ISSN 0044-4537
Том 74, Номер 9 Сентябрь 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 № 9 2000 Сентябрь

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, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов,
Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов, С.Ф. Тимашев,
В.П. Чижов, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 117810 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 9, 2000

Корреляционный анализ динамических характеристик реакции $F + H_2$ и параметров полуэмпирических поверхностей потенциальной энергии
Л. Ю. Русин, М. Б. Севрюк, Я. П. Тоеннес 1543

Структурные дефекты и газосенсорные свойства некоторых полупроводниковых оксидов металлов
Ф. Х. Чибирова, Э. Е. Гутман 1555

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Треугольные и пирамидальные области на диаграммах плавкости и растворимости многокомпонентных систем
Н. А. Чарыков, Б. А. Шахматкин, М. В. Чарыкова, С. В. Рузаев 1562

Моделирование синтеза оксидов висмута
Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Н. В. Белоусова 1570

Термодинамические функции газов в центробежном и гравитационном полях
Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев 1579

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Реакционная способность ацидофталоцианиновых комплексов лантанидов(III) при диссоциации в протонодонорных средах
Т. Н. Ломова, Л. Г. Андрианова 1587

Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов
Ю. М. Поташников, Ю. В. Чурсанов, С. Л. Горцевич 1593

Кинетика образования полиядерных гидроксокомплексов двухзарядных ионов 3*d*-металлов в водных растворах
М. Н. Копылович, А. К. Баев, А. А. Черник 1597

Химическая кинетика в процессе кристаллизации вольфрама из смеси WF_6–H_2
Ю. В. Лахоткин 1602

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние состава растворителя и температуры на кислотные свойства целлюлозного комплексита
Л. В. Мирошник, Н. И. Коровникова 1609

Фазовое равновесие жидкость–жидкость и *p*–*V*–*T*–*x*-свойства бинарной системы *н*-гексан–вода
С. М. Расулов, А. Р. Расулов 1613

Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильнокислотными ионитами в форме многозарядных ионов при 298.15 K
Е. М. Кузнецова 1616

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое изучение гидратации гетерозамещенных катионов пиридиния
Л. Ю. Манько, И. Р. Манюров, Г. Я. Вяселева, В. П. Барабанов 1620

Квазиклассические волновые функции нежестких молекул с кинематическими и потенциальными связями между колебаниями
В. А. Бендерский, Е. В. Ветошкин 1624

Глобально-однородные квазиклассические волновые функции низкоэнергетических состояний бистабильных молекул
В. А. Бендерский, Е. В. Ветошкин 1631

Подавление спонтанной деформации в сегнетоэлектрических кристаллах $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ при взаимодействии с ультраслабым потоком тепловых нейтронов в окрестности точки Кюри
А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов 1638

Асимметрия мостиковой связи Si–O–Si, молекулярная структура и колебательный спектр берилла $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
Т. А. Сидоров 1643

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Формирование стационарного поляризационного состояния поверхности анодно-оксидных пленок различной структуры на алюминии при адсорбции молекул воды
С. Н. Новиков, Л. И. Сулакова, О. В. Корункова, А. А. Фомкин 1648

Равновесие жидкость–пар и молекулярная структура в системе метан–этан при адсорбции в мезопоре
А. М. Вишняков, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская 1657

Сравнение гравиметрического, объемного и газохроматографического методов измерения адсорбции
Б. В. Кузнецов, А. А. Морева, Т. А. Рахманова 1664

Дифференциальные теплоты сорбции паров воды Са-морденитом
Ш. Д. Осман-заде, Дж. И. Мирзаи, Н. А. Абышев, Е. И. Ахмедов 1670

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Стационарные решения для фронтальных концентрационных волн в бинарных ионообменных неравновесных системах на основе модели образования поверхностных комплексов
А. И. Калиничев 1673

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Перенос заряда в электрохромных стеклах состава Me_2O (Me = Li, K, Rb)–P_2O_5(B_2O_3)–WO_3
В. В. Громов, А. А. Ходяков 1679

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Детерминированные и стохастические экотоксикологические модели популяционной динамики
Ю. А. Ершов, В. В. Котин 1682

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Изучение вязкости межчастичной жидкости суспензий кремнезема и угля методом спинового зонда
В. В. Маляренко 1692

Детектирование разделения фаз при отверждении эпоксиаминной модельной системы по диэлектрическим потерям
Г. Ф. Новиков, Т. Л. Елизарова, Б. А. Розенберг 1696

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Сопоставление различных механизмов “кавитации”
С. П. Зубрилов 1700

Теплоемкость и термодинамические функции пироарсената меди
Т. А. Зиканова, Р. А. Мулдагалиева, С. М. Исабаев 1702

Вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов
Е. И. Короткова 1704

Расчет коэффициента диффузии при ионном обмене Pb(II)/Ag(I) на тонкопленочном сорбенте PbS
Н. Н. Умарова, Н. И. Мовчан, Р. А. Юсупов, В. Ф. Сопин 1707

Теплоемкость гексаборидов празеодима и неодима при температурах 5–300 K
В. В. Новиков 1710

Синтез озона в копланарном барьерном разряде
А. Б. Савельев, В. И. Гибалов, В. Б. Саенко, А. Т. Рахимов 1713

