. Chem. Soc., 1995. P. 209.
8. *Arai T., Norde W.* // Colloids and surfaces. 1990. V. 51. № 1. P. 17.
9. *Демин А.А., Дынкина И.М.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 718.
10. *Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В.* // Там же. 1996. Т. 70. № 11. С. 2059.
11. *Demin A.A., Mogilevskaya A.D., Samsonov G.V.* // J. Chromatogr. 1997. V. 760. P. 105.
12. *Malinsky Y., Seidl J.* // Chemicky prumysl. 1964. V. 14. P. 416.
13. *Николаев А.А., Грибанова И.Н., Холькина Н.Д., Яковлева Н.И.* // Изв. СО АН СССР. 1986. Т. 7. № 3. С. 861.
14. *Папукова К.П., Никифорова Е.С., Ежова Н.М. и др.* Способ получения композиционных анионитов. Патент СССР № 1819272. 1993.
15. *Демин А.А., Дубинина Н.И., Меленевский А.Т. и др.* // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 10. С. 2212.
16. *Norde W., Haynes C.A.* // Protein at interfaces II / Ed. by T.A. Horbett, J.L. Brash. Washington: Amer. Chem. Soc., 1995. P. 26.
17. *Andrade J.D., Hlady V.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1987. V. 516. P. 158.
18. *Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 9. С. 1453.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 694–699

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.192;541.183

МОДЕЛЬ РЕАКТИВНОГО ПОЛЯ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

© 2000 г. А. В. Тулуб, Е. А. Кухтина

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 21.01.99 г.

Рассмотрена модель реактивного поля для поверхностного слоя жидкости применительно к адсорбированной на этой поверхности молекуле. Предположено, что форма полости включает в себя плоскую границу раздела и углубление в ней в форме сферического сегмента. Дано решение электростатической задачи в континуальном приближении для конечных значений диэлектрической восприимчивости двух сред с целью нахождения энергии сольватации в рамках теории Борна–Онсагера. Электростатическое поле молекулы описывается системой точечных зарядов, в качестве которых могут быть взяты эффективные заряды атомов, найденные путем расчета электронных характеристик молекулы в газовой фазе. Установлено, что неоднородность поверхности существенна для расстояний, примерно совпадающих с радиусом сферического сегмента.

Основными теоретическими методами изучения строения и свойств жидкостей, включая и эффекты сольватации, является молекулярно-статистическая теория и континуальная модель раствора. В основу последней положено предположение о существовании вблизи молекулы растворенного вещества некоторой полости, внутрь которой молекулы растворителя не проникают. В модели Борна–Онсагера для этой полости предполагалась сферическая форма, жидкость рассматривалась как сплошная среда, характеризуемая диэлектрической постоянной ε [1–3]. При надлежащей калибровке параметров континуальная модель раствора позволяет получить достаточно надежную оценку воздействия среды на изучаемую молекулу при условии сокращения затрат машинного времени на порядок величины по сравнению с молекулярно-статистическими методами. Это обстоятельство вызывает повышенный интерес к дальнейшему развитию континуальных моделей.

Из числа наиболее известных эффектов влияния среды на молекулу растворенного вещества упомянем: а) изменение дипольного момента молекулы при перенесении молекулы из газовой фазы в раствор, б) изменение потенциала ионизации молекулы, в) изменение спектральных характеристик. Для описания этих эффектов следует включить потенциал реактивного поля в программу расчета электронных характеристик молекулы. В настоящее время накапливаются новые экспериментальные данные по формированию и росту кластеров в газовой фазе, таких как $Na(H_2O)_n$, $Na(NH_3)_n$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ [4, 5], что позволяет установить детали воздействия сольватной оболочки на избранный атом. Проблеме сольватации в объеме посвящена обширная литература, анализ физических основ теории можно найти в книгах [6, 7], современное состояние вопроса отражено в обзорах [8–10].

Существенно отметить, что в случае, по крайней мере, не слишком крупных молекул та или иная модификация континуальной теории основывается на относительно простых аналитических формулах типа формулы Борна, которую возможно дополнить поправочными слагаемыми (см., например, [11]). Применение континуальной модели затруднено условием сферической симметрии полости. Если отказаться от этого условия, то уравнение Пуассона можно решить методом численного интегрирования. При этом не удается получить простых аналитических формул для реактивного поля, что резко усложняет всю дальнейшую вычислительную схему.

Упомянутые модели развивались для молекул в объемной фазе. Не менее интересны задачи, связанные с адсорбцией молекул на поверхности жидкости для таких явлений как адгезия, смачивание, при изучении свойств монослоев на поверхности жидкости. В случае, например, адсорбции полимеров на поверхности раздела воздух–вода (пленки Ленгмюра–Блоджет) типичной является ситуация, когда полярная головная группа оказывается погруженной в жидкость, в то время как хвостовая часть молекулы находится в воздухе. Нашей задачей является развитие континуальной модели сольватации для поверхностно-активных молекул, вывод формул, обобщающих известные для объемной фазы, установление тех расстояний, где допустимо рассматривать взаимодействие с поверхностью как с пространственно однородной системой. При выборе модели полости естественно сохранить некоторую часть сферической поверхности, т.е. ввести сферический сегмент, степень погружения которого в жид-

кость определяется краевым углом γ, как это показано на рисунке. Металлическая поверхность подобного вида рассматривалась В.А. Фоком [12] при решении уравнения Лапласа с граничными условиями Дирихле в случае однородного внешнего поля. В случае точечного заряда решение электростатической задачи было получено в [13]. В данной работе рассматривается случай конечных значений диэлектрической восприимчивости двух сред. Из общих формул получены известные ранее предельные соотношения [14].

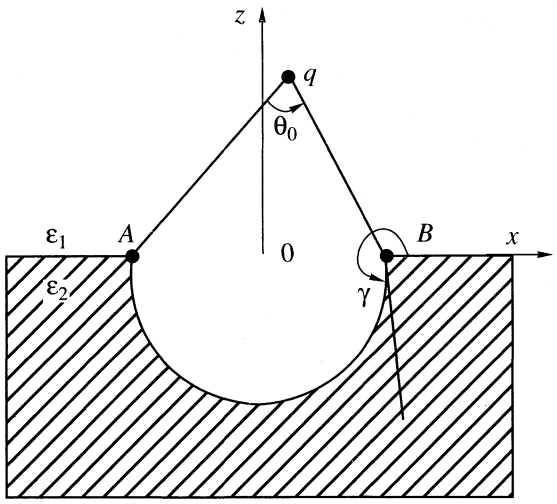
Молекула рассматривается ниже как система точечных зарядов, в качестве которых могут быть взяты эффективные атомные заряды, полученные в результате решения квантово-химической задачи в газовой фазе. Обратное воздействие среды описывается как поляризация ее структурных единиц и если в качестве таковых выступают отдельные атомы, то речь идет об индуцированных дипольных моментах атомов, которые определяются поляризуемостью атомов. Альтернативная точка зрения заключается в разбиении молекулы на фрагменты (связи), которым приписываются дипольные моменты и поляризуемости.

Сформулируем следующую электростатическую задачу. Требуется найти решение уравнения Лапласа для потенциала Φ, удовлетворяющее известным граничным условиям на поверхности S раздела двух фаз: 1) условию непрерывности потенциала, 2) условию непрерывности нормальной компоненты вектора индукции $D = \varepsilon E$. В случае точечного заряда потенциал на бесконечности полагается равным нулю. С учетом вида поверхности S решение электростатической задачи удобно выполнить в тороидальной системе координат η, ϑ, φ, связь которых с декартовыми координатами определяется формулами

$$x = a\frac{\mathrm{sh}\eta\cos\varphi}{\mathrm{ch}\eta - \cos\vartheta},$$
$$y = a\frac{\mathrm{sh}\eta\sin\varphi}{\cos\eta - \cos\vartheta}, \quad z = a\frac{\sin\vartheta}{\mathrm{ch}\eta - \cos\vartheta}, \tag{1}$$

где переменные изменяются в пределах $0 \le \eta < \infty$, $0 \le \varphi \le 2\pi$, $0 \le \vartheta \le 2\pi$, причем поверхность сферического сегмента определяется углом $\vartheta = \gamma$, параметр $2a$ представляет расстояние между точками AB на рисунке. Потенциал Φ°, создаваемый точечным зарядом в переменных (1) принимает вид

$$\Phi^\circ = \frac{q}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} = \frac{q(\mathrm{ch}\eta - \cos\vartheta)^{1/2}(\mathrm{ch}\eta_0 - \cos\vartheta_0)^{1/2}}{a(2\mathrm{ch}\Omega - 2\cos(\vartheta - \vartheta_0))^{1/2}}, \tag{2}$$



Форма полости, используемая для расчета энергии сольватации.

где введено обозначение $\mathrm{ch}\Omega = \mathrm{ch}\eta\mathrm{ch}\eta_0 - \mathrm{sh}\eta\,\mathrm{sh}\eta_0\cos(\varphi - \varphi_0)$. Для знаменателя в выражении (2) удобно использовать следующее интегральное представление (см., например, [13]):

$$\frac{1}{(2\mathrm{ch}\Omega - 2\cos(\vartheta - \vartheta_0))^{1/2}} = \int_0^\infty \frac{\mathrm{ch}\tau(\pi - |\vartheta - \vartheta_0|)}{\mathrm{ch}\tau\pi} P_{-1/2+i\tau}(\mathrm{ch}\Omega)\,d\tau, \tag{3}$$

$P_\nu(x)$ – функция Лежандра первого рода с комплексным значком $\nu = -1/2 + i\tau$. Согласно теореме сложения для функций Лежандра,

$$P_\nu(\mathrm{ch}\Omega) = P_0(\mathrm{ch}\eta)P_0(\mathrm{ch}\eta_0) + 2\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m P_\nu^m(\mathrm{ch}\eta)P_\nu^{-m}(\mathrm{ch}\eta_0)\cos m(\varphi - \varphi_0), \tag{4}$$

где функция Лежандра с отрицательным верхним значком определена, согласно [15], как

$$P_\nu^{-m}(x) = \frac{\Gamma(\nu - m + 1)}{\Gamma(\nu + m + 1)} P_\nu^m(x).$$

Таким образом, функция Φ° оказывается выраженной в виде суперпозиции (интеграла) частных решений уравнения Лапласа в тороидальных координатах

$$(\mathrm{ch}\eta - \cos\vartheta)^{1/2}P_\nu^m(\mathrm{ch}\eta)\cos m\varphi,$$
$$(\mathrm{ch}\eta - \cos\vartheta)^{1/2}P_\nu^m(\mathrm{ch}\eta)\sin m\varphi,$$

что и определяет дальнейшие построения потенциала Φ^{α} (α = 1, 2) в двух средах. Полагаем, согласно (3) и (4),

$$\Phi^{\alpha} = \frac{q}{a}(\mathrm{ch}\eta - \cos\vartheta)^{1/2}(\mathrm{ch}\eta_0 - \cos\vartheta_0)^{1/2} \times$$
$$\times \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{P^{m}_{-1/2+i\tau}(\mathrm{ch}\eta) P^{-m}_{-1/2+i\tau}(\mathrm{ch}\eta_0)}{\mathrm{ch}\tau\pi} U^{(\alpha)}_m(\tau) d\tau, \quad (5)$$

где функцию U в среде 1 удобно представить в виде

$$U^{(1)}_m = (-1)^m \varepsilon_m \cos m(\varphi - \varphi_0) \times$$
$$\times \left[\mathrm{ch}\tau(\pi - |\vartheta - \vartheta_0|) + \frac{A_m \mathrm{sh}\tau(\gamma - \vartheta)}{\mathrm{sh}\tau\gamma} + \frac{B_m \mathrm{sh}\tau\vartheta}{\mathrm{sh}\tau\gamma} \right]. \quad (6)$$

Функцию $U^{(2)}_m$ в среде 2 можно записать в виде

$$U^{(2)}_m = (-1)^m \varepsilon_m \cos m(\varphi - \varphi_0) \left[\mathrm{ch}\tau(\pi - \vartheta + \vartheta_0) + \right.$$
$$\left. + \frac{A_m \mathrm{sh}\tau(\vartheta - \gamma)}{\mathrm{sh}\tau(2\pi - \gamma)} + \frac{B_m \mathrm{sh}\tau(2\pi - \vartheta)}{\mathrm{sh}\tau(2\pi - \gamma)} \right],$$

обеспечивающем условие непрерывности потенциала на границе раздела сред S. Связь между коэффициентами A_m и B_m в этих формулах будет установлена ниже для простейшего случая, когда атомы расположены на оси z ($\eta_0 = 0$), что позволяет положить в этих формулах индекс равным нулю ($m = 0$). Коэффициенты A_0 и B_0 определяются из условия непрерывности вектора индукции

$$\left.\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial \vartheta}\right|_S = \varepsilon \left.\frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial \vartheta}\right|_S, \quad \varepsilon = \varepsilon_2/\varepsilon_1 \quad (7)$$

на поверхности S, т.е. для угла $\vartheta = \gamma$ и на плоскости $z = 0$, где $\vartheta = 0$ (для среды 1) или $\vartheta = 2\pi$ (для среды 2). При дифференцировании по углу ϑ на поверхности $\vartheta = \gamma$ возникает слагаемое, происходящее от дифференцирования сомножителя $(\cos\eta - \cos\vartheta)^{1/2}$. В результате соотношение между коэффициентами A_0 и B_0 не носит алгебраического характера, а определяется интегральным уравнением. Для вывода последнего воспользуемся интегральным преобразованием Мелера–Фока [16], которому можно придать вид соотношения ортогональности и полноты ($x = \mathrm{ch}\eta$)

$$\int_1^{\infty} P_{-1/2+i\tau}(x) P_{-1/2+i\tau'}(x) dx = \frac{\delta(\tau - \tau')}{\tau \mathrm{th}\tau\pi}, \quad (8а)$$

$$\int_0^{\infty} \tau \mathrm{th}\tau\pi P_{-1/2+i\tau}(x) P_{-1/2+i\tau}(x') d\tau = \delta(x - x'). \quad (8б)$$

Уравнения для коэффициентных функций $A_0(\tau)$ (или, что эквивалентно- для $B_0(\tau)$) получается после умножения обеих частей равенства (7) на функцию Лежандра $P_{-1/2+i\tau}(x)$ и интегрирования по переменной x с учетом соотношения ортогональности (8а). Удобно записать интегральное уравнение не для функции $B_0(\tau)$, а для функции $Y(\tau)$, которая определяется следующим соотношением:

$$Y(\tau)\mathrm{ch}\tau\pi = [\mathrm{ch}\tau(\pi - \gamma + \vartheta_0) + B_0(\tau)]M(\tau),$$

где положено

$$M^2(\tau) = \frac{\mathrm{cth}\tau\pi[(\varepsilon+1)^2 \mathrm{sh}^2\tau\pi - (\varepsilon-1)^2 \mathrm{sh}^2\tau(\pi-\gamma)]}{\varepsilon \mathrm{ch}\tau(2\pi-\gamma)\mathrm{sh}\tau\gamma + \mathrm{ch}\tau\gamma\mathrm{sh}\tau(2\pi-\gamma)}.$$

После преобразований находим, что функция $Y(\tau)$ удовлетворяет интегральному уравнению Фредгольма второго рода

$$Y(\tau) = Y_0(\tau) + \frac{(\varepsilon-1)\sin\gamma}{2} \int_0^{\infty} \frac{K(\tau,\tau')}{M(\tau)M(\tau')} Y(\tau') d\tau', \quad (9)$$

с симметричным ядром $K(\tau, \tau')/M(\tau)M(\tau')$, определяемым формулой

$$K(\tau,\tau') = \int_0^{\infty} P_{-1/2+i\tau}(\mathrm{ch}\eta) P_{-1/2+i\tau'}(\mathrm{ch}\eta) \frac{\mathrm{sh}\eta}{\mathrm{ch}\eta - \cos\gamma} d\eta.$$

Внеинтегральное слагаемое $Y_0(\tau)$ равняется

$$Y_0(\tau) = \frac{2\mathrm{ch}\tau\vartheta_0 \mathrm{sh}\tau(2\pi-\gamma) + 2\varepsilon[\mathrm{sh}\tau(\gamma-\vartheta_0) + \mathrm{sh}\tau\vartheta_0 \mathrm{ch}\tau(2\pi-\gamma)]}{M_0(\tau)[\varepsilon \mathrm{ch}\tau(2\pi-\gamma)\mathrm{sh}\tau\gamma + \mathrm{ch}\tau\gamma\mathrm{sh}\tau(2\pi-\gamma)]}.$$

Из условия положительности квадратичной формы

$$\int_0^{\infty} \left[\int_0^{\infty} P_{-1/2+i\tau}(\mathrm{ch}\eta) \frac{\rho(\tau)}{M(\tau)} \right]^2 \frac{d(\mathrm{ch}\eta)}{\mathrm{ch}\eta - \cos\gamma} > 0$$

следует, что ядро имеет положительные собственные значения.

Установим путем предельного перехода некоторые известные ранее частные случаи. Так в пределе $\varepsilon \longrightarrow \infty$ потенциал в области 2 обращается в нуль, а выражение для потенциала в области 1 определяется коэффициентами $A_0 = -\mathrm{ch}\tau(\pi - \vartheta)$ и $B_0 = -\mathrm{ch}\tau(\pi - \gamma + \vartheta_0)$ и совпадает с известным из решения задачи Дирихле (см. [13]). Для краевого угла $\gamma = \pi$ (плоская граница раздела) интегральное

слагаемое в (9) равно нулю ($Y = Y_0$), а коэффициент B_0 становится равным $B_0 = \mathrm{ch}\,\tau\,\vartheta_0(1-\varepsilon)/(1+\varepsilon)$ и потенциал переходит в известное выражение, получаемым по методу изображений.

Обратимся к случаю малых значений диэлектрической восприимчивости, таких что $0 < (\varepsilon - 1) < < 1$. Приведенные в (9) функции следует разложить в ряд по степеням малого параметра $(\varepsilon - 1)$. Приходим в первом приближении к более простому интегральному уравнению, которое может быть решено методом итераций. Так, в первом приближении интегральное слагаемое в уравнении (9) имеет вид

$$J(\tau) = \int_0^\infty K(\tau, \tau')\frac{\mathrm{ch}\,\tau'(\pi - \gamma + \vartheta_0)}{\mathrm{ch}\,\tau'\pi}d\tau'.$$

После подстановки явного вида функции $K(\tau, \tau')$ можно выполнить интегрирование по штрихованной переменной с учетом выражения (3) и неравенства $\gamma > \vartheta_0$, после чего интеграл преобразуется к виду

$$J(\tau) = \int_0^\infty P_{-1/2+i\tau}(\mathrm{ch}\,\eta)\frac{\mathrm{sh}\,\eta}{\mathrm{ch}\,\eta - \cos\gamma} \times$$

$$\times \frac{d\eta}{(2\mathrm{ch}\,\eta - 2\cos(\gamma - \vartheta_0))^{1/2}}.$$

Подстановка интегрального представления для функции Лежандра

$$P_\nu(\mathrm{ch}\,\eta) = \frac{2}{\pi}\int_0^\eta \frac{\mathrm{ch}\,a(\nu + 1/2)da}{(2\mathrm{ch}\,\eta - 2\mathrm{ch}\,\alpha)^{1/2}}$$

после изменения порядка интегрирования по переменным позволяет еще более упростить интеграл

$$J(\tau) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \cos\tau t S(t)dt,$$

$$S(t) = \int_a^\infty \frac{dx}{(x+b)(x^2 - a^2)^{1/2}},$$

где $S(t)$ уже табличный интеграл, $2a = \mathrm{ch}\,t - \cos(\gamma - \vartheta_0)$, $2b = \mathrm{ch}\,t + \cos(\gamma - \vartheta_0) - 2\cos\gamma$. Особо простой вид энергия сольватации приобретает для краевого угла $\gamma = 3\pi/2$, когда точечный заряд q находиться в начале координат ($\vartheta_0 = \pi$). Параметры a и b в этом случае равны $a = b = \mathrm{ch}\,t/2$, интегралы $S(t)$ и $J(\tau)$ сводятся к выражениям $S(t) = 2/\mathrm{ch}\,t$, $J(\tau) = 1/\mathrm{ch}(\tau\pi/2)$ и формула для энергии сольватации принимает вид

$$\Delta E = -(q^2/4a)(\varepsilon - 1), \qquad (10)$$

Отношение энергии сольватации заряда к энергии, рассчитанной по формуле Борна

θ_0, град	$\gamma = 5\pi/4$	$\gamma = 4\pi/3$	$\gamma = 3\pi/2$	$\gamma = 5\pi/3$	$\gamma = 7\pi/4$
20	0.12452	0.10165	0.08800	0.10159	0.12442
40	0.25468	0.20757	0.17932	0.20676	0.25309
60	0.39409	0.31983	0.27475	0.31571	0.38601
80	0.54543	0.43903	0.37309	0.42597	0.51966
100	0.71233	0.56552	0.47203	0.53330	0.64825
120	0.90229	0.70096	0.56906	0.63274	0.76497
140	1.13274	0.85096	0.66251	0.71959	0.86318
160	1.44690	1.03053	0.75292	0.79035	0.93754
180	1.97040	1.27930	0.84530	0.84366	0.98493
200	3.23708	1.72092	0.95421	0.88139	1.00525
220	14.32787	2.97658	1.12011	0.91037	1.00219
240			1.49066	0.94714	0.98451
260			3.37860	1.03721	0.97027
280				1.39208	1.00734
300					1.36481

что составляет *половину энергии* Борна в объемной фазе[1]. В общем случае интегралы вычисляются без существенных трудностей численно.

Интересно сопоставить энергию сольватации (10) с аналогичным же выражением в противоположном случае больших значений диэлектрической постоянной жидкости ε. Согласно [14], искомая величина определяется формулой

$$\Delta E = -(q^2/2r\sin\gamma)(\mathrm{ch}\,\eta_0 - \cos\vartheta_0)R(\vartheta_0), \qquad (11)$$

где r – радиус сферической полости ($r\sin\gamma = -a$, при $\gamma > \pi$), функция $R(\vartheta_0)$ протабулирована в [14]. Подставляя, как и выше в (9), $\vartheta_0 = \pi$, $\eta_0 = 0$ и значение $R(\vartheta_0)$ для угла $\gamma = 3\pi/2$ находим

$$\Delta E = -0.8453q^2/2a,$$

т.е. энергия сольватации в этом пределе заметно превышает половину энергии Борна, жидкость с большей силой "втягивает" в себя адсорбированную частицу. Значение энергии сольватации для ряда значений краевого угла приведены в таблице. В рассмотренном примере точечного заряда в центре сферической полости оказывается, что при увеличении угла γ энергия сольватации практически совпадает с величиной для замкнутой полости, т.е. с энергией Борна в объемной фазе.

Остановимся на величинах поверхностных зарядов Q, индуцированных на поверхности сферического сегмента Q_γ и плоскости $z = 0$ – величине

[1] Энергия Борна в объеме при малых диэлектрических постоянных полагается записанной как $U_b = -(q^2/2a)(1 - 1/\varepsilon) \approx \approx -(q^2/2a)(\varepsilon - 1)$.

Q_0. Плотность поверхностного заряда определяется формулой электростатики

$$\sigma = -(1/4\pi)(\mathbf{n}\nabla\Phi)|_S,$$

$\mathbf{n}$ – единичный вектор нормали к поверхности S, вектор $\mathbf{n}$ имеет на указанных поверхностях ориентацию $\mathbf{n}_\gamma = -\mathbf{i}_\vartheta$, $\mathbf{n}_0 = \mathbf{i}_\vartheta$, $\mathbf{i}_\vartheta$ – единичный вектор локального базиса и направлен в сторону возрастания угла ϑ. Выражая градиент через коэффициенты Ламэ H_η и H_φ, имеем

$$\sigma_\gamma = \frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{ch}\eta - \cos\vartheta}{a}\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\bigg|_{\vartheta=\gamma},$$

$$\sigma_0 = -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{ch}\eta - \cos\vartheta}{a}\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\bigg|_{\vartheta=0}.$$

Вычисление полных зарядов Q_γ и Q_0, индуцированных на указанных выше поверхностях, приведено в приложении и приводит к простым аналитическим выражениям

$$Q_\gamma = q\left[-1 + \frac{\pi}{\gamma}\sin\frac{\vartheta_0}{2}\mathrm{ctg}\frac{\vartheta_0\pi}{2\gamma}\right],$$
$$Q_0 = -q\frac{\pi}{\gamma}\sin\frac{\vartheta_0}{2}\mathrm{ctg}\frac{\vartheta_0\pi}{2\gamma}. \qquad (12)$$

Как это и следует ожидать, сумма индуцированных зарядов удовлетворяет соотношению $Q_\gamma + Q_0 = -q$. В рассмотренном выше примере точечного заряда q в начале координат в случае краевого угла $\gamma = 3\pi/2$ поверхностный заряд на сферическом сегменте оказывается равным $Q_\gamma = -0.6151q$, т.е. большая часть заряда приходится на этот участок поверхности, с чем и связана бóльшая энергия сольватации по сравнению со случаем малых значений диэлектрической восприимчивости. Из выражений (12) следует, что при удалении заряда от поверхности (т.е. в пределе $\vartheta_0 \longrightarrow 0$) индуцированный на сферическом сегменте заряд Q_γ стремится к нулю как

$$Q_\gamma = -\frac{1}{6}\left(\frac{\vartheta_0}{2}\right)^2\left[1 + 2\left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^2\right] + 0(\vartheta_0^4). \qquad (13)$$

Если иметь в виду, что отношение параметра полости a (для $\gamma = 3\pi/2$, этот параметр равен радиусу полости) к координате заряда z_0 на оси симметрии, согласно (1), есть $(a/z_0) = \mathrm{tg}(\vartheta_0/2)$, то из соотношения (13) можно заключить, что локальные эффекты становятся несущественными при удалении от поверхности на расстояния, превышающие эффективные размеры полости $z_0 \approx 2a$. Формулы для энергии взаимодействия асимптотически переходят в известные выражения для энергии взаимодействия заряда с *плоской* границей раздела жидкость–воздух.

Локальные эффекты на границе раздела воздух–жидкость (вода) могут представлять существенный интерес для кинетики электронного обмена. Ввиду большой скорости этих процессов реакция жидкости определяется безынерционной компонентой диэлектрической восприимчивости ε_∞, которая для многих полярных жидкостей (для воды в первую очередь) может быть в десятки раз меньше статической. Поэтому целесообразно рассмотрение двух предельных случаев – больших и малых величин диэлектрической восприимчивости. Эффективные размеры полости в объемной фазе рекомендуется выбирать различным образом для статических и кинетических задач (см., например, [17, 18]) и цитированную там литературу. Эти же соображения могут быть использованы для процессов на поверхности.

Обсудим последовательность вычисления энергии сольватации, полагая, что головная (полярная) часть молекулы ориентирована в основном перпендикулярно границе раздела воздух–жидкость. Из числа небольших молекул простейшим примером может служить гидроксильная группа OH.

1) Первичная геометрия молекулярной системы и эффективные заряды на атомах предполагаются известными. Величина радиуса сферического сегмента может быть приближенно положена равной тому значению, которое характерно для полярной части молекулы в объемной фазе жидкости.

2) Выполняется пересчет декартовых координат атомов в тороидальные.

3) Определяется энергия взаимодействия каждого из атомов как со своим реактивным полем, так и с реактивным полем, создаваемом другими атомами. Как было отмечено выше, детализированный расчет имеет смысл выполнять не для всех атомов, а только для той их части, которая находится вблизи поверхности – примерно в пределах диаметра сферического сегмента.

4) Для удаленной части молекулярной цепочки могут применяться известные формулы для плоской границы раздела двух сред. Например, для поверхностно-активных молекул типа CH_3–$(CH_2)_n$–CH_3–X^+–Y^- группе CH_2 может быть приписан дипольный момент $\mathbf{d} = (0, 0, d)$, $d = 460$ мD и взаимодействие этой группы с поверхностью может быть описано формулой Леннард-Джонса. Для пленок типа Ленгмюра–Блоджет, как известно, следует принимать во внимание взаимное влияние молекулярных цепочек, однако рассмотрение этих вопросов уже не входит в нашу задачу.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При больших значениях диэлектрической восприимчивости функции (6) имеет вид

$$U^{(1)} = \mathrm{ch}\tau(\pi - |\vartheta - \vartheta_0|) - \\ - [\mathrm{ch}\tau(\pi - \gamma + \vartheta_0)\mathrm{sh}\tau\vartheta + \\ + \mathrm{ch}\tau(\pi - \vartheta_0)\mathrm{sh}\tau(\gamma - \vartheta)]/\mathrm{sh}\tau\gamma$$

и обращается в нуль, как это и требуется, на границе области $\vartheta = 0$ и $\vartheta = \gamma$. Подставляя потенциал $\Phi^{(1)}$ из (5) в (12), получаем с учетом вида функции $U^{(1)}$ следующее выражение для поверхности плотности σ_γ в случае источника поля на оси z ($\eta_0 = 0$)

$$\sigma_\gamma = -\frac{q}{2\pi a^2}(\mathrm{ch}\eta - \cos\gamma)^{3/2}(1 - \cos\vartheta_0)^{1/2} \times \\ \times \int_0^\infty \frac{P_{-1/2+i\tau}(\mathrm{ch}\eta)}{\mathrm{ch}\tau\pi\,\mathrm{sh}\tau\gamma}\tau\,\mathrm{sh}\tau\pi\,\mathrm{sh}\tau\vartheta_0 d\tau.$$

Полный заряд на сферическом сегменте вычисляется интегрированием плотности заряда по поверхности, элемент площади dS равен $dS = H_\eta H_\varphi d\eta d\varphi$, где H_η, H_φ – коэффициенты Ламэ,

$$Q_\gamma = \int_0^\infty\int_0^\infty \frac{a^2\,\mathrm{sh}\eta\,\sigma_\gamma}{(\mathrm{ch}\eta - \cos\gamma)^2} d\eta d\varphi.$$

Интегрирование по углу φ приводит к множителю 2π, последующее интегрирование целесообразно осуществить вначале по переменной η и уже затем – по переменной τ. Имеем

$$Q_\gamma = -q(1 - \cos\vartheta_0)^{1/2}\int_0^\infty \frac{\tau\,\mathrm{sh}\tau\vartheta_0\,\mathrm{sh}\tau\pi}{\mathrm{sh}\tau\gamma\,\mathrm{ch}\tau\pi} M(\tau)d\tau,$$

где через $M(\tau)$ обозначен интеграл

$$M(\tau) = \int_0^\infty \frac{P_{-1/2+i\tau}(\mathrm{ch}\eta)\,\mathrm{sh}\eta}{(\mathrm{ch}\eta - \cos\gamma)^{1/2}} d\eta.$$

Значение этого интеграла может быть получено обращением интегрального преобразования (3), если положить в нем $\gamma = |\vartheta - \vartheta_0|$ и использовать соотношение (8а)

$$M(\tau) = \sqrt{2}\frac{\mathrm{ch}\tau(\pi - \gamma)}{\tau\,\mathrm{sh}\tau\pi}.$$

Функция Q_γ может быть записана в виде суммы двух табличных интегралов

$$Q_\gamma = -2q\sin\frac{\vartheta_0}{2}\left[\int_0^\infty 2\,\mathrm{sh}\tau\vartheta_0\left(\frac{1}{e^{2\tau\gamma}+1} + \frac{1}{e^{2\tau\gamma}-1}\right)d\tau\right],$$

что приводит к формуле (12) (вычисление интеграла Q_0 в качестве контроля может быть выполнено аналогичным же образом).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32444).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Born M.* // Z. Phys. 1920. B. 1. S. 45.
2. *Onsager L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1486.
3. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 911.
4. *Hertel V., Huglin G., Nitsch C.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1767.
5. *Barnett R.N., Landman U.* // Ibid. 1993. V. 70. P. 1775.
6. *Фрелих Г.* // Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
7. *Böttcher C.J.F.* // Theory of Electric Polarization. Amsterdam: Elsevier Press, 1973.
8. *Karelson M.M., Zerner M.C.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6949.
9. *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 2027.
10. *Cramer C.J., Truhlar D.G.* // Rev. Comput. Chem. 1995. V. 6. № 1. P1.
11. *Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Журн. физ. химии. 1984. V. 58. P. 2336.
12. *Фок В.А.* // Докл. АН СССР. 1943. Т. 40. № 9. С. 391.
13. *Тулуб А.В.* // Проблемы теоретической физики. Т. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 114.
14. *Тулуб А.В., Кухтина Е.А.* // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 2. С. 3. 1994. Т. 35. № 6. С. 3.
15. *Бейтмен Г., Эрдейн А.* // Высшие трансцедентные функции. Т. 1. М.: Наука, 1965.
16. *Фок В.А.* // Докл. АН СССР. 1943. Т. 39. № 7. С. 279.
17. *Basilevsky M.V., Chudinov G.E., Rostov I.V. et al.* // J. Mol. Structure (Theochem). 1996. V. 371. P. 191.
18. *Newton M.D., Basilevsky M.V., Rostov I.V.* // Chem. Phys. 1998. V. 232. P. 201.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 700–707

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КОНСТАНТЫ УРАВНЕНИЙ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ *п*-НИТРОТОЛУОЛА И ТОЛУОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

© 2000 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 09.02.99 г.

Проведен сравнительный анализ применимости уравнений теории объемного заполнения микропор к изотермам адсорбции *п*-нитротолуола и толуола из водных растворов пористыми полимерными сорбентами ХАД-2 и ХАД-4. Показано, что уравнения Дубинина–Радушкевича, Дубинина–Астахова и Дубинина–Стекли удовлетворительно описывают экспериментально полученные изотермы адсорбции для изученных систем. Вычисленные с помощью этих уравнений значения констант W_0 и E_0 соответственно близки для всех систем, за исключением системы толуол–вода–ХАД-2. В области средних и высоких заполнений пор характеристическая энергия E_0 адсорбции толуола из водных растворов полимерным сорбентом ХАД-4 на 1.4 кДж/моль выше, чем сорбентом ХАД-2. На основании сравнения вычисленных величин адсорбционного объема микропор W_0 полимерных сорбентов сделан вывод о том, что доли объема микропор приблизительно составляют лишь 0.25 и 0.3 от суммарного объема пор для ХАД-2 и ХАД-4 соответственно.

Сопоставлены константы Генри и значения изменения энергии Гельмгольца адсорбции толуола и *п*-нитротолуола, при этом показано, что сорбент ХАД-4 по сравнению с ХАД-2 имеет более высокое сродство к молекулам ароматических соединений, причем энергия взаимодействий молекул *п*-нитротолуола с пористым полимером на основе дивинилбензола и стирола выше, чем молекул толуола.

Одной из важнейших экологических проблем принято считать производство чистой питьевой воды. Вопросам доочистки питьевой воды, а также очистки промышленных стоков, посвящено большое количество работ, предложены и разработаны технологические процессы очистки воды. В основе некоторых технологических процессов очистки лежат процессы взаимодействия содержащихся в воде примесных компонентов (загрязнений) с твердыми телами, т.е. процесс адсорбции. Таким образом, изучение адсорбционных взаимодействий в системах, содержащих адсорбент, воду и углеводород, представляет не только теоретический, но и большой практический интерес.

В частности, глубокая очистка воды от ароматических углеводородов и многих других ароматических соединений может быть осуществлена путем адсорбции этих веществ микропористыми гидрофобными адсорбентами. Широкое использование микропористых активированных углей показало высокую эффективность очистки в системах, содержащих углеводород и воду (см., например, [1–7]). Помимо активированных углей и других углеродных сорбентов, для процессов извлечения таких микропримесей как ароматические углеводороды из водных сред нашли применение полимерные сорбенты [8–11]. Так, при анализах водных сред на содержание углеводородов и хлор-углеводородов полимерные сорбенты проявляют высокую способность концентрировать эти примеси и сравнительно легко в мягких условиях количественно отдавать сорбированные примеси вытеснителю – органическому растворителю [10–12].

Для описания процессов адсорбции паров органических веществ микропористыми активированными углями обычно используют уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной школой академика М.М. Дубинина (см., например, [13–16]). Ранее было показано, что равновесие адсорбции из водных растворов малорастворимых органических соединений микропористыми активированными углями может быть удовлетворительно описано уравнением Дубинина–Радушкевича (ДР) [3], а также и уравнением Дубинина–Стекли (ДС) [7].

В настоящей работе приведены результаты применения уравнений ТОЗМ и уравнения Генри для описания адсорбционных равновесий в системах, содержащих ароматическое соединение (толуол и *п*-нитротолуол), воду и полимерный сорбент ХАД-2 или ХАД-4, а также проведен сравнительный анализ констант уравнений ТОЗМ и уравнения Генри для изученных адсорбционных систем. Проведено сопоставление значений характеристических энергий адсорбции E_0 для средних заполнений адсорбционного объема и изменения энергии адсорбции Гельмгольца – ΔF в области низких степеней заполнения адсорбционного пространства.

Таблица 1. Характеристики полимерных сорбентов [8]

Сорбент	D, мкм	ρ, г/см^3	$s_{уд}$, м^2/г	d, нм	V_s, см^3/г
ХАД-2	310	1.081	330	9	0.693
ХАД-4	250	1.085	750	5	0.998

Обозначения: D – размер зерен, ρ – истинная плотность, $s_{уд}$ – удельная поверхность, d – размер пор, V_s – суммарный объем пор.

ТЕОРИЯ

В соответствии с ТОЗМ, изотерма адсорбции пара стандартного вещества (бензола) микропористым адсорбентом может быть выражена математически уравнением ДР, которое связывает количество адсорбированного вещества (a, ммоль/г) с равновесным относительным давлением p/p_s [13]:

$$\ln a = \ln W_0 - \ln V - [RT\ln(p_s/p)/E_0]^2, \qquad (1)$$

где W_0 – объем адсорбционного пространства, равный объему микропор адсорбента, E_0 – характеристическая энергия адсорбции и V – мольный объем бензола в жидком состоянии при температуре опыта T.

Равновесие адсорбции бензола из водного раствора микропористым гидрофобным адсорбентом можно описать уравнением изотермы ДР следующего вида [7]:

$$\ln n^s = \ln W_0 - \ln V - [RT\ln(c_s/c)/E_0]^2, \qquad (2)$$

где n^s – полное содержание бензола в микропорах адсорбента при равновесной относительной концентрации c/c_s: c – равновесная концентрация бензола в водном растворе, моль/л; c_s – растворимость бензола в воде, моль/л. В уравнении (2) константа E_0 представляет собой разность характеристических энергий адсорбции бензола и воды.

Уравнение ДС, которое рекомендуется применять к изотермам адсорбции паров микропористыми адсорбентами, содержащими также и супермикропоры, для случая адсорбции ароматических соединений из водных растворов примет следующий вид [7]:

$$\ln n^s = \ln W_0 - \ln(2BV) - (mb^2A^2/B^2)[1 + \mathrm{erf}(b/\sqrt{2}\delta B)], \qquad (3)$$

где $A = RT\ln(c_s/c_1)$, $m = (1/b\beta E_0)^2$, β – коэффициент аффинности, $B = (1 + 2m\delta^2A^2)^{1/2}$, b – полуширина щелевидной микропоры, W_0 – суммарный объем микропор и супермикропор, δ – дисперсия, характеризующая ширину распределения пор.

М.М. Дубинин и В.А. Астахов модифицировали уравнение (1), заменив показатель степени 2 на n, где n может принимать различные (от 1 до 4) целочисленные и даже дробные значения [14] (уравнение ДА):

$$\ln a = \ln W_0 - \ln V - [RT\ln(p_s/p)/E_0]^n. \qquad (4)$$

Уравнение (4) применительно к адсорбции ограниченно растворимых веществ из растворов может быть преобразовано следующим образом:

$$\ln n^s = \ln W_0 - \ln V - [RT\ln(c_s/c)/bE_0]^n. \qquad (5)$$

В данной работе уравнения (2), (3) и (5) были использованы в сравнительном анализе результатов изучения адсорбции толуола и n-нитротолуола из водных растворов полимерными сорбентами ХАД-2 и ХАД-4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие пористые полимерные сорбенты ХАД-2 и ХАД-4 ("Серва", Германия) представляют собой продукты сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии порообразователя. Характеристики пористых полимерных сорбентов ХАД-2 и ХАД-4 приведены в табл. 1. Перед адсорбционными опытами образцы пористых полимерных сорбентов подвергали экстракции ацетоном с последующей промывкой 0.5 н. HCl и дистиллированной водой. Затем образцы сушили в вакуумном сушильном шкафу при 70°C в течение 4 ч и охлаждали в эксикаторе.

Толуол марки "х. ч." ("Реахим", Москва) предварительно высушивали гранулами цеолита NaA; n-нитротолуол ("Реахим", Москва) использовали без предварительной подготовки. Характеристики адсорбтивов приведены в табл. 2.

В качестве растворителя в адсорбционных опытах использовали бидистиллированную воду.

Методика проведения эксперимента подробно описана в [7, 9, 17]. Опыты проводили с использованием стеклянных пробирок с притертыми пробками. В пробирки помещали адсорбент в количест-

Таблица 2. Характеристика адсорбтивов

Адсорбтив	M	ρ, г/см^3	V, см^3/моль	$t_{пл}$, °C	S, мг/л
Толуол	92.14	0.8669(20°C)	106	–95	496
n-Нитротолуол	137.15	1.123(55°C)	122(55°C)	51.4	370

Обозначения: M – молекулярная масса, ρ – плотность, V – мольный объем, $t_{пл}$ – температура плавления, S – растворимость в воде.

ве 0.1–0.5 г и приливали 10 мл водного раствора органического вещества. Анализ равновесных растворов проводили с помощью спектрофотометра Юникен-800 (Англия) с использованием заранее полученной калибровочной зависимости показаний поглощения света от концентрации раствора.