О различных видах фазовых переходов
М. Н. Магомедов 1716

Проявление электронно-ядерных движений в спектрах ЯКР ^{127}I соединений ряда $(4\text{-}XC_6H_4ICl_2)_2$
Г. К. Семин, С. И. Гущин, Т. Л. Хоцянова, В. В. Саатсазов, Е. В. Брюхова 1719

Диссоциация глицина, L-серина и DL-лейцина в системе изопропанол–вода
Л. В. Курицын, Н. В. Калинина, Л. Н. Хрипкова 1721

Термодинамический расчет автоадсорбции атомов на сингулярных поверхностях серебра
Ю. Я. Андреев 1724

Взаимодействие хинизарина с карбамидом, ацетамидом, пиридином и имидазолом в диметилформамиде
Е. В. Парфенюк 1726

К сведению читателей и авторов 1728

Contents

Vol. 74, No. 9, 2000

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

A Correlation Analysis of the Dynamic Characteristics of the Reaction F + H_2 as Functions of the Parameters of Semiempirical Potential Energy Surfaces
L. Yu. Rusin, M. B. Sevryuk, and J. P. Toennies 1543

Structural Defects and Gas-Sensor Properties of Some Metal Oxide Semiconductors
F. Kh. Chibirova and E. E. Gutman† 1555

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Triangular and Pyramidal Regions in Meltability and Solubility Diagrams of Multicomponent Systems
N. A. Charykov, B. A. Shakhmatkin, M. V. Charykova, and S. V. Ruzaev 1562

Modeling of the Synthesis of Bismuth Oxides
G. K. Moiseev, N. A. Vatolin, and N. V. Belousova 1570

The Thermodynamic Functions of Gases in Centrifugal and Gravitational Fields
G. A. Abakumov and V. B. Fedoseev 1579

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Reactivity of Acidophthalocyanine Complexes of Lanthanides(III) in the Dissociation in Proton-Donor Media
T. N. Lomova and L. G. Andrianova 1587

The Kinetics of Solution of Silver Sulfide in the Presence of Dissimilar Ligands
Yu. M. Potashnikov, Yu. V. Chursanov, and S. L. Gortsevich 1593

The Kinetics of the Formation of Polynuclear Hydroxo Complexes of Doubly Charged 3*d* Metal Ions in Aqueous Solutions
M. N. Kopylovich, A. K. Baev, and A. A. Chernik 1597

Chemical Kinetics in Crystallization of Tungsten from a WF_6–H_2 Mixture
Yu. V. Lakhotkin 1602

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Solvent Composition and Temperature Effects on the Acid Properties of a Cellulose Complexite
L. V. Miroshnik and N. I. Korovnikova 1609

Liquid–Liquid Phase Equilibrium and the *p*–*V*–*T*–*x* Properties of the *n*-Hexane–Water Binary System
S. M. Rasulov and A. R. Rasulov 1613

A Strong Electrolyte Model for Describing Adsorption of Water by Strongly Acid Ionites Containing Multiply Charged Ions at 298.15 K
E. M. Kuznetsova 1616

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Quantum-Chemical Study of Hydration of Heterosubstituted Pyridinium Cations
L. Yu. Man'ko, I. R. Manyurov, G. Ya. Vyaseleva, and V. P. Barabanov 1620

Quasi-Classical Wave Functions of Nonrigid Molecules with Kinematic and Potential Couplings between Vibrations
V. A. Benderskii and E. V. Vetoshkin 1624

Globally Homogeneous Quasi-Classical Wave Functions of Low-Energy States of Bistable Molecules
V. A. Benderskii and E. V. Vetoshkin 1631

Suppression of Spontaneous Deformation in $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ Ferroelectric Crystals by an Ultraweak Flux of Thermal Neutrons in the Vicinity of the Curie Point
A. G. Lipson, D. M. Sakov, E. I. Saunin, and V. A. Kuznetsov 1638

Asymmetry of the Si–O–Si Bridge Bond and the Molecular Structure and the Vibrational Spectrum of Beryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
T. A. Sidorov 1643

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Formation of a Stationary Polarization State of the Surface of Anode Oxide Films of Various Structures at the Surface of Aluminum during Water Adsorption
S. N. Novikov, L. I. Sulakova, O. V. Korunkova, and A. A. Fomkin 1648

Liquid–Vapor Equilibrium and the Molecular Structure of Methane–Ethane Mixtures Adsorbed in a Mesopore
A. M. Vishnyakov, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya 1657

A Comparison of the Gravimetric, Volumetric, and Gas-Chromatographic Methods for Measuring Adsorption Values
B. V. Kuznetsov, A. A. Moreva, and T. A. Rakhmanova 1664

Differential Heats of Sorption of Water Vapor on Ca-Mordenite
Sh. J. Osman-zadeh, J. I. Mirzai, N. A. Abishev, and E. I. Achmedov 1670

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Stationary Solutions to the Concentration Wave Front Problem for Nonequilibrium Binary Ion-Exchange Systems as Obtained within the Framework of Surface Complexation Theory
A. I. Kalinichev 1673

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Charge Transfer in Electrochromic Glasses of Compositions Me_2O (Me = Li, K, Rb)–$P_2O_5(B_2O_3)$–WO_3
V. V. Gromov and A. A. Kchodyakov 1679