Величину избыточной адсорбции органического вещества n^σ вычисляли по формуле

$$n^\sigma = V_0(c_0 - c)/m_a, \qquad (6)$$

где c_0 – исходная концентрация адсорбируемого вещества в воде, V_0 – объем адсорбционного раствора и m_a – масса адсорбента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 продемонстрирована применимость уравнений ТОЗМ к описанию изотерм адсорбции толуола и *n*-нитротолуола из водных растворов полимерными сорбентами ХАД-2 и ХАД-4. Видно, что уравнение ДС в области концентраций c/c_s от 0 до 0.6 удовлетворительно описывает результаты экспериментальных измерений адсорбции. Экспериментальные точки практически точно лежат на соответствующих кривых, вычисленных через константы уравнения (3) изотермы адсорбции. Уравнение ДР не описывает адсорбцию толуола из водных раство-

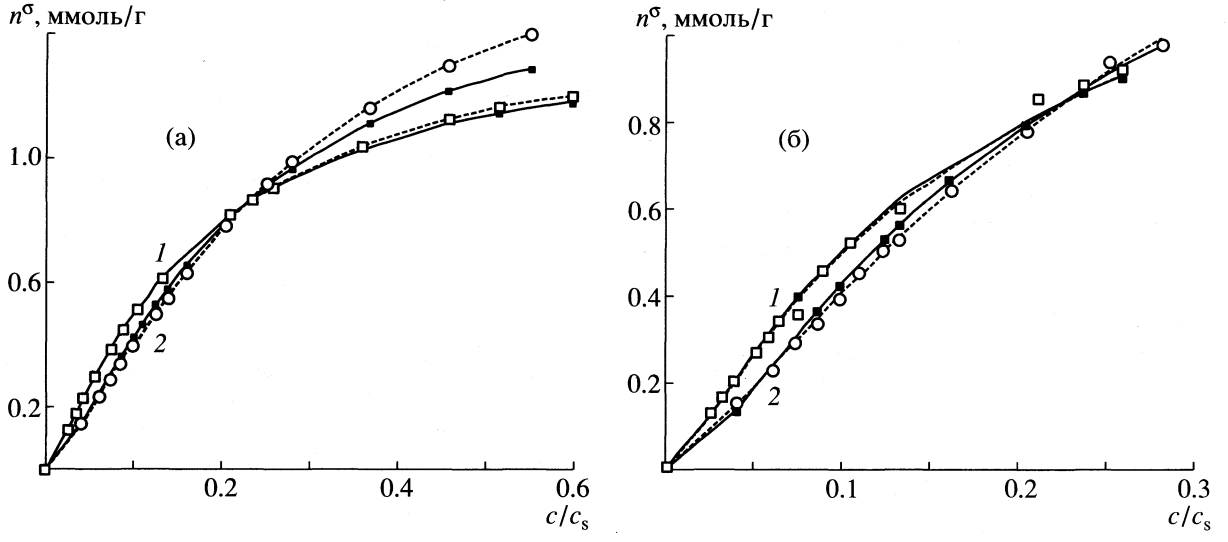


Рис. 1. Изотермы адсорбции *n*-нитротолуола (*1*) и толуола (*2*) из водных растворов на полимерном сорбенте ХАД-2. Сплошные линии – расчет по уравнению ДР, пунктир – по уравнению ДС, точки – эксперимент; а – область средних заполнений, б – область малых заполнений.

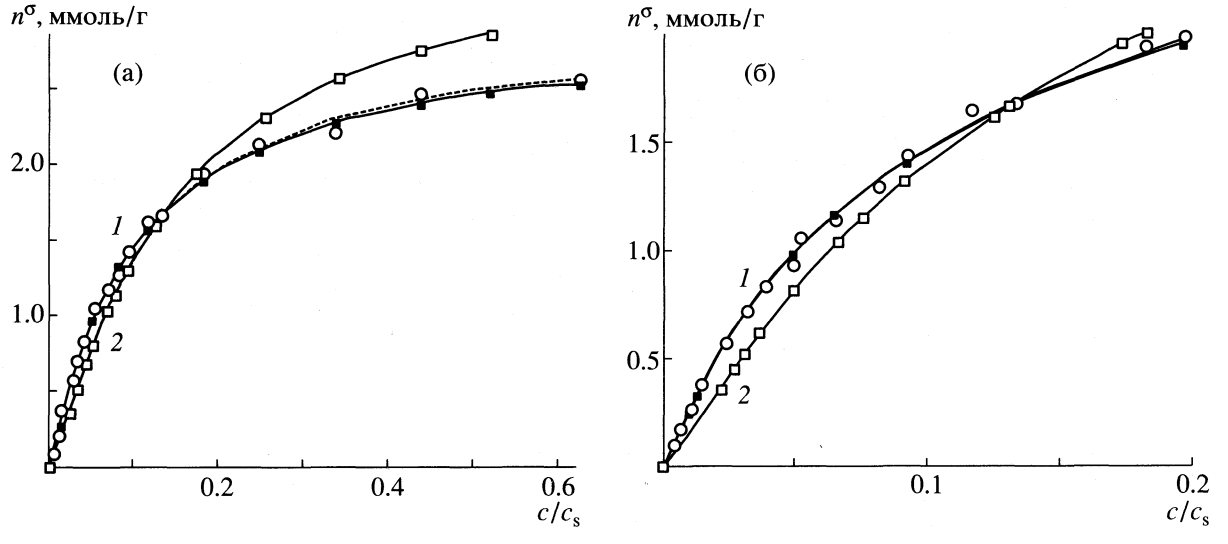


Рис. 2. Изотермы адсорбции *n*-нитротолуола (*1*) и толуола (*2*) из водных растворов на полимерном сорбенте ХАД-4; обозначения см. рис. 1.

Таблица 3. Сопоставление экспериментальных и вычисленных величин адсорбции (n^σ, ммоль/г) толуола и *п*-нитротолуола из водных растворов на полимерном сорбенте ХАД-2 (в скобках – среднеквадратичные отклонения, %)

c/c_s	Опыт	ДР	ДА	ДС
		толуол		
0.041	0.157	0.141(10.1)	0.149(4.9)	0.155(0.7)
0.046	0.185	0.166(9.8)	0.172(6.6)	0.177(4.0)
0.061	0.232	0.241(–4.1)	0.240(–3.7)	0.240(–3.9)
0.063	0.251	0.253(–1.0)	0.251(–0.1)	0.251(–0.0)
0.074	0.297	0.306(–3.2)	0.299(–0.8)	0.297(–0.0)
0.086	0.339	0.362(–6.9)	0.350(–3.4)	0.346(–2.3)
0.100	0.397	0.423(–6.6)	0.406(–2.5)	0.402(–1.3)
0.111	0.459	0.470(–2.4)	0.451(1.7)	0.446(2.8)
0.126	0.508	0.530(–4.5)	0.509(–0.2)	0.504(0.6)
0.134	0.530	0.564(–6.5)	0.541(–2.2)	0.537(–1.5)
0.140	0.554	0.584(–5.4)	0.561(–1.3)	0.557(–0.7)
0.163	0.645	0.664(–3.1)	0.641(0.5)	0.640(0.7)
0.207	0.784	0.797(–1.7)	0.780(0.5)	0.784(–0.0)
0.254	0.940	0.914(2.7)	0.910(3.1)	0.918(2.3)
0.285	0.976	0.977(–0.1)	0.984(–0.8)	0.994(–1.9)
0.371	1.179	1.116(5.3)	1.160(1.6)	1.169(0.8)
0.461	1.321	1.216(7.9)	1.302(1.4)	1.303(1.3)
0.557	1.381	1.289(6.6)	1.416(–2.6)	1.403(–1.7)
		п-нитротолуол		
0.026	0.136	0.128(5.5)	0.129(4.7)	0.133(2.2)
0.032	0.170	0.168(1.2)	0.168(1.0)	0.170(–0.4)
0.035	0.187	0.185(0.6)	0.185(0.6)	0.187(–0.4)
0.039	0.207	0.209(–1.2)	0.208(–0.9)	0.210(–1.6)
0.044	0.242	0.235(2.8)	0.234(3.2)	0.234(2.9)
0.051	0.275	0.276(–0.4)	0.274(0.3)	0.274(0.2)
0.057	0.306	0.306(0.0)	0.303(0.8)	0.303(1.0)
0.058	0.308	0.314(–2.2)	0.312(–1.4)	0.311(–1.2)
0.060	0.320	0.324(–1.3)	0.321(–0.4)	0.320(–0.2)
0.063	0.332	0.338(–2.0)	0.335(–1.1)	0.334(–0.8)
0.065	0.345	0.348(–1.0)	0.345(–0.1)	0.344(0.2)
0.076	0.362	0.399(–10.2)	0.395(–9.2)	0.393(–8.7)
0.089	0.460	0.459(0.2)	0.454(1.2)	0.452(1.6)
0.105	0.523	0.523(–0.0)	0.518(0.9)	0.516(1.3)
0.134	0.606	0.622(–2.6)	0.617(–1.9)	0.616(–1.7)
0.212	0.855	0.819(4.1)	0.818(4.3)	0.818(4.3)
0.238	0.887	0.869(2.0)	0.869(2.0)	0.870(1.9)
0.261	0.922	0.907(1.5)	0.909(1.4)	0.910(1.2)
0.362	1.009	1.033(–2.4)	1.041(–3.3)	1.043(–3.5)
0.461	1.143	1.112(2.7)	1.127(1.4)	1.128(1.3)
0.519	1.156	1.144(1.0)	1.162(–0.6)	1.163(–0.7)
0.604	1.191	1.179(1.0)	1.201(–0.9)	1.201(–0.9)

ров образцами ХАД-2 в области концентраций c/c_s от 0.3 до 0.6. Уравнение ДР применимо для описания адсорбции толуола и *п*-нитротолуола в области равновесных относительных концентраций $c/c_s < 0.3$.

В табл. 3 и 4 приведено сопоставление результатов измерений величин адсорбции и их вычислений с использованием уравнений (2)–(4). В табл. 5 приведены значения констант W_0, E_0 и b, вычисленные с применением уравнений (2)–(4), для изотерм

Таблица 4. Сопоставление экспериментальных и вычисленных величин адсорбции (n^{σ}, ммоль/г) толуола и *п*-нитротолуола из водных растворов на полимерном сорбенте ХАД-4 (в скобках – среднеквадратичные отклонения, %)

c/c_s	Опыт	ДР	ДА	ДС
		толуол		
0.021	0.359	0.352(1.9)	0.351(2.1)	0.352(1.7)
0.026	0.441	0.446(–1.2)	0.445(–1.0)	0.446(–1.3)
0.031	0.508	0.519(–2.2)	0.518(–2.1)	0.519(–2.3)
0.036	0.605	0.612(–1.3)	0.612(–1.2)	0.613(–1.3)
0.041	0.679	0.682(–0.6)	0.682(–0.6)	0.683(–0.6)
0.049	0.814	0.806(1.0)	0.806(0.9)	0.806(0.9)
0.052	0.866	0.857(1.0)	0.858(0.9)	0.857(0.9)
0.066	1.065	1.037(2.6)	1.038(2.5)	1.037(2.6)
0.075	1.144	1.147(–0.3)	1.148(–0.4)	1.147(–0.3)
0.078	1.170	1.182(–1.1)	1.183(–1.2)	1.182(–1.1)
0.090	1.320	1.312(0.6)	1.313(0.5)	1.311(0.6)
0.124	1.672	1.611(3.6)	1.612(3.6)	1.610(3.7)
0.130	1.674	1.658(0.9)	1.658(0.9)	1.656(1.0)
0.173	1.720	1.945(–13.1)	1.944(–13.0)	1.942(–12.9)
0.181	2.090	1.995(4.5)	1.994(4.6)	1.992(4.7)
0.253	2.396	2.318(3.2)	2.315(3.4)	2.314(3.4)
0.339	2.605	2.575(1.1)	2.569(1.4)	2.570(1.3)
0.436	2.731	2.762(–1.2)	2.754(–0.8)	2.757(–1.0)
0.521	2.852	2.872(–0.7)	2.861(–0.3)	2.866(–0.5)
		п-нитротолуол		
0.003	0.099	0.093(5.3)	0.092(6.4)	0.094(4.3)
0.005	0.158	0.146(7.3)	0.144(8.5)	0.146(7.3)
0.006	0.164	0.166(–1.4)	0.164(–0.2)	0.165(–1.2)
0.008	0.216	0.224(–4.0)	0.222(–2.8)	0.223(–3.3)
0.008	0.232	0.236(–1.9)	0.233(–0.7)	0.234(–1.1)
0.010	0.258	0.270(–4.9)	0.267(–3.7)	0.268(–4.0)
0.011	0.307	0.317(–3.4)	0.314(–2.3)	0.314(–2.4)
0.014	0.379	0.369(2.6)	0.365(3.5)	0.365(3.6)
0.014	0.390	0.388(0.4)	0.384(1.4)	0.384(1.5)
0.024	0.570	0.589(–3.4)	0.584(–2.6)	0.582(–2.3)
0.031	0.710	0.716(–0.9)	0.711(–0.2)	0.709(0.1)
0.034	0.747	0.767(–2.7)	0.762(–2.1)	0.760(–1.8)
0.039	0.836	0.840(–0.5)	0.835(0.0)	0.833(0.3)
0.049	0.929	0.979(–5.4)	0.975(–5.0)	0.972(–4.7)
0.052	1.053	1.018(3.3)	1.014(3.7)	1.011(3.9)
0.064	1.143	1.158(–1.3)	1.155(–1.1)	1.153(–0.9)
0.067	1.183	1.185(–0.2)	1.182(0.0)	1.180(0.2)
0.081	1.286	1.318(–2.5)	1.317(–2.4)	1.315(–2.3)
0.091	1.434	1.402(2.2)	1.402(2.2)	1.401(2.3)
0.115	1.637	1.575(3.8)	1.577(3.6)	1.577(3.6)
0.131	1.668	1.668(–0.1)	1.673(–0.3)	1.673(–0.3)
0.181	1.940	1.896(2.2)	1.906(1.7)	1.907(1.7)
0.196	1.977	1.948(1.5)	1.958(0.9)	1.960(0.9)
0.246	2.133	2.096(1.7)	2.111(1.0)	2.113(0.9)
0.334	2.215	2.275(–2.7)	2.296(–3.7)	2.299(–3.8)
0.437	2.461	2.404(2.3)	2.430(1.2)	2.433(1.1)
0.519	2.480	2.470(0.4)	2.499(–0.8)	2.502(–0.9)
0.624	2.554	2.526(1.1)	2.557(–0.1)	2.560(–0.2)

Таблица 5. Константы W_0, E_0 и b уравнений ТОЗМ для изученных систем

Адсорбат	Адсорбент	W_0, см^3/г			E_0, кДж/моль			n	b, нм		
		ДА	ДР	ДС	ДА	ДР	ДС	ДА	ДА	ДР	ДС
Толуол	ХАД-2	0.17	0.15	0.16	3.6	4.0	3.6	1.7	1.9	2.7	1.3
n-Нитротолуол	ХАД-2	0.15	0.15	0.15	3.7	3.6	3.5	1.9	0.6	0.7	2.6
Толуол	ХАД-4	0.32	0.32	0.32	5.0	5.1	5.0	2.0	0.9	0.8	0.8
n-Нитротолуол	ХАД-4	0.32	0.32	0.32	4.6	4.6	4.5	1.9	0.6	0.6	2.8

адсорбции толуола и *n*-нитротолуола сорбентами ХАД-2 и ХАД-4. В случае применения уравнения ДА были определены показатели степени *n*. Из табл. 5 следует, что наилучшие совпадения экспериментальных данных с результатами вычислений найдены для систем *n*-нитротолуол–вода–ХАД-4 и *n*-нитротолуол–вода, если использовать уравнение ДА и ДР. Для системы толуол–вода–ХАД-4 при использовании уравнений ТОЗМ получены довольно низкие среднеквадратичные отклонения. Совпадение значений W_0 и E_0 толуола и *n*-нитротолуола из водных растворов сорбентом ХАД-4 также указывает на удовлетворительную применимость всех трех уравнений ТОЗМ. В меньшей степени уравнение ДР применимо к системе толуол–вода–ХАД-2, что видно также из рис. 1.

В работе [17] приведены результаты изучения пористой структуры полимерных сорбентов ХАД-2 и ХАД-4 методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Результаты этого исследования свидетельствуют о неоднородном характере пористой структуры, вычисленная доля объема пор с радиусом пор менее 1.5 нм составляла 0.55 в образце ХАД-4 и 0.39 в образце ХАД-2. Сопоставление значений W_0 – адсорбционного объема (табл. 5) и V_s – суммарного объема пор (табл. 1) указывает на то, что доля объема микропор изученных полимерных сорбентов гораздо меньше и равна 0.32 в образцах ХАД-4 и 0.23 в образцах ХАД-2.

Низкие значения характеристической энергии адсорбции E_0 для адсорбции толуола и *n*-нитротолуола из водных растворов полимерными сорбентами обусловлены, по-видимому, двумя причинами: сравнительно мала энергия взаимодействия молекул толуола (или *n*-нитротолуола) с внутренней поверхностью пор полимерного сорбента (по сравнению с энергией взаимодействия этих молекул с поверхностью микропор активированного угля), а также заметна конкуренция растворенных веществ и растворителя, приводящая к существенному снижению энергии вытеснения воды с поверхности полимерного сорбента молекулами толуола (или *n*-нитротолуола).

Теплоту адсорбции толуола на микропористом угле по данным [18] можно оценить в ~65 кДж/моль. В работе [19] методом газовой хроматографии значения теплот адсорбции толуола на полимерном сорбенте (хромосорбе 101) при использовании в качестве газа-носителя гелия составляла 51.8 кДж/моль и водяного пара – 40.0 кДж/моль. Снижением на ~12 кДж/моль теплоты адсорбции толуола, по-видимому, в основном обязано проявлению конкурентной роли адсорбции воды.

Начальная область изотерм адсорбции (линейный участок) традиционно описывается уравнением Генри

$$n^\sigma = Kc. \qquad (7)$$

Адсорбционное равновесие в области весьма малых равновесных концентраций в системах толуол–вода и *n*-нитротолуол–вода на полимерных сорбентах может быть описано с помощью уравнения Генри. На рис. 3 представлены начальные участки изотерм адсорбции толуола и *n*-нитротолуола из водных растворов полимерными сорбентами ХАД-2 и ХАД-4. Из сопоставления изотерм адсорбции, приведенных на рис. 3, видно, что в

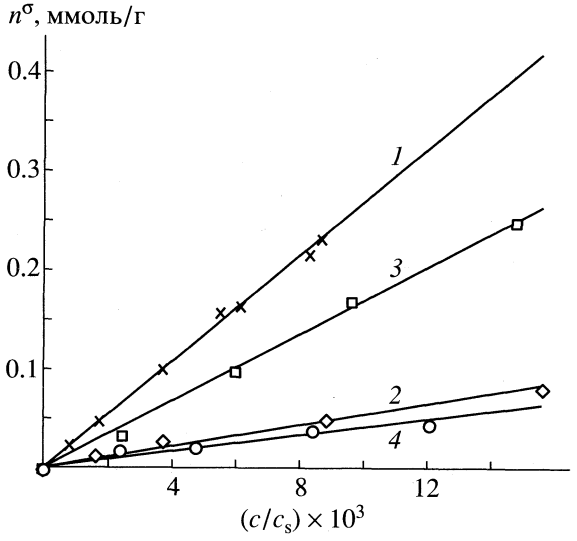


Рис. 3. Начальные участки изотерм адсорбции *n*-нитротолуола (*1*, *2*) и толуола (*3*, *4*) из водных растворов на полимерных сорбентах ХАД-4 (*1*, *3*) и ХАД-2 (*2*, *4*).

Таблица 6. Константы уравнения Генри и значения изменения энергии адсорбции Гельмгольца ΔF и средние значения E_0 для равновесия адсорбции толуола и *n*-нитротолуола из растворов на сорбентах ХАД-2 и ХАД-4 (25°С, растворитель – вода)

Система	K_1	K_2	$K_3 \times 10^3$	K_4	$-\Delta F$	E_0
Толуол–ХАД-2	4.1	0.77	4.8	2.7	2.5	3.6
Толуол–ХАД-4	16.6	3.12	9.8	5.4	4.2	5.0
n-Нитротолуол–ХАД-2	5.1	1.9	12.0	4.1	3.5	3.6
n-Нитротолуол–ХАД-4	26.4	9.4	30.0	9.6	5.6	4.9

области Генри *n*-нитротолуол адсорбируется сильнее, чем толуол. В соответствии с положением изотерм адсорбции, которые приведены на рис. 3, по избирательности сорбции изученные адсорбционные системы располагаются в следующей последовательности: *n*-нитротолуол–ХАД-4 > толуол–ХАД-4 > *n*-нитротолуол–ХАД-2 > толуол–ХАД-2.

Из формулы (7) следует, что размерность константы в этом уравнении зависит от выбора размерностей концентрации и величины адсорбции. В нашем случае величина адсорбции выражена в ммолях адсорбированного вещества на 1 грамм адсорбента. Однако величину адсорбции можно представить в виде концентрации адсорбированного вещества на единицу объема микропор, т.е. в ммоль/л, либо в виде безразмерной относительной величины адсорбции, как степень заполнения объема микропор. Проводя расчеты по уравнениям ТОЗМ, мы выражали равновесную концентрацию растворенного вещества в безразмерных единицах.

В то же время при использовании других уравнений равновесную концентрацию принято выражать в ммолях на литр раствора, либо в мольных, либо в объемных долях. Это дает возможность рассчитать значения констант Генри с учетом различных размерностей величины адсорбции и равновесной концентрации, и сопоставить полученные для разных случаев значения констант.

В табл. 6 сопоставлены константы Генри (с учетом размерностей величины адсорбции и равновесной концентрации), вычисленные из начальных линейных участков изотерм адсорбции толуола и *n*-нитротолуола полимерными сорбентами. Константа K_1 была рассчитана по формуле $K_1 = n^\sigma/(c/c_s)$, где $c_s = 492$ и 370 мг/л для толуола и *n*-нитротолуола соответственно. Константа K_2 (л/г) была рассчитана по формуле $K_2 = n^\sigma/c$, где c – равновесная концентрация раствора в моль/л. Константа K_3 является безразмерной и была рассчитана по формуле $K_3 = c_a/c$, где c_a – равновесная концентрация толуола в микропорах в моль/л, $c_a = n^s/W_0$. Для области Генри $n^s = n^\sigma$. Константа K_4 является безразмерной и была рассчитана по формуле $K_4 = \theta/(c/c_s)$, где θ – степень заполнения объема микропор адсорбента толуолом и *n*-нитротолуолом, $\theta = n^s V/W_0$. Величина изменения энергии адсорбции Гельмгольца ΔF была рассчитана по формуле $-\Delta F = RT\ln K_4$ (кДж/моль).

Как видно из табл. 6, независимо от способа расчета и выбора размерности для констант, их величины сохраняют одну и ту же последовательность для изученных адсорбционных систем. Следует отметить, что константа K_3 является безразмерной и по существу представляет собой коэффициент распределения. Величина K_2 идентична значению исправленного удерживаемого объема, который вычисляют из хроматографических опытов.

Сопоставление величин E_0 и ΔF показывает, что они имеют близкий порядок, хотя последовательности их возрастания для изученных адсорбционных систем различаются. Это различие объясняется неодинаковым расположением изотерм адсорбции для данных адсорбционных систем во всей области изученных равновесных концентраций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов применения ТОЗМ показал, что область относительно больших заполнений объема полимерных сорбентов ХАД-2 и ХАД-4 молекулами углеводородов при сорбции из водных растворов удовлетворительно описываются уравнениями ДР, ДА и ДС. Однако наилучшим образом выполняется уравнение ДС. Изотерма адсорбции для систем толуол–вода–ХАД-2 удовлетворительно описывается уравнениями ДА и ДС.

При анализе закономерностей поглощения толуола и *n*-нитротолуола из воды сорбентами ХАД-2 и ХАД-4 найдено, что ХАД-4 обладает большей адсорбционной емкостью и бóльшим значением адсорбционного потенциала. При адсорбции толуола и *n*-нитротолуола из водных растворов на ХАД-4 наблюдается лучшее выполнение уравнений ТОЗМ, чем на ХАД-2.

Начальные участки изотерм адсорбции для изученных адсорбционных систем практически линейны. Сравнение вычисленных величин констант Генри для этих систем дает следующую последовательность их изменений: *n*-нитротолуол–ХАД-4 >

> толуол–ХАД-4 > *п*-нитротолуол–ХАД-2 > толуол–ХАД-2; в то же время при сравнении величин характеристической энергии адсорбции E_0 наблюдается иной порядок их изменений: толуол–ХАД-4 > *п*-нитротолуол–ХАД-4 > толуол–ХАД-2 = *п*-нитротолуол–ХАД-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mattson J.S., Mark H.B.* Activated Carbon-Surface Chemistry and Adsorption from Solutions. N.Y.: Marcel Dekker, 1971. 271 p.
2. *Mieure J.P., Dietrich M.W.* // J. Chromatogr. Sci. 1973. V. 11. P. 559.
3. *Стадник А.М., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 191.
4. *El-Dib M.A., Moursy A.S., Badaway M.I.* // Water Res. 1978. V. 12. P. 1131.
5. *Clark R.M.* // Environm. Sci. and Techn. 1987. V. 21. P. 573.
6. *Oxenford J.L., Lykins B.W.* // J. Amer. Water Works Ass. 1991. V. 83. № 1. P. 58.
7. *Eltekova N.A., Eltekov Yu.A.* // Ads. Sci. Techn. 1993. V. 10. P. 203; 1997. V. 15. P. 109.
8. *Pietrzyk D.J., Chu C.H.* // Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 757.
9. *Стадник А.М., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 228.
10. *Kennedy D.C.* // Environm. Sci. and Techn. 1977. V. 11. P. 138.
11. *Pietrzyk D.J., Stodola J.D.* // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 1822.
12. *Chang Z.* // Sep. Sci. Techn. 1995. V. 30. P. 3681.
13. *Дубинин М.М., Радушкевич Л.В.* // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331.
14. *Дубинин М.М., Астахов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 5.
15. *Дубинин М.М., Поляков Н.С.* // Там же. 1987. С. 2410.
16. *Dubinin M.M., Stoeckli F.* // Ads. Sci. Techn. 1993. V. 10. P. 3.
17. *Стадник А.М., Плавник Г.М., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 2069.
18. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородной поверхности. М.: Химия, 1975. С. 73.
19. *Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 169.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 708–711

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:530.162

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПРИБЛИЖЕННЫХ УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ В БИПОРИСТЫХ СРЕДАХ В СЛУЧАЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ИЗОТЕРМ

© 2000 г. И. И. Абаржи

Национальная академия наук Украины, Институт технической теплофизики, Киев

Поступила в редакции 12.02.99 г.

На примере сорбции в бипористой цилиндрической грануле определены границы применимости приближенных кинетических уравнений в зависимости от величины параметра τ_i/τ_a в случае нелинейных монотонно возрастающих изотерм (τ_i и τ_a – характерные времена диффузии в транспортных порах и микропористых зонах соответственно). Учтено влияние входного сопротивления на поверхности зоны. Введено представление о ширине интервала значений τ_i/τ_a, в пределах которого данные уравнения неприменимы, и определена его минимальная величина для изотерм ленгмюровского типа.

Система интегро-дифференциальных уравнений, описывающая процессы сорбции в бипористых структурах, существенно нелинейна [1–3], и для получения ее аналитического решения обычно прибегают к различным приближениям. Самым простым является, естественно, линейное (приближение Генри) [1–3], когда нелинейная в общем случае изотерма сорбции описывается функцией $f(c) = Kc$, где K – коэффициент Генри, c – усредненная [1–3] соответствующим образом концентрация сорбата в транспортных порах бипористой гранулы. Но даже в этом случае поиск общего решения связан с большими формальными трудностями. Следующим шагом является рассмотрение интересных с физической точки зрения предельных случаев, вытекающих из исходной системы.

Обычно рассматриваются два случая в зависимости от того, какая из стадий является определяющей: перенос в транспортных порах или перенос в микропористых зонах. Полученные таким образом относительно простые аналитические зависимости [1–3] могут быть проверены экспериментально. При этом важно указание области применимости полученных формул. В [3] для гранул различной геометрической формы определены интервалы значений отношения τ_i/τ_a, при которых выполняется то или иное приближение. Здесь τ_i и τ_a – характерные времена диффузии в транспортных порах и микропористых зонах соответственно. Однако эти области указаны для случаев, когда имеет место приближение Генри. На примере адсорбции в бипористой цилиндрической грануле ниже предпринята попытка их определения при нелинейных изотермах. Диффузия в грануле, как и в микропористых зонах, протекает при этом с боковой поверхности, и имеет место аксиальная симметрия.

Как известно, система уравнений в рассматриваемых процессах имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{p}{1-p}\frac{\partial a}{\partial t} = D_i \Delta c,$$
$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\int_0^t f(c(r, t-\theta))\psi(\theta)d\theta \qquad (1)$$

при условиях, которые могут быть выбраны, например,

$$c(R, t) = c_0, \quad c(r, 0) = 0, \quad \partial c(0, t)/\partial r = 0. \qquad (1')$$

Здесь p – объемная доля микропористых зон в бипористой грануле, D_i – коэффициент диффузии сорбата в транспортных порах, r – пространственная координата, R – радиус гранулы, t – текущее время. Член $\partial a/\partial t$, отвечающий за поглощение сорбата микропористой зоной, определяется из решения уравнения диффузии по ее сечению:

$$\partial a/\partial t = (2/R_a)D_a \partial a_1(R_a, t)/\partial r_a,$$

где $a_1(r_a, t)$ – концентрация сорбата в микропористой зоне, r_a – пространственная координата в зоне, R_a – ее радиус, D_a – коэффициент диффузии в зоне. Если $a_1(R_a, t) = f(c(r, R_a, t))$ и $a_1(r_a, 0) = 0$, то

$$\psi(t) = 4\tau_a^{-1}\sum_{k=1}^{\infty}\exp(-\alpha_k^2 t/\tau_a),$$

где α_k – корни функции Бесселя нулевого порядка [3]. Так что

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{4p}{(1-p)\tau_a}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^t f(c(r, t-\theta))\times$$
$$\times\sum_{k=1}^{\infty}\exp(-\alpha_k^2\theta/\tau_a)d\theta, \quad \tau_a = R_a^2/D_a.$$

Будем далее предполагать, что функция $f(c)$ существует вместе со своей производной во всей области значений концентрации, имеет монотонный характер, причем $df(c)/dc > 0$. Этим условиям, очевидно, удовлетворяет достаточно широкий класс сорбирующих систем.

Пусть процесс лимитируется диффузией в транспортных порах и, таким образом, микропористая зона находится в каждый момент времени в равновесии с окружающим ее объемом. Тогда $\psi(t)$ может быть представлена как [3]:

$$\psi(t) = \delta(t) - (\tau_a/8)\delta'(t),$$

где $\delta(t)$ и $\delta'(t)$ – дельта-функция Дирака и ее производная по времени соответственно. И уравнение (1) перепишется в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{p}{1-p}\frac{\partial f(c)}{\partial t} - \frac{p\tau_a}{8(1-p)}\frac{\partial^2 f(c)}{\partial t^2} = D_i\Delta c. \quad (2)$$

Третий член слева в (2) является поправочным к первому приближению, которое описывается уравнением

$$\left(1 + \frac{p}{1-p}\frac{df}{dc_1}\right)\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1\Delta c_1. \quad (2')$$

Положим в (2) $c = c_1 + c_2$, где $c_2 \ll c_1$, причем $c_2(R, t) = c_2(r, 0) = 0$. Тогда, представляя $f(c)$ в виде

$$f(c) = f(c_1) + c_2 df(c_1)/dc_1,$$

сохраняя в (2) члены первого порядка малости и учитывая уравнение для $c_1(r, t)$, получим

$$\left(1 + \frac{df_1(c_1)}{dc_1}\right)\frac{\partial c_2}{\partial t} + c_2\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{df_1(c_1)}{dc_1}\right) - \frac{\tau_a}{8}\frac{\partial^2 f_1(c_1)}{\partial t^2} = D_i\Delta c_2, \quad f_1(c_1) = pf(c_1)/(1-p). \quad (3)$$

Уравнение (3) в принципе может быть решено методом разделения переменных, однако, для оценок достаточно рассмотреть его вблизи равновесия. Полагая $\Delta c_2 \approx 0$, т.е. считая перепад концентрации по сечению гранулы незначительным, из (3) получим

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} + c_2\frac{1}{1+f'_{1c}}\frac{\partial f'_{1c}}{\partial t} - \frac{\tau_a}{8(1+f'_{1c})}\frac{\partial^2 f'_{1c}}{\partial t^2} = 0,$$

$$f'_{1c} = \frac{p}{1-p}\frac{df}{dc_1}.$$

Тогда

$$c_2 = \left(\frac{\tau_a}{8}f'_{1c}\frac{\partial c_1}{\partial t} + B\right)\frac{1}{1+f'_{1c}},$$

где B – постоянная интегрирования, равная нулю, поскольку $c_2 \longrightarrow 0$ при $t \longrightarrow \infty$. Поэтому

$$c_2/c_0 \approx \tau_a f'_{1c}/4\tau_i(1+f'_{1c})^2, \quad \tau_i = R^2/D_i, \quad (4)$$

так как по порядку величины

$$\partial c_1/\partial t = D_i\Delta c_1/(1+f'_{1c}) \approx$$

$$\approx 2D_i c_0/(1+f'_{1c})R^2 \approx 2c_0/(1+f'_{1c})\tau_i.$$

При $f(c) = Kc$ формула (4) совпадает с (10') в [3], полученной для линейной изотермы. Как видно из (4), функция $f'_{1c}/(1+f'_{1c})^2$ достигает своего максимального значения (0.25) при $f'_{1c} = 1$. Поэтому уже при $\tau_a/\tau_i \le 0.5$ ошибка, возникающая при использовании уравнения (2'), составляет ~3%.

Если процесс лимитируется диффузией в микропористых зонах, то в первом приближении $c(r, t) \approx c_0$. Его можно оценить, полагая в (1) $f(c) \approx f(c_0)$. Эта замена, очевидно, тем более справедлива, чем больше скорость переноса в транспортных порах по сравнению со скоростью в зонах. Тогда имеем

$$\partial c/\partial t + 4\tau_a^{-1}f_1(c_0)\sum_{k=1}^{\infty}\exp(-\alpha_k^2 t/\tau_a) = D_i\Delta c \quad (5)$$

при условиях: $c(R, t) = c_0$, $c(r, 0) = 0$. Решение (5) может быть получено, например, операционным методом. Учитывая асимптотику функции $\psi(t) \approx 2/(\pi t\tau_a)^{1/2}$ при $t/\tau_a \ll 1$, и то, что $t \approx \tau_i$, получим

$$c(r, t) \approx c_0 - 2^{-1}f_1(c_0)(1-(r^*)^2)(\tau_i/\pi\tau_a)^{1/2}. \quad (6)$$

Второе слагаемое справа в (6) и определяет границы применимости первого приближения при $\tau_i/\tau_a \ll 1$; оно совпадает с поправочным членом в формуле (8) в [3] при замене $f(c_0)$ на Kc_0. Максимального значения оно, очевидно, достигает при $r = 0$, так что величина m ошибки дается выражением:

$$m \approx (\tau_i/\pi\tau_a)^{1/2}f_1(c_0)/c_0 \ll 1. \quad (6')$$

Из (4) и (6') вытекает, что интервал значений τ_i/τ_a, не охватываемый данными приближениями, определяется как

$$\Delta = \left|\frac{f_1^2(c_0)}{4\pi c_0^2} - \frac{4(1+f'_{1c}(c_0))^2}{f'_{1c}(c_0)}\right|.$$

Если $f(c_0)$, например, изотерма Ленгмюра, т.е.

$$f(c_0) = Kc_0/(1+K^*c_0),$$

где K^* – константа адсорбционного равновесия, то

$$\Delta = \frac{\left|K_1^3 - 16\pi((1+\gamma)^2 + K_1)^2\right|}{4\pi K_1(1+\gamma)^2},$$

$$\gamma = K^* c_0, \quad K_1 = Kp/(1-p),$$

так что условие $\Delta = 0$ равносильно условию $\gamma = (4^{-1}\pi^{-1/2}K_1^{3/2} - K_1)^{1/2} - 1$, причем $K \geq 52$. Выполнение этого условия означает, что рассмотренные выше предельные случаи охватывают практически весь интервал значений τ_a/τ_i.

Пусть теперь на поверхности микропористой зоны имеет место граничное условие типа третьего рода, которое может быть выбрано, например, в виде

$$D_a \partial a_1(R_a, t)/\partial r_a = \alpha(f(c) - a_1(R_a, t)), \qquad (7)$$

где α – коэффициент массообмена. Физически это означает, что описываемый процесс является трехстадийным: помимо рассмотренных выше двух стадий необходимо учитывать еще и стадию преодоления так называемого "входного" сопротивления, имеющего место на поверхности микропористой зоны. Тогда функция $\psi(t)$ имеет вид [3]

$$\psi(t) = \frac{4K_s^2}{\tau_a}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\exp(-\mu_k^2 t/\tau_a)}{\mu_k^2 + K_s^2}, \qquad (8)$$

где $K_s = \alpha R_a/D_a$; μ_k – корни уравнения $J_1(\mu)/J_0(\mu) = K_s/\mu$; $J_0(\mu)$ и $J_1(\mu)$ – функции Бесселя нулевого и первого порядков соответственно.

Асимптотическое поведение функции $\psi(t)$ при $t/\tau_a \gg 1$ и $t/\tau_a \ll 1$ проще выявить, если применить к (8) преобразование Лапласа. Тогда

$$\varphi(s) = \frac{2K_s(s\tau_a)^{1/2}I_1((s\tau_a)^{1/2})}{s\tau_a(s\tau_a)^{1/2}I_1((s\tau_a)^{1/2}) + K_s I_0((s\tau_a)^{1/2})},$$

$$\varphi(s) = \int_0^{\infty}\psi(t)\exp(-st)dt, \qquad (9)$$

где $I_0(x)$ и $I_1(x)$ – модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядков. Если $|s\tau_a| \ll 1$ ($\tau_i/\tau_a \gg 1$ при $t \approx \tau_i$), то

$$\varphi(s) \approx \frac{K_s(1 + s\tau_a/8)}{K_s + (s\tau_a/4)(K_s + 2)}. \qquad (10)$$

При $K_s \geq 1$ имеем $\varphi(s) \approx 1 - (s\tau_a/8)(1 + 4/K_s)$ и $\psi(t) \approx \delta(t) - (\tau_a/8)(1 + 4/K_s)\delta'(t)$. Тогда основное уравнение кинетики имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial f_1(c)}{\partial t} - \frac{\tau_a}{8}\left(1 + \frac{4}{K_s}\right)\frac{\partial^2 f_1(c)}{\partial t^2} = D_i \Delta c. \qquad (11)$$

Из сравнения (11) и (2) видно, что

$$c_2/c_0 \approx \tau_a f'_{1c}(1 + 4/K_s)/4\tau_i(1 + f'_{1c})^2. \qquad (11')$$

Таким образом, наличие входного сопротивления заметно сужает область применимости этого предельного случая: уже при $K_s \approx 1$ ошибка возрастает в 5 раз.

Если же $K_s \longrightarrow 0$, то из (10) следует $\varphi(s) \approx 2K_s/s\tau_a$, так что $\psi(t) \approx 2K_s/\tau_a$ и тогда $\partial c/\partial t + 2K_s f_1(c)\tau_i/\tau_a = D_i \Delta c$. Но при этом стадия преодоления входного сопротивления становится лимитирующей, и, следовательно, в первом приближении $c(r, t) \approx c_0$, а его оценку можно получить, если положить в уравнении $f(c) = f(c_0)$. Таким образом,

$$c(r, t) \approx c_0[1 - K_s\tau_i f_1(c_0)(1 - (r^*)^2)/2\tau_a c_0]. \qquad (12)$$

Такое же уравнение имеет место и во втором предельном случае, когда $\tau_i/\tau_a \ll 1$. Если $|s\tau_a| \gg 1$ ($\tau_i/\tau_a \ll 1$ при $t \approx \tau_i$) и $K_s \leq 1$, то из (9) следует

$$\varphi(s) \approx 2K_s/s\tau_a(1 + K_s/(s\tau_a)^{1/2}) \approx 2K_s/s\tau_a,$$

так как $I_0(x)/I_1(x) \approx 1$ при $x \longrightarrow \infty$. Так что и здесь $\psi(t) \approx 2K_s/\tau_a$. И тогда в соответствии с (12) величина ошибки в этом предельном случае

$$m \approx \tau_i K_s f_1(c_0)/2c_0\tau_a \ll 1, \quad K_s \leq 1. \qquad (12')$$

Если же $K_s \approx |s\tau_a|$, то (поскольку и здесь $f(c) = f(c_0)$)

$$c(r, t) \approx c_0[1 - 2K_s f_1(c_0)\tau_i \exp(K_s^2 t/\tau_a) \times$$

$$\times \operatorname{erfc}(K_s(t/\tau_a)^{1/2})/\tau_a](1 - (r^*)^2).$$

Отсюда при $K_s \leq 1$ следует (12), а если $K_s \gg 1$, то – (6) или (6').

Представление о ширине Δ интервала, если $K_s \ll 1$, не имеет физического смысла, так как при таких значениях K_s процесс лимитируется стадией преодоления входного сопротивления. Но при $K_s \approx 1$, в соответствии с (11') и (12), имеем

$$\Delta = K_s\left|\frac{f_1(c_0)}{2c_0} - \frac{4(1 + f'_{1c})^2}{(4 + K_s)f'_{1c}}\right|. \qquad (13)$$

Тогда для изотермы ленгмюровского типа

$$\Delta = \frac{K_s}{K_1(1+\gamma)^2(4 + K_s)} \times$$

$$\times \left|bK_1^2(1+\gamma) - ((1+\gamma)^2 + K_1)^2\right|, \qquad (14)$$

где $b = (4 + K_s)/8 \leq 1$. Условие $\Delta = 0$ приводит (14) к виду

$$K_1 = (1+\gamma)^2/[(b(1+\gamma))^{1/2} - 1].$$

Эта формула и определяет взаимосвязь между коэффициентом Генри и концентрацией сорбата,

при которых рассмотренные выше предельные случаи охватывают практически весь интервал τ_i/τ_a. Интересно отметить, что при малых концентрациях, т.е. в приближении Генри отсюда следует, что не существует таких значений K, при которых $\Delta = 0$. Минимальное же значение интервала нетрудно определить в этом случае из (14).

Отметим наиболее существенные результаты данного исследования. В тех случаях, когда процесс лимитируется переносом в транспортных порах и входное сопротивление отсутствует, ошибка, возникающая при учете лишь первого приближения, зависит от степени "крутизны" изотермы адсорбции (т.е. от угла наклона ее касательной к оси абсцисс). Но максимальное значение функции $f'_{1c}/4(1 + f'_{1c})^2$, входящей в (4), составляет ~0.06, и поэтому параметр $\tau_a/\tau_i \ll 16$. Такое возможно, очевидно, при достаточно высоких температурах, так как в нормальных условиях обычно $\tau_a/\tau_i > 10^2$. Увеличение же или уменьшение угла наклона касательной к оси абсцисс заметно, как следует из (4) и (11'), расширяет область применимости данного предельного случая. Однако причины здесь разные. При $f'_{1c} \gg 1$ изотерма адсорбции имеет прямоугольный вид, и поэтому подводимый к зоне сорбат будет поглощаться ею полностью при произвольном значении τ_i/τ_a. При $f'_{1c} \ll 1$ зоны слабо сорбируют, и это также не должно существенно ограничивать по величине параметр τ_i/τ_a. Учет же входного сопротивления, когда оно соизмеримо с диффузионным в микропористой зоне, напротив, приводит в этом случае к существенному сужению области применимости первого приближения (см. формулу (11')).

Во втором предельном случае приближение $c(r, t) \approx c_0$ справедливо, если $\tau_i/\tau_a \ll 4\pi c_0^2/f_1^2(c_0)$. Для сильно сорбирующих зон, когда $c_0/f_1(c_0) \ll 1$, этот предельный случай, по-видимому, трудно реализовать.

В качестве примера приведем оценки для линейной изотермы. Если $f(c_0) = Kc_0$, то $\tau_i/\tau_a \ll 4\pi K_1^{-2}$, и так как обычно $K \approx 10^2$–10^3, то $\tau_i/\tau_a \ll 10^{-3}$–$10^{-5}$, что маловероятно. В случае же слабо сорбирующих зон, когда $c_0/f_1(c_0) \geq 1$, область применимости может быть достаточно широкой. Она заметно расширяется и при учете входного сопротивления (см. (12')). В самом деле, приближение $c(r, t) \approx c_0$ при $K_s \approx 1$ выполнимо, если $\tau_i/\tau_a \ll 2c_0/K_s f_1(c_0)$, т.е. ограничения, накладываемые на отношение τ_i/τ_a, менее жесткие, чем в случае, когда $K_s \gg 1$. Для сильно сорбирующих зон при малых концентрациях это условие выглядит как $\tau_i/\tau_a \ll 2(K_s K_1)^{-1}$ и так как $K \approx 10^2$–10^3, то $\tau_i/\tau_a \ll 2(10^{-2}$–$10^{-3})$, что вполне экспериментально наблюдаемо при не очень высоких температурах.

Что же касается величины Δ, то, как видно из соответствующих уравнений, входное сопротивление приводит к заметному ее уменьшению, так как оно в большей степени сужает данный интервал при $\tau_i/\tau_a \ll 1$ (см. формулы (6') и (12')), чем его расширяет в первом предельном случае (формулы (4) и (11')).

В заключение отметим, что аналогичный подход может быть применен и для систем с другой геометрией. Полученные при этом формулы будут, очевидно, отличаться от приведенных в данной работе лишь численными коэффициентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотарев П.П.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 583.
2. *Золотарев П.П., Дубинин М.М.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 136.
3. *Абаржи И.И., Малкин Э.С.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2545.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 712–717

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.7:541.183

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

© 2000 г. **В. Я. Давыдов*, Е. В. Калашникова*, В. Л. Карнацевич**, М. А. Лопатин****

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

** *Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*

Поступила в редакцию 20.02.99 г.

Определены термодинамические характеристики адсорбции органических соединений разных классов на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} и для сравнения на графитированной термической саже. Показано, что адсорбционный потенциал поверхности кристаллов фуллерена много меньше, чем графитированной сажи. Определены вклады различных молекулярных групп или фрагментов молекул в константу адсорбционного равновесия и теплоту адсорбции при малых заполнениях, позволяющие оценить константы равновесия и теплоты адсорбции на кристаллах фуллерена и графитированной саже для большого числа органических соединений.

Хроматография и адсорбция позволяют изучать межмолекулярные взаимодействия молекул фуллерена с различными соединениями. Характер этих взаимодействий определяет физико-химические свойства фуллеренов. Первые попытки изучить адсорбцию органических соединений на кристаллах фуллеренов с помощью газовой хроматографии были предприняты в [1–4]. В то время фуллерен C_{60} в количествах, необходимых для заполнения колонки, был недоступен, и поэтому небольшие количества фуллерена наносили на инертный носитель с малой удельной поверхностью и получившийся адсорбент использовали для хроматографического определения термодинамических характеристик адсорбции органических соединений на нанесенном фуллерене. Хотя влияние инертного носителя на хроматографический процесс было невелико, все же нельзя его исключить полностью и, кроме того, трудно было определить состояние фуллерена на поверхности носителя. Довольно сложно было установить, располагается ли фуллерен равномерными слоями или образуются кристаллы C_{60} на поверхности носителя при выпаривании растворителя в процессе нанесения фуллерена. В связи с этим возникали осложнения в определении удерживаемого объема V_a ($см^3/м^2$).

Тем не менее были получены предварительные данные о межмолекулярных взаимодействиях фуллерена с органическими соединениями, которые давали представление об отличии этих взаимодействий на фуллерене и на адсорбенте Карбопаке, близком по свойствам к графитированной саже (ГТС).

В настоящей работе определены термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} без носителя и сопоставлены с соответствующими характеристиками адсорбции на ГТС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удельную поверхность адсорбентов определяли методом БЭТ по изотермам адсорбции азота при 77 K на анализаторе поверхности и пористости (Модель 2100 D, Микромеритикс, США). Удерживаемый объем органических соединений измеряли в интервале 333–373 K на хроматографе "Цвет И" со стеклянной колонкой 730 × 2 мм, наполненной кристаллами фуллерена (чистота 99.9%, 2.71 г, s = 0.15 $м^2/г$). Чистоту кристаллов фуллерена определяли на жидкостном хроматографе "Хеминерт" с ультрафиолетовым детектором при λ = 254 нм на колонке, наполненной Лихросорбом Диол, с *н*-гексаном в качестве элюента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны изотермы адсорбции азота на молекулярных кристаллах C_{60} и для сравнения на графитированной саже FTG-D-5 (близка по свойствам графитированной саже Sterling MT 3100°D4). Изотермы адсорбции показывают, что существует огромное различие адсорбционных потенциалов молекулярных кристаллов фуллерена и графитированных углеродных частиц. Константа C уравнения БЭТ для графитированной сажи равна 1000, тогда как для кристаллов фуллерена – только 42. Это означает, что адсорбционный потенциал ГТС много больше, чем кристаллов фуллерена. Качественно подобные ре-

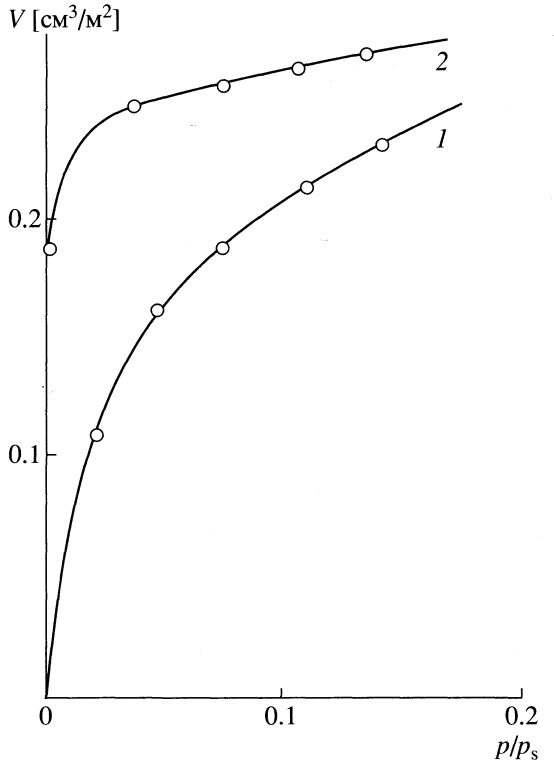


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 K на графитированной термической саже (*1*) и на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} (*2*).

зультаты получены и в [2–4], но в данной работе адсорбция азота измерена на молекулярных кристаллах фуллерена без подложки. Поэтому можно ожидать более слабую адсорбцию и соответственно меньшее удерживание в хроматографии на кристаллах фуллерена по сравнению с адсорбцией на ГТС. Меньший адсорбционный потенциал кристаллов фуллерена должен отразиться на значениях удерживаемого объема (константы адсорбционного равновесия, т.е. константы Генри) органических соединений, а также на теплоте их адсорбции. Теплоты адсорбции и изменения стандартной энтропии адсорбции были рассчитаны из температурной зависимости удерживаемых объемов изученных веществ.

На рис. 2–5 показаны зависимости удерживаемых объемов соединений от температуры. Из этих данных методом наименьших квадратов рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции, которые представлены в табл. 1. Данные табл. 1 показывают, что дисперсионные взаимодействия молекул с поверхностью молекулярных кристаллов фуллерена C_{60} меньше, чем с поверхностью ГТС и поэтому значения константы адсорбционного равновесия (V_a) *н*-алканов и ароматических соединений на C_{60} существенно меньше, чем на ГТС. В то же время ароматические и алифатические спирты и электронодорные соединения такие как кетоны, нитрилы, амины адсорбируются лучше на поверхности кристаллов фуллерена, чем на ГТС. Это связано с тем, что

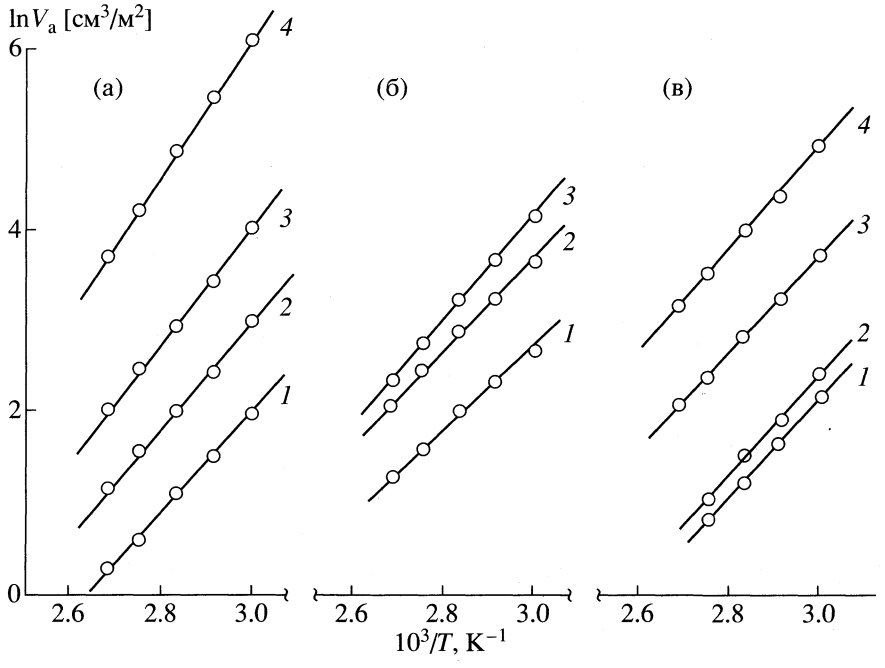


Рис. 2. Влияние температуры на удерживаемые объемы V_a на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} некоторых *н*-алканов (а: *1* – октан, *2* – нонан, *3* – декан, *4* – додекан), непредельных углеводородов (б: *1* – нонен-1, *2* – децен-1, *3* – дибутилацетилен) и ароматических углеводородов (в: *1* – этилбензол, *2* –*о*-ксилол, *3* – 1,3,5-триметилбензол, *4* – нафталин).

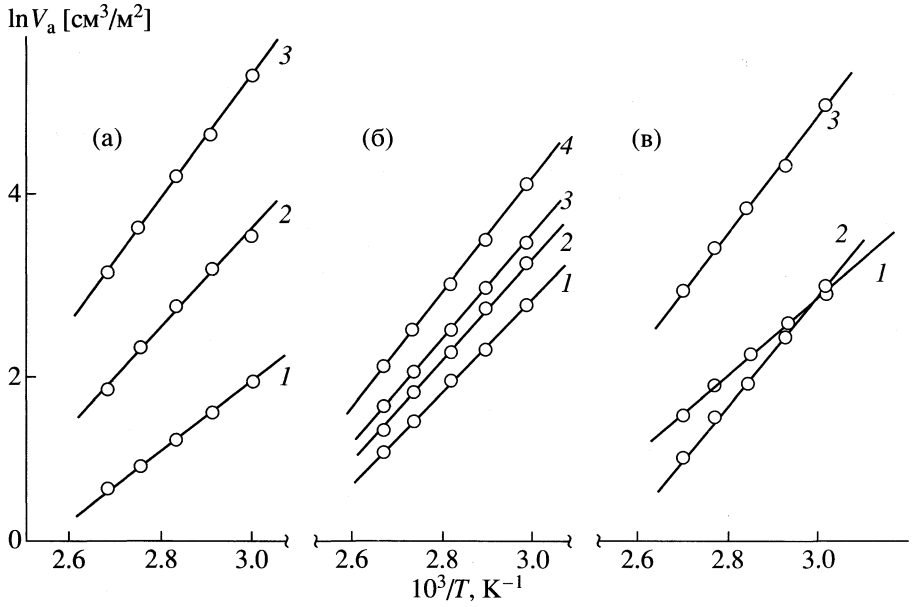


Рис. 3. Влияние температуры на удерживаемые объемы V_a на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} некоторых хлорированных углеводородов (а: *1* – хлорбензол, *2* – *о*-дихлорбензол, *3* – нонилхлорид), сложных эфиров (б: *1* – бутилацетат, *2* – пропилбутират, *3* – амилацетат, *4* – бутилбутират) и простых эфиров (в: *1* – метилфениловый эфир, *2* – дибутиловый эфир, *3* – диамиловый эфир).

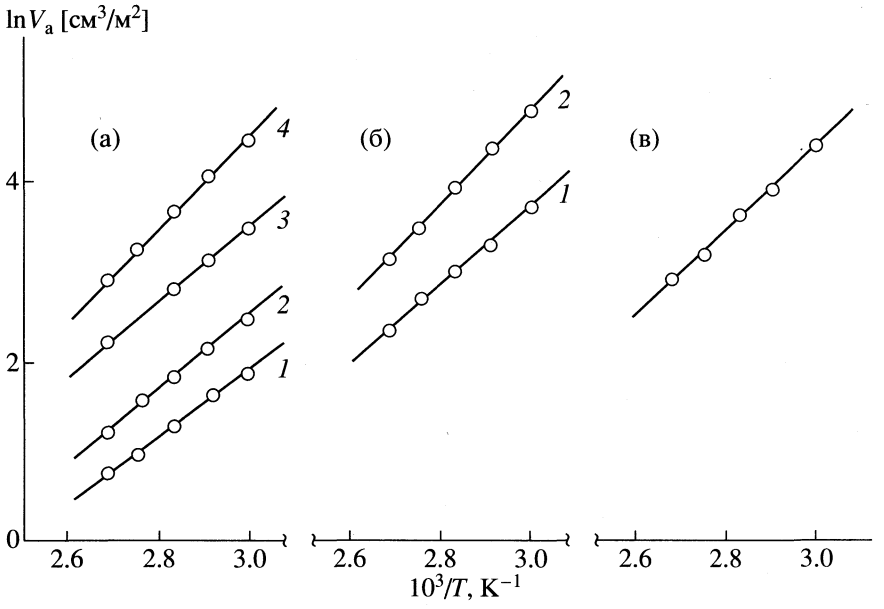


Рис. 4. Влияние температуры на удерживаемые объемы V_a на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} некоторых спиртов (а: *1* – *н*-пропанол, *2* – *н*-бутанол, *3* – *н*-пентанол, *4* – фенол), кетонов (б: *1* – дипропилкетон, *2* – ацетофенон) и нитробензола (в).

проявляются электронодонорные и электроноакцепторные свойства молекул фуллерена в поверхностном слое молекулярных кристаллов C_{60}.

Для таких молекул как нитробензол и бензонитрил благодаря вкладу электронодорных групп во взаимодействие с фуллереном снижение адсорбции (уменьшение константы Генри) по сравнению с адсорбцией на ГТС много меньше, чем, например, для этилбензола, не имеющего таких электронодонорных групп.

Рассматривая адсорбционное взаимодействие молекул с различными функциональными группами в целом, иногда трудно определить особенности этого взаимодействия и механизм адсорб-

ции, так как увеличение вклада во взаимодействие одной группы может компенсироваться уменьшением вклада другой. Поэтому важно определить вклады различных функциональных групп в термодинамические характеристики адсорбции и рассматривать механизм адсорбции в соответствии с этими данными.

При адсорбции из газовой фазы вклады групп одного и того же вида в изомерах будут различны, на чем основан хроматоскопический метод определения структуры молекул [9]. Однако, если выбрать производные *н*-алканов и ароматических соединений, например, можно предположить, что вклады одинаковых групп разных соединений в термодинамические характеристики адсорбции из газовой фазы будут одинаковы [1–4]. Тогда логарифм удерживаемого объема соединений ($\ln V_a$) можно представить как

$$\ln V_a = \sum (\ln V_{ai}) n_i, \qquad (1)$$

где V_{ai} – вклад i-й группы в удерживаемый объем, а n_i – число таких групп в молекуле. Из удерживаемых объемов соединений, имеющих разное число одинаковых групп, можно рассчитать вклады этих групп в удерживание, решая систему линейных уравнений методом наименьших квадратов [1–4].

Температурная зависимость V_{ai} дает возможность определить вклад различных групп в теплоту адсорбции соединений при малых заполнениях, используя уравнение

$$\ln V_{ai} = q_i/RT + (\Delta \bar{S}_i^\circ + R)/R, \qquad (2)$$

где V_{ai}, q_i и $\Delta \bar{S}_i^\circ$ – вклады i-й группы в удерживаемый объем (или в константу адсорбционного равновесия), теплоту адсорбции при малых заполнениях и дифференциальную энтропию адсорбции.

Как было показано в [2–4], теплоту адсорбции можно представить в виде

$$q = \sum q_i n_i, \qquad (3)$$

где q_i – вклад i-й группы в теплоту адсорбции, а n_i – число таких групп. Решая систему линейных уравнений (3) для ряда соединений, можно определить q_i.

В табл. 2 представлены вклады различных функциональных групп или фрагментов молекул в удерживаемый объем (V_{ai}), рассчитанные по уравнению (1), и в теплоту адсорбции (q_i), рассчитанные по уравнению (3). Из табл. 2 видно, что вклады полярных групп (электронодонорных и электроноакцепторных групп) в константу адсорбционного равновесия больше при адсорбции на молекулярных кристаллах фуллерена, чем при адсорбции на ГТС, тогда как вклады метильных, метиленовых и других неполярных групп при адсорбции на фуллерене много меньше, чем при адсорбции на ГТС.

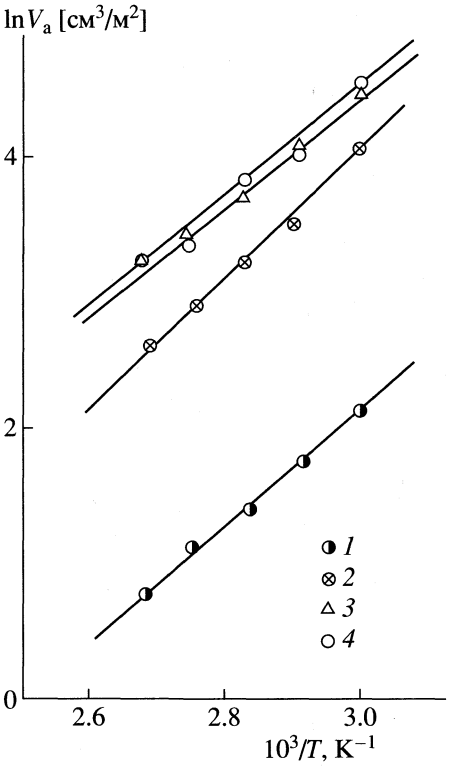


Рис. 5. Влияние температуры на удерживаемые объемы V_a на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} некоторых нитрилов (*1* – бутиронитрил, *2* – бензонитрил) и аминов (*3* – триэтиламин, *4* – пиридин).

Вклады молекулярных групп в теплоту адсорбции легко могут быть рассчитаны из теплоты адсорбции по уравнению (3), минуя промежуточные вычисления зависимости V_{ai} от температуры.

Данные табл. 1 и 2 показывают, что не во всех случаях большим удерживаемым объемам соединений на фуллерене C_{60} соответствуют большие теплоты адсорбции. Из табл. 2 следует, что при адсорбции на кристаллах фуллерена C_{60} некоторые группы имеют сравнительно высокие вклады в константу адсорбционного равновесия, тогда как вклады этих групп в теплоту адсорбции отрицательны. При адсорбции на ГТС лишь группа >N– имеет небольшой отрицательный вклад в теплоту адсорбции, что уже наблюдалось в [1–4].

Таким образом, как хроматографические, так и адсорбционные данные показывают, что адсорбционный потенциал молекулярных кристаллов C_{60} много меньше, чем графитированных углеродных адсорбентов. Из приведенных данных следует, что рассчитанные вклады молекулярных групп или фрагментов адсорбированных молекул могут быть использованы для оценки констант адсорбционного равновесия и теплоты адсорбции

Таблица 1. Удерживаемые объемы V_a ($см^3/м^2$) при 363 K, теплоты адсорбции q или $-\Delta U$ при малых заполнениях (кДж/моль) и изменения стандартной дифференциальной энтропии адсорбции $-\Delta\bar{S}^\circ$ (Дж/(моль K)) некоторых органических соединений на кристаллах фуллерена C_{60} и на графитированной саже Sterling MT 3100° D4 (ГТС) [(5–8)]

Соединение	C_{60}			ГТС		
	V_a	q	$-\Delta\bar{S}^\circ$	V_a	q	$-\Delta\bar{S}^\circ$
1. *н*-Октан	1.8	45.8	120.8	86	49.4	107.3
2. *н*-Нонан	4.8	48.0	119.2	476	55.6	110.1
3. *н*-Декан	11.8	52.3	123.4	1443	60.2	113.5
4. *н*-Додекан	70	60.7	131.3	25730	71.8	121.5
5. Нонен-1	4.8	42.6	105.2	180	54.6	107.1
6. Децен-1	12.4	44.7	102.9	636	58.0	105.9
7. Дибутилацетилен	17.1	47.5	107.7	427	58.9	111.8
8. Нафталин	37.3	44.6	92.6	2378	62.2	114.9
9. 1,3,5-Триметилбензол	11.8	42.4	95.7	582	59.9	120.2
10. Этилбензол	2.5	45.8	118.9	36	47.0	108.0
11. *о*-Ксилол	2.9	46.7	119.4	116	52.6	113.6
12. *п*-Ксилол	3.5	39.1	96.9	116	52.6	113.6
13. Хлорбензол	2.7	31.0	77.0	27	43.8	101.4
14. *о*-Дихлорбензол	10.4	39.7	89.1	189	55.3	108.7
15. Хлористый нонил	38.7	53.5	116.8	2135	66.2	118.7
16. Дибутиловый эфир	4.7	46.5	115.3	156	52.2	121.5
17. Диамиловый эфир	31.5	46.0	98.6	2687	65.5	133.9
18. Метилфениловый эфир	6.6	37.6	87.9	86	51.7	124.2
19. Дипропилкетон	14.9	34.7	73.5	39	46.6	117.4
20 Ацетофенон	28.4	44.5	93.8	276	55.3	105.7
21. Бутилацетат	4.6	42.0	102.5	18.2	44.7	118.6
22. Амилацетат	7.9	26.8	111.3	72	49.7	120.9
23. Пропилбутират	5.8	46.3	112.6	54	47.5	117.5
24. Бутилбутират	12.4	51.9	121.6	211	59.9	126.0
25. *н*-Пропиловый спирт	2.5	28.3	70.0	0.33	28.5	108.5
26. *н*-Бутиловый спирт	4.6	29.4	68.5	1.02	34.8	114.9
27. *н*-Амиловый спирт	11.0	31.8	66.9	4.6	39.8	116.0
28. Фенол	24.4	41.3	86.8	35	49.5	106.8
29. Бутиронитрил	3.1	36.7	90.8	0.88	33.0	93.2
30. Бензонитрил	18.1	36.8	77.0	36	50.0	116.2
31. Нитробензол	23.4	36.4	73.3	145	54.9	109.9
32. Пиридин	27.2	33.4	63.2	3.2	41.0	111.6
33. Триэтиламин	29.2	32.8	61.7	10.4	36.0	87.9

Таблица 2. Вклады групп или фрагментов молекул в удерживаемый объем V_{ai} ($см^3/м^2$) при 363 K и в теплоту адсорбции q_i (кДж/моль) ряда органических соединений на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} и на графитированной саже (ГТС)

Фрагмент	C_{60}		ГТС		Фрагмент	C_{60}		ГТС	
	V_{ai}	q_i	V_{ai}	q_i		V_{ai}	q_i	V_{ai}	q_i
1. $-CH_3$	0.165	12.20	0.218	6.11	10. >C=O	24.216	0.58	8.435	11.11
2. $-CH_2-$	2.125	3.54	3.581	6.06	11.–COO–	12.810	8.17	7.901	13.99
3. $-CH=CH_2$	0.347	8.41	0.387	10.81	12. $-OH_{al}$	3.159	6.99	0.115	10.08
4. –C≡C–	6.782	1.83	4.233	10.33	13. $-OH_{ar}$	3.119	14.03	0.397	12.39
5. >CH	0.868	6.35	1.216	5.77	14. $-CN_{al}$	4.145	16.90	0.313	14.77
6. ≥C–	15.884	–4.50	32.976	8.24	15. $-CN_{ar}$	2.313	9.53	0.409	12.89
7. ≥C–(orto)	11.756	–2.17	27.312	8.12	16. $-NO_2$	2.991	9.13	1.646	17.79
8. –Cl	0.388	8.99	0.337	8.37	17. ≥N	55.244	1.64	1.198	12.13
9.–O–	2.975	–2.59	2.431	5.64	18. >N–	672.700	–14.44	21.695	–0.52

большого числа органических соединений, имеющих те же группы, что и изученные соединения, при адсорбции на молекулярных кристаллах фуллерена C_{60} и графитированной термической саже.

Работа выполнена при поддержке по Программе "Фуллерены и атомные кластеры" (грант 98064) и Российского фонда фундаментальных исследований "Поддержка ведущих научных школ" (код проекта № 96-15-97469.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davydov V.Ya., Filatova G.N., Khrustaleva N.M., Roshchina T.M.* Fullerenes. Recent advances in the chemistry and physics of fullerene and related materials / Ed. by R.S. Ruoff, K.M. Kadish. Pennington. N.J.: The Electrochemical Soc. Inc., 1995. V. 2. P. 1610.
2. *Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Г.Н., Хрусталева Н.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1680.
3. *Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Г.Н., Хрусталева Н.М.* // Там же. 1996. Т. 70. № 10. С. 1857.
4. *Davydov V.Ya.* Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Ed. by A. Dabrowski, V.A. Tertyhk. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 899.
5. *Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S. et al.* // Chromatographia. 1979. V. 12. P. 799.
6. *Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Makogon A.M., Scherbakova K.D.* // Ibid. 1975. V. 8. P. 399.
7. *Kiselev A.V., Polotnuyuk E.B., Scherbakova K.D.* // Ibid. 1981. V. 14. P. 478.
8. *Киселев А.В., Полотнюк Е.Б., Щербакова К.Д.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 226. С. 892.
9. *Киселев А.В.* Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. 1982. № 2. С. 180.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 718–724

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 577.352.333

ОЦЕНКА ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЛИПОФИЛЬНОСТИ АЦИЛОВ ПРИ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛИПИДОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

© 2000 г. В. П. Пчелкин

Российская академия наук, Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева, Москва

Поступила в редакцию 23.11.98 г.

Проведено сравнение результатов распределительной хроматографии фенэтиловых и фенациловых эфиров высших жирных кислот, а также *rac*-1,2-диацилглицеринов с подвижными фазами, включавшими метанольный раствор нитрата серебра. На основании данных по изменению химического потенциала молекул показано, что эквивалентная липофильность остатков олеиновой, линолевой и линоленовой кислот, входящих в состав липидов разных классов, зависит как от комплексообразующей способности каждого остатка, так и от строения этих молекул.

Как правило, какая-либо весьма сложная смесь молекул одного и того же класса ацилсодержащих липидов, которые отличаются друг от друга числом атомов углерода (m_i) и/или количеством олефиновых связей (e_i) в каждом ацильном остатке, имеющем собственную величину эквивалентной липофильности $(L_3)_i$, образует в условиях обращенно-фазового (ОФ) разделения в хроматографической системе с нитратом серебра отдельные фракции различной гидрофобности [1, 2]. В настоящее время такое разделение можно осуществить с помощью методов тонкослойной (ТСХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с обращенной фазой (Ag^+ОФ ТСХ [2] и Ag^+ОФ ВЭЖХ [3] соответственно).

К сожалению, гидрофобность относительно дешевой октильной привитой фазы часто весьма низка для высокоселективного Ag^+ОФ ВЭЖХ-разделения сложных смесей молекул нативных триацилглицеринов, включающих главным образом остатки высших жирных кислот; дефицит ионов серебра в подвижной фазе, диктуемый необходимыми условиями эксплуатации УФ-детектора, по-видимому, весьма благоприятствует циклизации липофильных производных некоторых ненасыщенных кислот природного происхождения с m_i от 16 до 22 [3].

Цель данной работы заключалась в поиске общих закономерностей снижения липофильности молекул различных ацилсодержащих липидов при добавлении в хроматографическую систему известного π-комплексообразующего агента.

Поиск закономерностей, общих для обоих методов, проводили путем сравнения между собой опубликованных ранее результатов собственных опытов по Ag^+ОФ ТСХ диацилглицеринов (ДАГ) в системе метанол + борная кислота + нитрат серебра/*н*-тетрадекан на пластинках Silufol [2], а также литературных данных по Ag^+ОФ ВЭЖХ некоторых липофильных производных жирных кислот в водно-метанольном растворе нитрата серебра на колонке, заполненной частицами с привитой октильной фазой Spherisorb S5C8 [3]. Хотя в полной мере такое сравнение, вероятно, не вполне корректно, в настоящей работе для выявления общих черт поведения липидов, состоявших из одинаковых ацильных остатков, в этом направлении был все же сделан первый шаг, который, возможно, позднее будет оправдан.

Задача исследования состояла в получении максимально объективной (несмотря на различие использованных методов) количественной оценки расхождения наблюдаемых величин эквивалентной липофильности остатков одних и тех же наиболее распространенных в природе ненасыщенных жирных кислот – олеиновой (Ole), линолевой (Lin) и линоленовой (Lnn) – с их номинальными значениями $(L_1)_i = m_i - 2e_i$, $(L_2)_i = m_i - 2e_i - 1$ или $(L_3)_i = m_i - 2p_i - 1$ (где p_i – относительная полярность их координационных комплексов с ионами серебра [2]), а также сопутствующих подобному расхождению вариаций химического потенциала молекул их фенэтиловых (E) и фенациловых (A) эфиров или *rac*-1,2-ДАГ, включавших остатки лишь этих кислот, по сравнению с теми молекулами, которые состояли исключительно из остатков стеариновой (Ste) кислоты.

Отмеченное ранее [4–6] повышенное сродство ионов серебра к карбонильной группе преимущественно моноеновых липидов наблюдается при пониженных значениях pH на поверхности силикагеля в условиях Ag^+ВЭЖХ липидов. Напротив, в слабощелочной среде (которая, по-видимому, все же вполне может иметь место либо в тонком слое силикагеля, удерживаемого очень богатым свободными гидроксильными группами связую-

щим материалом (крахмалом) на амфотерных алюминиевых подложках, либо в случае постоянного слоя инертного носителя натриевосиликатных стеклянных пластинок с развитой внешней поверхностью, а также при избытке борат-анионов) сродство катионов Ag^+ к карбонильной группе ди- и триеновых липидов может резко ослабеть, в то время как взаимодействие каждого такого катиона со второй олефиновой π-связью ацила – заметно усилиться. Наконец, в условиях нейтральной среды оба варианта взаимодействия ионов серебра с ненасыщенными ацильными группами могут, по-видимому, конкурировать между собой.

Если число e_i в ацилах с одинаковым m_i будет увеличиваться в арифметической прогрессии, то время удерживания π-комплексов липидных молекул на адсорбенте может возрасти уже в геометрической прогрессии [7, 8]. Этому в определенной степени могут дополнительно способствовать свойства кислородных соединений бора, объясняемые его положением в Периодической системе перед углеродом и азотом, которые, вероятно, предоставляют (по сравнению с аналогичными соединениями последнего) возможность в какой-то мере подавлять циклизацию ацилов в борьбе за взаимодействие с карбонильной группой в структурах π-комплексов ненасыщенных липидов с ионами серебра [9]. Это, на наш взгляд, в значительной мере объясняет не полуторакратное, а трехкратное падение (по сравнению с (*sn*-1,2-)дистеароилглицерином (Ste_2Gro)) суммарной величины эквивалентной липофильности обеих ацильных цепей молекулы дилиноленоилглицеринов (Lnn_2Gro) при добавлении нитрата серебра в хроматографическую систему, включающую боратные производные [2]

$$\begin{array}{l} \mathrm{H_2C{-}OCOR^1}\ (m_i)_{sn\text{-}1},\ (e_i)_{sn\text{-}1} \\ (m_i)_{sn\text{-}2},\ (e_i)_{sn\text{-}2}\ \mathrm{R^2OCO{-}CH} \\ \mathrm{H_2C{-}OH} \end{array}$$

R^1, R^2 – ацильные остатки с одинаковым или различным числом атомов углерода m_i и количеством олефиновых связей e_i в каждой цепи.

АНАЛИЗ ДАННЫХ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Математический анализ различий в поведении пары моноеновых видов ДАГ с $\Delta e = 0$, но с $\Delta m = 2$ (например, стеароилолеоил- и пальмитоилолеоилглицеринов (SteOleGro и PamOleGro) соответственно) при Ag^+TCX показывает, что разность их химических потенциалов эквивалентна примерно 0.7 от их ненасыщенности (или значения p_i [10]). Полагая, что величина последнего равна 1.2 кДж/моль [8], эта разность должна соответствовать примерно 0.8 кДж/моль. Таким образом, условие $\Delta m = 1$ отражает изменение химических потенциалов моноеновых молекул ДАГ на 0.4 кДж/моль, это значение весьма близко к величине вклада метиленовой группы, приведенной в работе [11].

Данный факт позволяет количественно оценить различия химических потенциалов, например, пары Ste_2Gro и Lnn_2Gro при ОФ ТСХ и при Ag^+ОФ ТСХ этих ДАГ. Вполне допустимо предположить, что в условиях ОФ ТСХ липофильность ДАГ также связана с химическим потенциалом (μ) молекулы ДАГ

$$\Delta\mu_X R^{-1}T^{-1} = \ln[(R_{fB}^{-1} - 1)(R_{fA}^{-1} - 1)^{-1}], \qquad (1)$$

где $\Delta\mu_X$ – разность величин μ соединений B и A, отличающихся друг от друга наличием в B группы X, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура [12].

Путем преобразования правой части уравнения (1) можно найти, что

$$\Delta\mu_X R^{-1}T^{-1} = \ln[(l_f - l_B)(l_f - l_A)^{-1}] + \ln(l_A l_B^{-1}), \qquad (2)$$

где l_f, l_A и l_B – расстояния на пластине от старта до фронта растворителей, а также до зон соединений A и B соответственно.

Если в опытах по ОФ ТСХ смесей ДАГ в качестве пары таких соединений взять их динасыщенные (SS, например, Ste_2Gro) и любые иные (XX, например, Lnn_2Gro) компоненты, то в этом случае можно утверждать, что

$$\Delta\mu_X R^{-1}T^{-1} = \ln[(l_f - l_{SS})(l_f - l_{XX})^{-1}] + \ln(l_{XX} l_{SS}^{-1}), \qquad (3)$$

где l_{SS} и l_{XX} – расстояния от старта до зон SS и XX соответственно. Так как в случае проточной ТСХ расстояние от стартовой точки до границы фронта подвижной фазы по окончании разделения, а следовательно, и индекс удерживания отдельных зон относительно этого фронта (R_f) не могут быть определены, то для измерения хроматографической подвижности вместо R_f применяли значения удерживания зон относительно величин удерживания какого-либо стандарта ДАГ (например, $(R_{st})_{XX} = l_{XX} l_{st}^{-1}$). Поскольку $(R_{st})_{XX}(R_{st})_{SS}^{-1} = l_{XX} l_{SS}^{-1}$, то правая часть уравнения (3) может быть выражена или в форме

$$\ln[(l_f - l_{SS}) l_{st}^{-1}(l_f - l_{XX})^{-1} l_{st}] + \ln(l_{XX} l_{st}^{-1} l_{SS}^{-1} l_{st}), \qquad (4)$$

или в форме

$$\ln\{[(R_{st})_f - (R_{st})_{SS}][(R_{st})_f - (R_{st})_{XX}]^{-1}\} + \ln[(R_{st})_{XX}(R_{st})_{SS}^{-1}]. \qquad (5)$$

Таблица 1. Значения слагаемых $\Delta\mu_X/RT$ в правой части уравнения (3) для некоторых индивидуальных видов ДАГ [а] (1, 2 и 3 – первое слагаемое, второе слагаемое и сумма)

ДАГ	ОФ ТСХ[б]				Ag^+ОФ ТСХ[в]			
	R_f [13]	1	2	3	x [2]	1	2	3
SteSte	0.20	0	0	0	0.04	0	0	0
SteOle	0.28	0.10	0.34	0.44	0.15	0.08	1.32	1.40
OleOle	0.36	0.22	0.59	0.81	0.30	0.20	2.02	2.22
SteLin	0.36	0.22	0.59	0.81	0.30	0.20	2.02	2.22
OleLin	0.44	0.36	0.79	1.15	0.43	0.32	2.37	2.69
SteLnn	0.44	0.36	0.79	1.15	0.51	0.40	2.55	2.95
LinLin	0.52	0.51	0.96	1.47	0.51	0.40	2.55	2.95
OleLnn	0.52	0.51	0.96	1.47	0.69	0.60	2.85	3.45
LinLnn	0.60	0.69	1.10	1.79	0.83	0.80	3.03	3.83
LnnLnn	0.68	0.92	1.22	2.14	1	1.11	3.22	4.33

[а] Для расчета разности химических потенциалов $\Delta\mu_X$ при ОФ ТСХ и Ag^+ОФ ТСХ *rac*-1,2-ДАГ с m = 36 по сравнению со *sn*-1,2-Ste_2Gro.

[б] В системе смесь метанола и триметилбората (92.7 : 7.3, об.%/*н*-тетрадекана на пластинках с постоянным слоем Хроматона N ("Хемапол", Чехия, размер частиц 0.100–0.125 мм [13]).

[в] В системе 5%-ный раствор борной кислоты в метаноле, насыщенный нитратом серебра/*н*-тетрадекан на пластинках Silufol 5/40 [2].

Используя при обработке данных ОФ ТСХ свободных ДАГ известные значения R_f [13], а в случае Ag^+ОФ ТСХ этого класса вместо величин R_{st} – значения их подвижности x относительно Lnn_2Gro [2], можно рассчитать после ОФ ТСХ и Ag^+ОФ ТСХ разность химических потенциалов девяти индивидуальных видов *rac*-1,2-ДАГ по сравнению с *rac*-1,2-Ste_2Gro с одинаковой общей длиной цепи m, равной 36. Эти значения приведены в табл. 1.

Видно, что при любом варианте фракционирования ДАГ первое слагаемое правой части уравнений (4) и (5) для одних и тех же индивидуальных видов ДАГ почти не претерпевает заметных изменений. В то же время его второе слагаемое, например, для X = Lnn при ОФ ТСХ и Ag^+ОФ ТСХ представляет собой разные величины (1.22 и 3.22 соответственно), отличающиеся между собой на 2.0. Иными словами, при увеличении ненасыщенности ДАГ одно из слагаемых, совпадающее с результатом вклада одного атома С, растет крайне медленно, причем его доля в изменении потенциала координационного комплекса молекулы ДАГ с ионами серебра при переходе от Ste к Lnn неуклонно снижается, тогда как вклад другого возрастает почти на $2p_{Lnn} = 2 \times 5.45$, симулируя укорочение цепей почти на одиннадцать углеродных атомов.

Величина $\Delta\mu_X$, равная $0.18RT$ и соответствующая наличию в любой ацильной цепи липида дополнительной метиленовой группы, отражает изменение химических потенциалов молекул гомологов ДАГ около 0.4 кДж/моль (при комнатной температуре). Это позволяет количественно оценить различия химических потенциалов, например, пары Ste_2Gro и Lnn_2Gro при ОФ ТСХ этих ДАГ в 9.1 кДж/моль, а при Ag^+ОФ ТСХ – как в два раза большие – 18.2 кДж/моль; данные для некоторых других видов ДАГ с m = 36 тоже приведены в табл. 1. В соответствии с величинами p_i, найденными ранее [10], разность химических потенциалов такой пары при Ag^+ТСХ в тех же температурных условиях должна составлять 13.1 кДж/моль.

ДАННЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Можно отметить некоторые закономерности, общие не только при Ag^+ОФ ТСХ свободных ДАГ, но и в случае Ag^+ОФ ВЭЖХ производных жирных кислот на привитой октильной фазе [3]. Так, наблюдавшееся нами ранее для ДАГ [2] дополнительное снижение гидрофобности ненасыщенных ацильных групп можно было обнаружить в результате разделения для всех членов ряда производных ненасыщенных жирных кислот с одинаковым m_i = 18, но разным e_i, для которых различия между величинами их ненасыщенности в полтора раза выше ожидаемых [3]. Из той же работы можно количественно оценить различия химических потенциалов некоторых видов фенэтиловых (E) эфиров,

$$C_6H_5–CH_2–CH_2–OCOR,\ m_i, e_i$$

например, пары фенэтилстеарат–фенэтиллиноленат (ESte–ELnn) при ОФ ВЭЖХ в 1.8 кДж/моль, а при Ag^+ОФ ВЭЖХ – в 5.8 кДж/моль; получен-

Таблица 2. Значения $\Delta\mu_X/RT$ фенэтиловых (Е) или фенациловых (А) эфиров жирных кислот с $m_i = 18$ и отклонения этих значений по сравнению с фенэтилстеаратом или фенацилстеаратом ($\Delta\mu_{Ste}/RT$)

Ацил	ОФ ВЭЖХ[a]				Ag^+ОФ ВЭЖХ[б]				e_i
	$\lg k'$	$\ln k'$	$K \times e_i$	$\ln k'_{Ste} - \ln k'_X$	$\lg k'$	$\ln k'$	$K \times e_i$	$\ln k'_{Ste} - \ln k'_X$	
				Еацил					
Ste	0.85	1.95	0	0	0.85	1.95	0	0	0
Ole	0.75	1.73	0.23[в]	0.22	0.40	0.92	0.80[д]	1.03	1
Lin	0.65	1.50	0.46[в]	0.45	0.18	0.42	1.60[д]	1.53	2
Lnn	0.53	1.22	0.69[в]	0.73	−0.16	−0.37	2.40[д]	2.32	3
				Аацил					
Ste	0.53	1.22	0	0	0.53	1.22	0	0	0
Ole	0.45	1.03	0.22[е]	0.19	0.28	0.64	0.61[ж]	0.58	1
Lin	0.35	0.81	0.44[е]	0.41	0.04	0.09	1.22[ж]	1.13	2
Lnn	0.22	0.51	0.66[е]	0.71	−0.30	−0.69	1.83[ж]	1.91	3

[a,б] В системе смесь метанола и 0.08 М водного раствора нитрата аммония[а] или нитрата серебра[б] (88 : 12 (об. %)) колонка 250 мм × 4.6 мм с частицами Spherisorb S5C8 [3], [в] $K = 0.23 = 0.18 \times 1.28$, [д] $K = 0.80 = 0.18 \times 4.45$, [е] $K = 0.22 = 0.18 \times 1.22$, [ж] $K = 0.61 = 0.18 \times 3.39$.

ные данные для трех видов Е-эфиров ненасыщенных жирных кислот с $m_i = 18$ сведены в табл. 2.