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Deterministic and Stochastic Ecotoxicological Models of the Population Dynamics
Yu. A. Ershov and V. V. Kotkin 1682

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

A Study of the Viscosity of the Interparticle Liquid of Silica and Carbon Suspensions by the Spin-Probe Technique
V. V. Malyarenko 1692

Detection of the Phase Separation during the Hardening of an Epoxy–Amine Model System by Dielectric Loss Spectroscopy
G. F. Novikov, T. L. Elizarova, and B. A. Rozenberg 1696

SHORT COMMUNICATIONS

A Comparison of Different Mechanisms of Cavitation
S. P. Zubrilov 1700

Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Copper Pyroarsenate
T. A. Zikanova, R. A. Muldagalieva, and S. M. Isabaev 1702

Voltamperometric Method for Determination of the Activity of Antioxidants
E. I. Korotkova 1704

Calculation of the Diffusion Coefficient during the Pb(II)/Ag(I) Ion Exchange in a PbS Thin-Film Sorbent
N. N. Umarova, N. I. Movchan, R. A. Yusupov, and V. F. Sopin 1707

Heat Capacity of Praseodymium and Neodymium Hexaborides over the Temperature Range 5–300 K
V. V. Novikov 1710

Ozone Synthesis in a Coplanar Barrier Discharge
A. B. Savel'ev, V. I. Gibalov, V. B. Saenko, and A. T. Rakhimov 1713
An Analysis of Phase Transitions of Various Types
M. N. Magomedov 1716
Analysis of Electric Field Gradient by ^{127}I NQR Spectroscopy of the Compaunds Row $(4\text{-}XC_6H_4ICl_2)_2$
G. K. Semin, S. I. Gushchin, T. L. Khotsyanova, V. V. Saatsazov, and E. V. Bryukhova 1719
Dissociation of Glycine, L-Serine, and DL-Leucine in the Isopropanol–Water System
L. V. Kuritsyn, N. V. Kalinina, and L. N. Khripkova 1721
Thermodynamic Calculation of Autoadsorption of Atoms on the Singular Faces of Silver
Yu. Ya. Andreev 1724
Interaction of Quinizarin with Carbamide, Acetamide, Pyridine, and Imidazole in Dimethylformamide
E. V. Parfenyuk 1726

For Readers and Authors 1728

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1543–1554

УДК 539.196+546.11+546.16

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ F + H_2 И ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

© 2000 г. Л. Ю. Русин*, М. Б. Севрюк*, Я. П. Тоеннес**

**Российская академия наук, Институт энергетических проблем химической физики, Москва*

***Институт Макса Планка по исследованию потоков, Гёттинген, Германия*

Поступила в редакцию 01.11.99 г.

Предложен метод установления связи параметров, определяющих структуру поверхности потенциальной энергии (ППЭ), и динамических характеристик рассеяния продуктов элементарной химической реакции, основанный на расчетах коэффициентов корреляций обеих групп параметров. Показано, что изучение связи строения ППЭ с некоторыми динамическими эффектами требует нахождения коэффициентов корреляции между тремя параметрами. Рассмотрена роль нелинейных зависимостей параметров при вычислении коэффициентов корреляций. Метод использован для изучения реакции F + H_2 ⟶ H + HF. Характеристики рассеяния определены из квазиклассических расчетов на семействе ППЭ, задаваемом пятипараметрическим уравнением типа уравнений Лондона–Эйринга–Поляни–Сато. Установлен ряд корреляционных зависимостей динамических характеристик реакции, таких как сечение, колебательное и вращательное состояния продукта HF и др., от различных параметров коллинеарных и неколлинеарных ППЭ – высоты барьера, значений коэффициентов Сато и т.д. Показано, что преимуществами корреляционного подхода являются его простота, а также возможность практически полной автоматизации перебора ППЭ и получения количественной информации.

Одна из основных задач теории элементарных атомно-молекулярных процессов – определение точной формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ), управляющей данным процессом. Квантовые или квазиклассические расчеты с использованием достаточно адекватной поверхности позволяют описать динамику всех возможных исходов столкновений в системе: упругого, неупругого или химического рассеяний. Основные усилия обычно направлены на построение конкретной ППЭ для той или иной рассматриваемой системы эмпирическими, полуэмпирическими или ab initio методами, а проверка адекватности полученной поверхности осуществляется, как правило, сравнением рассчитанных и экспериментальных данных, относящихся к микроскопическим (динамическим) характеристикам системы, таким как полные и дифференциальные сечения процесса, их зависимость от энергии и т.п. Такой подход, однако, не позволяет исследовать один из важнейших вопросов – о связи между структурой ППЭ и динамическими особенностями рассматриваемого процесса. О такой связи известны только самые общие закономерности, которые ограничиваются, например, качественными данными о влиянии положения и высоты активационного барьера на сечение и некоторые другие характеристики процесса.

Возможность установления связи между структурой поверхности и динамикой процесса позволяет понять, как топография поверхности определяет физическое поведение системы атомов или ионов, участвующих в столкновении. Это означает возможность, например, определить связь строения молекул с вероятностью химической реакции, т.е. с их реакционной способностью, или зависимость сечения передачи энергии от параметров столкновения.

Одним из наиболее естественных способов установления *количественных* показателей связи между параметрами ППЭ и динамическими характеристиками взаимодействия является корреляционный метод [1]. В своем простейшем варианте этот метод означает вычисление *коэффициентов корреляций* $\rho(\xi, \eta)$ между любыми двумя величинами ξ и η, рассматриваемыми как случайные. Коэффициент корреляции

$$\rho(\xi, \eta) = \rho(\eta, \xi) = \\ = (\mathbf{M}(\xi\eta) - \mathbf{M}\xi\mathbf{M}\eta)/(\mathbf{D}\xi\mathbf{D}\eta)^{1/2} \quad (1)$$

является мерой *линейной* зависимости между величинами ξ и η [1] (символы **M** и **D** обозначают математическое ожидание и дисперсию соответственно). Он заключен между –1 и 1, причем $\rho = 0$ для независимых величин ξ и η (обратное неверно, см. ниже), а равенство $|\rho| = 1$ достигается в том и только в том случае, когда величины ξ и η про-

порциональны (с положительным при $\rho = 1$ или отрицательным при $\rho = -1$ коэффициентом пропорциональности). Близость коэффициента корреляции $\rho(\xi, \eta)$ к единице означает наличие выраженной *тенденции* увеличения ξ при росте η, а к минус единице – выраженной *тенденции* уменьшения ξ при росте η.

При практическом расчете коэффициента корреляции $\rho(\xi, \eta)$ обычно осуществляют выборку (ξ_1, η_1), (ξ_2, η_2), …, (ξ_N, η_N) значений ξ и η достаточно большого объема N. Предполагается, что такая выборка представляет собой результат N независимых повторных испытаний. Элементам выборки исходя из тех или иных особенностей процедуры испытаний сопоставляются веса $p_1, p_2, \ldots, p_N$. Затем вычисляются выборочные дисперсии

$$s_\xi^2 = \frac{1}{P}\sum_{m=1}^{N} p_m \xi_m^2 - \left(\frac{1}{P}\sum_{m=1}^{N} p_m \xi_m\right)^2,$$
$$s_\eta^2 = \frac{1}{P}\sum_{m=1}^{N} p_m \eta_m^2 - \left(\frac{1}{P}\sum_{m=1}^{N} p_m \eta_m\right)^2 \quad (2)$$

и выборочная ковариация

$$l_{\xi\eta} = \frac{1}{P}\sum_{m=1}^{N} p_m \xi_m \eta_m - \frac{1}{P^2}\left(\sum_{m=1}^{N} p_m \xi_m\right)\left(\sum_{m=1}^{N} p_m \eta_m\right), \quad (3)$$

где P – сумма весов:

$$P = \sum_{m=1}^{N} p_m. \quad (4)$$

Выборочный коэффициент корреляции $r(\xi, \eta)$ равен [1]

$$r = r_{\xi\eta} = l_{\xi\eta}/s_\xi s_\eta. \quad (5)$$

Значение (5) зависит от выборки, но, как правило, при достаточно большом объеме выборки N оно близко к истинному коэффициенту корреляции ρ: разность $|r - \rho|$ в большинстве случаев составляет $\sim N^{-1/2}$. В случае нормального совместного распределения ξ и η и равномерной выборки дисперсия $\mathbf{D}r$ коэффициента r равна $(1 - \rho^2)^2/N$ с точностью до величины $\sim N^{-3/2}$ [1], и, следовательно, стандартное (среднее квадратическое) отклонение $(\mathbf{D}r)^{1/2}$ этого коэффициента равно $(1 - \rho^2)/N^{1/2}$ с точностью до величины $\sim 1/N$. Более сложные варианты корреляционного метода и, в частности, параболические регрессии второго порядка описаны ниже.

В настоящей работе предпринята попытка обобщить результаты анализа связи между динамическими характеристиками элементарного химического процесса и структурой ППЭ для наиболее изученных многоэлектронных систем $F + H_2$ и $F + D_2$ [2, 3] и реализации корреляционного подхода к установлению такой связи [4–6]. Бóльшая часть исследований взаимодействия атомарного фтора F с молекулярным водородом H_2 и его изотопными аналогами D_2 и HD была посвящена описанию химического канала взаимодействия на основе ППЭ, связывающей основное состояние реагентов $F(^2P_{3/2}) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ с основным состоянием продуктов $H(^2S_{1/2}) + HF(^1\Sigma^+)$ [7].

В конце 70-х–начале 80-х гг. наиболее популярной поверхностью, используемой для моделирования химического рассеяния в системе $F + H_2$, была эмпирическая ППЭ Муккермана [8], известная как поверхность M5. Эта поверхность *коллинеарна*, т.е. минимум барьера реакции $F + H_2 \longrightarrow H + HF$ на ППЭ M5 достигается при коллинеарном переходном состоянии. Однако ни поверхность M5, ни другие коллинеарные ППЭ (например, T5A [9]) оказались не способны воспроизвести многие особенности динамики реакций $F + H_2(D_2) \longrightarrow H(D) + HF(DF)$, обнаруженные в молекулярно-пучковых экспериментах [10, 11], в частности, увеличение рассеяния вперед продуктов $HF(v_f = 3)$ и $DF(v_f = 4)$ с ростом энергии столкновения. Дальнейшие исследования показали, что этот эффект и согласующееся с экспериментальными данными соотношение сечений образования продуктов $HF(v_f)$ или $DF(v_f)$ в различных колебательных состояниях могут быть одновременно получены лишь на *неколлинеарных* поверхностях. Минимум барьера реакции на неколлинеарной ППЭ соответствует изогнутому переходному состоянию. Почти все поверхности для системы $F + H_2$, предложенные после 1985 г., были неколлинеарными. Из них наиболее известны эмпирическая ППЭ Такаянаги–Сато TS [12], полуэмпирические ППЭ 5SEC [13] и 6SEC [14, 15], неэмпирическая ППЭ Штарка–Вернера SW [16] и ее новейшая модификация – ППЭ Хартке–Штарка–Вернера HSW [17–19].