Очевидно, что разность химических потенциалов такой пары при добавлении ионов Ag^+ составляет $1.59RT$ (или 4.0 кДж/моль при комнатной температуре). В свою очередь, разность химических потенциалов той же пары в случае их фенациловых (А) эфиров при ОФ ВЭЖХ равна 1.8 кДж/моль

$$C_6H_5\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}OCOR, \quad m_i, e_i,$$

а при Ag^+ОФ ВЭЖХ – уже 4.8 кДж/моль; полученные данные для А-эфиров тех же видов жирных кислот тоже представлены в табл. 2. Разность химических потенциалов пары фенацилстеарат–фенациллиноленат (ASte–ALnn) при добавлении Ag^+ составляет 3.0 кДж/моль, т.е. вклад одной олефиновой связи линолената в π-комплексообразование при Ag^+ОФ ВЭЖХ ненасыщенных видов липидов этих двух классов производных приблизительно равен 1 кДж/моль. Эти результаты весьма близки к нашим.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЛИПИДНЫХ МОЛЕКУЛ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ СЕРЕБРА

Известные данные удобно представить в обобщенном виде. Разложив обобщающую характеристику ацильных остатков – их номинальную $(L_3)_i$ – на отдельные составляющие (см. выше), можно представить ее в ином виде

$$(L_3)_i = (m_i - 2e_i) - 2(p_i - e_i + 0.5) = \\ = (L_1)_i - 2\pi_i. \qquad (6)$$

Если предположить, что существование вычитаемого (второго члена уравнения (6), обозначаемого нами далее как его компонент $2\pi_i$), имеет смысл лишь в случае Ag^+ОФХ-фракционирования ненасыщенных липидов, то разность значений $\Delta\mu_{Ste}R^{-1}T^{-1}$ соответствующих видов жирных кислот некоторых классов этих липидов, рассчитанную по результатам Ag^+ОФ ВЭЖХ и Ag^+ОФ ТСХ, можно привести к значению параметра π_i, который учитывает величины как e_i, так и p_i их π-комплексов

$$\Delta\mu_п = \left|(\Delta\mu_{Ste})_{Ag^+ОФХ} - (\Delta\mu_{Ste})_{ОФХ}\right| \times \\ \times RT(p_i - e_i + 0.5)^{-1}. \qquad (7)$$

Полученные данные сведены в табл. 3–5. Видно, что величины $\Delta\mu_п R^{-1}T^{-1}$ для липидов, включающих олеоил, весьма велики и сильно варьируют, в зависимости от класса анализируемых соединений. Вместе с тем, значения $\Delta\mu_п R^{-1}T^{-1}$ для фенациллинолеата (ALin) и ALnn, а также соответственно для дилинолеоилглицерина (Lin_2Gro) и Lnn_2Gro являются постоянной величиной (0.19 ± 0.01), которая практически равна изменению химических потенциалов молекул двух соединений с $\Delta m = 1$. Полученный результат свидетельствует о том, что эта величина в два–три раза ниже, чем получаемая для олеата, что подтверждает аномальных характер его взаимодействия с ионами Ag^+.

Этот результат дает основание утверждать о наличии в присутствии солей серебра дополнительного энергетического вклада карбонильной группы олеоила, т.е. энергии, связанной с отсутствующим в уравнении (6) и вводимым здесь дополнительным параметром β_i, величина которого

Таблица 3. Значения $\Delta\mu_{Ste}/RT^a$, $\Delta\mu_п/RT^b$ и параметра π_i^c ненасыщенных липидов по данным Ag^+ОФ ВЭЖХ [3] и Ag^+ОФ ТСХ [2]

Ацил	Фенэтиловые эфиры			Фенациловые эфиры			Диацилглицерины		
	$2\pi_i$	$\frac{\Delta\mu_{Ste}}{RT}$	$\frac{\Delta\mu_п}{RT}$	$2\pi_i$	$\frac{\Delta\mu_{Ste}}{RT}$	$\frac{\Delta\mu_п}{RT}$	$4\pi_i$	$\frac{\Delta\mu_{Ste}}{RT}$	$\frac{\Delta\mu_п}{RT}$
Ole	1.06	0.81	0.76	1.06	0.39	0.37	2.12	1.41	0.66
Lin	3.92	1.08	0.28	3.92	0.72	0.18	7.84	1.48	0.19
Lnn	5.90	1.59	0.27	5.90	1.20	0.20	11.80	2.19	0.19

[a] Значения разности $\Delta\mu_{Ste}/RT$ липидов приведены к полярности молекул их координационных комплексов π_i (величине $\Delta\mu_п$).
[b] Получены приведением значений разности $\Delta\mu_{Ste}/RT$ липидов к величине вклада одной метиленовой группы их ацилов ($0.18/RT$).
[c] $\pi_i = p_i - e_i + 0.5$.

Таблица 4. Значения параметров β_i^a и $\varphi_i^б$ ненасыщенных липидов при Ag^+ОФ ВЭЖХ [3] и Ag^+ОФ ТСХ [2]

Ацил	Фенэтиловые эфиры			Фенациловые эфиры			Диацилглицерины		
	φ_i	$p_i + \beta_i$	β_i	φ_i	$p_i + \beta_i$	β_i	φ_i	$p_i + \beta_i$	β_i
Ole	2.25	2.75	1.72	1.08	1.58	0.55	1.95	2.45	1.42
Lin	3.00	4.50	2.04	2.00	3.50	1.04	2.05	3.55	1.09
Lnn	4.40	6.90	1.45	3.33	5.83	0.38	3.04	5.54	0.09

[a] $\beta_i = \varphi_i - \pi_i$; [б] $= \varphi_i + \beta_i = p_i - e_i + 0.5 + \beta_i$.

Таблица 5. Значения параметров Ψ_i, ε_i и λ_i ненасыщенных липидов при Ag^+ОФ ВЭЖХ [3] и Ag^+ОФ ТСХ [2]

Ацил	Фенэтиловые эфиры			Фенациловые эфиры			Диацилглицерины		
	λ_i	Ψ_i	ε_i	λ_i	Ψ_i	ε_i	λ_i	Ψ_i	ε_i
Ole	2.25	0.03	2.22	1.08	0.03	1.05	1.99	0.03	1.96
Lin	3.00	0.46	2.54	2.00	0.46	1.54	2.21	0.46	1.75
Lnn	4.40	2.45	1.95	3.33	2.45	0.88	2.78	2.45	0.33

Обозначения: $\Psi_i = \lambda_i - \varepsilon_i = p_i - e_i$, $\varepsilon_i = \lambda_i - \Psi_i$, $\lambda_i = \Psi_i + \varepsilon_i = p_i - e_i + \varepsilon_i$.

может быть учтена путем видоизменения этого уравнения в форме

$$(L_1)_i - (L_3)_i = 2\pi_i = 2(\varphi_i - \beta_i). \quad (8)$$

Как и в случае уравнения (6), разность значений $\Delta\mu_{Ste}R^{-1}T^{-1}$ соответствующих видов жирных кислот некоторых классов этих липидов, рассчитанную на основании поведения π-комплексов некоторых классов ненасыщенных липидов, можно привести к какой-нибудь независимой постоянной величине, например, к энергетическому вкладу метиленовой группы цепи в общий потенциал молекулы любого ненасыщенного вида ацилсодержащих липидов.

Полученные данные сведены в табл. 3. Видно, что отдельные составляющие вариаций величин эквивалентной липофильности липидов, включающих олеоил, изменяются в зависимости от анализируемого класса. Вместе с тем, весьма близки друг к другу, а также к величинам e_i соответствующих кислот значения параметра φ_i (результирующего эффекта участия олефиновых связей и карбонильной группы в π-комплексообразовании), найденные для пары Lin_2Gro и ALin или для пары Lnn_2Gro и ALnn (табл. 4). Что касается диолеоилглицерина (Ole_2Gro), то низкое значение e_i олеоила здесь почти полностью скомпенсировано участием его карбонильных групп. Величина дополнительного параметра β_i для Ole_2Gro, Lin_2Gro и Lnn_2Gro, по мере роста ненасыщенности липидов, резко падает, составляя 58, 31 и 2% от ее суммы с p_i соответственно, т.е. ее вклад постепенно нивелируется.

В свою очередь, при анализе значений параметра β_i для фенэтиловых и фенациловых эфиров высших жирных кислот можно сделать интересный вывод: их величина напрямую зависит от кратности числа e_i ацильного остатка молекулы.

Согласно имеющимся в нашем распоряжении данным по удерживанию тех же классов эфиров других ненасыщенных жирных кислот природного происхождения [3], есть основания полагать, что взаимосвязь величин e_i и β_i носит сама по себе ярко выраженный индивидуальный характер и весьма специфична для отдельных представителей каждого класса ацилсодержащих липидов.

Так, величина β_i в случае фенэтиловых эфиров жирных кислот с $m_i = 18$ и четным числом e_i составляет, по нашим данным, 2.16 ± 0.12, тогда как при переходе к нечетным значениям e_i она снижается до 1.58 ± 0.13. В то же время для фенацилловых эфиров той же длины цепи эта величина равна 0.99 ± 0.05 и 0.46 ± 0.09 соответственно. Несмотря на весьма значительное отличие друг от друга величин β_i обоих исследованных классов эфиров, можно заметить, что в присутствии катионов серебра любая вариация числа e_i на единицу сопровождается для каждого такого класса скачкообразным изменением возможного вклада β_i в уровни химического потенциала и эквивалентной липофильности молекул примерно на одну и ту же величину, эквивалентную, согласно нашему расчету, $0.20RT$ или возможной вариации длины их ацильного остатка, соответствующей 1.11 ± 0.05 атома С.

Уравнение (6), связывающее параметры $(L_3)_i$ и p_i какого-либо ненасыщенного ацила, можно представить в ином виде

$$(L_3)_i = (m_i - 2e_i - 1) - 2(p_i - e_i) = (L_2)_i - 2\psi_i, \quad (9)$$

где снижение липофильности, измеряемое значением $2\psi_i$, будет связано с каким-то новым параметром λ_i через другое слагаемое ε_i

$$(L_2)_i - (L_3)_i = 2\psi_i = 2(\lambda_i - \varepsilon_i). \quad (10)$$

Величины ε_i, найденные для трех липидных классов, сведены в табл. 5. Видно, что эти величины варьируют, главным образом, лишь в зависимости от анализируемого класса эфиров. Так, величина ε_i в случае фенэтиловых эфиров жирных кислот составляет 2.24 ± 0.29, в то время как для фенацилловых эфиров тех же кислот эта величина почти в два раза ниже и равна 1.16 ± 0.28. Как и в случае β_i, вариация числа e_i на единицу также сопровождается для обоих липидных классов изменением вклада слагаемого ε_i в значение параметра λ_i молекул примерно на ту же величину.

Можно заметить, как, по мере роста ненасыщенности молекул однокислотных индивидуальных видов Ole_2Gro, Lin_2Gro и Lnn_2Gro (табл. 5), доля ψ_i в изменении величины λ_i, прямо связанной с параметром p_i, увеличивается с 1.5 до 88%, а доля ε_i, достаточно точно отражающая возможное участие карбонильной группы в самом процессе π-комплексообразования ацильных остатков, наоборот, резко уменьшается с 98 до 12%. Таким образом, цельная картина вариаций химического потенциала i-того U-ацильного остатка при Ag^+ОФ ТСХ координационных комплексов ненасыщенных видов ДАГ с ионами серебра, может быть весьма точно описана с помощью следующего уравнения, которое является модификацией уравнения (1):

$$|(\Delta\mu_{Ste})_i| R^{-1}T^{-1} = 0.18(1 + 2\lambda_i) = \\ = 0.18 + 0.36(p_i - e_i + \varepsilon_i). \quad (11)$$

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЛИПОФИЛЬНОСТИ

Имеющиеся в нашем распоряжении литературные данные можно, наконец, подвергнуть еще одному (последнему) испытанию – оценке расхождения наблюдаемых и номинальных величин L согласно новым количественным критериям [14]:

$$q_L, \% = 10^2 |ECL - L| L^{-1}. \quad (12)$$

$$Q_L, \% = \sum_{j=1}^{n} (q_L)_j / n, \quad (13)$$

где ECL – значения эквивалентной длины цепи разделяемых молекул, q_L – относительное отклонение ECL от L для отдельной фракции (%), Q_L – среднее относительное отклонение ECL от L для всех фракций (%), n – общее количество достоверно регистрируемых пиков при анализе смеси.

В случае номинальных величин L_1 и L_3 результат расчета для трех ацильных остатков приведен в табл. 6 и 7. В первую очередь, обращает на себя внимание свидетельство удовлетворительного соответствия между значения ECL и L_3 для фенацилолеата (AOle) и ALin (табл. 7) и, как следствие, – очень низкий уровень q_{L_3}. Величины Q_L для производных обоих типов находились в относительно узком диапазоне от 11.5 до 18.5%. С учетом еще более ненасыщенных видов жирных кислот природного происхождения значения Q_{L_1} и Q_{L_3} значительно превышали этот уровень, поскольку такие виды характеризовались крайне высокими величинами q_{L_1} и q_{L_3} соответственно; однако результат анализа полиеновых видов данных производных не может быть столь же достоверно интерпретирован, ибо их значения k' близки к 0.2 [15].

Вместе с тем, особенности поведения ненасыщенных ацильных цепей молекул обеих классов эфиров при ОФ ВЭЖХ можно учесть в какой-то мере, с одной стороны, через параметр ψ_i; это дает основание предпринять попытку описать такое поведение через величины L_4 и L_5 (см. табл. 6, 7)

$$L_4 = L_1 + \psi_i, \quad (14)$$

$$L_5 = L_3 + \psi_i - 2. \quad (15)$$

Таблица 6. Значения (%) эквивалентной длины цепи *ECL* фенэтиловых (E) эфиров трех ненасыщенных жирных кислот с $m_i = 18$ и их средние отклонения Q_L от величин липофильности L

Еацил	ОФ ВЭЖХ				Ag^+ОФ ВЭЖХ			
	ECL [3]	L_1 [13]	L_4	L_6	*ECL* [3]	L_3 [2]	L_5	L_7
EOle	16.71	16.00	16.03	15.75	13.10	14.94	12.97	12.50
ELin	15.63	14.00	14.46	15.00	10.79	12.08	10.54	11.00
ELnn	14.22	12.00	14.45	13.60	7.29	6.10	6.55	8.20
Q_L, %	–	11.50	4.70	4.90	–	14.20	4.90	5.90

Таблица 7. Значения (%) эквивалентной длины цепи *ECL* фенациловых (A) эфиров трех ненасыщенных жирных кислот с $m_i = 18$ и их средние отклонения Q_L от величин липофильности L

Аацил	ОФ ВЭЖХ				Ag^+ОФ ВЭЖХ			
	ECL [3]	L_1 [13]	L_4	L_6	*ECL* [3]	L_3 [2]	L_5	L_7
AOle	16.94	16.00	16.03	16.92	15.06	14.94	14.97	14.88
ALin	15.72	14.00	14.46	16.00	12.39	12.08	12.54	13.00
ALnn	14.61	12.00	14.45	14.67	9.28	6.10	8.55	10.34
Q_L, %	–	13.30	5.00	0.80	–	18.50	3.30	5.40

С другой стороны, номинальные значения эквивалентной липофильности ацильных остатков при ОФ ВЭЖХ и Ag^+ОФ ВЭЖХ их фенэтиловых и фенациловых эфиров могут быть установлены с помощью величин L_6 и L_7, которые дополнительно учитывают (через параметр ε_i), по-видимому, результат дополнительного взаимодействия молекул каждого класса производных с катионами серебра (см. табл. 6, 7)

$$L_6 = m_i - \lambda_i, \quad (16)$$

$$L_7 = m_i - 2\lambda_i - u_i, \quad (17)$$

где u_i – наличие/отсутствие ненасыщенности ацила (либо 1, либо 0 [7]).

Полученные данные в виде относительных значений q_{L_4}, q_{L_5}, q_{L_6} и q_{L_7} подтверждают реальность существования не только числа e_i, но и параметров ε_i и ψ_i, а также необходимость их контроля. Согласно итоговому результату такого контроля, отраженному в виде величин Q_{L_4}, Q_{L_5}, Q_{L_6} и Q_{L_7} (см. табл. 6, 7), последние находятся на вполне удовлетворительном уровне ($5 \pm 1\%$ [14]).

Таким образом, при оптимальных условиях проведения ОФ ВЭЖХ и Ag^+ОФ ВЭЖХ липофильных производных ненасыщенных высших жирных кислот новые критерии $q_{L_4} - q_{L_7}$ также дают возможность весьма точно и строго количественно оценить поведение каждой фракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верещагин А.Г., Скворцова С.В.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 3. С. 699.
2. *Pchelkin V.P., Vereshchagin A.G.* // J. Chromatogr. 1992. V. 603. P. 213.
3. *Nikolova-Damyanova B., Christie W.W., Herslof B.G.* // J. Chromatogr. A. 1993. V. 653. № 1. P. 15.
4. *Nikolova-Damyanova B., Christie W.W., Herslof B.* // J. Planar Chromatogr. 1994. V. 7. № 9/10. P. 382.
5. *Dobson G., Christie W.W., Nikolova-Damyanova B.* // J. Chromatogr. B. 1995. V. 671. P. 197.
6. *Nikolova-Damyanova B., Herslof B.G., Christie W.W.* // J. Chromatogr. A.1995. V. 693. P. 235.
7. *Пчелкин В.П.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 9. С. 1442.
8. *Пчелкин В.П.* // Там же. 1997. Т. 52. № 4. С. 342.
9. *Tatewaki H., Hashimoto T., Hirao K.* // Theor. Chem. Acc. 1997. V. 98. № 2/3. P. 71.
10. *Pchelkin V.P., Vereshchagin A.G.* // J. Chromatogr. 1991. V. 538. № 2. P. 373.
11. Liquid–liquid interfaces. Theory and methods / Ed. by A.G. Volkov, D.W. Deamer. Boca Raton: CRC Press, 1996. P. 178.
12. *Блок Р., Лестранж Р., Цвейг Г.* Хроматография на бумаге. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 16.
13. *Pchelkin V.P., Vereshchagin A.G.* // J. Chromatogr. 1981. V. 209. P. 49.
14. *Пчелкин В.П.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 2. С. 118.
15. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 725–729

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ НА КОРОТКИХ КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ

© 2000 г. Ю. Г. Слижов*, В. Г. Березкин**, М. А. Гавриленко*, Т. Т. Куряева*, И. М. Архипова*

* Томский государственный университет

** Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

Поступила в редакцию 22.01.99 г.

Изучено газохроматографическое поведение ацетилацетонатов алюминия(III), хрома(III), скандия(III), кобальта(III) и родия(III) на кварцевых капиллярных колонках открытого типа малой длины (2 м) со сшитыми силиконовыми фазами SE-30, SE-52 и СКТФТ-50 (трифторпропилметилсиликон). На основании результатов газохроматографического разделения рассчитаны мольные энтальпии и энтропии растворения данных хелатов в неподвижных жидких фазах. Проведена оценка вклада адсорбции в энтальпию растворения. Изучено влияние толщины пленки неподвижной жидкой фазы на величину термодинамических параметров сорбции ацетилацетонатов металлов. Показано, что применение коротких кварцевых колонок позволяет уменьшить температуру разделения и значительно увеличить экспрессность. Получена зависимость времени удерживания ацетилацетонатов от температуры колонки на силиконовых фазах.

Способность многих металлов образовывать с органическими лигандами достаточно термически стойкие и летучие координационные соединения хелатного типа дает возможность успешно применять для их разделения газовую хроматографию. Особые достижения в данной области связаны с использованием капиллярных колонок открытого типа [1, 2]. Такие колонки, впервые примененные для этих целей в 1979 г. [3], впоследствии использованы рядом исследователей [4, 5] для разделения β-дикетонатов металлов на кварцевых капиллярах с различными жидкими фазами. Наибольший интерес представляют кварцевые колонки небольшой длины с достаточной разделительной способностью, что позволяет за короткое время успешно разделить хелаты металлов. Например, кварцевые капилляры длиной 5 м были применены для газохроматографического разделения трифторацетилацетонатов бериллия, алюминия, хрома и меди [6].

Необходимо отметить, что к настоящему времени опубликовано всего несколько работ по исследованию термодинамики сорбции хелатов металлов на неподвижных жидких фазах [7–9], причем поведение капиллярных колонок с химически сшитыми стационарными фазами не изучено, что определяет актуальность проведенного исследования. В данной работе рассчитаны термодинамические характеристики растворения ацетилацетонатов алюминия, хрома, скандия, кобальта и родия на кварцевых капиллярных колонках малой длины с химически сшитыми силиконовыми фазами различной полярности SE-30, SE-52 и СКТФТ-50.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили на газовом хроматографе “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором и кварцевыми капиллярными колонками с химически сшитыми фазами SE-30, SE-52, СКФТ-50. В качестве газа-носителя использовали гелий, давление на входе в колонку составляло 1.4×10^5–1.8×10^5 Па. Объем вводимой пробы 0.2 мкл. Температуру термостата колонок варьировали от 110 до 160°С. Температура испарителя составляла 200–230°С. Для работы использовали 2–3%-ные растворы в хлороформе ацетилацетонатов Al(III), Cr(III), Co(III), Sc(III) и Rh(III), синтезированных по методикам, описанным в [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по термической стабильности ацетилацетонатов алюминия, хрома, кобальта и родия [11] свидетельствуют о том, что разложение этих соединений происходит в интервале температур 250–270°С. Именно этим фактором обусловлена целесообразность использования кварцевых капиллярных колонок небольшой длины, которые позволяют проводить разделение при более низких температурах с достаточно высокой степенью разделения. Применение кварцевых капиллярных колонок длиной 2 м для разделения аце-

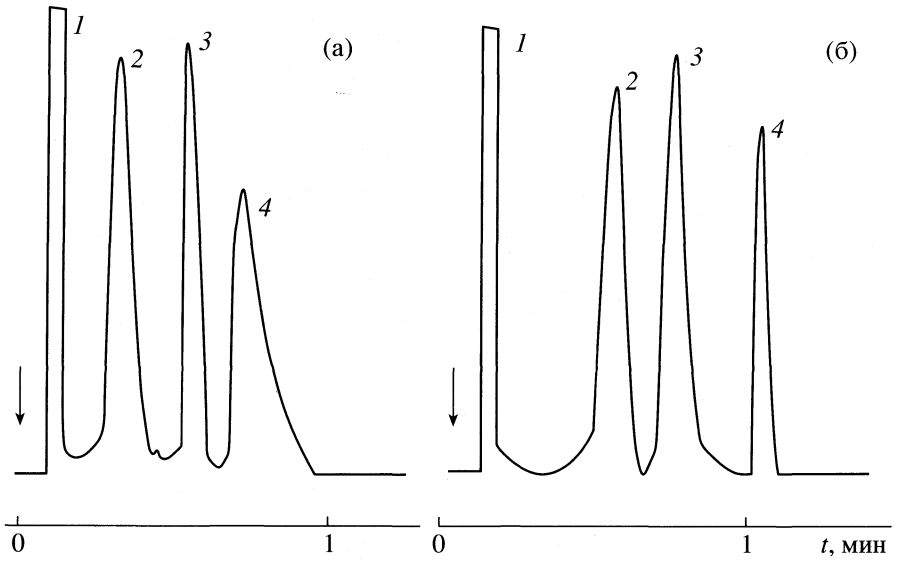


Рис. 1. Хроматограммы (температура колонки 140°C, газ-носитель – гелий) смеси ацетилацетонатов алюминия и хрома на кварцевых капиллярных колонках (а – 2 м × 0.18 мм, SE-30, $l_ж$ = 0.23 мкм; б – 2 м × 0.20 мм, SE-52, $l_ж$ = 0.20 мкм): *1* – $CHCl_3$, *2* – $Al(AA)_3$, *3* – $Cr(AA)_3$, *4* – *н*-C_{18}.

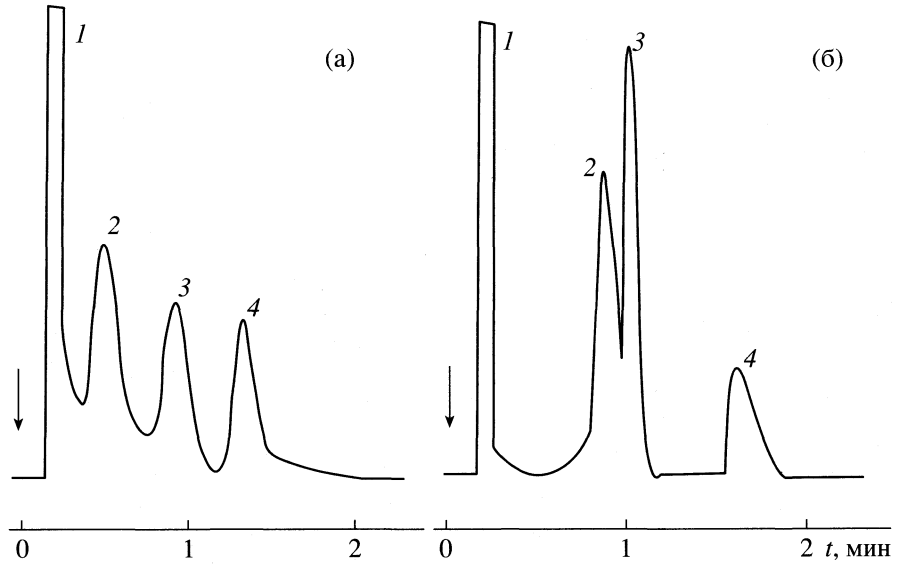


Рис. 2. Хроматограммы (температура колонки 140°C, газ-носитель – гелий) смеси ацетилацетонатов алюминия и хрома на кварцевых капиллярных колонках (а – 2 м × 0.19 мм, SE-30, $l_ж$ = 0.45 мкм; б – 2 м × 20 мм, SE-52, $l_ж$ = 0.45 мкм): *1* – $CHCl_3$, *2* – $Al(AA)_3$, *3* – $Cr(AA)_3$, *4* – *н*-C_{18}.

тилацетонатов алюминия и хрома позволяет снизить температуру испарителя и колонок на 40–70°C. Времена удерживания при этом уменьшаются по сравнению с временами удерживания на насадочных колонках примерно в 20 раз и разложения ацетилацетонатов алюминия и хрома на кварцевых капиллярных колонках не происходит (рис. 1).

Характеристики использованных капиллярных колонок с силиконовыми фазами разной полярности и время удерживания ацетилацетонатов алюминия, хрома, скандия, кобальта и родия приведены в табл. 1, 2. Как видно, все рассматриваемые хелаты элюируются при температурах от 120°C и выше, кроме ацетилацетоната скандия на наиболее полярной из применяемых стационарных фаз – СКТФТ-50. При этом времена удерживания хелатов в данных условиях хроматографического разделения изменяются от 0.12 до 5.16 мин. Наиболее узкие пики при достаточно селективном разделении наблюдаются на колонке с SE-30, в то же время использование более полярной фа-

зы СКТФТ-50 приводит к получению хроматограмм с широкими и асимметричными пиками – разделяемых соединений. Хроматограммы смеси ацетилацетонатов алюминия и хрома, полученные при использовании кварцевых капилляров с толщиной пленки неподвижной жидкой фазы SE-30, равной 0.37 мкм (рис. 2а) и SE-52, равной 0.45 мкм (рис. 2б), также характеризуются широкими пиками, уменьшенной степенью разделения и более сильным удерживанием сорбатов.

Следует отметить, что на коротких колонках ацетилацетонаты имеют близкие времена удерживания, поэтому полное разделение смеси комплексов алюминия, хрома, кобальта и родия становится возможным на кварцевом капилляре длиной не менее 5 м с любой из используемых в работе неподвижных жидких фаз как в изотермическом режиме, так и при программировании температуры (рис. 3).

Удерживание ацетилацетонатов кобальта и хрома на фазах SE-30 и SE-52 зависит не только от физических характеристик комплексообразующего иона металла, но и от его способности к внешнесферному комплексообразованию. До 130°C удерживание зависит от способности комплекса к межмолекулярному взаимодействию, причем последовательность сорбатов различается на фазах SE-30 и SE-52. При более высокой температуре увеличивается подвижность сегментов полимера и с облегчением диффузии в неподвижной жидкой фазе (НЖФ) различия практически исчезают. Повышенная способность ацетилацетоната скандия к межмолекулярному взаимодействию приводит к невозможности его элюирования на фазах, более полярных, чем SE-30.

Расчет теплот растворения сорбатов проводили по методу, описанному в работах [12, 13]. Энтальпию растворения определяли из уравнения

$$\lg K_i = -\Delta H_i/2.3RT + A_{ki},$$

где K_i – коэффициент распределения i-го хроматографируемого вещества в системе НЖФ–газ; ΔH_i – эффективная теплота растворения i-го вещества в НЖФ; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; A_{ki} – постоянная. Величина K_i зависит не только от растворения вещества в жидкой фазе, но и от адсорбции на межфазных границах. Поэтому рассчитаны истинные коэффициенты распределения (K_{0i}), и истинные теплоты растворения (ΔH_{0i}) ацетилацетонатов металлов (табл. 3), которые определяются только растворением сорбата в НЖФ и не зависят от их адсорбции на межфазных границах. В качестве стандартного вещества использовали *н*-октадекан, адсорбция которого на межфазных границах пренебрежимо мала.

Отсутствие прямой корреляционной зависимости между величинами хроматографического

Таблица 1. Характеристики капиллярных колонок, использованных в данной работе

Колонка	$d_{вн}$, мм	СФ	$l_ж$, мкм	σ, т.т./м
1	0.18	SE-30	0.23	3500
2	0.20	SE-30	0.33	4100
3	0.19	SE-30	0.37	3800
4	0.20	SE-52	0.20	3600
5	0.20	SE-52	0.45	3800
6	0.20	СКТФТ-50	0.20	3700

Примечание. Длина всех колонок 2 м, $d_{вн}$ – внутренний диаметр, СФ – стационарная фаза, $l_ж$ – толщина слоя НЖФ, σ – удельная эффективность по *н*-декану (количество теоретических тарелок на 1 м длины колонки).

Таблица 2. Абсолютные времена удерживания (мин) ацетилацетонатов металлов $Me(AA)_3$ на кварцевых капиллярных колонках при различных температурах

Me	120°C	130°C	140°C	150°C	160°C
колонка 1					
Al	0.75	0.42	0.33	0.21	0.12
Cr	2.00	1.17	0.58	0.38	0.30
Sc	1.38	0.92	0.53	0.38	0.25
Co	1.92	1.08	0.67	0.37	0.27
Rh	3.77	2.00	1.25	0.63	0.47
колонка 4					
Al	1.06	0.59	0.32	0.23	0.12
Cr	2.92	1.53	0.93	0.53	0.31
Sc	1.79	1.09	0.58	0.38	0.23
Co	3.25	1.73	0.93	0.59	0.33
Rh	5.16	3.62	1.99	1.07	0.63
колонка 6					
Al	0.68	0.29	0.27	0.33	0.12
Cr	2.17	1.07	0.79	0.42	0.27
Sc	–	–	–	–	–
Co	2.17	1.13	0.77	0.46	0.29
Rh	4.75	2.43	1.52	0.88	0.53

Таблица 3. Эффективные ($-\Delta H_i$) и истинные ($-\Delta H_{0i}$) мольные энтальпии растворения (кДж/моль) ацетилацетонатов металлов на силиконовых фазах при различных толщинах пленки НЖФ

Хелат	Колонка 1		Колонка 4		Колонка 6	
	$-\Delta H_i$	$-\Delta H_{0i}$	$-\Delta H_i$	$-\Delta H_{0i}$	$-\Delta H_i$	$-\Delta H_{0i}$
$Al(AA)_3$	76.6	72.5	84.7	79.9	74.9	71.6
$Cr(AA)_3$	77.1	70.1	82.5	74.4	77.5	70.4
$Sc(AA)_3$	76.2	70.4	79.4	71.3	–	–
$Co(AA)_3$	76.5	69.7	82.3	72.0	78.3	71.2
$Rh(AA)_3$	76.1	67.6	86.8	74.4	86.6	76.9

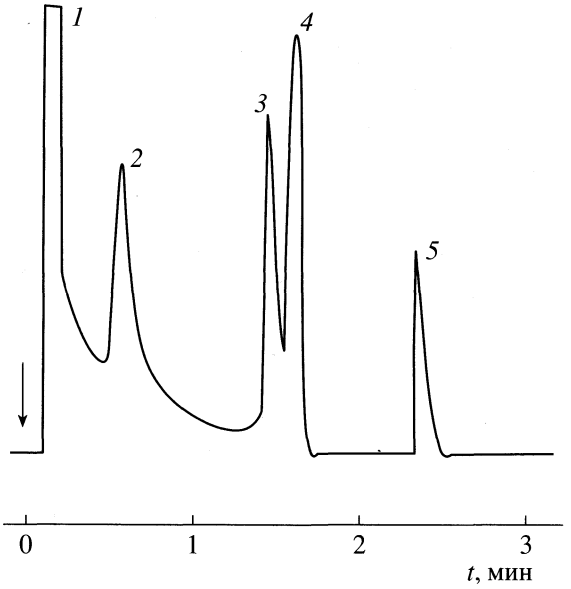


Рис. 3. Хроматограммы смеси ацетилацетонатов алюминия, хрома, кобальта и родия на кварцевой капиллярной колонке 5 м × 0.18 мм, SE-30, $T_{исп}$ = 230°C, программирование температуры колонки от 120 до 175°C (10 K /мин); газ-носитель – гелий: *1* – $CHCl_3$, *2* – $Al(AA)_3$, *3* – $Cr(AA)_3$, *4* – $Co(AA)_3$, *5* – $Rh(AA)_3$.

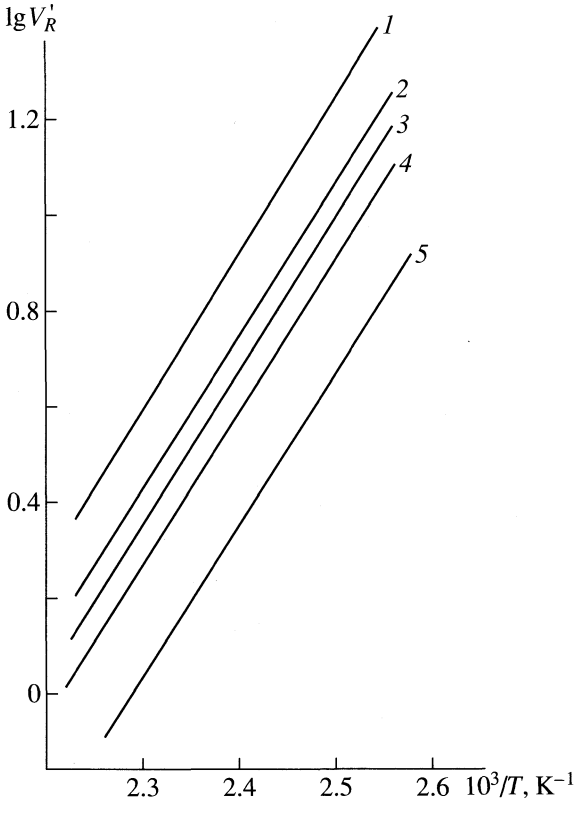


Рис. 4. Температурные зависимости истинных объемов удерживания ацетилацетонатов металлов, полученные на кварцевой капиллярной колонке 2 м × 0.18 мм, SE-30, $T_{исп}$ = 230°C; газ-носитель – гелий: *1* – $Al(AA)_3$, *2* – $Sc(AA)_3$, *3* – $Cr(AA)_3$, *4* – $Co(AA)_3$, *5* – $Rh(AA)_3$.

удерживания хелатов данных металлов и полярностью неподвижных фаз объясняется, на наш взгляд, специфичностью их межмолекулярного взаимодействия. Наличие, в частности, дефицита электронной плотности на атоме металла обусловливает более сильное донорно-акцепторное взаимодействие хелата с молекулами и группами, обладающими нуклеофильными свойствами. Такие взаимодействия с фенильными радикалами определяют значительные параметры удерживания ацетилацетонатов на SE-52. В то же время наличие электроноакцепторных заместителей в СКТФТ-50, несмотря на большую полярность данной фазы, является причиной уменьшения значений параметров удерживания.

Полученные нами корреляционные зависимости истинных объемов удерживания сорбатов от обратной температуры (рис. 4) имеют вид параллельных прямых (аналогичный вид имеют графические зависимости для других фаз). Причем отношение объемов удерживания двух разделяемых веществ зависит от разности энтальпий растворения ΔH_s и от разности констант $\Delta B'$

$$\lg(V_{R_2}/V_{R_1}) = -\Delta H_s/2.3RT + \Delta B',$$

где ΔH_s – разность энтальпий растворения сорбатов 1 и 2 в неподвижной жидкой фазе; $\Delta B'$ – разность энтропийных констант сорбатов 1 и 2.

В связи с этим степень разделения исследуемых веществ зависит, в основном, от разности энтропийных констант, т.е. определяется строением молекул сорбата и, в первую очередь, электронной конфигурацией центрального атома металла. Мольные энтропии растворения исследованных ацетилацетонатов приведены в табл. 4.

Близкими значениями мольных энтропий, по-видимому, можно объяснить времена удерживания ацетилацетонатов хрома, кобальта и скандия, которые относятся к *d*-элементам IV периода Периодической системы элементов и имеют приблизительно одинаковые значения ионных радиусов. Скорость комплексообразования для катионов в неподвижной фазе тем выше, чем меньше отношение заряда иона к его радиусу [14]. Высокое значение данного параметра для иона алюминия (51 $нм^{-1}$), по сравнению с другими исследованными комплексообразующими катионами, например, скандием (35 $нм^{-1}$) препятствует растворению ацетилацетоната алюминия, что подтверждено его малым временем удерживания на всех использованных в работе фазах (табл. 1).

Для оценки влияния адсорбции в хроматографической системе при разделении хелатов металлов использовали кварцевые капиллярные колонки с различной толщиной неподвижной жидкой фазы (табл. 5). Вклад адсорбции условно оценивали в процентах как отношение разности истинной

Таблица 4. Мольные энтропии растворения ацетилацетонатов некоторых металлов для силиконовых фаз

Хелат	SE-30 (0.23)	SE-52 (0.20)	СКТФТ-50 (0.20)
$Al(AA)_3$	125.4	116.5	104.2
$Cr(AA)_3$	116.6	107.8	95.9
$Co(AA)_3$	116.9	107.1	94.4
$Sc(AA)_3$	120.0	107.9	–
$Rh(AA)_3$	107.5	117.6	87.9

Примечание. В скобках указана толщина пленки неподвижной жидкой фазы, мкм.

Таблица 5. Вклад адсорбции в удерживание сорбата на различных НЖФ

Хелат	Колонка					
	1	2	3	4	5	6
$Al(AA)_3$	4.94	3.07	2.63	5.67	2.12	4.44
$Cr(AA)_3$	9.05	5.66	4.73	9.84	3.79	9.22
$Sc(AA)_3$	7.57	4.66	–	8.27	–	–
$Co(AA)_3$	8.95	5.47	4.64	10.29	4.11	9.13
$Rh(AA)_3$	11.20	6.98	6.23	12.42	5.32	11.21

и эффективной энтальпий растворения сорбата в НЖФ к эффективной мольной энтальпии.

Следует отметить, что несмотря на высокую инертность твердого носителя (внутренних стенок кварцевого капилляра), в процесс конкурентного межмолекулярного взаимодействия в системе сорбент–сорбат вносят определенный вклад адсорбционные взаимодействия на поверхности твердого носителя и межфазных границах [15]. Величина вклада адсорбции в энтальпию растворения для исследуемых хелатов на использованных нами колонках составляет от 2 до 11%. При этом она в значительной мере зависит от молекулярной массы хелата и геометрических характеристик иона металла (минимальное значение наблюдается для ацетилацетоната алюминия, а максимальное для комплекса родия). В то же время вклад адсорбции закономерно уменьшается с увеличением толщины пленки НЖФ (колонки 1–3 и 4, 5) и незначительно изменяется, в пределах случайной погрешности для колонок с различными НЖФ и одинаковой толщиной слоя фазы.

Таким образом, в газовой хроматографии сорбционно-активных и химически лабильных соединений, какими являются хелаты металлов, необходимо учитывать как адсорбционные взаимодействия сорбата на границе раздела фаз твердое вещество–неподвижная жидкая фаза, так и природу стационарной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kervin R.S., Emilios P., Sergio D.* // J. Chromatogr. 1987. V. 11. P. 411.
2. *Uden P.C., Henderson D., Di Sanzo F. et al.* // Ibid. 1980. V. 196. P. 403.
3. *Dandeneau R.D., Zerenner J.H.* // J. High. Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 1979. V. 2. P. 351.
4. *Sivers R.E., Brooks K.C.* // Int. J. Mass Spectrom. Jon Phys. 1983. V. 47. P. 527.
5. *Maclowska J., Starzynski A.* // Chromatographia. 1988. V. 125. P. 691.
6. *Sucre L., Jennings W.* // J. High. Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 1980. V. 3. P. 452.
7. *Jere D.R., Moshier R.W.* // J. Gas Chromatogr. 1968. V. 6. P. 89.
8. *Wolf R.W., Sievers R.E., Brown J.H.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1995.
9. *Михайленко В.П., Середа И.П., Король А.Н.* // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 3. С. 862.
10. *Berg E.W., Truemper J.T.* // Anal. Chim. Acta. 1965. V. 32. P. 235.
11. *Мошьер Р., Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967. 176 с.
12. *Березкин В.Г.* Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 112 с.
13. *Березкин В.Г., Королев А.А.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 8. С. 1402.
14. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990. 432 с.
15. *Руденко Б.А.* Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. 221 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 730–733

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА НА НЕРАСТВОРИМЫХ СШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ. ТЕОРИЯ

© 2000 г. В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков

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

Поступила в редакцию 01.02.99 г.

Рассмотрены теоретические определения термодинамических функций реакции обмена разнозарядных ионов на ионитах, значительно изменяющих набухаемость при изменении температуры.

По температурным зависимостям характеристик равновесия реакции ионного обмена

$$\frac{1}{z_A}\bar{A}^{+z_A} + \frac{1}{z_B}B^{+z_B} \longrightarrow \frac{1}{z_A}A^{+z_A} + \frac{1}{z_B}\bar{B}^{+z_B}, \qquad (1)$$

можно оценить термодинамические функции (здесь A и B – противоионы с зарядами $+z_A$ и $+z_B$; чертой отмечена принадлежность ионов и параметров к фазе ионита). Стандартные значения изменений энергии Гиббса $\Delta G°$ и энтальпии $\Delta H°$ реакции ионного обмена (1), связанные по уравнениям

$$\ln K = -\frac{1}{R}\left(\frac{1}{z_B}\frac{\bar{\mu}_B^\circ}{T} - \frac{1}{z_A}\frac{\bar{\mu}_A^\circ}{T} + \frac{1}{z_A}\frac{\bar{\mu}_A^\circ}{T} - \frac{1}{z_B}\frac{\bar{\mu}_B^\circ}{T}\right) = \qquad (2)$$

$$= -\frac{1}{RT}\Delta G°,$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H°}{RT^2} \qquad (3)$$

с термодинамической константой равновесия

$$K = (\bar{a}_B^{1/z_B}/\bar{a}_A^{1/z_A})a_A^{1/z_A}/a_B^{1/z_B}, \qquad (4)$$

характеризуют замещение эквивалента ионов A, содержащихся в ионите, на эквивалент ионов B из раствора, когда ионы A и B и в ионите, и в растворе находятся в стандартных состояниях (здесь $\bar{a}$, a и $\bar{\mu}°$, $\mu°$ – активности и стандартные химические потенциалы компонентов в ионите и в растворе соответственно) [1–3]. Для ионного обмена на сшитых полиэлектролитах этот стандартный в термодинамике путь не применяют из-за принципиальной невозможности прямого экспериментального определения термодинамической константы ионообменного равновесия. В то же время при оценке значений термодинамических функций часто используют другие характеристики равновесия ионного обмена, определяемые экспериментально. Однако описанный способ до сих пор остается дискуссионным и получаемые при этом величины требуют корректной интерпретации. Рассмотрим данный вопрос для изучаемых нами систем с разнозарядными ионами.

Запишем связь кажущейся константы равновесия ионного обмена

$$\tilde{K} = (\bar{c}_B^{1/z_B}/\bar{c}_A^{1/z_A})a_A^{1/z_A}/a_B^{1/z_B} \qquad (5а)$$

с термодинамической (4) в виде

$$\ln\tilde{K} = \ln K + \frac{1}{z_A}\ln\bar{f}_A - \frac{1}{z_B}\ln\bar{f}_B, \qquad (6)$$

где $\bar{c}_i$ и $\bar{f}_i$ – концентрации и коэффициенты активности ионов в ионите (в данной работе принимаются молярные концентрации). Выразив все слагаемые в правой части через химические потенциалы компонентов, получаем

$$\ln\tilde{K}_A^B = -\frac{1}{R}\left(\frac{1}{z_B}\frac{\bar{\mu}_B}{T} - \frac{1}{z_A}\frac{\bar{\mu}_A}{T} + \frac{1}{z_A}\frac{\mu_A^\circ}{T} - \frac{1}{z_B}\frac{\mu_B^\circ}{T}\right) +$$

$$+ \frac{1}{z_B}\ln\bar{c}_B - \frac{1}{z_A}\ln\bar{c}_A = \qquad (7а)$$

$$= -\frac{1}{RT}\Delta G_{\bar{n}_i} + \frac{1}{z_B}\ln\bar{c}_B - \frac{1}{z_A}\ln\bar{c}_A.$$

Если определить кажущуюся константу равновесия в виде

$$\tilde{k} = (y_B^{1/z_B}/y_A^{1/z_A})a_A^{1/z_A}/a_B^{1/z_B}, \qquad (5б)$$

где $y_i = z_i\bar{c}_i/(z_A\bar{c}_A + z_B\bar{c}_B)$ – эквивалентная доля иона i в ионите, то аналогично получаем выражение

$$\ln\tilde{k}_A^B = -\frac{1}{RT}\Delta G_{\bar{n}_i} + \frac{1}{z_B}\ln y_B - \frac{1}{z_A}\ln y_A, \qquad (7б)$$

включающее то же самое дифференциальное изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\bar{n}_i}$. Преобразовав любое из соотношений (7а) и (7б), получаем выра-

жение для определения дифференциального изменения энергии Гиббса

$$\Delta G_{\bar{n}_i} = \frac{1}{z_B}\bar{\mu}_B - \frac{1}{z_A}\bar{\mu}_A + \frac{1}{z_A}\mu^\circ_A - \frac{1}{z_B}\mu^\circ_B = \\ = RT\left(\frac{1}{z_B}\ln a_B - \frac{1}{z_A}\ln a_A\right). \quad (8)$$

Соотношение (8) показывает, что величина $\Delta G_{\bar{n}_i}$ определяется значениями активностей ионов в растворе, равновесном с ионитом данного состава.

Величина $\Delta G_{\bar{n}_i}$ относится к иониту фиксированного состава $\bar{n}_1$, $\bar{n}_2$, ..., $\bar{n}_k$ ($\bar{n}_j$ – количество молей j-го компонента) и может быть интерпретирована как изменение энергии Гиббса, характеризующее замещение эквивалента ионов B из раствора на эквивалент иона A из бесконечно большого количества ионита определенного состава, когда ионы A и B в растворе находятся в стандартных состояниях. Если из экспериментальных данных при фиксированной температуре получены величины $\Delta G_{\bar{n}_i}$, соответствующие разным составам ионита, то интегрируя их по всей области составов ионита, можно найти интегральную величину ΔG°. Однако дифференциальная величина $\Delta G_{\bar{n}_i}$ информативнее, так как отражает особенности ионообменного равновесия для ионита определенного состава [2].

Продифференцируем (7а) и (7б) по температуре при постоянных давлении и составе и воспользуемся известным выражением [4]

$$\left[\frac{\partial(\bar{\mu}_j/T)}{\partial T}\right]_{p,\bar{n}_i} = -\bar{h}_j/T^2, \quad (9а)$$

записанным здесь для фазы ионита, и аналогичным выражением для фазы раствора, где $\bar{h}_j$ – парциальная мольная энтальпия, подстрочные индексы p и $\bar{n}_i$ обозначают постоянство давления и состава фазы (чисел молей всех компонентов фазы):

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{K}}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_i} = \frac{1}{RT^2}\left(\frac{1}{z_B}\bar{h}_B - \frac{1}{z_A}\bar{h}_A - \frac{1}{z_B}h^\circ_B + \frac{1}{z_A}h^\circ_A\right) + \\ + \frac{1}{z_B}\left(\frac{\partial \ln \bar{c}_B}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_i} - \frac{1}{z_A}\left(\frac{\partial \ln \bar{c}_A}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_i} = \quad (10а)$$

$$= \frac{\Delta H_{\bar{n}_i}}{RT^2} + \left(\frac{\partial \ln \bar{c}_B^{1/z_B}/\bar{c}_A^{1/z_A}}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_i},$$

$$(\partial \ln \tilde{k}/\partial T)_{p,\bar{n}_i} = \Delta H_{\bar{n}_i}/RT^2. \quad (10б)$$

В соотношении (10а) учитывается, что даже при фиксированных числах молей всех компонентов в ионите молярные концентрации могут изменяться с температурой за счет термического изменения объема. Если этим изменением можно пренебречь, то

$$(\partial \ln \tilde{K}/\partial T)_{p,\bar{n}_i} = \Delta H_{\bar{n}_i}/RT^2. \quad (10в)$$

Величина $\Delta H_{\bar{n}_i} = \bar{h}_B/z_B - \bar{h}_A/z_A - h^\circ_B/z_B + h^\circ_A/z_A$ является дифференциальным изменением энтальпии, относящимся, так же как и величина $\Delta G_{\bar{n}_i}$, к иониту фиксированного состава и интерпретируемая таким же образом. Необходимое для выполнения (10а)–(10в) условие постоянства состава ионита по всем компонентам при изменении температуры будет соблюдаться, если сорбция воды и сверхэквивалентная сорбция электролитов (при обмене из концентрированных растворов) не зависят от температуры. Однако часто природа ионообменных систем такова, что фиксация состава ионита при изменении температуры невозможна.

Рассмотрим частный случай, когда набухаемость ионита (сорбция воды) зависит от температуры. Выберем в качестве независимых компонентов фазы ионита противоионы A^{+z_A} и B^{+z_B}, коионы X^- и молекулы H_2O. При равновесности системы ионит–раствор содержание воды в ионите оказывается зависимым от содержания остальных компонентов. В данной работе мы пренебрегаем возможным изменением давления фазы ионита, которое может происходить при изменении количества молекул воды в нем. Такое изменение давления (до 50–300 атм [1, с. 156]) очень слабо влияет на величины химических потенциалов компонентов в жидких или твердых фазах [5]. Расчеты, проведенные для рассматриваемой нами системы, показали, что учет зависимости химического потенциала от давления незначительно влияет на полученные результаты. Также предполагаем, что сверхэквивалентная сорбция, не изменяется с температурой. С учетом этих предположений представим химический потенциал j-го компонента в ионите для поверхности фазового равновесия в виде функции $\bar{\mu}_j(T, p, \bar{n}_A, \bar{n}_B, \bar{n}_X, \bar{n}_{H_2O}\ (T, p, \bar{n}_A, \bar{n}_B, \bar{n}_X))$. Продифференцируем величину $\bar{\mu}_j/T$ по температуре при постоянстве давления и числе молей всех компонентов (кроме воды)

$$\left[\frac{\partial(\bar{\mu}_j/T)}{\partial T}\right]_{p,\bar{n}_i,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}} = -\frac{\bar{\mu}_j}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_i,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}} = \\ = -\frac{\bar{\mu}_j}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_i} + \quad (11)$$

$$+ \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial \bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,T,\bar{n}_i,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}\left(\frac{\partial \bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}_i,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}$$

и воспользуемся выражением, эквивалентным (9а),

$$-\frac{\bar{\mu}_j}{T^2}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial\bar{\mu}_j}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i}=-\bar{h}_j\frac{1}{T^2}. \qquad (9б)$$

Тогда

$$\left[\frac{\partial(\bar{\mu}_j/T)}{\partial T}\right]_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}= \\ =-\frac{\bar{h}_j}{T^2}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial\bar{\mu}_j}{\partial\bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,\,T,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}\left(\frac{\partial\bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}. \qquad (12)$$

Второе слагаемое в правой части отражает изменение химического потенциала компонента ионита за счет изменения с температурой содержания воды (набухаемости ионита) при постоянстве состава по всем остальным компонентам.

Продифференцируем (7а) и (7б) по температуре и используем соотношение (12) для фазы ионита и выражение, аналогичное (9а), для фазы раствора

$$\left(\frac{\partial\ln\tilde{K}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}= \\ =\frac{\Delta H_{\bar{n}_i}}{RT^2}+\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial(\bar{\mu}_A/z_A-\bar{\mu}_B/z_B)}{\partial\bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,\,T,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}\times \qquad (13а)$$

$$\times\left(\frac{\partial\bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}+\left(\frac{\partial\ln(\bar{c}_B^{\,1/z_B}/\bar{c}_A^{\,1/z_A})}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}},$$

$$\left(\frac{\partial\ln\tilde{k}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}= \\ =\frac{\Delta H_{\bar{n}_i}}{RT^2}+\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial(\bar{\mu}_A/z_A-\bar{\mu}_B/z_B)}{\partial\bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,\,T,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}\times \qquad (13б)$$

$$\times\left(\frac{\partial\bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}.$$

Представим логарифмы молярной концентрации $\bar{c}_j$ и коэффициента активности $\bar{f}_j$ в виде функций тех же переменных, что и $\bar{\mu}_j$. Тогда

$$\left(\frac{\partial\ln\bar{c}_j}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}=\left(\frac{\partial\ln\bar{c}_j}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i}+ \\ +\left(\frac{\partial\ln\bar{c}_j}{\partial\bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,\,T,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}\left(\frac{\partial\bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}} \qquad (14)$$

и далее после некоторых преобразований из (13а) получаем

$$\left(\frac{\partial\ln\tilde{K}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}= \\ =\frac{\Delta H_{\bar{n}_i}}{RT^2}-\left(\frac{\partial\ln(\bar{f}_B^{\,1/z_B}/\bar{f}_A^{\,1/z_A})}{\partial\bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,\,T,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}\times \qquad (15)$$

$$\times\left(\frac{\partial\bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}+\left(\frac{\partial\ln(\bar{c}_B^{\,1/z_B}/\bar{c}_A^{\,1/z_A})}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i}.$$

Если пренебречь последним членом в уравнении (15), отражающим термическое изменение объема ионита фиксированного состава, то

$$\left(\frac{\partial\ln\tilde{K}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}= \\ =\frac{\Delta H_{\bar{n}_i}}{RT^2}-\left(\frac{\partial\ln(\bar{f}_B^{\,1/z_B}/\bar{f}_A^{\,1/z_A})}{\partial\bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,\,T,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}\times \qquad (16а)$$

$$\times\left(\frac{\partial\bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}=\frac{\Delta\tilde{H}_y}{RT^2}.$$

Аналогичное выражение получается после преобразования (13б)

$$\left(\frac{\partial\ln\tilde{k}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}= \\ =\frac{\Delta H_{\bar{n}_i}}{RT^2}-\left(\frac{\partial\ln(\bar{a}_B^{\,1/z_B}/\bar{a}_A^{\,1/z_A})}{\partial\bar{n}_{H_2O}}\right)_{p,\,T,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}\times \qquad (16б)$$

$$\times\left(\frac{\partial\bar{n}_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p,\,\bar{n}_i,\,\bar{n}_i\neq\bar{n}_{H_2O}}=\frac{\Delta\tilde{H}_y^*}{RT^2}.$$

Выражения (16а) и (16б) показывают, что величины $\Delta\tilde{H}_y$ и $\Delta\tilde{H}_y^*$, определяемые непосредственно по температурным зависимостям $\tilde{K}$ и $\tilde{k}$, отличаются от дифференциальной энтальпии $\Delta H_{\bar{n}_i}$ на величины членов, отражающих изменения соотношений коэффициентов активности и самих активностей противоионов за счет изменения набухаемости ионита с температурой. Подстрочные индексы y в величинах $\Delta\tilde{H}_y$ и $\Delta\tilde{H}_y^*$ означают, что они связаны с температурными зависимостями $\tilde{K}$ и $\tilde{k}$, измеренными экспериментально при фиксированном соотношении ионов в ионите.

Для многих систем данные по коэффициентам активности в смешанных растворах электролитов отсутствуют. И хотя имеются современные теории [6–9], позволяющие вполне успешно рассчитывать эти величины при 25°C, расчет при произвольных температурах до сих пор разработан недостаточно. Во многих случаях для того, чтобы сравнивать различные ионообменные сис-

темы, из температурной зависимости коэффициента равновесия, записанного, например, в виде

$$\tilde{\tilde{K}} = (\bar{c}_B^{1/z_B}/\bar{c}_A^{1/z_A})c_A^{1/z_A}/c_B^{1/z_B}, \quad (17)$$

при фиксированной суммарной концентрации раствора c_0 определяют некие величины $\Delta\tilde{\tilde{H}}_{y,c_0}$ и $\Delta\tilde{\tilde{H}}_{x,c_0}$, которые относятся к фиксированному соотношению ионов или в ионите, или в растворе (x – эквивалентная доля иона в растворе):

$$(\partial \ln\tilde{\tilde{K}}/\partial T)_{y,c_0} = \Delta\tilde{\tilde{H}}_{y,c_0}/RT^2, \quad (18а)$$

$$(\partial \ln\tilde{\tilde{K}}/\partial T)_{x,c_0} = \Delta\tilde{\tilde{H}}_{x,c_0}/RT^2. \quad (18б)$$

Можно установить связь между ними, представив логарифм коэффициента равновесия при постоянных давлении и концентрации раствора в виде функции $\ln\tilde{\tilde{K}}[T, y(T, x)]$, далее продифференцировав ее по температуре

$$\left(\frac{\partial \ln\tilde{\tilde{K}}}{\partial T}\right)_{x,c_0} = \left(\frac{\partial \ln\tilde{\tilde{K}}}{\partial T}\right)_{y,c_0} + \left(\frac{\partial \ln\tilde{\tilde{K}}}{\partial y}\right)_{T,c_0}\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_{x,c_0}$$

и использовав (18а) и (18б)

$$\frac{\Delta\tilde{\tilde{H}}_{x,c_0}}{RT^2} = \frac{\Delta\tilde{\tilde{H}}_{y,c_0}}{RT^2} + \left(\frac{\partial \ln\tilde{\tilde{K}}}{\partial y}\right)_{T,c_0}\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_{x,c_0}. \quad (19)$$

Соотношение (19) показывает, что величины $\Delta\tilde{\tilde{H}}_{y,c_0}$ и $\Delta\tilde{\tilde{H}}_{x,c_0}$ могут существенно отличаться друг от друга в тех случаях, когда коэффициент равновесия значительно изменяется при изменении состава ионита.

Используя связь между $\tilde{K}$ и $\tilde{\tilde{K}}$, получаем

$$\frac{\Delta\tilde{\tilde{H}}_{y,c_0}}{RT^2} = \frac{\Delta\tilde{H}_y}{RT^2} + \left(\frac{\partial \ln(f_B^{1/z_B}/f_A^{1/z_A})}{\partial T}\right)_{p,y,c_0}. \quad (20)$$

При фиксированном соотношении ионов в ионите изменение отношения коэффициентов активности ионов в растворе с температурой определяется собственно температурным изменением отношения коэффициентов активности при фиксированном составе раствора и изменением ионного состава раствора:

$$\left(\frac{\partial \ln(f_B^{1/z_B}/f_A^{1/z_A})}{\partial T}\right)_{p,y,c_0} =$$

$$= \left(\frac{\partial \ln(f_B^{1/z_B}/f_A^{1/z_A})}{\partial T}\right)_{p,x,y,c_0} + \quad (21)$$

$$+ \left(\frac{\partial \ln(f_B^{1/z_B}/f_A^{1/z_A})}{\partial x_B}\right)_{p,y,c_0}\frac{\partial x_B}{\partial T}.$$

Таким образом, представленный материал позволяет определять термодинамические функции при обмене ионов на сшитых полиэлектролитах, изменяющих набухаемость с температурой, а также проводить их физическую интерпретацию.

Работа выполнялась при поддержке грантов UNI-021-95 программы "Университеты России", ВНШ-96-15-97469 и ГНТП "Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 491 с.
2. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 223 с.
3. *Grant S., Fletcher Ph.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. / Ed. by J. Marinsky and Yi. Marcus. N.Y.: Marcel Dekker, 1992. V. 11. P. 1.
4. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. С. 319.
5. *Эткинс П.* Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 178.
6. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1765.
7. *Tolmachev A.M., Kuznetsova E.M.* // Ion Exchange Developments and Applications. Proc. of IEX'96 / Ed. by J.A. Greig. Cambridge: The Roy. Soc. of Chem., 1996. P. 274.
8. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5701.
9. *Pitzer K.S.* Activity coefficients in electrolyte solutions. 2nd ed. CRC Press, Boka Raton, FL, 1992.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 734–738

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА РАЗНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ НА НЕРАСТВОРИМЫХ СШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2000 г. В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, Н. В. Дроздова, В. И. Горшков

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

Поступила в редакцию 01.02.99 г.

Экспериментально исследовано влияние температуры на равновесие обмена однозарядных ионов щелочных металлов и двухзарядных ионов металлов второй группы, никеля, кобальта и цинка из смешанных растворов их солей на карбоксильном полиметакриловом катионите КБ-4, фосфоновом катионите КРФ-8п и полиамфолитах – иминодиацетатном АНКБ-50 и винилпиридиновокарбоксильном ВПК.

Формирование и эволюция ионных составов почвы и грунта, природных вод различных источников и других объектов определяются селективностью содержащихся в них компонентов, способных связывать и обменивать ионы, прежде всего ионообменных минералов и полиэлектролитов. Прогнозирование протекающих в этих средах процессов, развиваемое в самых различных областях (гидрогеология, почвоведение, экология, аналитическая химия и т.д.), предполагает использование характеристик селективности и термодинамических параметров. Однако учесть роль температуры возможно далеко не всегда из-за отсутствия необходимых данных по влиянию температуры на ионообменное равновесие. Изучение роли температуры может быть актуальным в каждой из этих областей. В настоящей работе исследуются нерастворимые сшитые полиэлектролиты (иониты). Влияние температуры на их селективность детально изучено лишь для ионообменников с сильнокислотными и сильноосновными обменными группами; закономерности обмена на них часто используются в качестве общих. Так, в некоторых монографиях [1, с. 169; 2] сформулирован распространенный до настоящего времени вывод о незначительном влиянии температуры на равновесие обмена в большинстве ионообменных систем.

При исследовании обмена одно- и двухзарядных ионов нами было показано, что на некоторых слабокислотных катионитах и полиамфолитах влияние температуры может быть весьма значительным [3–5]. Тот же эффект был обнаружен для обмена ионов кальция и магния на натрий на полиметакриловом катионите из раствора, имитирующего морскую воду [6, 7]. На основе этих данных были разработаны методы разделения смесей электролитов [5, 8–10], в которых за счет определенных температурных режимов существенно снижены количества вспомогательных электролитов и регенерационных отходов, а в некоторых случаях устранены полностью.

В настоящей работе изучаются закономерности влияния температуры на ионную селективность в системах, образованных полиэлектролитами и низкомолекулярными электролитами, в зависимости от природы межмолекулярных взаимодействий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали карбоксильный полиметакриловый катионит КБ-4 с 6% ДВБ, полистирольный фосфоновокислый катионит КРФ-8п (8% ДВБ), полистирольный полиамфолит АНКБ-50, содержащий иминодиацетатные группы (12% ДВБ), и винилпиридиновокарбоксильный полиамфолит ВПК с карбоксильной группой в α-положении (14% ДВБ).

Методы определения равновесных параметров аналогичны описанным ранее [3–5] с тем отличием, что включали последовательно осуществляемые предварительную динамическую и статические обработки порций смолы раствором определенного состава до приведения ионита в равновесие с ним. Совпадение результатов, полученных для различных исходных ионных форм смолы, служило основным критерием равновесности фаз. Используемые методики позволяли также определять объем фазы равновесного ионита и находить концентрации обменивающихся ионов в ионите в расчете на единицу его собственного объема. В опытах с катионитами и полиамфолитами величины pH в изучаемых растворах (~8–9 в растворах смеси хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов и ~5 в растворах,

Равновесные характеристики обмена B^{2+}–Na^+ (B = Zn, Co, Ni) из раствора состава 2.5 н. NaCl–0.01 н. BCl_2 на полиметакриловом катионите КБ-4 и иминодиацетатном полиамфолите АНКБ-50

B^{2+}	t, C°	Исходная ионная форма ионита	$y_{B^{2+}}$	$\tilde{\tilde{K}}$	$K_{x,y}$	α	$y_{B^{2+}}$	$\tilde{\tilde{K}}$	$K_{x,y}$	α
			КБ-4				АНКБ-50			
Zn^{2+}	90	Na^+	0.58	17.8	29.2	354	0.55	25.3	26.5	311
		Zn^{2+}	0.62	20.5	33.2	416	0.57	27.6	28.0	334
	20	Na^+	0.47	13.3	20.5	221	0.61	30.0	32.6	405
		Zn^{2+}	0.50	15.0	22.7	256	0.62	30.0	32.2	407
Co^{2+}	90	Na^+	0.67	23.3	38.4	488	0.56	26.0	26.4	307
		Co^{2+}	0.68	24.2	39.3	503	0.56	26.4	26.4	307
	20	Na^+	0.31	8.5	12.4	107	0.57	26.4	27.2	317
		Co^{2+}	0.34	9.5	13.6	122	0.59	28.0	29.0	345
Ni^{2+}	90	Na^+	0.61	21.3	32.0	400	0.54	24.2	25.5	300
		Ni^{2+}	0.56	20.4	27.6	331	0.50	22.4	22.6	256
	20	Na^+	0.33	9.3	13.5	125	0.58	27.6	28.4	348
		Ni^{2+}	0.32	9.6	13.9	122	0.56	27.9	27.6	331

содержащих ионы переходных металлов) устанавливали такими, чтобы в равновесных с ними ионитах максимально использовалась обменная емкость по катионам металлов и при этом не образовывались малорастворимые гидроксиды.

По результатам экспериментов для реакции ионного обмена

$$\bar{A}^+ + \frac{1}{2}B^{2+} \longrightarrow A^+ + \frac{1}{2}\bar{B}^{2+}, \quad (1)$$

рассчитывали характеристики равновесия:

коэффициент равновесия

$$\tilde{\tilde{K}} = (\bar{c}_B^{1/2}/\bar{c}_A)(c_A/c_B^{1/2}), \quad (2)$$

коэффициент селективности

$$K_{x,y} = (y_B^{1/2}/y_A)(x_A/x_B^{1/2}), \quad (3)$$

равновесный коэффициент разделения

$$\alpha = (y_B/y_A)(x_A/x_B), \quad (4)$$

где A^+ и B^{2+} – одно- и двухзарядный противоионы; $\bar{c}$ и c – молярные или нормальные концентрации ионов в фазе ионита и во внешнем растворе; y и x – соответствующие эквивалентные доли компонентов; чертой отмечена принадлежность ионов и параметров к фазе ионита. Максимальные относительные ошибки в величинах $\tilde{\tilde{K}}$, $K_{x,y}$, α, рассчитанные по методу накопления ошибок всех аналитических операций, составляли 10–15%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, представленные на рис. 1, 2 и в таблице[1], в совокупности с опубликованными нами ранее результатами для карбоксильных катионитов различной химической структуры [3–5] и с имеющимися в литературе данными для сульфокислотных ионитов [12–15; 16, с. 123] показали, что температурные зависимости равновесных характеристик коррелируют с химическим строением ионообменных смол. Для всех изученных катионообменников (сульфокислотных, карбоксильных, фосфоновых) без донорных азотсодержащих групп селективность к двухзарядным ионам щелочно-земельных и переходных металлов увеличивается с повышением температуры. Влияние температуры наиболее значительно в группе полиакриловых и полиметакриловых катионитов.

Изменение ионного состава катионита с температурой неодинаково для различных относительных содержаний обменивающихся ионов в ионите (для различных участков изотермы) (рис. 2). В рассмотренных нами случаях максимальные изменения доли двухзарядного иона в ионите с температурой (y_B(90°C) – y_B(20°C)) проявлялись при близких относительных содержаниях двух- и однозарядного ионов в ионите (при величинах (y_B(90°C) + + y_B(20°C))/2, близких к 0.5).

[1] В данной работе для обмена ионов Ca^{2+}–Na^+, Ca^{2+}–K^+ и Mg^{2+}–Na^+ приводятся только величины коэффициентов равновесия, а величины $\tilde{\tilde{K}}$, $K_{x,y}$ и α – только для систем с ионами Ni^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+}. В полном объеме эти экспериментальные данные представлены в диссертационной работе [11].

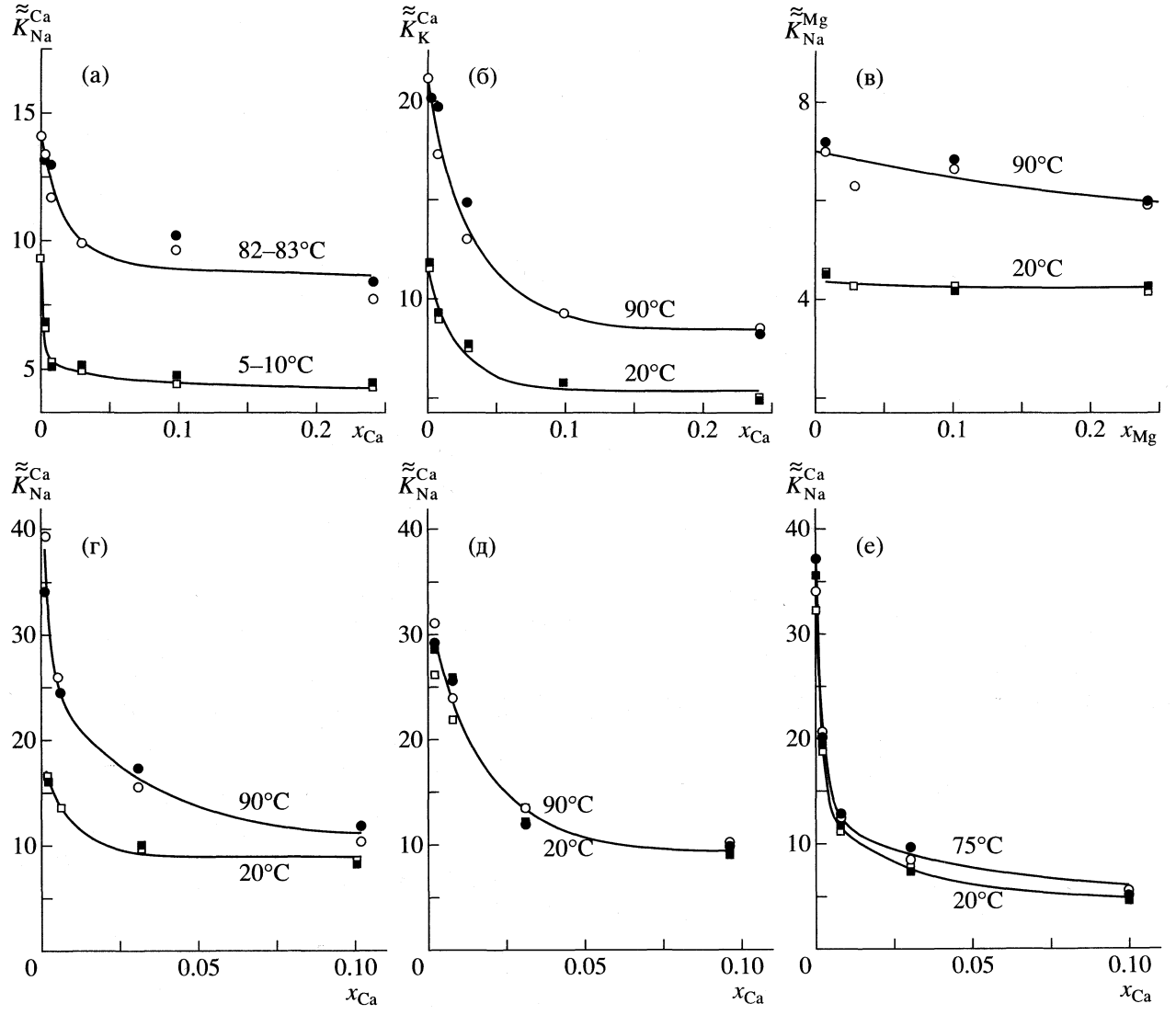


Рис. 1. Зависимости коэффициента равновесия от эквивалентной доли двухзарядного иона в растворе при обмене ионов Ca^{2+}–Na^+ (а, г–е), Ca^{2+}–K^+ (б) и Mg^{2+}–Na^+ (в) из 2.5 н. раствора на катионитах КБ-4 (а–в) и КРФ-8п (г) и полиамфолитах: АНКБ-50 (д) и ВПК (е). Исходная ионная форма: однозарядный ион – светлые точки, двухзарядный – темные.

На полиамфолитах, функциональные группы которых содержат донорные атомы азота, увеличение температуры практически не влияет на равновесие обмена ионов элементов первой и второй групп и вызывает некоторое снижение селективности к ионам переходных металлов и цинка (рис. 1 и таблица). Для всех исследованных систем селективность возрастает при уменьшении относительного содержания двухзарядного иона (рис. 1). Это, вероятно, связано с тем, что при разных ионных составах полиэлектролита образуются комплексы различного строения. При небольших содержаниях двухзарядного иона в ионите образуются комплексы с максимальным использованием координационных мест иона металла лигандными группами полиэлектролита, имеющие максимальную устойчивость. При увеличении содержания иона металла в ионите вследствие ограниченной подвижности полимерных цепей и связанных с этим стерических и конформационных затруднений образуются менее устойчивые комплексы, часть координационных мест в которых занята молекулами растворителя или коионами. Такое изменение состава образующихся комплексов в фазе сшитого полиэлектролита ранее было зафиксировано различными физико-химическими методами (см., например, [17, 18]).

Различный характер температурных зависимостей равновесных характеристик катионитов и полиамфолитов в определенной степени изменяет традиционное представление о соотношении их селективностей. Распространено мнение о том,

что по сравнению с монофункциональными катионитами хелатообразующие полиамфолиты более селективны к двухзарядным ионам и поэтому более перспективны при использовании в процессах разделения и очистки. Однако при повышении температуры коэффициенты равновесия на полиметакриловых и фосфоновых катионитах увеличиваются настолько, что в некоторых случаях (например, при обмене ионов Ca^{2+} и Na^+ из 2.5 н. раствора, как можно видеть из рис. 1) эти иониты становятся селективнее полиамфолитов.

При использовании ионитов в процессах разделения и очистки веществ важна их обменная емкость в расчете на единицу объема колонны или объема набухшей в рабочих условиях смолы. Поэтому существенно, что обменная емкость полиметакрилового и фосфонового катионитов выше, чем полиамфолитов (рис. 3). Набухаемость комплексообразующих ионитов в той или иной степени уменьшается с ростом содержания двухзарядного иона, поэтому удельная емкость в расчете на единицу объема фазы ионита ($\bar{c}_0$) увеличивается. Для фосфонового катионита увеличение достигает 40%. В случае полиамфолитов набухаемость изменяется слабо, и изменение $\bar{c}_0$ находится практически в пределах погрешности определения (±0.5 мг-экв/мл фазы набухшего ионита).

В зависимости от ионного состава объем ионита КБ-4 при постоянном соотношении обменивающихся ионов в нем также может существенно зависеть от температуры. Повышение температуры приводит к уменьшению объема ионита и соответственно к увеличению его удельной емкости. При малых значениях эквивалентной доли кальция в ионите y_{Ca} уменьшение объема невелико, но по мере увеличения y_{Ca} оно достигало 20% при повышении температуры от 5–10 до 83–90°C. Такое его поведение, вероятно, связано с тем, что повышение температуры увеличивает подвижность полимерных цепей, вследствие чего двухзарядные ионы в большей степени влияют на конформацию полиэлектролита. Отметим также, что суммарные обменные емкости исследовавшихся образцов ионита КБ-4 оставались постоянными во всем интервале температур. Это означает, что сверхэквивалентная сорбция электролита практически не зависела от температуры.

При экспериментальном исследовании фосфонового катионита и полиамфолитов также было замечено, что их собственные объемы в ряде случаев систематически уменьшались с ростом температуры (хотя и в меньшей степени – на 5–7%) в интервале 20–90°C. Такое снижение практически не выходило за погрешности определения и им можно пренебречь при решении ряда практических вопросов.

Работа выполнялась при поддержке грантов UNI-021-95 программы "Университеты России",

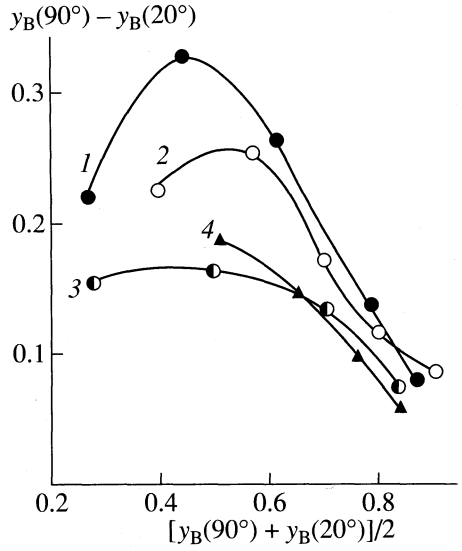


Рис. 2. Изменение доли двухзарядного иона в ионите при повышении температуры в зависимости от среднего содержания двухзарядного иона в ионите КБ-4 (*1–3*) и КРФ-8п (*4*); *1* и *4* – Ca^{2+}–Na^+, *2* – Ca^{2+}–K^+, *3* – Mg^{2+}–Na^+. Суммарная концентрация раствора 2.5 г-экв/л.

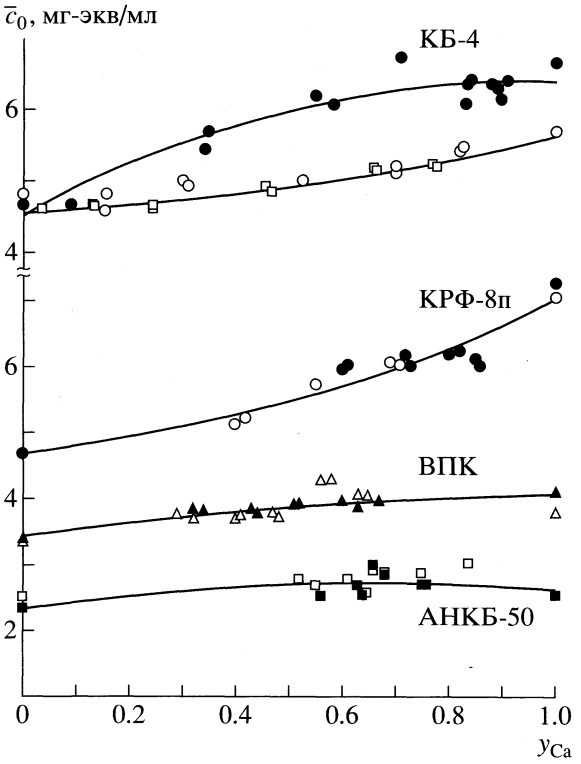


Рис. 3. Зависимости удельной емкости ионитов от содержания двухзарядного иона в ионите при обмене ионов Ca^{2+}–Na^+ из раствора с суммарной концентрацией 2.5 г-экв/л. Темные точки – 83–90°C (КБ-4); 90°C (КРФ-8п и АНКБ-50) и 75°C (ВПК); светлые точки – 5–25°C (КБ-4) и 20°C (КРФ-8п, АНКБ-50 и ВПК).

ВНШ-96-15-97469 и ГНТП "Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 491 с.
2. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. С. 60, 71.
3. *Тимофеевская В.Д., Иванов В.А., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2531.
4. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В.* // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2455.
5. *Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V.* // J. Radioanal. and Nuclear Chemistry. 1996. V. 208. № 1. P. 23.
6. *Noguerol J., Muraviev D., Valiente M.* Separation and concentration of calcium and magnesium from sea water on carboxylic resin with temperature induced selectivity, V Spanish-Italian and Mediterranean Basin Congress (SIMEC'94). Thermodynamics of Metal Complexes and Molecular Recognition. S'Agaro, Spain, June 7–10, 1994. P. 8.
7. *Muraviev D., Noguerol J., Valiente M.* // Reactive and Func. Polymers. 1996. V. 28. P. 111.
8. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В.* // Высокочист. вещества. 1990. Т. 4. № 2. С. 133.
9. *Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V. I.* // React. Polym. 1992. № 17. P. 101.
10. *Иванов В.А., Горшков В.И., Дроздова Н.В. и др.* // Высокочист. вещества. 1996. № 6. С. 13.
11. *Дроздова Н.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996. 208 с.
12. *Bonner O.D., Pruett R.R.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1420.
13. *Kraus K.A., Raridon R.J.* // Там же. 1959. V. 63. P. 1901.
14. *Flett D.S., Meares P.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. № 5. P. 1469.
15. *Boyd G.E., Vaslow F., Lindenbaum S.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 7. P. 2214.
16. *Тремийон Б.* Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир, 1967. С. 123.
17. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Завьялова Т.А., Селеменев В.Ф.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
18. *Вишневская Г.П., Молочников Л.С., Шафин Р.Ш.* ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992. 164 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 739–742

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:547.979.733

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ

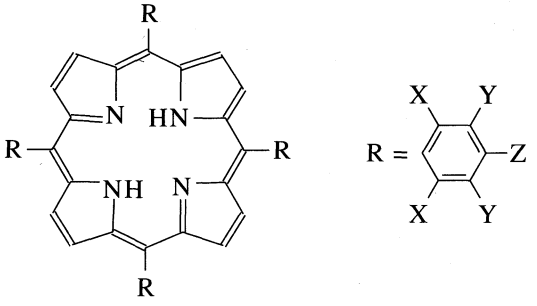
© 2000 г. Е. Е. Лазарева, Г. Д. Брыкина, О. А. Шпигун

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

Поступила в редакцию 15.02.99 г.

Изучены и сопоставлены закономерности удерживания тетрафенилпорфирина и ряда его производных на сорбентах Силасорб 600, Нуклеосил C_{18}, Диасорб-130-фенил и Диасорб-130-амин в условиях нормально- и обращенно-фазового вариантов высокоэффективной жидкостной хроматографии, рассмотрена применимость некоторых моделей удерживания к таким системам. Показано, что на удерживание влияют полярность заместителей, растворимость, процессы сольватации, взаимодействия порфирин–адсорбент–элюент.

Тетрафенилпорфирин (ТФП) и его производные являются наиболее доступными синтетическими порфиринами, обладают весьма интересными физико-химическими свойствами и представляют собой удобную модельную систему для изучения различных зависимостей между строением порфиринов и их свойствами [1]. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – один из перспективных методов исследования таких соединений. Тем не менее хроматографические свойства многих производных ТФП исследованы недостаточно. Некоторые из таких соединений (производных ТФП) были выбраны в качестве объектов исследования в настоящей работе:



Условные обозначения и заместители X, Y, Z приведены в таблице.

Нами изучены и сопоставлены закономерности удерживания тетрафенилпорфирина и ряда его производных на сорбентах Силасорб 600, Нуклеосил C_{18}, Диасорб-130-фенил и Диасорб-130-амин в условиях нормально- и обращенно-фазового вариантов ВЭЖХ, рассмотрена применимость некоторых моделей удерживания к таким системам. Цель работы – развитие представлений о механизмах удерживания порфиринов на различных адсорбентах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения были синтезированы в МГАТХТ им. М.В. Ломоносова. Соединения растворяли в этилацетате. В качестве подвижных фаз использовали растворители: хлороформ, тетрагидрофуран, этилацетат, гексан, изопропанол, ацетонитрил, этанол (EtOH), декан, пиридин, уксусную кислоту, воду или их смеси. Все растворители марки "х. ч." использовали без дополнительной очистки.

Хроматографическое поведение соединений исследовали на микроколоночном хроматографе "Милихром-4" с колонками из нержавеющей стали 64 × 3 Силасорб 600 (5 мкм), 64 × 2 Нуклеосил C_{18} (5 мкм), 64 × 2 Диасорб-130-фенил (10 мкм) и

Условные обозначения производных тетрафенилпорфирина и заместители X, Y, Z

Порфирин	X	Y	Z	Обозначение
Тетрафенилпорфирин	H	H	H	H_2ТФП
Тетра(2,6-дифторфенил)порфирин	F	H	H	H_2(2,6-диF)$_4$ТФП
Тетра(пентафторфенил)порфирин	F	F	F	H_2ТПФФП
Тетра(*n*-метоксифенил)порфирин	H	H	OCH_3	H_2(*n*-OCH_3)$_4$ТФП
Тетрамезитилпорфирин	CH_3	H	CH_3	H_2ТМП

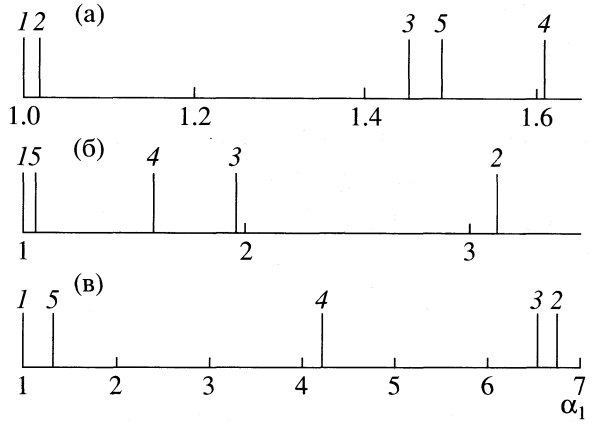


Рис. 1. Шкалы селективности для сорбентов Диасорб-амин (а), Диасорб-фенил (б), Нуклеосил C_{18} (в), подвижная фаза – ацетонитрил; *1* – ТПФФП, *2* – H_2ТМП, *3* – H_2ТФП, *4* – $H_2(n\text{-}OCH_3)_4$ТФП, *5* – H_2(2,6-диF)$_4$ТФП.

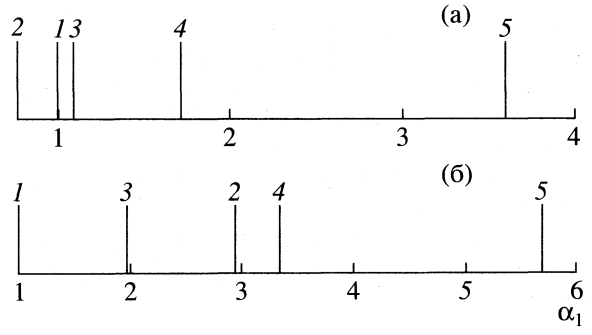


Рис. 2. Шкалы селективности для сорбентов Диасорб-амин (а), Силасорб 600 (б), подвижная фаза – смесь гексан : изопропанол (95 : 5); *1–5* – см. рис. 1.