Эти поверхности качественно хорошо, а ППЭ SW в некоторых случаях даже количественно, воспроизводят значительную часть экспериментальных данных по динамике реакции в системах $F + H_2(D_2)$: функцию возбуждения, распределение продуктов по колебательным и вращательным состояниям, колебательно разрешенные дифференциальные сечения рассеяния. В [7] дан подробный обзор новейших исследований динамики химического взаимодействия атома F с молекулами H_2 и D_2 (как экспериментов в молекулярных пучках, так и теоретического моделирования реакции при помощи различных квазиклассических, полуклассических и квантовых методов). Из работ, вышедших после этого обзора, отметим [18–28].

Несмотря на успехи в моделировании реакций $F + H_2(D_2)$, связанные прежде всего с поверхностью SW [16–28], между экспериментальными данными и результатами квазиклассических и квантовых расчетов на этой ППЭ остаются значительные расхождения, относящиеся к абсолютным полным сечениям реакции [21], угловым распределениям продуктов в различных колебательных состояниях [18–20, 22], распределению продуктов по вращательным состояниям [24, 25] и другим динамическим характеристикам процесса. Поверхность SW не вполне адекватно описывает реакцию F с HD (значительно хуже, чем реакции F с H_2 или D_2) [29, 30]. Кроме того, ни одна из трех наиболее широко распространенных неколлинеарных ППЭ TS, 6SEC и SW не в состоянии даже качественно воспроизвести экспериментальные дифференциальные сечения вращательно неупругого рассеяния в системе $F + D_2$, если канал реакции искусственно не исключается за счет представления молекулы дейтерия жестким или колеблющимся ротатором [31].

Основной причиной этих расхождений является недостаточная адекватность каждой из известных к настоящему времени ППЭ процессам химического и нехимического рассеяния в системе $F + H_2(D_2)$. Построение адекватной поверхности требует детальной информации о влиянии топографии ППЭ на динамику рассеяния. К топографическим характеристикам поверхности, существенным для протекания реакции, можно отнести положение активационного барьера, его высоту, ширину и крутизну склонов, особенности рельефа поверхности в окрестности переходного состояния и т.п. Одним из важнейших факторов, определяющих динамическую картину взаимодействия $F + H_2$ и наиболее актуальных для построения ППЭ, является зависимость высоты барьера E_0 от угла атаки γ [2, 3]. Под углом атаки здесь и ниже понимается угол γ между осью молекулы-мишени H_2 и вектором, соединяющим ядро атома-снаряда F с центром тяжести мишени (см. рис. 1 в [2, 3]). Этот угол входит в набор координат Якоби (R, r, γ), описывающих движение реагентов. Зависимость $E_0(\gamma)$ характеризуется прежде всего положением минимума γ_{min}, значением барьера в минимуме E_{min} и "шириной" (более подробное описание приведено ниже).

Как уже было отмечено ранее, о влиянии тех или иных особенностей структуры ППЭ на динамику реакции F с H_2 известно к настоящему времени, несмотря на многочисленные исследования, сравнительно мало. В [32, 33] был предпринят квантово-механический анализ чувствительности динамики этого процесса к вариации различных участков поверхности T5A. Отличительной особенностью такого подхода является то, что он не позволяет рассматривать одновременно набор ППЭ с разной топографией. В [2, 3] был проведен качественный анализ влияния зависимости $E_0(\gamma)$ на химическое рассеяние $F + H_2$ при помощи квазиклассического моделирования реакции на серии поверхностей.

Корреляционный подход к изучению динамики взаимодействия F с H_2 основан на использовании многопараметрического семейства ППЭ, включающего поверхности с разной топографией [4–6]. На каждой ППЭ из этого семейства проводится моделирование реакции (например, методом квазиклассических траекторий, как в настоящей работе), и вычисляются коэффициенты корреляций между интересующими нас величинами по формулам (2)–(5). Такая процедура дает возможность находить количественные характеристики связи между топографией ППЭ и динамикой реакции и почти полностью автоматизировать процесс перебора поверхностей. Цель настоящей работы – расчет коэффициентов корреляций между некоторыми параметрами, описывающими топографию входной долины ППЭ (эти параметры относятся главным образом к угловой зависимости высоты барьера), и такими фундаментальными характеристиками химического рассеяния, как колебательное и вращательное квантовые числа продукта HF, угол рассеяния HF и сечение реакции, на основе пятипараметрического семейства поверхностей типа ЛЭПС (Лондона–Эйринга–Поляни–Сато). Определение коэффициентов корреляций между параметрами ППЭ и характеристиками упругого и неупругого рассеяния $F + H_2$ – тема дальнейших исследований.