80 × 2 мм Диасорб-130-амин (7 мкм) соответственно; расход подвижной фазы составлял 50 или 100 мкл/мин для каждой колонки; объем пробы 2–15 мкл; спектрофотометрический детектор (λ = 404 нм).

Мертвый объем V_m определяли по удерживанию несорбируемых компонентов: нитрометана – для сорбентов Нуклеосил C_{18} (119 мкл) и Диасорб-фенил (127 мкл) и CCl_4 – для сорбентов Силасорб 600 (112 мкл) и Диасорб-амин (123 мкл).

Хроматографическое поведение соединений оценивали с помощью коэффициентов емкости $k' = (V_R - V_m)/V_m$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модифицированные силикагели можно использовать в разных вариантах хроматографии. При работе в обращенно-фазовом режиме адсорбент Диасорб-фенил может проявлять свойства, близкие к свойствам сорбента Нуклеосил C_{18}. В условиях нормально-фазового режима хроматографии (подвижная фаза–неполярный растворитель) адсорбенты Диасорб-фенил и Диасорб-амин близки по свойствам к силикагелю (Силасорб 600).

Удерживание лигандов на всех адсорбентах, как правило, согласуется с полярностью заместителей в фенильных остатках. Полярность последних возрастает в ряду:

$$-C_6H_4CH_3 < -C_6H_5 < -C_6H_4OCH_3 < -C_6H_4F.$$

Во всех подвижных фазах на сорбенте Нуклеосил C_{18} и в полярных подвижных фазах на сорбенте Диасорб-фенил удерживание лигандов увеличивается в ряду:

$$H_2(2,6\text{-диF})_4\text{ТФП} < H_2(n\text{-}OCH_3)_4\text{ТФП} < H_2\text{ТФП} < H_2\text{ТМП}.$$

Селективность систем полярный растворитель–Диасорб-амин отличается от селективности сорбента Нуклеосил C_{18} (рис. 1), поскольку в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ помимо неспецифических гидрофобных взаимодействий могут проявляться также взаимодействия между полярными группами в молекулах сорбатов и привитыми аминопропильными группами сорбента [2].

В условиях нормально-фазового варианта ВЭЖХ на сорбентах Силасорб 600, Диасорб-фенил и Диасорб-амин наблюдается изменение порядка удерживания лигандов: соединения, содержащие слабополярные заместители, удерживаются слабее соединений с полярными заместителями. Однако на сорбентах Диасорб-фенил и Диасорб-амин порфирины, содержащие полярные заместители, удерживаются, как правило, слабее, чем на Силасорбе 600, поскольку полярность модифицированных силикагелей меньше полярности исходного силикагеля. В случае силикагелей с аминопропильными и фенильными группами существенный вклад в удерживание могут вносить остаточные силанольные группы, особенно при использовании малополярных подвижных фаз (этилацетат, тетрагидрофуран, гексан–изопропанол) [3]. Поэтому селективность модифицированных и немодифицированного силикагелей может различаться (рис. 2, 3).

Порядок выхода комплексов также согласуется с полярностью заместителей в исходных лигандах. На сорбентах Нуклеосил C_{18} и Диасорб-фенил их удерживание увеличивается в ряду:

$$Ni(2,6\text{-диF})_4\text{ТФП} < Pd(n\text{-}OCH_3)_4\text{ТФП} < Ni(2,5\text{-диCH}_3)_4\text{ТФП}.$$

На сорбентах Силасорб 600 и Диасорб-амин этот ряд становится обратным.

Полное замещение атомов водорода в фенильных группах атомами фтора приводит к крайней гидрофобности тетра(пентафторфенил)порфирина [4]. Однако удерживание этого соединения не

всегда согласуется с его гидрофобностью. Так, в ряде подвижных фаз (хлороформ, тетрагидрофуран, этилацетат, изопропанол, гексан–изопропанол) на колонке с Силасорбом 600 и во всех изученных подвижных фазах на колонке с сорбентом Диасорб-амин тетра(пентафторфенил)порфирин ведет себя как гидрофобное соединение – его значение k' меньше, чем у остальных соединений. В других подвижных фазах (гексан, декан–тетрагидрофуран) на Силасорбе 600, а также в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ на сорбентах Нуклеосил C_{18} и Диасорб-фенил хроматографическое удерживание тетра(пентафторфенил)порфирина не согласуется с его гидрофобностью. По-видимому, электронные эффекты в ряде растворителей и бинарных смесей могут перекрываться эффектами сольватации [5]. Необходимо учитывать всю совокупность межмолекулярных взаимодействий как с неподвижной фазой, так и в подвижной фазе.

Экспериментальные данные были обработаны согласно моделям Скотта–Кучеры и Снайдера–Сочевинского [6] (рис. 4, 5). Линейный характер зависимостей $1/k'$–x_2 выполняется в ограниченной области концентраций модификаторов подвижных фаз: $0.03 < x_2 < 0.14$ и $0.2 < x_2 < 0.6$ (концентрация модификаторов изменяется от 5 до 100%) для систем гексан–изопропанол–Силасорб 600 и ацетонитрил–этанол–Нуклеосил C_{18} соответственно; $0.16 < x_2 < 0.63$ (концентрация модификатора изменяется от 5 до 50%) для системы гексан–изопропанол–Диасорб-амин; $0 < x_2 < 0.3$ (концентрация модификатора изменяется от 0 до 30%) для системы ацетонитрил–этанол–Диасорб-фенил.

Уменьшение удерживания лигандов и металлокомплексов с увеличением содержания добавки можно объяснить последовательной блокировкой активных центров однородной поверхности адсорбента молекулами модификаторов. При малых концентрациях модификатора (до 5%) наблюдается отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по линейным моделям для соединений с полярными заместителями (H_2(2,6-диF)$_4$ТФП, H_2(n-OCH$_3$)$_4$ТФП и их комплексы с Ni и Pd соответственно) для Силасорба 600 и соединений со слабополярными заместителями (H_2ТМП, Ni (2,5-диCH$_3$)$_4$ТФП) для Нуклеосил C_{18} и Диасорб-амин. Увеличение удерживания соединений может быть обусловлено процессами персольватации, а также взаимодействием индивидуальных компонентов самих смесей растворителей, поскольку именно в области малых концентраций модификаторов подвижных фаз наблюдается отклонение от теоретически рассчитанных физико-химических свойств растворов (диэлектрическая проницаемость, вязкость, сольватирующая способность и др.).

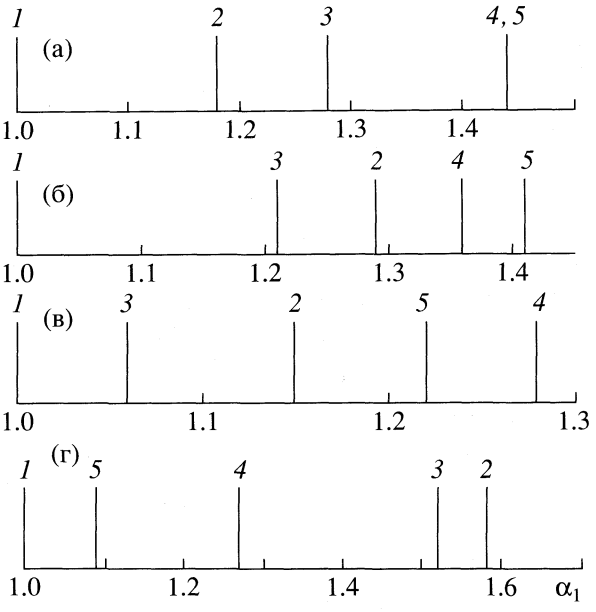


Рис. 3. Шкалы селективности для сорбентов Силасорб 600 (а), Диасорб-амин (б), Диасорб-фенил (в), Нуклеосил C_{18} (г), подвижная фаза – этилацетат; *1–5* – см. рис. 1.

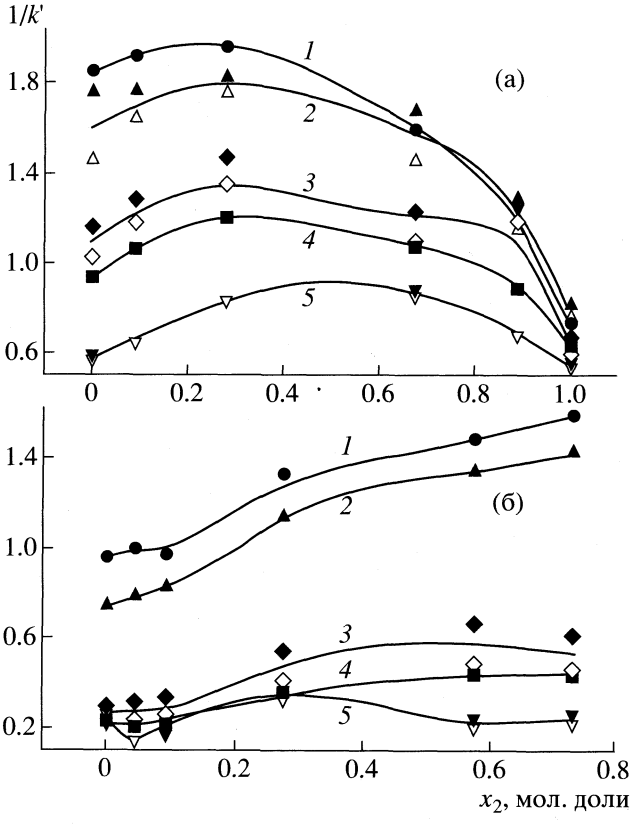


Рис. 4. Зависимости обратного коэффициента емкости от мольной доли этанола (x_2) в подвижной фазе ацетонитрил–этанол для сорбентов Диасорб-фенил (а) и Нуклеосил C_{18} (б); *1* – ТПФФП, *2* – H_2(2,6-диF)$_4$ТФП и Ni(2,6-диF)$_4$ТФП, *3* – H_2(n-OCH$_3$)$_4$ТФП и Pd(n-OCH$_3$)$_4$ТФП, *4* – H_2ТФП, *5* – H_2ТМП и Ni(2,5-диCH$_3$)$_4$ТФП.

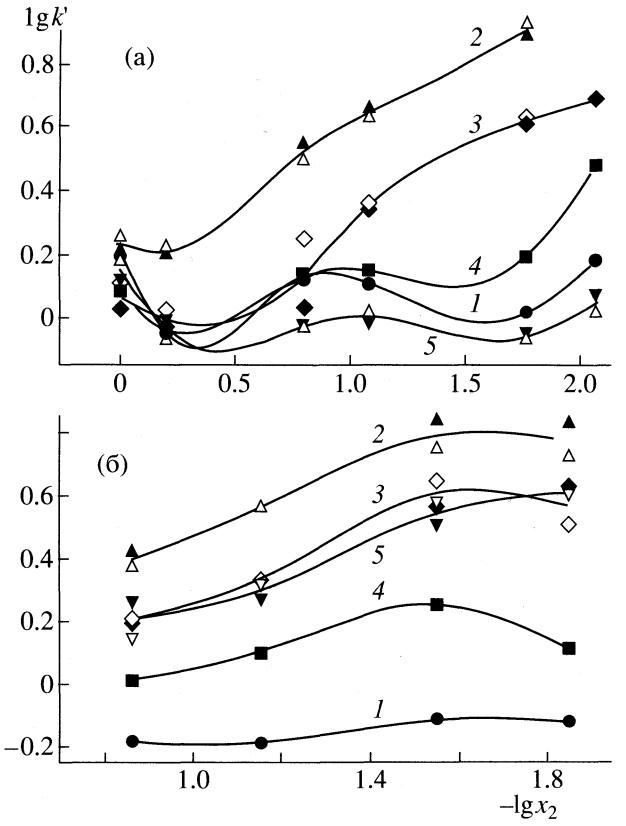


Рис. 5. Зависимости логарифма коэффициента емкости от $\lg x_2$ (x_2 – мольная доля изопропанола в подвижной фазе гексан–изопропанол) для сорбентов Диасорб-амин (а) и Силасорб 600 (б); *1–5* – см. рис. 4.

Модель Снайдера–Сочевинского ($\lg k' - \lg x_2$) также описывает концентрационную зависимость удерживания только в ограниченном диапазоне концентраций модификатора. Для систем гексан–изопропанол–Диасорб-амин и ацетонитрил–этанол–Нуклеосил C_{18} нелинейность в случае соединений с неполярными заместителями (Ni(2,5-диCH_3)$_4$ТФП, H_2ТМП) проявляется сильнее, чем для других соединений.

Таким образом, для ряда систем полученные данные не удается описать с помощью классических моделей Снайдера–Сочевинского и Скотта–Кучеры. Сложный характер зависимости удерживания порфиринов от состава подвижных фаз определяется, по-видимому, суммой вкладов неспецифических межмолекулярных взаимодействий порфирин–адсорбент и специфических межмолекулярных взаимодействий порфирин–элюент. Поэтому для адекватного описания механизмов удерживания производных тетрафенилпорфирина целесообразно применять физико-химическую модель мономолекулярной адсорбции [7], общую для нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ. Модель учитывает все факторы, влияющие на удерживание: межмолекулярные взаимодействия сорбат–сорбент, сорбат–модификатор, модификатор–сорбент, ассоциацию компонентов хроматографической системы в подвижной фазе, а также полярность заместителей, растворимость, процессы сольватации.

Силикагели, модифицированные фенильными и аминопропильными группами, удобно использовать для разделения порфиринов, сильно различающихся по полярности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Агеева Т.А., Березин Б.Д., Березин М.Б.* Успехи химии порфиринов. СПб.: Изд-во НИИХимии СПбГУ, 1997. 384 с.
2. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. С. 160.
3. *Рощина Т.М., Гуревич К.Б., Давыдов В.Я., Мандругин А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 1. С. 42.
4. *Шеппард У., Шарте К.* Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. 480 с.
5. Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. М.Ю. Никифорова, Г.А. Альпера, В.А. Дурова и др. М.: Наука, 1989. 263 с.
6. *Snyder L.R., Poppe H.* // J. Chromatogr. 1980. V. 184. P. 363.
7. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 8. С. 1493.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 743–748

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.6:541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА В БЕЗВОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ МЕТОДАМИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2000 г. В. А. Сироткин*, А. Н. Зинатуллин*,
Б. Н. Соломонов*, Д. А. Файзуллин**, В. Д. Федотов**

*Казанский государственный университет

**Российская академия наук, Казанский научный центр, Институт биохимии и биофизики, Казань

Поступила в редакцию 25.01.99 г.

На основании сопоставления данных изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии показано, что состояние сухого сывороточного альбумина человека в безводных алифатических спиртах, протоноакцепторных органических жидкостях и воде при комнатной температуре определяют, главным образом, два фактора – термодинамическая гидрофильность и протонодонорная способность среды.

Известно, что вода оказывает кардинальное влияние на состояние и функционирование белковых макромолекул [1–3]. В то же время за последние два десятилетия значительно возрос интерес исследователей к изучению физико-химических свойств белков, суспендированных в органических средах с низким содержанием воды. В таких гетерогенных системах смена естественного водного окружения белка на нетипичное органическое (с образованием поверхности, разделяющей твердую фазу белка, и жидкую фазу, содержащую органический компонент) приводит к тому, что белковые макромолекулы демонстрируют новые уникальные качества – повышенную термостабильность, возможность проводить реакции, не протекающие в водной среде [4, 5].

Очевидно, что понимание природы влияния органической среды на свойства белков и их каталитическую активность требует детального изучения состояния белковых макромолекул в столь необычных условиях. Определенный прогресс в этом понимании может быть достигнут при исследовании взаимосвязей между термодинамическими и структурными характеристиками образования гетерогенных систем "белок + органический растворитель". Именно при использовании калориметрии и ИК-спектроскопии в последние годы достигнуты значительные успехи при изучении внутри- и межмолекулярных процессов, реализующихся при образовании таких гетерогенных систем. Так, было установлено, что внесение лиофилизированных белковых препаратов в безводные органические среды в одних случаях не оказывает заметного влияния на вторичную структуру, в других случаях приводит к значительным изменениям [6, 7]. Однако взаимоотношения между состоянием вторичной структуры суспендированных белков и природой растворителя оставались не ясны.

С другой стороны, в серии работ [8–12] было проведено изучение в изотермических условиях термохимии образования суспензий сывороточного альбумина человека (САЧ) в водно-органических смесях различного состава. Показано, что энтальпии образования суспензий белка определяются двумя процессами. Первый из них – адсорбция воды на белке из водно-органической среды. Исходя из калориметрических данных [8–11], были определены термодинамические параметры адсорбции воды на белке и найдены линейные корреляции между параметрами адсорбции и данными по термодинамике сольватации воды органическими растворителями [9, 13]. Второй процесс, сопровождавшийся значительным по величине экзотермическим тепловым эффектом и существенным увеличением в поверхности белкового препарата, доступной для взаимодействия с водой, был интерпретирован как набухание белкового препарата водно-органической смесью [9, 13]. Однако оставалось неясным, сопровождаются ли описанные процессы изменениями в структуре белка, и если да, то какого характера эти изменения.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе была предпринята попытка изучения влияния природы растворителя на состояние вторичной структуры модельного белка – САЧ. Для этого были измерены и сопоставлены энтальпии образования гетерогенных систем "белок + органический растворитель" и изменения в ИК-спектрах белка в аналогичных условиях.

Известно, что процессы сорбции/десорбции воды на белке, суспендированном в органических средах, оказывают существенное воздействие на

скорость ферментативных реакций [4, 14–16], их энантиоселективность [17], состояние вторичной структуры [18], а также величины энтальпий образования суспензий [8–12]. Разделение вкладов взаимодействий белок–вода и белок–органический растворитель для таких систем представляется затруднительным. Поэтому в данной работе измерение калориметрических и ИК-спектроскопических характеристик состояния белка проводилось на сухом белке с подвергнутыми тщательной осушке органическими растворителями. Полученная информация по состоянию САЧ в органических средах была затем сопоставлена с данными по состоянию альбумина в воде, естественном белковом окружении. Поэтому органические растворители подбирались таким образом, чтобы составить ряд по степени их гидрофильности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Материалы. Препарат сывороточного альбумина человека ("Sigma", A1887, содержание белка не менее 96–99%, жирных кислот не более 0.005%) использовали без последующей очистки. Органические растворители очищали и осушали в соответствии с известными методиками [19] и затем выдерживали над молекулярными ситами 3 Å.

ИК-спектроскопический эксперимент. Спектры регистрировали на приборах IR-75 и M-80 (Карл-Цейсс, Йена) при температуре 298 K в диапазоне 4000–1000 $см^{-1}$. Спектральная ширина щели <10 $см^{-1}$. Ряд спектров был продублирован на приборе "Vector 22 (Bruker)" при более высоком разрешении. В качестве образцов применяли оптически прозрачные пленки белка САЧ, полученные выпариванием 25 мкл 2%-ного водного раствора белка при pH 5.8 на кюветном окне из CaF_2 на воздухе при комнатной температуре и влажности. Приготовленную пленку помещали в герметичную камеру. Зазор между окнами камеры варьировали с помощью прокладок от 25 до 100 мкм в зависимости от поглощающих свойств органического растворителя. Образец дегидратировали непосредственно в спектрометре потоком воздуха, осушенного над пентаоксидом фосфора, до установления постоянных значений оптической плотности в области поглощения полосы сорбированной воды при 3450 $см^{-1}$. Относительное давление паров воды над пентаоксидом фосфора при 298 K составляет менее 0.01 [20]. Осушенный белковый препарат подвергали воздействию органических растворителей, прокачивая через внутренний объем камеры около 0.5 $см^3$ жидкости с помощью шприца. Для компенсации поглощения растворителя в луче сравнения спектрометра помещали такую же камеру без белка, заполненную растворителем. Прописывали несколько спектров с интервалом 20–30 мин для регистрации возможных медленных изменений.

Спектр САЧ в водном окружении снимали, увлажняя пленку белка в парах H_2O при относительной влажности воздуха 99%. Из полученного спектра затем вычитали спектр сорбированной воды в соответствии с критерием, приведенным в работе [21]. Характеристику изменений вторичной структуры белка проводили на основе известных из литературы корреляций между типами вторичных структур в белках и положением полос поглощения в ИК-спектре [22–24].

Калориметрический эксперимент. Исходный лиофилизированный белковый препарат осушали выдерживанием при 298 K и давлении 0.1 Па на микротермоанализаторе "SETARAM" до установления постоянной массы образца. Степень осушки контролировалась методом электрохимического титрования воды в среде отработанного реактива Фишера [25]. Влажность белка после осушки составляла 0.003 ± 0.005 г воды/г белка. Энтальпии образования гетерогенных систем "сухой белок + безводный органический растворитель" измеряли при 298 K на микрокалориметре BT-215 "SETARAM". Методика измерения тепловых эффектов изложена в работе [12]. Энтальпию растворения САЧ в воде определяли при концентрации белка 1 мг/мл.

Растворимость. Из всех использованных в настоящей работе растворителей осушенный белковый препарат растворялся только в воде. Отсутствие растворимости САЧ в изученных органических средах проверяли спектрофотометрически на приборе "SPECORD" M-40 в области длин волн 260–300 нм. При выдерживании препарата САЧ во всех безводных органических средах в течение не менее 6 ч не наблюдалось значимых изменений оптической плотности жидкой фазы.

Гидрофильность растворителей. В качестве меры гидрофильности в настоящей работе использовалась свободная энергия растворения воды при 298 K в растворителе при бесконечном разбавлении ($\Delta G^{H_2O/S}$ (раст.)), которая определялась по уравнению

$$\Delta G^{H_2O/S}(\text{раст.}) = RT\ln\gamma_W^{\infty}, \qquad (1)$$

где γ_W^{∞} – коэффициент активности воды при бесконечном разбавлении (мольно-долевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). В такой шкале гидрофильности чем более экзотермична свободная энергия растворения воды, тем более гидрофилен растворитель (величина $\Delta G^{H_2O/S}$ (раст.) для воды равна нулю). Значения $\Delta G^{H_2O/S}$ (раст.) представлены в таблице.

Коэффициенты активности рассчитывали одним из двух методов.

1) Для гидрофобных растворителей принимали, что коэффициент активности не зависит от концентрации [26]. Поэтому он может быть оценен по уравнению

$$\gamma_W^{\infty} = 1/x_W, \quad (2)$$

где x_W – растворимость воды в соответствующем гидрофобном растворителе в мольных долях. Таким способом коэффициенты активности воды были оценены для бензола и тетрахлорметана. Величины растворимости воды в бензоле при 299 K и в тетрахлорметане при 297 K были взяты из справочника [27]. Влияние температуры на величины коэффициентов активности воды было проверено с использованием модели UNIFAC [28]. Рассчитанный температурный эффект не превышал 5%.

2) Для более гидрофильных растворителей коэффициенты активности воды рассчитывались на основании данных по парожидкостному равновесию для смесей вода/органический растворитель по уравнению

$$\gamma_W = y_W P_t / x_W P_0, \quad (3)$$

где y_W – измеренная мольная доля воды в газовой фазе, P_t – суммарное давление, P_0 – давление насыщенных паров чистой воды при той же температуре, x_W – мольная доля воды в жидкой фазе. Для смесей воды с пропанолом-1, бутанолом-1, этанолом, метанолом, пиридином и диоксаном были использованы данные из справочника [29]. Данные для смесей вода–ацетонитрил и вода–диметилсульфоксид (ДМСО) были взяты из работ [30] и [31] соответственно. Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении γ_W^{∞} были рассчитаны экстраполяцией коэффициентов активности для водно-органических смесей γ_W полиномиальными выражениями с минимальной степенью, необходимой для адекватного описания исходных данных. В большинстве случаев были использованы полиномы четвертой степени, в случае бутанола-1 – второй.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение в состоянии вторичной структуры белка в органических средах и воде, по сравнению с ее исходным состоянием в сухом белковом препарате, характеризовали величиной площади ΔS относительных изменений в разностном спектре конформационно-чувствительной полосы амид *I* (1600–1700 $см^{-1}$). В качестве иллюстрации на рис. 1 и 2 представлены ИК-спектры сухих пленок САЧ, помещенных в различные органические растворители, а также пленки белка в водном окружении в области амид I (на рис. 2 заштрихована область ΔS в разностном спектре для метанола). Величины ΔS, а также измеренные в настоящей работе методом изотермической калориметрии энтальпии образования гетерогенных систем "сухой САЧ + безводный органический растворитель" $\Delta H_{сум}$ и энтальпия растворения альбумина в воде также представлены в таблице.

Таблица

№	Растворитель	$\Delta H_{сум}$, Дж/г	ΔS, $см^{-1}$	$\Delta G_{раст.}^{H_2O/S}$, кДж/моль
	Группа I			
1	Тетрахлорметан	0.2(3.0)	0.2(0.2)	18.5
2	Бензол	0.2(3.0)	0.2(0.2)	15.0
3	Ацетонитрил	7.3(3.1)	0.7(0.3)	5.0
4	Диоксан	−0.6(1.3)	0.3(0.3)	4.6
5	Бутанол-1	0.4(0.9)	1.0(0.2)	4.2
6	Пиридин	1.0(6.5)	0.2(0.2)	2.3
	Группа II			
7	Этанол	−58.2(0.7)	4.1(0.2)	2.3
8	Метанол	−69.7(0.7)	4.4(0.2)	1.0
9	ДМСО	−89.0(2.0)	6.0(0.8)	−3.0
10	Вода	−91.8(2.8)	7.0(1.0)	0

Примечание. Цифры в скобках обозначают среднеквадратические отклонения. В калориметрическом эксперименте в каждом случае было проведено по шесть–восемь измерений, в ИК-спектроскопическом – по три.

Калориметрические ($\Delta H_{сум}$) и спектроскопические (ΔS) характеристики состояния белка анализировали с точки зрения установления взаимосвязи с термодинамической гидрофильностью рас-

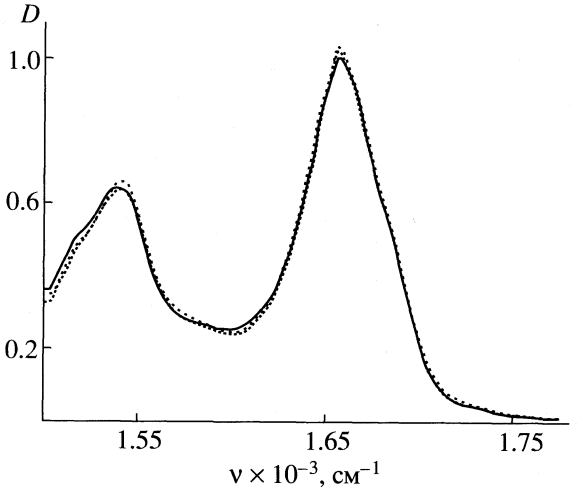


Рис. 1. ИК-спектры (*D* – оптическая плотность, ν – волновое число) исходной сухой пленки сывороточного альбумина человека в области амид I в растворителях первой группы: сплошная линия – без растворителя; пунктирные линии – тетрахлорметан, бензол, ацетонитрил, диоксан, бутанол-1, пиридин.

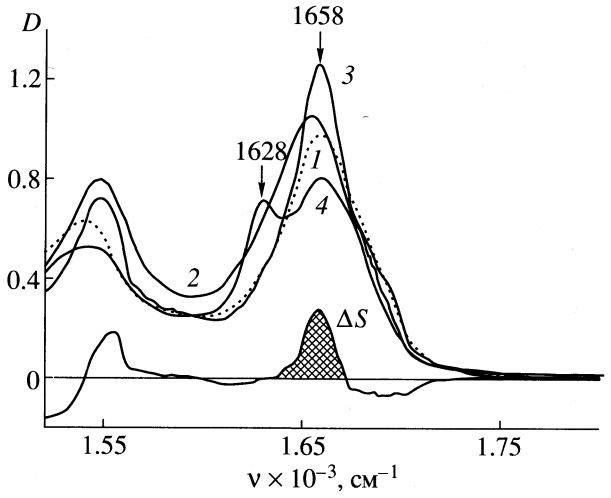


Рис. 2. ИК-спектры исходной сухой пленки САЧ в области амид I в растворителях второй группы: *1* – без растворителя, *2* – вода, *3* – метанол, *4* – ДМСО, заштрихованная область – разностный спектр в метаноле.

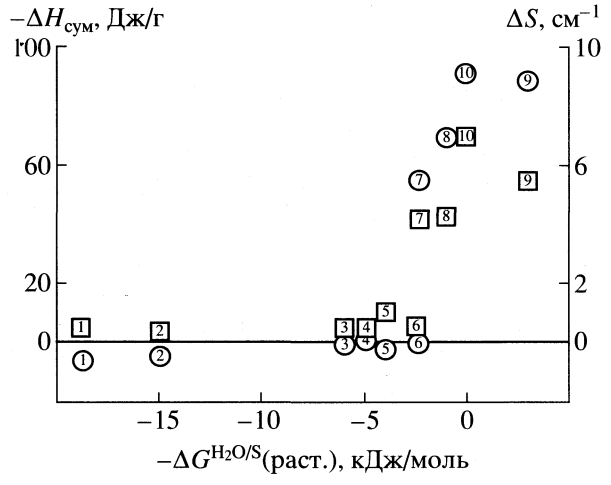


Рис. 3. Нормированные площади (ΔS) положительных изменений в разностных спектрах САЧ и энтальпии ($\Delta H_{сум}$) внесения препарата сухого белка в безводные органические растворители и воду как функции от свободной энергии растворения воды в изученных средах ($\Delta G^{H_2O/S}$ (раст.)) при 298 K (номера растворителей соответствуют таблице).

творителей – свободной энергией $\Delta G^{H_2O/S}$ (раст.) растворения воды в растворителе S при 298 K и бесконечном разбавлении. Как видно из рис. 3, растворители по величинам $\Delta H_{сум}$ могут быть разделены на две группы. В первую группу входят как протоноакцепторные, так и протонодонорные органические среды различной гидрофильности: гидрофобные – тетрахлорметан и бензол; умеренно гидрофильные – ацетонитрил, диоксан, бутанол-1; высокой степени гидрофильности – пиридин. Величины тепловых эффектов в растворителях первой группы близки нулю. Вторую группу образуют растворители высокой степени гидрофильности – этанол, метанол, вода и ДМСО. В этой группе тепловые эффекты значительны по величине и экзотермичны. Наибольшие по абсолютной величине тепловые эффекты наблюдаются в самых гидрофильных средах – воде и ДМСО (–91.8 и –89.0 Дж/г соответственно).

На две аналогичные группы могут быть разделены растворители и по способности изменять структуру белка в сухом препарате (рис. 3). В растворителях первой группы состояние вторичной структуры белка не отличается существенно от ее исходного состояния в сухом препарате в отсутствие растворителя ($\Delta S \approx 0$), тогда как в растворителях второй группы она меняется значительно ($\Delta S > 4$), достигая наибольших изменений в воде ($\Delta S = 7.0 \pm 1.0$) и ДМСО ($\Delta S = 6.0 \pm 0.8$).

Наличие существенных изменений в состоянии вторичной структуры сухого альбумина и значительных по величине экзотермических тепловых эффектов в растворителях второй группы дает основание полагать, что в данном случае реализуются процессы, приводящие к набуханию белка органическими низкомолекулярными жидкостями, а в случае воды – к набуханию и растворению. Причем, согласно определению [32], данный случай мы не можем рассматривать просто как физическую адсорбцию или конденсацию в порах, поскольку эти процессы не вызывают существенных изменений в структуре сорбента.

С другой стороны, как видно из данных, представленных в таблице и на рис. 1, в средах первой группы, независимо от величины полярности, гидрофильности или размера молекулы, и вне зависимости от того, обладает ли растворитель протонодонорной или только протоноакцепторной способностью, величины $\Delta H_{сум}$ близки к нулю, а ИК-спектры не отличаются заметно от спектра сухого САЧ без растворителя. Такое поведение сухого белкового препарата свидетельствует об устойчивости его состояния в органических средах первой группы. По-видимому, сухой белок находится в кинетически заторможенном состоянии по отношению к взаимодействию с органическим компонентом, т.е. энергетический барьер, который необходимо преодолеть белку в такого типа растворителях для осуществления процесса набухания, весьма высок и при комнатной температуре не может быть преодолен. Это заключение подтверждают результаты, полученные в работах [33, 34] методом ДСК при изучении термостабильности суспензий САЧ в органических средах. В них и, в частности, на ДСК-термограммах в растворителе первой группы пиридине были зарегистрированы экзотермические пики, свидетельствующие о том, что при комнатной температуре белковый препарат неравновесен по отношению к взаимодействию с органическим растворителем.

При близкой гидрофильности на величину энергетического активационного барьера процесса набухания существенное влияние оказывает еще один фактор – протонодонорная способность растворителя. Так, например, этанол и пиридин обладают одинаковой термодинамической гидрофильностью – величина $\Delta G^{H_2O/S}$ (раст.) для них равна 2.3 кДж/моль. В то же время для протоноакцептора пиридина величины ΔS и $\Delta H_{сум}$ близки нулю, а внесение сухого альбумина в протонодонор этанол сопровождается значительными структурными и тепловыми эффектами (ΔS = 4.1 Дж/г и $\Delta H_{сум}$ = –58.2 Дж/г). Отсутствие у протоноакцептора пиридина подвижных протонов, по-видимому, существенно увеличивает энергетический барьер процесса набухания. И только нагревание до температуры порядка 353 K в среде пиридина инициировало экзотермический процесс набухания препарата САЧ [33].

Другим примером, подтверждающим дифференцирующую роль протонодонорной способности растворителя, является пара вода–ДМСО. Из изученных сред это самые гидрофильные растворители. Величины $\Delta G^{H_2O/S}$ (раст.) для воды и ДМСО равны 0 и –3 кДж/моль соответственно. При этом тепловые эффекты, регистрируемые при внесении сухого САЧ в растворитель, завершались в воде через 40 мин, а в протоноакцепторе ДМСО продолжалось малоинтенсивное тепловыделение в течение около 6 ч. (Подобное замедленное тепловыделение наблюдалось нами ранее и при внесении препарата САЧ, содержащего 0.1 г воды/г белка, в смеси ДМСО–вода [11]). Однако величины тепловых эффектов оказались близки. Добавление протонодонора воды привело к значительному сокращению времени тепловыделения в ДМСО. Причем скорость тепловыделения в ДМСО возрастала пропорционально количеству добавленной воды. Так, в ДМСО, содержащем 1 моль/л воды, тепловой эффект завершался через 5 ч, содержащем 3 моль/л – через 2.5 ч, а при содержании воды 5 моль/л – уже через 1.5 ч. Величина теплового эффекта в этом интервале концентраций воды в ДМСО оставалась примерно постоянной и равной –89.0 ± 2.0 Дж/г белка. Аналогичная картина наблюдалась и при регистрации спектральных изменений.

На наш взгляд, имеет смысл отметить следующий момент: из изученных протоноакцепторных органических сред только в ДМСО реализуются процессы, приводящие к нарушению вторичной структуры альбумина в исходном препарате. Но даже в случае ДМСО скорость протекания этих процессов гораздо ниже, чем в менее гидрофильных метаноле и этаноле (время тепловыделения – 40 мин и 1.5 ч соответственно). Приведенные выше факты, в целом, свидетельствуют о том, что при близкой гидрофильности в протонодонорных средах энергетический барьер процесса набухания белкового препарата меньше, чем в протоноакцепторных.

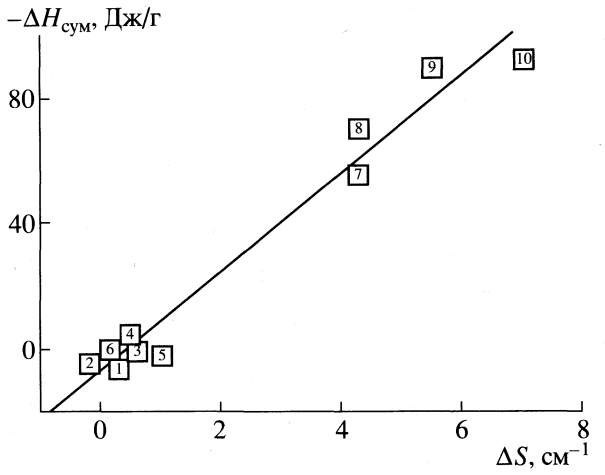


Рис. 4. Зависимость энтальпий $\Delta H_{сум}$ внесения препарата сухого САЧ в безводные органические растворители и воду от величины ΔS положительных изменений в разностных спектрах белка (номера растворителей соответствуют таблице).

Отсутствие подвижных протонов в молекуле растворителя оказывает существенное влияние не только на кинетические характеристики процесса набухания сухого белка, но и на характер реализующихся при этом структурных перестроек. Об этом свидетельствуют ИК-спектры, представленные на рис. 2. В протонодонорах воде, метаноле и этаноле наблюдается рост в содержании α-структур, о чем свидетельствует увеличение поглощения на частоте 1658 см$^{-1}$, в то время как в протоноакцепторе ДМСО происходит понижение содержания α-спиралей и увеличение доли β-структур (полоса 1628 см$^{-1}$). Такой результат означает, что процессы, приводящие к набуханию сухого альбумина в ДМСО, существенно отличаются от тех, которые реализуются в воде и спиртах.

Очевидно, что взаимодействие сухого белка с окружением зависит от целого ряда факторов, и в этом смысле калориметрические и ИК-спектроскопические характеристики состояния белка ($\Delta H_{сум}$ и ΔS) являются сложными (эффективными) величинами, отражающими суммарный вклад различных процессов. И тем не менее, при сопоставлении величин $\Delta H_{сум}$ и ΔS была получена линейная зависимость (рис. 4), со свободным членом, близким нулю

$$\Delta H_{сум} = (6.4 \pm 4.6) - (14.9 \pm 0.7)\Delta S, \qquad (4)$$

коэффициент корреляции r = 0.98; среднеквадратичное отклонение s_0 = 7.8; n =10.

Близость нулю свободного члена уравнения (4) означает, что калориметрические величины опре-

деляются, главным образом, изменениями в состоянии вторичной структуры. С другой стороны, линейная взаимосвязь между величинами $\Delta H_{сум}$ и ΔS свидетельствует о том, что независимо от природы растворителя и характера структурных изменений, чем больше степень перестройки вторичной структуры сухого белка (мерой чего является величина ΔS), тем более экзотермичен процесс взаимодействия белок–растворитель.

Таким образом, в настоящей работе на основании сопоставления данных изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии показано, что состояние исходно сухого сывороточного альбумина человека в безводных органических жидкостях и воде при комнатной температуре определяют, главным образом, два фактора – *термодинамическая гидрофильность и протонодонорная способность среды.*

В гидрофобных и умеренно гидрофильных средах вне зависимости от их протонодонорной способности состояние вторичной структуры белка не отличается существенно от ее исходного состояния в сухом белке, а энтальпии внесения сухого белкового препарата в эти растворители близки нулю. В таких средах сухой белок по причинам, вероятно, кинетического характера оказывается устойчивым к воздействию органического компонента.

В средах высокой степени гидрофильности реализуются процессы, приводящие к перестройке исходной вторичной структуры сухого белка и набуханию белкового препарата растворителем. Наибольшие изменения в состоянии сухого белка наблюдаются в самых гидрофильных средах – ДМСО и воде. При близкой гидрофильности скорость протекания изменений в состоянии сухого белка выше в протонодонорных средах, чем в протоноакцепторных.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32102) и Санкт-Петербургскому конкурсному центру фундаментального естествознания (грант № 97-0-9.3-283) за финансовую поддержку, а также М.Д. Борисоверу – за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rupley J.A., Careri G.* // Adv. Protein Chem. 1991. V. 41. P. 251.
2. *Franks F.* (Ed.), Water – A Comprehensive Treatise, V. 4., N.Y.; L.: Plenum Press, 1975.
3. *Kuntz I.D., Kauzmann W.* // Adv. Protein Chem. 1974. V. 28. P. 239.
4. *Klibanov A. M.* // TIBS. 1989. V. 14. № 4. P. 141.
5. *Klibanov A.M.* // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. P. 1.
6. *Griebenow K., Klibanov A.M.* // Biotechnol. Bioeng. 1997. V. 53. P. 351.
7. *Dong A., Meyer J. D., Kendrick B.S. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 1996. V. 334. P. 406.
8. *Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N.* // Biophys. Chem. 1997. V. 69. P. 239.
9. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 284. P. 263.
10. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8. P. 84.
11. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 256. P. 175.
12. *Борисовер М.Д., Сироткин В.А., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 882.
13. *Borisover M. D., Sirotkin V. A., Solomonov B. N.* // Abstracts of the Israel–Hungary Binational Conference on Thermal Analysis and Calorimetry of Materials. Ein-Bokek (Israel), 1996. P. 55.
14. *Zaks A., Klibanov A.M.* // J. Biol. Chem. 1988. V. 263. P. 8017.
15. *Goldberg M., Thomas D., Legoy M.-D.* // Eur. J. Biochem. 1990. V. 190. P. 603.
16. *Yamane T., Kojima Y., Ichiryu T. et al.* // Biotechnol. Bioeng. 1989. V. 34. P. 838.
17. *Fitzpatrick P.A., Klibanov A.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3166.
18. *Griebenow K., Klibanov A. M.* // Ibid. 1996. V. 118. P. 11695.
19. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980.
20. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
21. *Dong A., Huang P., Caughey W.S.* // Biochemistry. 1990. V. 29. P. 3303.
22. *Byler D.M., Susi H.* // Biopolymers. 1986. V. 25. P. 469.
23. *Gribenow K., Klibanov A.M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. P. 10969.
24. *Constantino H.R., Griebenow K., Mishra P. et al.* // Biochim. Biophys Acta. 1995. V. 1253. P. 69.
25. *Ничуговский Г.Ф.* Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977.
26. *Christian S.D., Taha A.A., Gash B.W.* // Q. Rev. Chem. Soc. 1970. V. 24. P. 20.
27. *Riddick J.A., Toops E.E.* Organic solvents. Physical properties and methods of purefication. N.Y.: 2nd edition Interscience Publishers, Inc., 1955.
28. *Hansen H.K., Rasmussen P., Fredenslund A. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 2352.
29. *Коган В.Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. М.: Наука, 1966.
30. *Trainer C., Tzias P., Chemla M., Poltoratskii G.M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. V. 172. P. 2007.
31. *Lam S.Y., Benoit R.L.* // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 718.
32. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
33. *Borisover M.D., Zakharychev D.V., Solomonov B.N.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. V. 55. P. 85.
34. *Захарычев Д.В., Борисовер М.Д., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 175.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 749–754

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА С РАЗЛИЧНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ

© 2000 г. С. В. Белов, А. Е. Иванов, В. П. Зубов

Российская академия наук, Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова, Москва

Поступила в редакцию 25.01.99 г.

Исследовано взаимодействие бычьего сывороточного альбумина (БСА) со следующими сорбентами: DEAE-Toyopearl (1), DEAE-Sepharose (2), силикагель с полиэтилениминовым полимерным слоем, сшитым диэпоксидом (PEI-силикагель) (3), силикагель с хемосорбционным полиакриламидным слоем с DEAE-функциональностью (DEAE-ПА-силикагель) (4). Определены ион-парные емкости сорбентов по пикриновой кислоте, изучено связывание белков как в условиях фронтальной сорбции (из растворов с низкой ионной силой), так и в условиях изократической элюции. Полученные данные обработаны в рамках стехиометрической модели взаимодействия белков и ионообменников. Показано, что среднее количество зарядов Z, участвующих в процессе связывания белка с сорбентами, максимально для сорбентов (2) и (3) и минимально для сорбентов (1) и (4), при этом емкости хроматографических пиков БСА, полученные в условиях градиентной элюции, максимальны для сорбентов (1) и (4). Методом электрофореза в полиакриламидном геле установлено, что распределение по хроматографическим фракциям компонентов коммерческого образца БСА для сорбентов (1) и (4) является аналогичным.

Ионообменная хроматография белков занимает одно из центральных мест среди ведущих методов биосепарации. В работах, посвященных фундаментальным аспектам ионообменной хроматографии белков, основное внимание уделяется изучению динамики адсорбции белков и связанной с ней производительностью ионообменных колонок [1]. Вместе с тем, для объяснения некоторых особенностей фракционирования белков требуется более подробное изучение молекулярных механизмов их взаимодействия с ионообменниками различной химической структуры. К таким особенностям можно отнести, например, ранее найденную авторами необычно высокую селективность разделения белков на некоторых полимерно-модифицированных кремнеземных сорбентах [2, 3]. Теория адсорбции полиэлектролитов, к которым относятся белки, связывает структуру адсорбированного слоя (удельное количество адсорбированного полимера, доля сегментов макромолекулы, контактирующих с поверхностью, результирующая поверхностная плотность заряда, толщина адсорбированного слоя) со свойствами адсорбента (плотность поверхностного заряда и площадь поверхности), свойствами сорбата (степень диссоциации и молекулярная масса), суммарной энергией адсорбции, свойствами раствора (ионная сила и концентрация сорбата) [4–8]. Одним из важных факторов, влияющих на механизм взаимодействия полиэлектролитов с ионообменниками, является структура адсорбирующей поверхности. При этом работ по сравнительному изучению хроматографических сорбентов разной структуры очень мало.

В данной работе исследовано взаимодействие модельного белка – бычьего сывороточного альбумина (БСА) с полимерными и композиционными сорбентами, имеющими различную структуру, но при этом сходную химическую функциональность (все сорбенты со слабыми анионообменными группами). Дадим краткую характеристику использованных в работе сорбентов.

1) DEAE-Toyopearl 650M – коммерческий сорбент фирмы "TOSOH" (Япония), размер гранул – 40–80 мкм, диаметр пор – несколько тысяч ангстрем, обладает повышенной жесткостью.

2) DEAE-Sepharose CL-6B – коммерческий сорбент фирмы "Pharmacia" (Швеция) на основе химически сшитой агарозы. Представляет собой крупнопористые сферические гранулы агарозного геля диаметром 45–165 мкм.

3) PEI-силикагель – макропористый силикагель с полиэтилениминовым слоем, химически сшитым триглицидиловым эфиром глицерина.

4) DEAE-ПА-силикагель – макропористый силикагель с хемосорбированным полиакриламидным слоем с DEAE-функциональностью.

Использование БСА в качестве модельного белка определялось тем, что этот белок, при своей доступности, является одним из наиболее изученных, для него имеются довольно полные данные о структуре (первичной и пространственной) и свойствах [9, 10].

Полученные в настоящей работе данные анализировали в рамках стехиометрической модели для анионообменного взаимодействия белков и ионообменников, разработанной в работе [11]. Согласно указанной модели, процесс ионного обмена полиэлектролитов и слабых ионообменников может быть представлен в виде равновесного процесса:

$$Pc_i + ZD_b \rightleftharpoons P_b + ZaD_0 + ZbC_i,$$

где D_b – концентрация замещаемых с поверхности ионов, Pc_i – концентрация белка в поверхностном слое раствора с соответствующей концентрацией противоионов c_i, P_b – концентрация адсорбированного на ионообменной колонке белка, D_0 – концентрация замещаемых ионов в подвижной фазе, коэффициенты a и b введены для учета валентности, коэффициента активности и относительных различий энергии замещения между ионами, Z – усредненное количество зарядов, посредством которых молекула белка взаимодействует с сорбентом. Тогда константа связывания определяется следующим уравнением:

$$K_b = \frac{(P_m)(aD_0)^Z(bc_i)^Z}{(Pc_i)(D_{bi})^Z}\frac{f}{1-f},$$

где P_m – максимальная емкость сорбента; доля поверхности, занятой белком определяется как $f = (P_b)/(P_m)$, D_{bi} – начальная концентрация лиганда (замещаемых ионов).

Фактор удерживания $k' = K_iA_s/V_m$ (K_i – коэффициент хроматографического распределения, A_s – удельная площадь поверхности сорбента, V_m – объем мобильной фазы) определяется выражением

$$k' = K_Z/(D_0c_i)^Z, \quad (1)$$

где

$$K_Z = (A_s/V_m)K_b((D_{bi})^Z/a^Zb^Z)(1-f). \quad (2)$$

Если в качестве замещающего агента используется хлорид натрия, то уравнение (1) можно записать в виде [11]

$$k' = K_Z/[\mathrm{NaCl}]^{2Z}. \quad (3)$$

Данное выражение можно линеаризовать, представив его в логарифмической форме

$$\lg k' = 2Z\lg\frac{1}{[\mathrm{NaCl}]} + \lg K_Z.$$

Графическое решение данного уравнения позволяет определить значения K_Z и усредненного количества зарядов Z.

Величина K_Z пропорциональна константе связывания, площади поверхности сорбента и концентрации заряженных групп в степени Z (уравнение (2)). В связи с тем, что в уравнение (2) входит ряд неизвестных величин, определить значение константы связывания, исходя из значения K_Z, затруднительно. Физический смысл величины $\lg K_Z$ связан с энергией взаимодействия белка и ионообменника в условиях бесконечно большой ионной силы раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали силикагель XWP-1500 (Германия) с диаметром пор 1500 Å и диаметром частиц 16–23 мкм. Носитель промывали 6 М раствором HCl и дистиллированной водой. Химическую модификацию носителя и синтез анионообменного сорбента DEAE-ПА-силикагель проводили, как описано в работах [2, 12]. Синтез сорбента PEI-силикагель проводили на основе этого же носителя, как описано в работе [13], в качестве сшивающего агента использовали триглицидиловый эфир глицерина.

Использовали коммерческие анионообменники DEAE-Sepharose CL-6B ("Pharmacia", Швеция) и DEAE-Toyopearl 650M ("TOSOH", Япония).

В качестве белкового стандарта использовали бычий сывороточный альбумин ("Boehringer-Mannheim", Австрия). В качестве маркера свободного объема колонки использовали водный раствор высокомолекулярного (9×10^5) поли-N-винилкапролактама.

Хроматографию белка на вновь синтезированных и коммерческих сорбентах проводили на колонках 1×3 см в 0.02 М *трис*-HCl-буфере (pH 7.8) в градиенте концентрации NaCl от 0 до 0.8 М и в режиме изократической элюции при различных концентрациях NaCl (0.2–0.5 М). Объем пробы 0.5 мл, концентрация белка 1 мг/мл, скорость элюции 1 мл/мин. Оптическую плотность (λ_{max} = = 280 нм) хроматографических элюатов регистрировали на проточном спектрофотометре "Holochrome" ("Gilson", Франция).

Эффективную емкость сорбентов по БСА определяли методом фронтальной хроматографии на колонках 1×1 см в 0.02 М *трис*-HCl-буфере (pH 7.8).

Ион-парную емкость сорбентов по пикриновой кислоте определяли, как описано в работе [13].

Электрофорез выделенных фракций проводили в акриламидном геле (градиент концентрации акриламида от 4 до 30%), в присутствии SDS в восстанавливающих условиях. Проявление – Coumassie Brilliant Blue.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каждого из изученных сорбентов были определены ион-парные емкости по пикриновой

кислоте (таблица). Как видно из приведенных данных, ион-парные емкости для изучаемых сорбентов (т.е. удельное количество зарядов на поверхности) сильно различаются – от 1.6 ммоль/г для DEAE-Sepharose до 0.064 ммоль/г для DEAE-ПА-силикагеля. Наиболее близкие показатели имеют DEAE-Sepharose и PEI-силикагель. Сравнение эффективных емкостей сорбентов по БСА (таблица), полученных из анализа фронтальных хроматограмм белка (из растворов с низкой ионной силой), позволяет выделить сорбенты с относительно низкой емкостью – PEI-силикагель и DEAE-ПА-силикагель (3.3 и 3.4 мг/мл соответственно). При этом представляется важным отметить отсутствие прямой корреляции между количеством поверхностных зарядов сорбента и его белковой емкостью (так, сорбент с высокой ион-парной емкостью – PEI-силикагель имеет низкую эффективную емкость по белку, а сорбент с самой высокой белковой емкостью – DEAE-Toyopearl имеет относительно низкую ион-парную емкость).

Параметры ионообменного взаимодействия бычьего сывороточного альбумина с различными сорбентами

Собент	E', мг/мл	E'', ммоль/г	Z	$-\lg K_Z$
PEI-силикагель	3.3	1.2	1.8	1.2
DEAE-ПА-силикагель	3.4	0.064	1.2	1.6
DEAE-Sepharose CL-6B	11.6	1.6	1.8	2.1
DEAE-Toyopearl 650M	24.7	0.69	1.1	1.5

Обозначения: E' – емкость по БСА, E'' – ион-парная емкость по пикриновой кислоте.

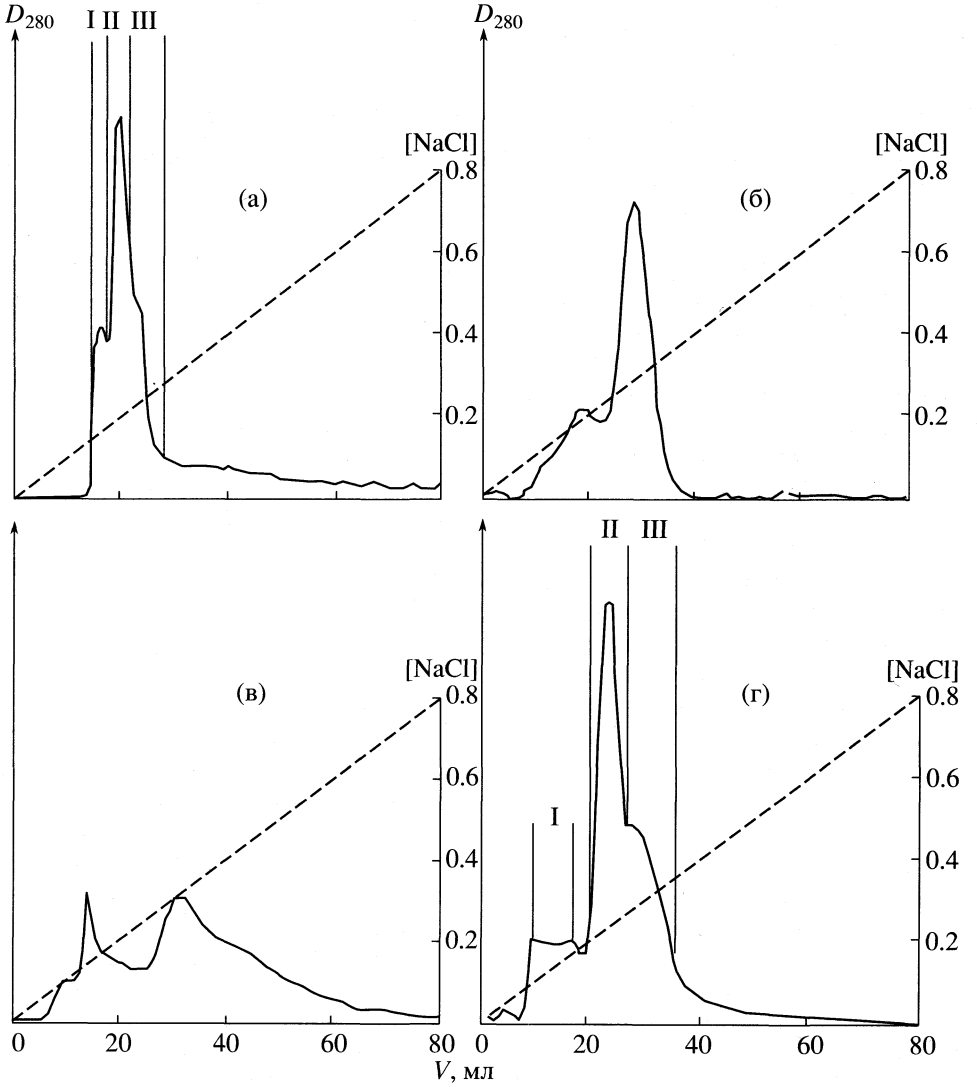


Рис. 1. Хроматография бычьего сывороточного альбумина в градиенте концентрации хлорида натрия на различных сорбентах (а – DEAE-Toyopearl 650M, б – DEAE-Sepharose CL-6B, в – PEI-силикагель, г – DEAE-ПА-силикагель). Колонка 1 × 3 см, элюент – 0.02 М *трис*-HCl-буфер (pH 7.8), градиент 0–0.8 М, раствор NaCl, скорость элюции 1 мл/мин: I, II, III – фракции, для которых был проведен электрофорез.

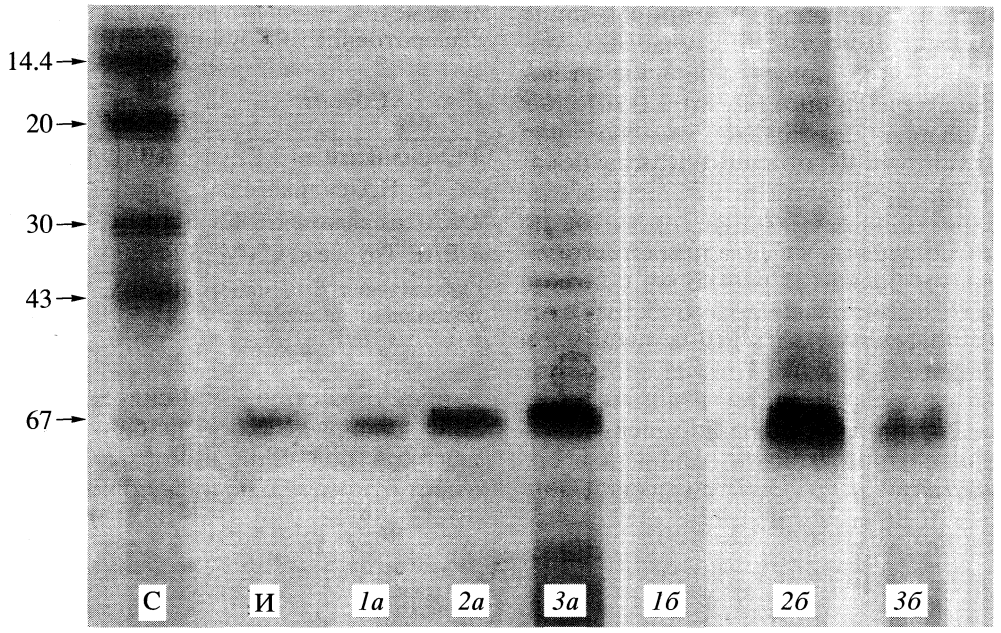


Рис. 2. Электрофорез (в градиенте концентрации акриламида от 4 до 30% в присутствии SDS в восстанавливающих условиях) фракций, полученных после хроматографии БСА на сорбенте DEAE-Toyopearl 650M (*1а*, *2а*, *3а*) и сорбенте DEAE-ПА-силикагель (*1б*, *2б*, *3б*). Проявление Coumassie Brilliant Blue, С – смесь стандартных белков с молекулярными массами 94, 67, 43, 20 и 14.4 кДа, И – исходный БСА.

С целью изучения влияния структуры сорбента на его разделяющую способность и выяснения условий элюции белка были получены хроматограммы БСА в условиях градиента концентрации хлорида натрия (рис. 1). Из приведенных хроматограмм видно, что используемый БСА не является чистым гомогенным веществом и разделяется на несколько фракций. Аналогичные данные по фракционированию нативного БСА на сорбенте DEAE-Sephadex A-50 приведены в обзоре [9], где наличие нескольких фракций объясняется тем, что в нативном альбумине меркаптогруппы могут быть модифицированы цистином или глютатионом. Данные электрофореза в полиакриламидном геле, полученные для хроматографических фракций элюатов (рис. 2), показывают, что сорбенты DEAE-ПА-силикагель и DEAE-Toyopearl дают аналогичное распределение компонентов стандартного образца БСА. Тот факт, что для фракций II и III, а также для исходного БСА полосы по M_W расположены одинаково, можно объяснить тем, что химическая модификация SH-групп не приводит к настолько значительному изменению M_W, которое можно было бы зарегистрировать при электрофорезе фракций.

Далее для каждого из сорбентов были получены хроматограммы БСА в условиях изократической элюции белка для ряда концентраций NaCl (в пределах 0.2–0.5 М). Из этих данных были вычислены значения первого абсолютного момента (среднего времени удерживания) для каждого пика [14]

$$\mu_1 = \int_0^{+\infty} c(L,t)t dt \Big/ \int_0^{+\infty} c(L,t)dt \approx$$

$$\approx \sum_i c_i t_i \Delta t_i \Big/ \sum_i c_i \Delta t_i$$

и соответственно значения для фактора удерживания:

$$k' = (\mu_1 - t_0)/t_0,$$

где t_0 – среднее время выхода маркера свободного объема колонки.

Значения фактора удерживания, полученные для различных концентраций хлорида натрия, позволяют получить графическое решение уравнения (3), см. рис. 3. Полученные значения Z и K_Z приведены в таблице.

Как видно из таблицы и рис. 3, сорбционные свойства PEI-силикагеля наиболее сильно отличаются от свойств других сорбентов. Наиболее близкие показатели Z имеют DEAE-Toyopearl и DEAE-ПА-силикагель, в то же время DEAE-ПА-силикагель, обладая относительно небольшой емкостью по белку, показывает наиболее эффективное использование зарядов, т.е. отношение емкости по белку к ион-парной емкости по пикриновой кислоте для него максимально.

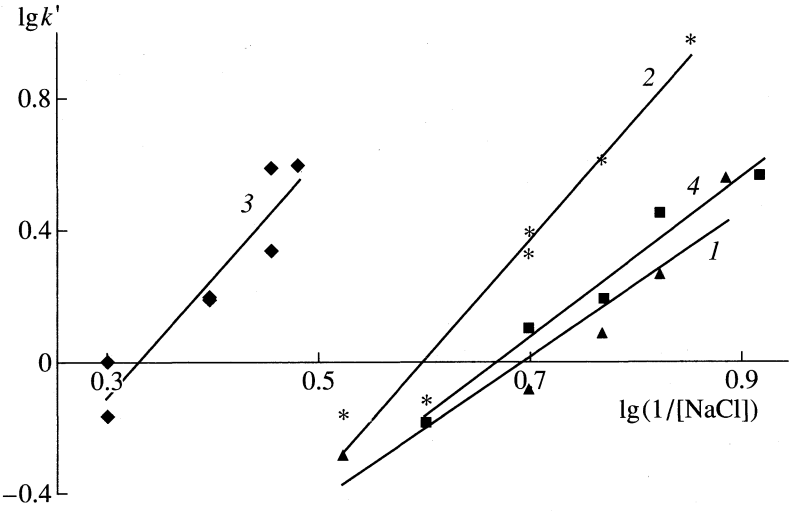


Рис. 3. Зависимости константы удерживания бычьего сывороточного альбумина от концентрации хлорида натрия, данные получены на основе изократических хроматограмм (колонка 1 × 3 см, элюент – 0.02 М *трис*-HCl-буфер (pH 7.8), содержащий 0.2–0.5 М раствор NaCl, скорость элюции 1 мл/мин): *1* – DEAE-Toyopearl, *2* – DEAE-Sepharose, *3* – PEI-силикагель, *4* – DEAE-ПА-силикагель.

Для интерпретации полученных данных сопоставим особенности структуры изучаемых сорбентов. Использованные в работе сорбенты можно разбить на три группы.

1) Модифицированные полимерные носители с локализованными на их поверхности слабоподвижными ионогенными группами (DEAE-Sepharose и DEAE-Toyopearl). Сорбент DEAE-Toyopearl построен на основе крупнопористого, почти не набухающего в водных растворах полимерного носителя, химическая структура которого не опубликована. DEAE-Sepharose представляет собой гранулированный гель на основе модифицированной полимерной (агарозной) матрицы, полимерные нити которого химически сшиты 2,3-дибромпропанолом в сильнощелочной среде и склонны к образованию водородных связей [15].

2) Жесткокаркасные носители с привитым слоем гибкоцепного полимера, несущим относительно подвижные ионогенные группы (DEAE-ПА-силикагель). Как было показано нами ранее [2, 12], DEAE-ПА-силикагели представляют собой модифицированный силикагель с химически привитым полимерным слоем. При такой конструкции композиционного носителя значительная доля полимерных сегментов, несущих активные группы, может быть экспонирована в раствор, образуя "петли" и "хвосты". На такое строение сорбента указывают как полученные нами ранее экспериментальные данные, так и анализ теоретических моделей сорбции полимеров. Так, авторы работ [7, 8] на основе разработанной ими модели сорбции полимеров делают вывод, что в условиях неравновесной сорбции нейтральные адсорбированные цепи должны иметь менее высокую плотность прививки и более протяженные "хвосты" и "петли", экспонированные в раствор, чем заряженные полимеры, адсорбированные в равновесных условиях. Таким образом, в изучаемой группе сорбентов DEAE-ПА-силикагель имеет наиболее подвижные экспонированные в раствор функциональные группы.

3) Жесткокаркасные носители с поперечносшитым адсорбционным слоем заряженного полимера, несущего неподвижные или малоподвижные ионогенные группы (PEI-силикагель). Получение и структура PEI-силикагелей описаны в работах [13, 16, 17].

Учитывая приведенные данные о строении сорбентов, а также отмеченный выше факт о слабой зависимости сорбционной емкости от количества зарядов на поверхности сорбента, можно предположить, что сорбционная емкость в существенной степени определяется строением твердого носителя и степенью доступности функциональных групп.

Относительно невысокое значение $Z = 1.2$ для DEAE-ПА-силикагеля можно объяснить как невысокой плотностью прививки полимерной фазы, так и взаимным отталкиванием ее цепей при их деформации в результате сорбции белка. Это согласуется с предположением, сделанным в работе [2] об эффекте частичного отталкивания белковой глобулы при взаимодействии с сегментами привитых макромолекул. В свете приведенного объяснения понятно, что поперечно-сшитые макромолекулы полиэтиленимина, образующие привитую фазу высокой плотности, неспособны к упругой деформации, следствием чего является вы-

сокое значение Z = 1.8. То же относится и к сшитым гелям агарозы (Z = 1.8).

Сопоставление величины Z с общим зарядом молекулы белка (равным не менее –18 при pH 7.8 для молекулы БСА, pI = 4.8 (I – ионная сила) [9]) показывает, что во взаимодействии с поверхностью сорбента участвует лишь небольшая часть зарядов белковой глобулы. Отметим, что несмотря на асимметричное распределение зарядов в первичной структуре, распределение зарядов по поверхности молекулы БСА в третичной структуре является довольно равномерным [10]. Ранее было показано, что для адсорбции β-лактоглобулина на сильном анионообменнике с четвертичными аминогруппами величина Z = 4.1 при pH в интервале 7–8 [11], т.е. значение Z также существенно ниже, чем заряд молекулы белка (молекулы β-лактоглобулина и БСА имеют примерно равные общие заряды [11]). Более высокие значения Z по сравнению с найденными в настоящей работе можно объяснить более высокой степенью ионизации ионообменных групп сорбента, примерно равной единице.

Высокое значение эффективности использования зарядов (отношение величины сорбционной емкости по белку к ион-парной емкости), показанное DEAE-ПА-силикагелем, можно объяснить диффузным строением привитой фазы гибкоцепного полимера, играющего роль спейсера для ионогенных групп и придающего им относительную подвижность. Следует отметить, что такое строение сорбента может способствовать сохранению нативной структуры белка. Так, изотермы адсорбции овальбумина для этого сорбента, полученные в работах [3, 18], являются изотермами с довольно высокой аффинностью. Такие изотермы характерны для процессов сорбции белка, протекающих с сохранением первоначальной структуры, тогда как для сорбции белков со значительным изменением их конформации характерны изотермы с одним или несколькими перегибами [4]. Невысокое значение Z = 1.1 найденное для DEAE-Toyopearl, а также относительно высокая эффективность использования его зарядов, позволяют предположить, что поверхностные слои этого сорбента образованы гибкими сегментами полиэлектролита, подобными структуре привитой фазы DEAE-ПА-силикагеля.

Более высокие емкости пиков альбумина и эффективное разделение фракций (рис. 1), наблюдаемые для сорбентов DEAE-ПА-силикагель и DEAE-Toyopearl по сравнению с PEI-силикагелем и DEAE-Sepharose, можно объяснить невысоким значением Z, а следовательно, относительно узким распределением центров сорбции по силе взаимодействия с белком. В работе [19] указано, что именно первичное, "мгновенное" распределение белка по центрам сорбции в растворе с низкой ионной силой ответственно за емкость хроматографического пика в последующей градиентной элюции. Можно предположить, что полимерные фазы, полученные в результате "самосборки" макромолекул поли-*n*-нитрофенилакрилата на поверхности неорганического носителя, обладают более высокой однородностью распределения заряженных групп по сравнению с химически сшитыми полиэлектролитами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Afeyan N., Gordon N., Mazgaroff I. et al.* // J. Chromatogr. 1990. V. 519. P. 1.
2. *Иванов А.Е., Белов С.В., Зубов В.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36. № 2. С. 334.
3. *Ivanov A.E., Zubov V.P.*// J. Chromatogr. 1994. V. 673. P. 159.
4. *Хесселинк Ф.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. С. 435–477.
5. *Haggerty I., Lenhoff A.M.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 3. P. 1472.
6. *Roth C.M., Lenhoff A.M.* // Langmuir. 1993. V. 9. № 4. P. 962.
7. *Barford W., Ball R.C., Nex C.M.M.* // J. Chem. Soc. 1986. V. 82. P. 3233.
8. *Barford W., Ball R.C.* // Ibid. 1987. V. 83. P. 2515.
9. *Peters T.* // Advances in Protein Chemisty. 1985. V. 37. P. 161.
10. *Friedli G.-L.* Doctoral (PhD) thesis, опубликована в internet http://www.friedli.com/research/home.
11. *Kopaciewicz W., Rounds M.A., Fausnaugh J., Regnier F.E.* // J. Chromatogr. 1983. V. 266. P. 3.
12. *Иванов А.Е., Белов С.В., Зубов В.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 8. С. 1320.
13. *Alpert A.J., Regnier F.E.* // J. Chromatogr. 1979. V. 185. P. 375.
14. *Arnold F.H., Blanch H.W., Wilke C.R.* // The Chemical Engineering J. 1985. V. 30. P. B25.
15. *Остерман Л.А.* Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М.: Наука, 1985. С. 53–54.
16. *Vanecek G., Regnier F.E.* // Analyt. Biochemistry. 1982. V. 121. P. 156.
17. *Vanecek G., Regnier F.E.* // Ibid. 1980. V. 109. P. 345.
18. *Иванов А.Е., Зубов В.П.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1874.
19. *Тенникова Т.Б.* Высокоэффективная мембранная хроматография: формирование структуры порового пространства полимерных носителей для межфазного разделения белков. Дис. … докт. хим. наук. СПб.: Институт высокомолекулярных соединений РАН, 1998. 107 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 755–757

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.15.024

ИНГИБИРОВАНИЕ АМИЛАЦЕТАТОМ И ЛЕВАМИЗОЛОМ РАСТВОРИМОЙ И ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ ОБОНЯТЕЛЬНОГО ЭПИТЕЛИЯ

© 2000 г. Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, В. В. Вознесенская

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

Поступила в редакцию 13.04.99 г.

Обнаружено присутствие неспецифической щелочной фосфатазы КФ 3.1.3.1 в наружных мембранных белках молекулярных обонятельных рецепторов вомероназального органа (ВО) и обонятельного эпителия (ОЭ) лабораторного животного – серой крысы. Установлено, что на поверхности ОЭ присутствует как минимум два вида белка, обладающих фосфатазной активностью по отношению к *п*-нитрофенилфосфату и отличающихся константами ингибирования левамизолом (1.5×10^{-6} и 1.1×10^{-3} М соответственно). Выявлено, что иммобилизованная щелочная фосфатаза ингибируется левамизолом и одорантом амилацетатом. В диапазоне концентраций субстрата 3×10^{-5}–1×10^{-3} М выделены две изоформы, отличающиеся кинетическими параметрами в присутствии ингибиторов. Показано, что растворимая щелочная фосфатаза ВО также ингибируется левамизолом, константа ингибирования равна 1.5×10^{-6} М, что позволяет идентифицировать ее как тканенеспецифическую щелочную фосфатазу.

Стадия конформационной изомеризации щелочной фосфатазы обонятельного эпителия (ОЭ) лабораторного животного белой мыши линии СВА обнаружена ранее в работе [1]. Согласно современным взглядам, обонятельные рецепторы представляют собой интегральные трансмембранные белки, состоящие из семи спиральных участков, пронизывающих наружную мембрану обонятельного нейрона [2, 3]. Рецепторные белки связаны через *G*-белок с ферментными системами усиления запахового сигнала, возникающего в результате присоединения молекулы одоранта к рецептору. Адсорбция одоранта на рецепторе приводит к образованию прочного контакта рецептор–одорант. В результате на сопряженном с рецептором *G*-белке происходит конформационная изомеризация, которая инициирует возникновение внутри клетки вторичных мессенджеров – циклической аденозинмонофосфорной кислоты (cAMP) или диацилглицерина (DAG) и инозитол-1,4,5-трифосфата (IP3). Последние запускают внутри клетки каскад реакций фосфорилирования, в результате которых открываются трансмембранные каналы проводимости для катионов. Поверхность нейрона получает электрический импульс, который и передается в центральную нервную систему как сигнал появления одоранта. Этот процесс сопровождается усилением фосфатазной активности наружных мембран обонятельных нейронов [4].

В настоящей работе приведены данные, позволяющие охарактеризовать кинетические и каталитические свойства различных форм щелочной фосфатазы ОЭ и вомероназального органа (ВО), возникающих в результате конфомационной изомеризации в присутствии ингибитора (левамизола) или одоранта (амилацетата). Экспериментальные данные обрабатывали на компьютере по методу, предложенному в [5], что позволило выделить две формы щелочной фосфатазы (F_1 и F_2), отличающихся параметрами уравнения Михаэлиса K_I, V_I и K_{II}, V_{II} соответствнно. Методы определения активности щелочной фосфатазы и приготовление гетерогенных образцов приведены в работе [6].

Амилацетат – биологически значимый одорант серой крысы. Поскольку он плохо растворим в воде (0.2%), гетерогенные образцы ОЭ, содержащие молекулярные обонятельные рецепторы, помещали в водный буферный раствор, насыщенный амилацетатом. При этом амилацетат наслаивали на водную поверхность. Образцы хранили в холодильнике при 5°С в течение 3 сут, а затем определяли активность иммобилизован-

Таблица 1. Изменение параметров Михаэлиса форм F_1 и F_2 щелочной фосфатазы ОЭ после связывания амилацетата обонятельными рецепторами по данным рис. 1

Кривая рис. 1	$V_I \times 10^3$, моль/мин	$K_I \times 10^5$, М	$V_{II} \times 10^3$, моль/мин	$K_{II} \times 10^4$, М
1	8.7 ± 2.8	1.1 ± 0.1	65.7 ± 3.4	3.6 ± 0.4
2	4.2 ± 0.6	1.2 ± 0.4	21.6 ± 1.0	1.2 ± 0.3
3	6.0 ± 0.7	2.7 ± 0.2	13.6 ± 0.7	1.2 ± 0.4

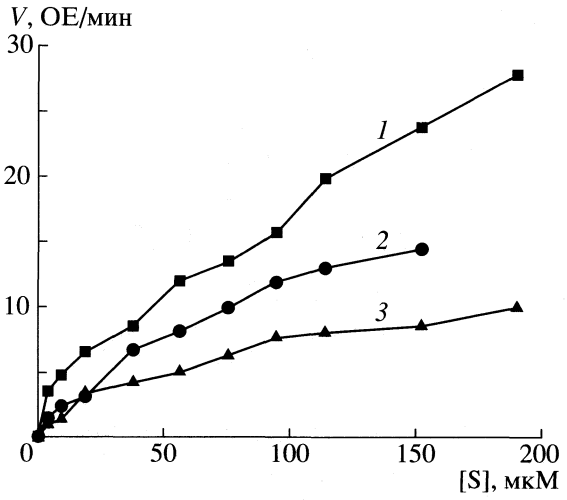


Рис. 1. Ингибирование иммобилизованной щелочной фосфатазы ОЭ амилацетатом: *1* – контроль, *2* – выдержка 3 сут при 5°С в бикарбонатном буферном растворе (pH 8.5) под слоем амилацетата, *3* – последующая продувка образца воздухом, насыщенным парами амилацетата, в течение 20 ч.

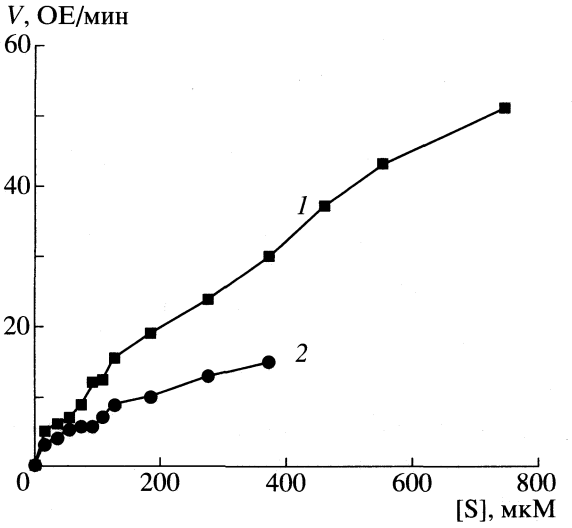


Рис. 2. Ингибирование иммобилизованной щелочной фосфатазы ОЭ левамизолом: *1* – контроль, *2* – в присутствии левамизола (1×10^{-4} М).

ной и связанной с рецепторами щелочной фосфатазы. Соответствующие данные представлены на рис. 1. При связывании амилацетата с белками – рецепторами ОЭ происходит уменьшение активности щелочной фосфатазы (кривые *2* и *3* рис. 1). При этом одорант связывается с рецепторами необратимо. Иммобилизованная щелочная фосфатаза сохраняет свою способность к конформационной изомеризации, в результате которой под влиянием *n*-нитрофенилфосфатата происходит переход менее активной формы F_1 в более активную форму F_2. Параметры уравнения Михаэлиса для этих форм представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что максимальная скорость реакции для F_2 уменьшается в 5 раз, тогда как для F_1 – менее чем в 2 раза. Константы K_I и K_{II} практически не изменяются в результате связывания амилацетата с обонятельными рецепторами.

На рис. 2 приведены данные, показывающие, что ингибитор щелочной фосфатазы – левамизол – подавляет фосфатазную активность иммобилизованных обонятельных рецепторов ОЭ. Левамизол (L-2,3,5,6-тетрагидро-6-фенилимидазо-2,1-в-тиазол, $C_{11}H_{12}N_2HCl$) эффективно ингибирует тканенеспецифическую щелочную фосфатазу [7] ($K_i = 3 \times 10^{-5}$ М). В табл. 2 представлены кинетические параметры для обеих форм иммобилизованной щелочной фосфатазы ОЭ. Левамизол связывается обратимо, поскольку он легко растворим в контактном водном растворе. Это позволило вычислить константы ингибирования, которые для форм F_1 и F_2 оказались равными соответственно $K_{iI} = 7 \times 10^{-5}$ *M*; $K_{iII} = 1.6 \times 10^{-5}$ М.

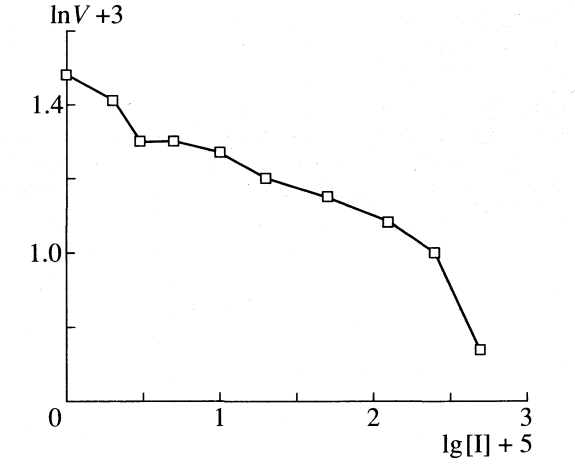


Рис. 3. Зависимость активности щелочной фосфатазы ОЭ от концентрации левамизола в двойных логарифмических координатах при концентрации субстрата 3.8×10^{-5} М. $K_{iI} = 1.5 \times 10^{-5}$ М; $K_{iII} = 1.0 \times 10^{-3}$ М.

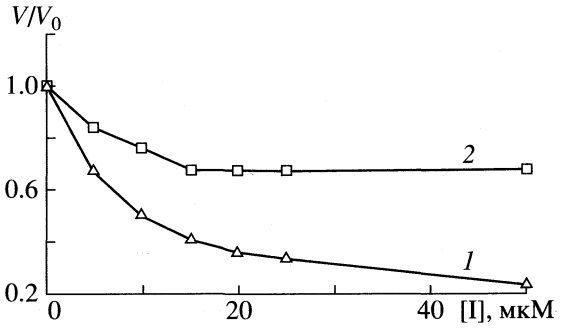


Рис. 4. Зависимости активности щелочной фосфатазы ОЭ от концентрации левамизола: *1* – растворимая щелочная фосфатаза, *2* – иммобилизованая щелочная фосфатаза ОЭ. Начальная концентрация субстрата 3.8×10^{-4} М.

Таблица 2. Изменение параметров Михаэлиса форм F_1 и F_2 щелочной фосфатазы ОЭ и ВО после связывания левамизола обонятельными рецепторами

Образец	$V_I \times 10^3$, моль/мин	$K_I \times 10^5$, М	$V_{II} \times 10^3$, моль/мин	$K_{II} \times 10^4$, М
ОЭ (контроль)	10.8 ± 2.9	3.5 ± 0.4	66.0 ± 3.5	3.6 ± 0.5
ОЭ + левамизол (1×10^{-4} М)	8.8 ± 2.2	6.2 ± 0.9	20.8 ± 1.0	2.2 ± 0.8
ВО (контроль)	2.8 ± 0.7	1.1 ± 0.2	3.6 ± 0.7	0.2 ± 0.04
ВО + левамизол (1×10^{-5} М)	–	–	2.2 ± 0.6	0.2 ± 0.05

На рис. 3 представлена зависимость активности щелочной фосфатазы ОЕ от концентрации левамизола при концентрации субстрата 3.8×10^{-5} М. Видно, что изменение концентрации ингибитора на три порядка выявляет две формы фермента, отличающиеся константами ингибирования, K_{iI} = $= 1.5 \times 10^{-5}$ М и соответственно $K_{iII} = 1 \times 10^{-3}$ М. Это указывает на неоднородность поверхности ОЭ по белкам, обнаруживающим фосфатазную активность.

Растворимая щелочная фосфатаза, смытая с поверхности ОЭ, не обнаруживает конформационной изомеризации под влиянием избыточных концентраций субстрата и имеет $K_м = 0.75 \times 10^{-5}$ М. Константа ингибирования левамизолом растворимой щелочной фосфатазы $K_i = 1.5 \times 10^{-5}$ М, а константа скорости k = 101 мин$^{-1}$. Полученные кинетические параметры позволяют идентифицировать этот фермент как тканенеспецифическую щелочную фосфатазу.

На рис. 4 представлены данные сравнительного исследования ингибирования растворимой и иммобилизованной щелочной фосфатазы ОЭ. Видно, что в изученном интервале концентраций ингибитора растворимая щелочная фосфатаза теряет активность на 80%, тогда как иммобилизованная – на 33%. Это согласуется с приведенными выше данными о наличии на поверхности ОЭ, по крайней мере, двух различных белков, отличающихся константами ингибирования левамизолом.

В табл. 2 приведены кинетические данные, показывающие, что ингибитор фосфатазной активности не влияет на конформационную изомеризацию и не препятствует возникновению более активной формы F_2 из F_1. При этом в присутствии ингибитора существенно уменьшается активность (измеряемая максимальной скоростью) формы F_2, тогда как константа Михаэлиса практически не изменяется.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-32144 и № 98-04-48864).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чухрай Е.С., Полторак О.М., Атякшева Л.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 336.
2. *Raming R., Kriger J. et al.* // Nature. 1994. V. 367. P. 353.
3. *Singer M.S., Shepherd G.M.* // Neuroreport. 1994. V. 5. P. 1297.
4. *Chukhray E.S.,Veselova M.N., Poltorak O.M. et al.* // Chemical Signals in vertebrates. N.Y.; L.: Plenum Press, 1992. P. 43.
5. *Полторак О.М., Левашов П.А., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 514.
6. *Полторак О.М., Чухрай Е.С., Атякшева Л.Ф. и др.* // Там же. 1997. Т. 71. № 8. С. 1505.
7. *Harris E.E., Wyckoff H.W.* // J. Mol. Biol. 1991.V. 218. P. 449.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 758–761

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.422:543.422

О ПРОМЕЖУТОЧНОМ СОСТОЯНИИ АММИАКА ПРИ СУБЛИМАЦИИ

© 2000 г. Б. А. Мосиенко*, Е. А. Паукштис**

** Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, Новосибирск*

*** Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

Поступила в редакцию 04.08.98 г.

Проведено спектроскопическое исследование аммиака в инфракрасном диапазоне в процессе сублимации. Получен промежуточный спектр, радикально отличающийся от спектра жидкого аммиака. Предположено, что этому спектру отвечает какое-то промежуточное состояние вещества.

В данной работе проведено спектроскопическое изучение аммиака в процессе сублимации. Особое внимание было уделено специфике самого физического процесса, независимо от состава сублимирующего вещества. Выбор конкретного вещества был обусловлен лишь методическими соображениями.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма (диаграмма состояния) аммиака [1], которая отображает состояния вещества при различных температурах T и давлениях p в окрестности тройной точки D. Кривые плавления DA_1, кипения DA_2 и сублимации DA_3 являются границами между различными физическими состояниями аммиака – твердым S, жидким L и газообразным G. В процессе эксперимента производилось нагревание изучаемого вещества по линии N_1–N_2. При пересечении линии сублимации вещество совершает фазовый переход S ⟶ G. Согласно существующим представлениям, этот переход происходит непосредственно. Однако есть основания предполагать, что он является более сложным процессом и происходит в два этапа. Цель данной работы заключалась в проверке этого предположения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в инфракрасном диапазоне с использованием специальной ИК-кюветы, схема которой приведена на рис. 2. Кювета находится непосредственно в откачиваемом кюветном отделении спектрометра, в котором поддерживалось давление (вакуум) 200–260 Па. Измерение температуры проводили хромель-алюмелевой термопарой, предварительно откалиброванной по трем точкам: первая точка – температура кипения азота, вторая – температура плавления изооктана и третья – температура плавления льда. Пары аммиака конденсировались на пластине из фторида кальция, предварительно охлажденной жидким азотом до температуры 160–180 K. (В некоторых экспериментах вместо фторида кальция применялся хлорид натрия.) Для увеличения точности измерения температуры пластина из фторида кальция и измеряющая термопара находились в обойме из меди. ИК-спектры поглощения регистрировали в режиме медленного нагрева, начиная с температуры жидкого азота и кончая комнатная температурой. Скорость нагрева составляла 2–3 K/мин. Спектры были сняты на спектрометре "Bruker IFS-113v" в диапазоне 1000–4000 $см^{-1}$.