Необходимо подчеркнуть, что предметом настоящего исследования являются корреляции между динамическими параметрами элементарного химического процесса и параметрами ППЭ. С другой стороны, корреляции между различными динамическими характеристиками процесса *на фиксированной поверхности* являются одним из основных объектов изучения при моделировании атомно-молекулярных столкновений. Например, угловое распределение продуктов можно рассматривать как корреляцию между направлением $\mathbf{k}_i$ относительной скорости реагентов и направлением $\mathbf{k}_f$ относительной скорости продуктов, а двойные дифференциальные сечения – как корреляцию между $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ и энергией относительного движения продуктов. В работе [34] в рамках квазиклассического моделирования реакции $F + H_2(v_i = j_i = 0) \longrightarrow H + HF$ на ППЭ SW исследовалась корреляция $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f - \mathbf{j}_f$, т.е. совместное распределение трех попарных углов между вектором относительной скорости реагентов, вектором относительной скорости продуктов и вектором углового момента продукта HF.

Как уже указывалось выше, стандартное отклонение выборочного коэффициента корреля-

ции r (5) приближенно равно $(1 - \rho^2)/N^{1/2}$, где ρ – истинный коэффициент корреляции, а N – объем выборки (при условии равномерности выборки, т.е. равенства всех весов p_m в формулах (2)–(4), и нормальности совместного распределения данных случайных величин). Например, для $\rho = 0.5$ стандартное отклонение r равно 0.075, 0.043, 0.015 и 0.001 при значениях N, равных 100, 300, 2500 и 500000 соответственно. Хотя в вычислениях, приведенных ниже, выборка часто неравномерна, а совместное распределение рассматриваемых параметров, вообще говоря, отлично от нормального, можно заключить, что почти всегда найденные коэффициенты корреляций определены с точностью не хуже ±0.1 (что подтверждается и рядом контрольных расчетов с другими датчиками случайных чисел).

СЕМЕЙСТВО ППЭ ДЛЯ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА

Корреляционный анализ динамики реакции $F + H_2(v_i = j_i = 0) \longrightarrow H + HF(v_f, j_f)$ проведен с использованием семейства ППЭ с различной топографией, порождаемого пятипараметрическим уравнением типа ЛЭПС [35]. Это уравнение и некоторые особенности таких поверхностей описаны в [2, 3]. Для удобства читателя воспроизведем уравнение семейства ППЭ, необходимое для понимания дальнейшего,

$$U(r_1, r_2, r_3) = U_1 + U_2 + U_3 - (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - \alpha_1\alpha_2 - \alpha_1\alpha_3 - \alpha_2\alpha_3)^{1/2}, \quad (6)$$

где

$$U_i(r_1, r_2, r_3) = \frac{D_i}{4(1+\Delta_i)}[(3+\Delta_i)f_i(r_i) - (2+6\Delta_i)]f_i(r_i), \quad (7)$$

$$\alpha_i(r_1, r_2, r_3) = \frac{D_i}{4(1+\Delta_i)}[(1+3\Delta_i)f_i(r_i) - (6+2\Delta_i)]f_i(r_i) \quad (8)$$

и

$$f_i(r_i) = \exp[-\beta_i(r_i - r_i^0)]. \quad (9)$$

Здесь r_i – попарные межъядерные расстояния, r_i^0, D_i и β_i – параметры потенциала Морзе для соответствующего двухатомного фрагмента (r_i^0 – равновесное расстояние, D_i – глубина потенциальной ямы, β_i – силовая константа), а Δ_i – коэффициенты Сато, для которых мы использовали выражение

$$\Delta_i(r_1, r_2, r_3) = \Delta_i^0 + a\sin^n(k\gamma). \quad (10)$$

Параметры r_i^0, D_i и β_i известны из спектроскопии, их значения указаны, например, в работах [2, 3]. Величины Δ_{H-H}^0 и Δ_{H-F}^0, показатель степени n и коэффициенты a и k являются подгоночными параметрами. Оказывается [2, 3], что, подходящим образом изменяя эти пять параметров, можно варьировать топографию поверхности в очень широких пределах и, в частности, получать ППЭ с самой разнообразной формой зависимости высоты барьера $E_0(\gamma)$ от угла атаки γ. Впервые поверхности, построенные на основе выражения (10) для коэффициентов Сато Δ_i при $a > 0$, $k \neq 1$ и $n \neq 2$, были использованы в [36, 37]. В [2, 3] был проведен предварительный анализ влияния формы и минимума зависимости $E_0(\gamma)$ на динамические характеристики химического рассеяния в системе $F + H_2$ на основе рассмотрения ряда конкретных ППЭ, заданных формулами (6)–(10). Всего в этих работах были приведены данные по 10 коллинеарным поверхностям и 21 неколлинеарной поверхности.