Тройная точка аммиака имеет координаты: $T = 195.5$ K и $p = 6.0 \times 10^3$ Па. Поэтому аммиак исследовался при давлении 4.0×10^3 Па. Полученные спектры приведены на рис. 3. Спектр газовой

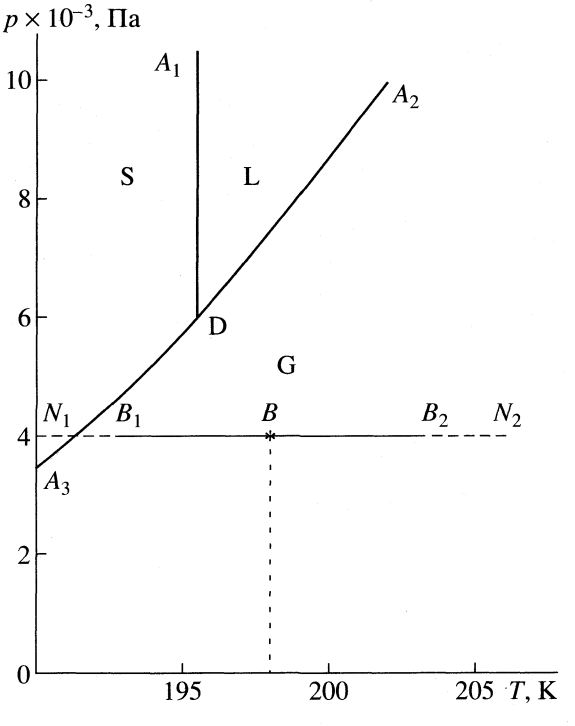


Рис. 1. Фазовая диаграмма аммиака [1]: N_1N_2 – изобара, на которой изучался спектр; B_1B_2 – отрезок изобары, на котором наблюдался промежуточный спектр; B – точка, в которой зафиксирован спектр *2'* (см. текст).

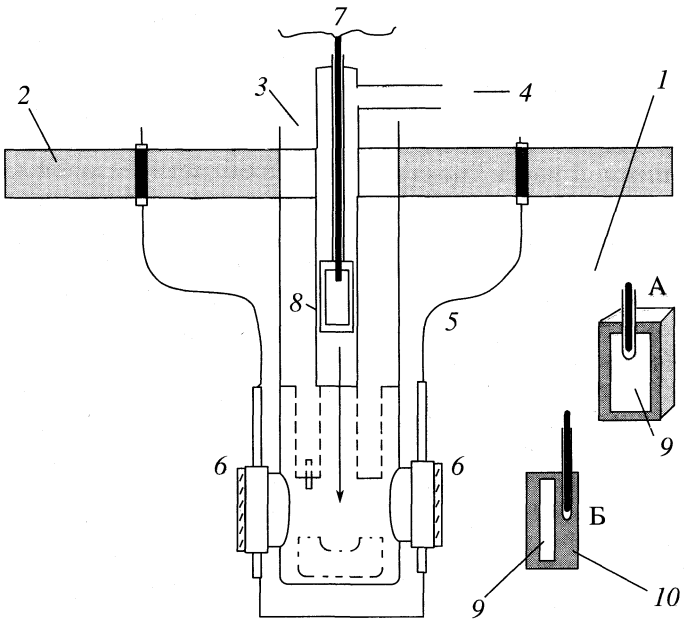


Рис. 2. Схема низкотемпературной кюветы, использованной в экспериментах: А – вид образца с держателем спереди, Б – вид образца с держателем сбоку; *1* – откачиваемая камера спектрометра, *2* – крышка спектрометра, *3* – подача жидкого азота, *4* – подача аммиака, *5* – термостатирующая вода, *6* – окна из CaF_2, *7* – термопара, *8* – образец, *9* – пластина из CaF_2, *10* – медная обойма-держатель.

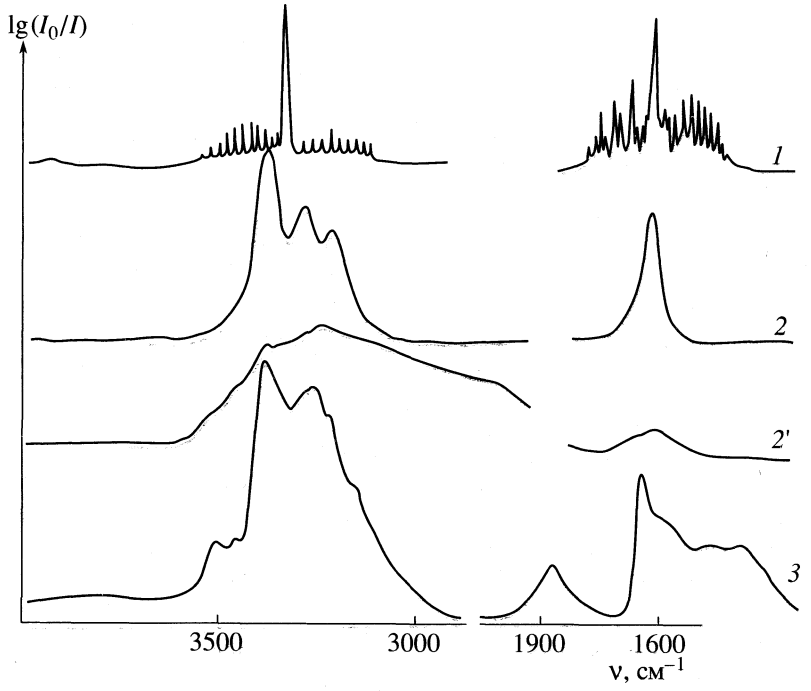


Рис. 3. ИК-спектры аммиака: *1* – газообразного, *2* – жидкого [2], *3* – твердого, *2'* – промежуточный спектр аммиака, полученный в процессе сублимации.

фазы (кривая *1*) наблюдался последним, при температуре 220–240 K. Однако описание удобнее начать именно с него. Спектр характеризуется узкими полосами $\nu_1 = 3335$ см$^{-1}$ и $\nu_4 = 1620$ см$^{-1}$ с характерными узкими сателлитами – компонентами вращательной структуры. Первая из полос отвечает симметричному валентному колебанию, а вторая – антисимметричному деформационному колебанию молекулы NH_3. Остальные полосы маскируются вращательными компонентами или

находятся вне регистрируемого спектрального диапазона.

В спектре твердого аммиака (кривая *3*, T = = 160–180 K) наблюдаются характерные компоненты в виде сравнительно широких полос, сливающихся между собой в нижней части спектра, но четко проявляющиеся в верхней части.

В диапазоне T = 185–195 K наблюдалось значительное уширение спектра; при этом кривая *3*, непрерывно деформируясь, постепенно превратилась в кривую *2'*. В диапазоне 205–215 K эта кривая плавно трансформировалась в кривую *1*. Что касается диапазона 195–205 K, то здесь спектр наблюдался практически стабильным в течение нескольких минут. Таким образом, сама динамика спектра при переходе S ⟶ G свидетельствует в пользу нашего предположения. Кривая *2'* зафиксирована при T = 198 K. Как видим, спектр *2'* существенно отличается как от газового спектра, так и от спектра твердого вещества. Отдельные компоненты здесь практически не проявляются. Такой спектр невозможно получить с помощью линейной комбинации кривых *1* и *3*. Следовательно, его нельзя считать результирующим спектром твердого тела и газа, одновременно присутствующих в кювете в процессе сублимации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперимент проводился неоднократно с неизменным результатом. Были проанализированы возможные тривиальные причины получения такого результата. Подчеркнем, что сама форма кривой *2'* свидетельствует о том, что этот спектр не может быть отнесен на счет случайной примеси какого-либо простого вещества (например, воды). Подобный спектр может быть лишь у вещества, состоящего из весьма сложных (органических) молекул. Изначальное присутствие такого вещества в кювете практически исключено, его образование в кювете в результате непредвиденной химической реакции представляется нереальным. Между тем, эксперимент получает адекватное истолкование, если предположить, что сублимация происходит в два этапа. Согласно этому предположению, спектр *2'* обязан какому-то промежуточному состоянию аммиака, образующемуся при сублимации.

Упомянутое промежуточное состояние не может быть жидкостью, поскольку в нижней части фазовой плоскости (ниже тройной точки) жидкость является чужеродным состоянием. Это подтверждается экспериментальными данными. На рис. 3 изображен спектр жидкого аммиака (кривая *2*), наблюдавшийся при нормальном давлении и температуре 223 K [2]. Как видим, спектры *2* и *2'* совершенно различны, они не могут принадлежать одному и тому же состоянию аммиака.

Естественно задаться вопросом: почему промежуточное состояние, образующееся при сублимации, до сих пор не обнаружено? Можно предположить, что для большинства веществ оно либо является нестабильным, либо существует в очень узкой области фазовой плоскости. Возможно, аммиак является исключением из этого правила.

Следует также затронуть вопрос: что представляет собою это промежуточное состояние с молекулярно-кинетической точки зрения?

Из общих физических соображений очевидно, что любое разупорядочение структуры вещества в конденсированном состоянии ведет к появлению дополнительных резонансных частот, вследствие чего колебательный спектр поглощения должен стать более размытым и сглаженным. С увеличением беспорядка в расположении молекул увеличивается уширение и размытость спектра. Верно и обратное: уширение спектра свидетельствует о том, что вещество перешло в состояние с более беспорядочным расположением молекул.

На рис. 4 представлены ИК-спектры газообразного (при давлении 410 МПа), жидкого и твердого водорода [3]. Заметим, что давление газа сравнимо с внутренним (молекулярным) давлением жидкостей, поэтому плотность газообразного водорода близка к плотности конденсированного состояния. Сравнивая эту серию спектров со спектрами *2'*, *2* и *3* рис. 3 (в диапазоне 3000–4000 $см^{-1}$), видим, что эти серии геометрически подобны. Это, по всей вероятности, свидетельствует о том, что спектр *2'* обязан какому-то газоподобному конденсату аммиака.

Можно предложить следующие две версии интерпретации промежуточного состояния аммиака.

1) Как известно, фазовый переход S ⟶ L часто осложняется целым рядом предпереходных явлений, которые ведут к удлинению температурного интервала процесса плавления. Совокупность этих осложнений называется "предплавлением" и объясняется появлением многочисленных гетерофазных флуктуаций, из которых образуются зародыши жидкой фазы в твердом теле [4, 5]. Аналогичные предпереходные явления ("предсублимация") могут иметь место и при фазовом переходе S ⟶ G. В этом случае в твердом теле на базе изохорных гетерофазных флуктуаций энергии могут образоваться зародыши газовой фазы, плотность которых равна плотности твердой фазы. В принципе спектр *2'* может быть обязан такому предсублимационному состоянию аммиака.

2) Известно, что жидкость по своим физическим свойствам имеет большее сходство с твердым состоянием, чем с газообразным. Это обстоятельство лежит в основе структурных представлений о жидкости [6]. Считается, что межмолекулярное взаимодействие обеспечивает наличие той или иной структуры, определенной упорядоченности

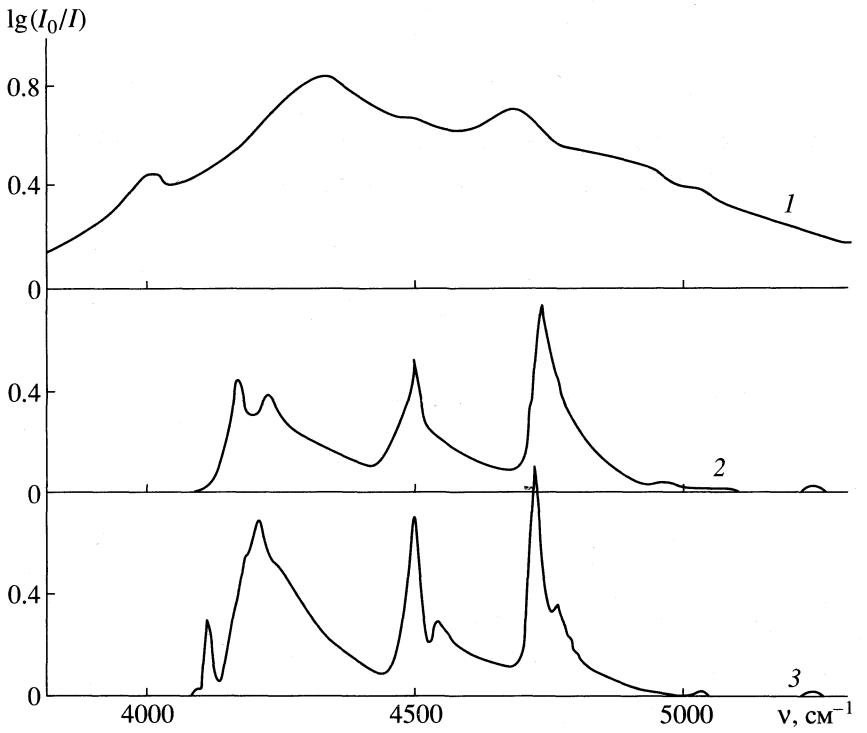


Рис. 4. ИК-спектры водорода [3]: *1* – газообразного при давлении 410 МПа, *2* – жидкого, *3* – твердого.

в расположении молекул жидкости [7, 8]. Логической альтернативой обычной (структурной) жидкости является бесструктурная газоподобная жидкость. Такая "жидкость", если она возможна, должна существовать в других физических условиях. Можно предположить, что промежуточным (между S и G) состоянием аммиака ниже тройной точки и является подобная модификация жидкости.

Обе версии исходят из предположения об образовании газоподобного конденсата и таким путем объясняют структуру спектра *2'*. Но первая версия опирается на существующие представления и поэтому из априорных соображений является более правдоподобной. Вторая версия более "экзотична", и именно в этом состоит ее главный недостаток. Однако отвергать ее только по этой причине, на наш взгляд, было бы неразумным.

Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу второй версии. Действительно, предсублимационные явления должны происходить в рамках твердофазного состояния; в этом случае область существования промежуточного состояния должна быть левее линии сублимации. На самом деле, как видно из рис. 1, эта область целиком расположена правее линии DA_3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голубев И.Ф., Кияшова В.П., Перельштейн И.И., Парушин Е.Б.* Теплофизические свойства аммиака. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 6.
2. *Демиденкова И.В., Щерба Л.Д.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1958. Т. 22. С. 1122.
3. *Gush H.P., Hare W.F.I., Allin E.J. et al.* // Canad. J. Phys. 1960. V. 38. № 2. P. 176.
4. *Кострюков В.Н., Стрелков П.Г.* // Журн. физ. химии. 1954. Т. 28. № 10. С. 1825.
5. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. шк., 1976. С. 266.
6. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
7. *Смирнова Н.А.* // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 6–40.
8. *Маленков Г.Г.* // Там же. С. 41–76.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 762–765

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 661.183:66.021.93

ОСОБЕННОСТИ РЕКУПЕРАЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА ИЗ ВОЗДУШНОГО ПОТОКА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ

© 2000 г. В. В. Самонин

Санкт-Петербургский государственный технологических институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 06.07.98 г.

Изучена рекуперация паров бензола из воздушного потока на крупнопористом гидрофобизированном силикагеле, осуществляемая по четырех- и трехфазной циклической схеме. Приведены параметры процесса и изменение сорбционных характеристик применявшегося адсорбента в зависимости от количества циклов рекуперации.

Современное состояние окружающей среды уже давно внушает опасение в связи с интенсивным воздействием человека на земную поверхность, загрязнением водного и воздушного бассейна [1]. В области очистки газов широкое распространение, в основном в зарубежной практике, получили циклические процессы очистки, одним из которых является рекуперация [2] – процесс поглощения органического растворителя из газовоздушного потока с его дальнейшим возвращением в рабочий цикл.

В рекуперационной технике для улавливания паров летучих растворителей существует пять основных методов [3], к которым относятся конденсация, компремирование, адсорбция, абсорбция, а также комбинированный. Наибольшее распространение из них получил адсорбционный метод. В качестве адсорбента для этой цели используется активный уголь (АУ) [4], реже силикагель (СГ) и активный оксид алюминия (АОА) [5]. В промышленных масштабах рекуперационные процессы могут осуществляться по двух-, трех- и четырехфазному способу [6]. Последний, наиболее часто применяемый в рекуперационной технике, состоит из следующих стадий: адсорбция органического растворителя, десорбция органического растворителя водяным паром, сушка влажного адсорбента, охлаждение адсорбента.

Используемые в рекуперационных процессах адсорбенты должны удовлетворять следующим требованиям: иметь большую адсорбционную емкость при малых концентрациях паров растворителя в газовой фазе, обладать высокой селективностью, быть химически инертными по отношению к компонентам разделяемой смеси, негорючими, иметь высокую механическую прочность, обладать способностью к регенерации для последующего использования, иметь низкую стоимость. Анализ свойств АУ показывает в ряде случаев их некоторое несоответствие вышеперечисленным требованиям, особенно в плане негорючести и способности к полной регенерации при работе с полимеризующимися соединениями. С этих позиций глобулярная структура и химическая стойкость СГ к окислителям обусловливают перспективность его применения в циклических процессах сорбции–десорбции при высоких концентрациях паров органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удельную поверхность ($S_{уд}$) используемых в работе сорбентов измеряли методом термической десорбции аргона [7]. Предельный объем сорбционного пространства (W_s) по парам воды и бензола определяли эксикаторным методом [8] при $p/p_s = 0.95$ для исключения образования на поверхности гранул капель жидкого сорбтива.

В качестве рекуперационного сорбента в данной работе использовали крупнопористый СГ марки КСК-2, гидрофобизированный полимерной кремнийорганической жидкостью марки ГКЖ-94. Модифицирование СГ осуществляли выдержкой 5 г высушенного при 200°С сорбента в 50 см^3 1.5%-ного раствора ГКЖ-94 в бензоле в течение 3 ч при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Отфильтрованные гранулы термообрабатывали при 200°С в течение 3 ч. Количество модификатора, введенного в образец, определяли взвешиванием образца до и после гидрофобизации, оно составляло 4 мас. %. Исходный СГ марки КСК-2 характеризовался следующими параметрами пористой структуры: $S_{уд}$ = 460 м^2/г, $d_{пор}$ = = 10.4 нм, $W_s^{(H_2O)}$ = 0.25 см^3/г, $W_s^{(C_6H_6)}$ = 1.19 см^3/г. Модифицирование СГ привело к получению материала со следующими характеристиками: $S_{уд}$ = = 390 м^2/г, $d_{пор}$ = 11.2 нм, $W_s^{(H_2O)}$ = 0.08 см^3/г, $W_s^{(C_6H_6)}$ = 1.09 см^3/г.

Наряду с СГ в качестве рекуперационного сорбента использовали АУ производства ПО "Заря" (г. Дзержинск Нижегородской обл.) марки АГ-3П, полученный переактивированием АУ марки АГ-3. Пористая структура сорбента была представлена следующими параметрами: E_0 = 16.5 кДж/моль, W_0 = 0.47 см^3/г, $r_{ми}$ = 1.6 нм, $V_{ми}$ = 0.45 см^3/г, $V_{ме}$ = = 0.17 см^3/г, $V_{ма}$ = 0.33 см^3/г (ми, ме, ма – микро-, мезо- и макропоры).

Исследование способности сорбентов к десорбции-регенерации, для единичного зерна сорбента проводили [9] путем выдержки предварительно насыщенной сорбтивом (бензолом или бензином) в эксикаторе гранулы в воздушном потоке с температурой 120°С при его линейной скорости 0.5 м/с до равновесного значения остаточной массы, которая фиксировалась с помощью торзионных весов. Бензол использовали квалификации "ч", а бензин – марки А-93. Состав этого наиболее распространенного в России бензина характеризуется следующим примерным основным составом: бензин каталитического крекинга – 20%, алкилат (алкилбензин) – 35%, толуол – 15%, газовый бензин – 10%, изооктилен – 10%, ксилольная фракция гидроформинга – 10%, смолистые вещества – не более 2×10^{-3}% [10].

Изучение рекуперационных процессов в слое сорбента проводили с использованием экспериментальной установки с объемом адсорбера 0.7 дм^3 в условиях высоких концентраций паров бензола (100–280 мг/дм^3) в газо-воздушном потоке (ГВП) и малых объемных скоростях потока порядка 1.1 дм^3/мин (линейная скорость – 0.013 м/с). Заданную концентрацию паров бензола в ГВП создавали обычным способом, практикуемым в сорбционной технике, путем пропускания (барботирования) воздуха через испарительную склянку с бензолом (так называемого "гуська" [8]), термостатируемую при 20°С, после чего поток, насыщенный бензолом, соединялся с воздухом, проходящим через байпасную линию. Полученный ГВП характеризовался содержанием бензола в интервале c_0 = 108–277 мг/дм^3, что соответствует относительному давлению c_0/c_s = 0.34–0.87 при 20°С. Концентрацию насыщенных паров бензола (c_s) рассчитывали с применением уравнения Клапейрона–Менделеева, она составляла 320 мг/дм^3 [8].

Перед введением в адсорбер ГВП подогревали до 29–36°С с целью моделирования по скорости, температуре и содержанию паров растворителя в ГВП особенностей процессов рекуперации, протекающих в сорбционных фильтрах-заглушках цистерн-хранилищ органических растворителей. Относительная влажность воздуха в процессе адсорбции составляла 65–75% (при температуре ГВП, равной 29–36°С), расход воды при десорбции равнялся 8.3 см^3/мин, прохождение теплового фронта по слою адсорбента фиксировали посредством термопар с целью определения времени окончания основных стадий рекуперационного цикла.

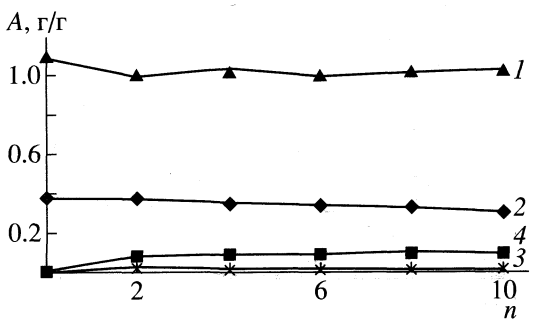


Рис. 1. Влияние количества циклов регенерации (n) на полезную используемую (*1*, *2*) и остаточную неиспользуемую (*2*, *4*) емкость (A) модифицированного силикагеля (*1*, *3*) и активного угля по парам бензола.

Адсорбционно-десорбционные процессы в слое сорбента проводили по четырех- и трехфазному способам. Первый из них включал стадии адсорбции, десорбции бензола водяным паром, сушки и охлаждения адсорбента, длительность которых составляла соответственно 2.0, 1.5, 1.5 и 2.0 ч, что обеспечивало полную регенерацию адсорбента. Трехфазный цикл включал в себя адсорбцию, десорбцию-регенерацию теплым воздухом и охлаждение адсорбента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе работы осуществлялось сравнительное исследование возможности и эффективности использования АУ марки АГ-3П и сорбента на основе модифицированного СГ в качестве рекуперационных сорбентов. Применимость материалов для данной цели определялась по их способности к десорбции паров адсорбированного вещества.

Сравнение работы рекуперационного АУ марки АГ-3П и сорбента на основе модифицированного СГ показало, что образец, обладающий однороднопористой глобулярной структурой, сохраняет свои сорбционные свойства после многих циклов регенерации как по отношению к парам бензола (рис. 1), так и бензина (рис. 2). В это же время АУ, обладая определенной долей тонких пор, характеризуется невысокой степенью регенерации и наличием значительной остаточной емкости либо за счет недесорбируемых при температурах 120–150°С адсорбатов, что наиболее характерно для хорошо адсорбирующегося на АУ бензола, либо за счет полимеризации растворителей в порах адсорбента, что более свойственно бензину. По всей вероятности, вторая составляющая (полимеризация органического вещества в порах адсорбента) вносит больший вклад в про-

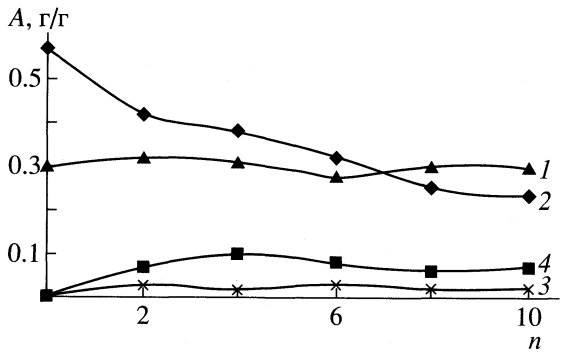


Рис. 2. Влияние количества циклов регенерации (n) на полезную используемую (*1*, *2*) и остаточную неиспользуемую (*3*, *4*) емкость (A) модифицированного силикагеля (*1*, *3*) и активного угля (*2*, *4*) по парам бензина.

цесс блокировки пористой структуры, о чем свидетельствует более резкое падение кривой зависимости сорбционной емкости АУ от количества сорбционных циклов для бензина по сравнению с бензолом.

Сопоставление графиков, приведенных на рис. 1 и 2, свидетельствует об аддитивности составляющих сорбционной емкости в случае сорбции бензола (сумма полезной используемой и остаточной неиспользуемой емкостей равна исходной сорбционной емкости сорбента) и отсутствии таковой зависимости для бензина. Эти данные указывают не только на затрудненную и неполную десорбцию бензина, но и на определенную перестройку структуры пор сорбента, обусловленную образованием полимерной пленки как в объеме, так и на поверхности зерна. Следует заметить, что именно полимеризация бензинов в пористой структуре приводит к необходимости замены АУ в процессах рекуперации растворителей подобного типа.

На втором этапе работы исследовалась работа модифицированного (гидрофобизованного) СГ в рекуперационных процессах для слоя сорбента. Возможность использования СГ в качестве рекуперационного сорбента [9] подтверждается данными о его применении для осушки в отбензинивания природного газа. В соответствии с этим, полученный в оптимальных условиях образец на основе КСК-2, модифицированный ГКЖ-94, был использован в качестве рекуперационного сорбента.

Таблица 1. Сорбционная способность (W_s, $см^3/г$) исходного (I) и отработавшего восемь рекуперационных циклов (II) модифицированного силикагеля

Образец	Бензол	Вода
I	1.09	0.08
II	1.01	0.08

Из десяти проведенных циклов рекуперации девятый был реализован по трехфазной схеме, а остальные осуществлены в четыре стадии. Исследования работы сорбента в циклических условиях сорбции–десорбции были направлены на определение возможности использования химически модифицированного (гидрофобизированного) СГ в процессах рекуперации, сопровождающихся химическим воздействием ароматического растворителя – бензола, а также термическим воздействием горячего водяного пара. Наряду с этим, предполагалось оценить возможность совмещения стадий десорбции и сушки и перехода на трехфазный режим работы рекуперационной установки, что позволило бы исключить десорбцию водяным паром и соответствующие затраты для реализации этого процесса.

После проведения восьми циклов рекуперации из адсорбера были отобраны пробы сорбента для определения его характеристик. Сорбционная способность материалов по парам воды и бензола определялась эксикаторным методом при температуре 20°С. Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что гидрофобные свойства адсорбента после многократного воздействия бензола и горячего водяного пара остаются практически на прежнем уровне, а сорбционная емкость по бензолу незначительно (на 7%) снижается.

Динамические характеристики рекуперационных циклов приведены в табл. 2. Коэффициент использования равновесной сорбционной емкости, характеризующий кинетику процесса при выбранных условиях, а также технологичность и экономичность процесса, рассчитывался по общепринятому в сорбционной технике соотношению $K = A_д/A_s$ [9], $A_д$ – динамическая адсорбционная емкость определялась для заданных температур опыта при минимальной (проскоковой) концентрации адсорбтива за слоем, при соответствующем значении времени адсорбции τ_1 и рассчитывалась по формуле $A = c_0V\tau/M$ (V – объемная скорость ГВП, M – масса сорбента); A_s – равновесная динамическая адсорбционная емкость рассчитывалась аналогичным образом по этой же формуле с использованием значения τ, соответствующего достижению за слоем концентрации адсорбтива равной $0.5c_0$, а также исходя из симметричного вида выходной кривой [9]. Как видно из табл. 2, коэффициент использования равновесной сорбционной емкости достаточно высок. Его значение достигает при определенных условиях процесса величины 0.50–0.57, что свидетельствует о целесообразности применения СГ для целей рекуперации при высоком содержании паров растворителя в ГВП.

Оценка возможности проведения процесса рекуперации по трехфазной схеме, представляющая большой практический интерес, показала, что значения коэффициента использования равновесной сорбционной емкости для девятого и десятого циклов практических идентичны. Таким образом, сравнение результатов двух различных экспериментов, реализованных по трех- и четырехфазной схемам, показывает, что производительность рекуперационной установки при переходе на трехфазный цикл (в расчете на один цикл) не меняется. Для десятого цикла, который был проведен после регенерации сорбента только продувкой теплым воздухом, сорбционная способность образца была даже выше, чем для материала, регенерировавшегося по стандартной схеме водяным паром с дальнейшей сушкой. При этом следует подчеркнуть, что общие энергетические затраты на проведение рекуперации по трехфазной схеме уменьшатся за счет исключения процесса обработки шихты водяным паром. Также необходимо отметить отсутствие в такой рекуперационной системе ректификационной колонны или другого устройства для разделения воды и органического компонента, что может внести дополнительный положительный вклад в экономические показатели процесса.

Анализируя перспективы применения гидрофобного СГ в классических рекуперационных процессах паров органических растворителей, являющихся, как правило, легковоспламеняющимися жидкостями, следует также учесть, что модифицированный СГ в отличие от АУ характеризуется негорючестью, в связи с чем преимущества его использования для рекуперации при значительной концентрации органического растворителя в ГВП несомненны. Полученные результаты дают основания рекомендовать применение модифицированных СГ в процессах с высоким содержанием паров органических соединений в газовой фазе, вплоть до давления насыщения, при незначительных скоростях потока и в условиях повышенной пожароопасности производства.

Таким образом, показано, что использование модифицированного крупнопористого силикагеля с ярко выраженными гидрофобными свойствами, позволяет осуществлять циклические рекуперационные процессы паров бензола из воздушного потока без снижения коэффициента использования равновесной сорбционной емкости.

Таблица 2. Динамические характеристики процесса рекуперации

Цикл	$c_0(C_6H_6)$, мг/дм^3	c_0/c_s	$A_д$	A_s	K	$t_{ГВП}$, °C
			г/г			
1	108	0.34	0.05	0.10	0.50	29
2	277	0.87	0.08	0.26	0.31	36
9	200	0.63	0.07	0.13	0.54	32
10	208	0.65	0.08	0.14	0.57	30

Оценка возможности проведения процесса рекуперации с использованием гидрофобного силикагеля по трехфазной схеме, выявила перспективность проработки данного направления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стадницкий Г.В., Родионов А.И.* Экология. СПб.: Химия, 1995. 240 с.
2. *Кисаров В.М.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1969. Т. 14. № 4. С. 388.
3. *Лукин В.Д., Анцыпович И.С.* Рекуперация летучих растворителей в химической промышленности. Л.: Химия, 1981. 76 с.
4. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение: Пер. с нем. Л.: Химия, 1984. 216 с.
5. *Лазарев Р.А., Галеев М.Ф.* Рекуперация паров летучих растворителей в производстве. Киев: Наук. думка, 1970. 192 с.
6. *Лукин В.Д., Новосельский А.В.* Циклические адсорбционные процессы. Л.: Химия, 1989. 254 с.
7. *Ворожбитова Л.Н., Ивахнюк Г.К., Самонин В.В.* Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом. Методические указания к лабораторным работам. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1988. 24 с.
8. *Бойкова Г.И., Пулеревич М.Я.* Измерение изотерм сорбции паров органических веществ на различных адсорбентах в динамических условиях. Методические указания к лабораторным работам. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1983. 24 с.
9. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
10. *Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В.* Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1981. 224 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 4, с. 766–768

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 541.13

ГЕНЕРАТОР ОЗОНА В МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© 2000 г. М. П. Попович, В. И. Шишняев, А. М. Чжан, С. Н. Ткаченко, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 09.04.99 г.

Описана установка для получения малых количеств озона из кислорода или воздуха в широком интервале концентраций (10^{-3}–10^3 ppm). Электронный прерыватель питания позволяет регулировать концентрацию озона на выходе при постоянстве остальных параметров установки.

Генераторы малых концентраций озона используются при моделировании физико-химических процессов в атмосфере, при калибровке чувствительных озонометров, в медицине, в кинетических лабораторных исследованиях. Диапазон концентраций составляет ~10^{11}–10^{16} молек./см^3 или 8 мкг/м^3 – 0.8 мг/л = 0.004–400 ppm (1 ppm соответствует 1 молекуле озона на 10^6 молекул газа-разбавителя). Малые количества O_3 образуются в специальных озонаторах, в которых стабильно горит одна или несколько искр между диэлектрическими барьерами [1, 2]. Используют также облучение кислорода или воздуха ртутной лампой.

Для получения очень малых концентраций (≤0.01 ppm) применяют дополнительное разбавление. Однако, если необходимо точно в кратное число раз изменять концентрацию, причем в широких пределах, варьирование скорости потока или степени разбавления не дает хороших результатов и приводит к дополнительным ошибкам. Так, высокочувствительный хемилюминесцентный метод анализа озона хорошо работает в области 10^{-3}–1 ppm [3], но требует калибровки, поскольку регистрирует не концентрацию, а пропорциональную ей интенсивность свечения. Калибровка осуществляется одним из абсолютных методов, например, оптическим: соответствие между показателями хемилюминесцентного прибора и оптическими измерениями наблюдается при относительно высоких концентрациях, а затем для проверки линейности шкалы необходимо в известное число раз менять концентрацию.

В настоящей работе описана озонаторная установка, предназначенная для получения небольших количеств озона в широком интервале концентраций: от 10^{-3} до 10^3 ppm. Установка состоит из следующих основных узлов: 1) озонатор, 2) блок питания, 3) блок коммутации шипов озонатора; 4) блок электронного прерывателя. Рассмотрим работу каждого блока, а затем установки в целом.

Озонатор (рис. 1) представляет собой стеклянную трубку, в которой изготовлены несколько пар полых выступов (шипов), направленных внутрь трубки навстречу друг другу. Снаружи в выступы в помощью полиамидного клея или цемента впрессованы металлические электроды. Количество пар выступов не лимитировано и определяет общую длину озонатора. Расстояние между парами вдоль трубки выбирается так, чтобы горящие искры не накладывались друг на друга, а генерировали озон каждая отдельно. Тогда для идентичных пар и при малых концентрациях наблюдается линейная зависимость между концентрацией озона на выходе из озонатора и количеством горящих искр. Кроме того, разогрев газа крайне незначителен, и нет необходимости в охлаждении озонатора. В нашем случае диаметр трубки равен 18 мм, расстояние между парами выступов 20 мм, расстояние между выступами данной пары 2 мм.

От электропитания посредством высоковольтного кабеля на озонатор подается напряжение, в

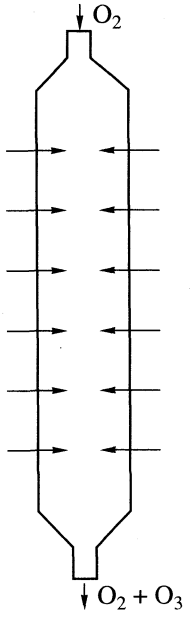


Рис. 1. Озонатор.

результате зажигается разряд и образуется озон. Оптимальный режим горения разряда ~8 кВ.

Блок питания обеспечивает на выходе синусоидальное напряжение до 10 кВ. Если необходимы концентрации ~10^3 ppm, то желательно использовать повышенную частоту; для средней и нижней частей диапазона можно ограничиться промышленной частотой 50 Гц. В описываемой установке частота варьировалась от 50 до 5000 Гц. Активная мощность озонатора ≤1 Вт; соответственно рассчитана и мощность блока питания.

Блок коммутации. Высокочастотный выход блока питания соединяется с необходимым числом шипов озонатора. При этом работает одна или несколько пар выступов, в зависимости от положения переключателя, т.е. появляется дополнительная возможность регулировать концентрацию.

Блок электронного прерывателя предназначен для точного изменения концентрации в целое число раз и расширения диапазона работы установки. Известная сложность получения малых количеств озона в данном устройстве состоит в том, что даже при минимальном напряжении и горении всего одной пары концентрация на выходе часто превышает требуемую величину. Для получения более низких концентраций и служит электронный прерыватель. Он периодически включает и выключает озонатор. Время, в течение которого прерыватель открыт, регулируется в широких пределах.

Электронный регулятор осуществляет коммутацию тока нагрузки в момент перехода переменного напряжения через нуль. Изменяя число периодов напряжения, пропускаемых на нагрузку, можно получить разное среднее время горения разряда и соответственно варьировать концентрацию озона. В состав электронного прерывателя входят:

– схема формирования импульса в момент перехода напряжения через нуль,

– два двоично-десятичных счетчика,

– схема формирования сигнала управления для тиристора.

Сетевое напряжение, выпрямленное диодным мостиком, поступает на цепочку резистеров и стабилизаторов, где происходит образование импульса, когда напряжение переходит через нуль. Сформированный импульс подается на триггер Шмидта, который создает запас помехоустойчивости схемы. Затем импульс поступает на двоично-десятичный счетчик; каждая ступень счетчика делит поступающие импульсы в 10 раз. Для двух ступеней максимальное деление равно 100. Коэффициент деления можно регулировать, подключая те или другие выходы счетчиков к схеме формирования сигнала управления, с помощью галетных переключателей.

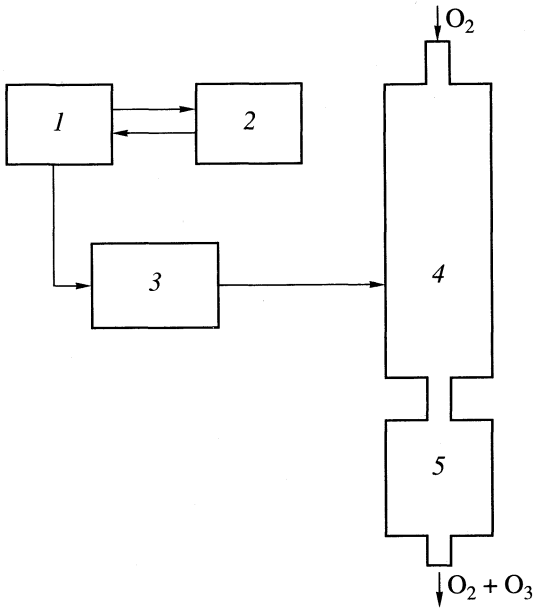


Рис. 2. Схема установки: *1* – блок питания, *2* – электронный прерыватель, *3* – коммутатор, *4* – озонатор, *5* – буферный объем.

В схему формирования сигнала управления входят триггер управления и ключевой элемент, выполненный на транзисторе. Триггер устанавливается в положение "1", когда оба счетчика находятся в нулевом положении, и сбрасывается в нуль через заданное число импульсов в зависимости от положения галетного переключателя. Триггер управления через ключевой элемент воздействует на управляющий током нагрузки электрод тиристора.

Мощность, подаваемая на озонатор, в результате работы электронного регулятора, определяется формулой:

$$P = P_0 N/100,$$

где P_0 и P – мощности, подаваемые на озонатор без и с прерывателем соответственно; N – целое число от 1 до 100, характеризующее степень ослабления мощности. В данном случае максимальное ослабление равно 1 : 100, т.е. из каждых 100 полупериодов тока на озонатор подается 1 период. Несложно изготовить прерыватель с более широким диапазоном изменения мощности.

Работа установки ясна из рис. 2. Сделаем только несколько замечаний. Из теории образования озона в барьерном разряде [4] для малых концентраций следует ожидать пропорциональность между частотой и концентрацией и обратной скоростью потока и концентрацией. Такие закономерности действительно имеют место [5]. Следовательно, регулировка концентрации может осуществляться: напряжением, частотой, скоростью

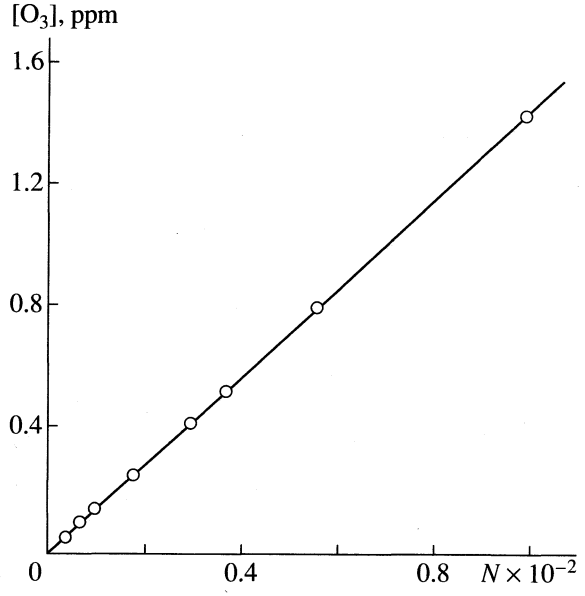


Рис. 3. Зависимость выхода озона от доли импульсов, поступающих на озонатор. Скорость потока кислорода 200 л/ч, подключены пять выступов озонатора, частота тока 50 Гц.

расхода газа, коммутацией шипов и электронным прерывателем. Зависимость концентрации от доли пропускаемых прерывателем полупериодов показана на рис. 3. Подаваемый в озонатор кислород или воздух необходимо осушить, пропустив его через колонку с силикагелем. Для стабилизации скорости потока желательно пользоваться моностатом [6].

При большой скважности импульсов прерывателя и больших расходах газа на выходе возможны периодические колебания концентрации. Для их сглаживания служит буферный объем. Его величину легко рассчитать или определить экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попович М.П., Смирнова Н.Н., Сабитова Л.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 740.
2. *Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Озонатор: А. с. 1567514 СССР // Б. И. 1990. № 20.
3. *Дмитриев М.Т.* // Гигиена и санитария. 1974. № 10. С. 59.
4. *Филиппов Ю.В., Вобликова В.И., Пантелеев В.И.* Электросинтез озона. М.: Изд-во МГУ, 1987.
5. *Савельев А.Б., Шишняев В.И., Ткаченко С.Н., Попович М.П.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1568.
6. *Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В.* // Заводская лаб. 1959. № 4. С. 490.

Сдано в набор 22.10.99 г. Подписано к печати 16.02.2000 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.8 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 398 экз. Зак. 3433

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

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6