Мы проанализировали 2500 поверхностей, заданных выражениями (6)–(10). Параметры этих поверхностей равномерно задавались в интервалах $-0.1 \le \Delta_{H-H}^0 \le 0.4$, $-0.2 \le \Delta_{H-F}^0 \le 0.2$, $0 \le a \le 0.4$, $1 \le k \le 4$ и $0.2 \le n \le 10$ (границы этих интервалов приближенно совпадают с минимальными и максимальными значениями соответствующих параметров для 31 ППЭ, описанной в [2, 3]). Для каждой поверхности находилась зависимость $E_0(\gamma)$ высоты барьера от угла атаки γ. При расчете $E_0(\gamma)$ для фиксированного угла γ значения $R_*(\gamma)$ и $r_*(\gamma)$ координат Якоби R и r, отвечающие вершине барьера, вычислялись как координаты седловой точки функции $U(R, r, \gamma)$ двух переменных R, r. На 1104 поверхностях седловая точка этой функции существовала не при всех значениях γ, так что барьер для некоторых углов атаки отсутствовал. Для оставшихся 1396 ППЭ зависимость $E_0(\gamma)$ была определена при всех γ из интервала $0 \le \gamma \le 90°$. Среди этих ППЭ мы выделили 557 коллинеарных (для которых минимум E_{min} высоты барьера E_0 достигается при $\gamma = 0$) и 839 неколлинеарных (для которых минимум E_{min} высоты барьера E_0 достигается на некотором угле $\gamma_{min} > 0$). Каждую из таких поверхностей, кроме параметров Δ_{H-H}^0, Δ_{H-F}^0, a, k, n, мы характеризовали следующими параметрами:

– значением коллинеарного барьера $E_0(0)$ (для коллинеарных ППЭ $E_0(0) = E_{min}$),

– координатами Якоби $R_*(0)$ и $r_*(0)$ вершины коллинеарного барьера,

– параметром ширины w зависимости $E_0(\gamma)$ (см. ниже),

а неколлинеарные ППЭ – также и параметрами:

– углом атаки γ_{min}, соответствующим минимальному барьеру,

– значением минимального барьера $E_{min} = E_0(\gamma_{min})$,

– координатами Якоби $R_*(\gamma_{min})$ и $r_*(\gamma_{min})$ вершины минимального барьера.

Параметр ширины $w = 100/\Delta\gamma$ зависимости $E_0(\gamma)$ определяется как величина, обратно пропорциональная диапазону $\Delta\gamma$ углов γ, в котором высота барьера $E_0(\gamma)$ изменяется на 1 ккал/моль от ее значения в минимуме [2, 3] (рис. 1). Величина E_{min} для некоторых ППЭ оказалась отрицательной за счет наличия ямы перед барьером.

Из 1396 рассматриваемых ППЭ мы отобрали 387 наиболее реалистических поверхностей (91 коллинеарную и 296 неколлинеарных), удовлетворяющих неравенствам $0 < E_{min} < 2.7$ ккал/моль и $w < 17$ ккал/(моль град). Эти ограничения достаточно мягкие и не препятствуют форме зависимости $E_0(\gamma)$ варьироваться в весьма широких пределах. Для отобранных ППЭ были вычислены коэффициенты корреляций между параметрами Δ^0_{H-H}, Δ^0_{H-F}, a, k, n, входящими в выражение (10) для коэффициентов Сато, и параметрами $E_0(0)$, $R_*(0)$, $r_*(0)$, γ_{min}, $E_0(\gamma_{min})$, $R_*(\gamma_{min})$, $r_*(\gamma_{min})$, w, характеризующими зависимость $E_0(\gamma)$ и положение барьера во входной долине поверхности. Расчеты проводились по формулам (2)–(5) с единичными весами p_m отдельно для коллинеарных и неколлинеарных ППЭ. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

В частности, из табл. 1 можно сделать следующие выводы о связи между параметрами Δ^0_{H-H}, Δ^0_{H-F}, a, k, n аналитического задания ППЭ и параметрами $E_0(0)$, γ_{min}, $E_0(\gamma_{min})$, w входной долины поверхности (ср. [2]).

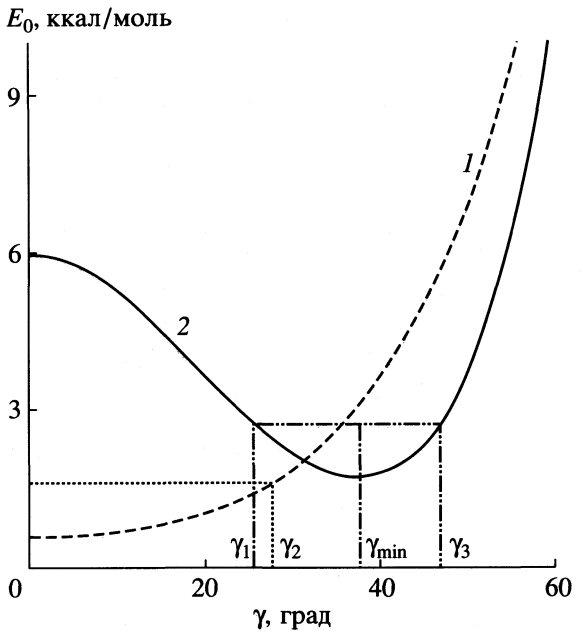


Рис. 1. Определение параметра ширины w зависимости $E_0(\gamma)$. Для двух зависимостей, изображенных на рисунке, $w = 100/\gamma_2 = 3.62$ ккал/(моль град) для коллинеарной ППЭ (*1*) и $w = 100/(\gamma_3 - \gamma_1) = 4.70$ ккал/(моль град) для неколлинеарной ППЭ (*2*); γ – угол атаки, E_0 – высота барьера.

а) Увеличение параметра Δ^0_{H-F} приводит к расширению зависимости $E_0(\gamma)$ (т.е. к уменьшению параметра w), а увеличение параметра k – к сужению зависимости $E_0(\gamma)$. Для неколлинеарных поверхностей увеличение параметров a или n также ведет к сужению зависимости $E_0(\gamma)$.

б) При увеличении параметра a для неколлинеарных поверхностей минимум зависимости

Таблица 1. Умноженные на 100 коэффициенты корреляций между различными параметрами ППЭ по коллинеарным (I) и неколлинеарным (II) ППЭ

ζ	I					II				
	Δ^0_{H-H}	Δ^0_{H-F}	a	k	n	Δ^0_{H-H}	Δ^0_{H-F}	a	k	n
$E_0(0)$	–13	5	–23	10	6	–15	–29	28	14	6
$R_*(0)$	46	–37	43	–8	–6	44	2	–2	–9	–15
$r_*(0)$	–64	32	–31	16	7	–29	–26	27	3	22
γ_{min}						1	–7	27	–27	8
$E_0(\gamma_{min})$						–14	4	–25	–16	–12
$R_*(\gamma_{min})$						37	–28	31	20	12
$r_*(\gamma_{min})$						–46	35	–23	–24	–3
w	–18	–47	20	51	–18	–22	–47	47	40	51

$E_0(\gamma)$ сдвигается в сторону бóльших углов γ (это согласуется с тем фактом, что все ППЭ с $a = 0$ коллинеарны) с одновременным уменьшением высоты барьера в минимуме, а при увеличении параметра k – в сторону меньших углов γ.

Эти наблюдения согласуются с выводами [2, 3], полученными без корреляционного анализа. В то же время в указанных работах на основе рассмотрения ограниченного числа поверхностей мы нашли, что для неколлинеарных ППЭ при увеличении параметра n минимум зависимости $E_0(\gamma)$ сдвигается в сторону бóльших углов γ. Настоящие расчеты не подтверждают этого заключения: коэффициент корреляции между n и γ_{min} для неколлинеарных поверхностей оказался равным 0.08. Причина такого расхождения, по-видимому, состоит в малой представительности набора ППЭ, изученных в [2, 3].

ТЕХНОЛОГИЯ ТРАЕКТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На каждой из 91 коллинеарной поверхности и 296 неколлинеарных поверхностей, отобранных в соответствии с критериями, указанными выше, было проведено квазиклассическое траекторное моделирование реакции $F + H_2(v_i = j_i = 0) \longrightarrow H + HF(v_f, j_f)$. Использовалась стандартная процедура траекторных расчетов с заданием начальных условий методом Монте-Карло [35]; здесь мы укажем лишь некоторые детали, существенные для настоящего исследования (ср. [2, 3]).

Энергия столкновения E_{col}, отвечающая каждой траектории, задавалась равномерно в интервале 70 мэВ $\le E_{col} \le$ 200 мэВ. Максимальное значение прицельного параметра b_{max} полагалось равным 2.5 Å, так как при бóльших его значениях, как показали тестовые вычисления, химическая реакция практически не наблюдается. Прицельный параметр b текущей траектории задавался как случайная величина, равномерно распределенная на отрезке от 0 до b_{max}. Начальное расстояние от ядра атома F до центра масс молекулы H_2 принималось равным $(b^2 + d^2)^{1/2}$, где d = 5 Å. Для внутренней энергии и углового момента молекулы-мишени H_2 и молекулы-продукта HF применялась поправка Лангера [38, 39], т.е. $j_i(j_i + 1)$ и $j_f(j_f + 1)$ заменялись на $(j_i + 1/2)^2$ и $(j_f + 1/2)^2$ соответственно. Задание начального межъядерного расстояния в молекуле H_2 при $v_i = j_i = 0$ осуществлялось согласно алгоритму, описанному в [40] (с учетом поправки Лангера).

Классические уравнения движения интегрировались методом Адамса с переменным шагом и с использованием предложенного в [41] алгоритма выбора оптимальной величины шага. Максимальная величина шага полагалась равной 10^{-15} с. Критерием прекращения интегрирования траектории являлось достижение неравенства

$$r_1^f, r_2^f > \max(r_1^i, r_2^i, r_3^i) + 1 \text{ Å}, \qquad (11)$$

где r_1^f и r_2^f – любые два из текущих попарных межъядерных расстояний в системе, а r_1^i, r_2^i, r_3^i – начальные значения этих расстояний. В зависимости от того, какие именно два межъядерные расстояния r_1^f и r_2^f удовлетворяют неравенству (11), траектория относилась к нехимическому рассеянию или к реакции.

Значение j_f вращательного квантового числа молекулы HF вычислялось по формуле $j_f = \hbar^{-1}L - 1/2$, где L – угловой момент этой молекулы. После этого значение v_f колебательного квантового числа молекулы HF определялось из пятичленного разложения Данхема полной энергии E_{vj} этой молекулы по внутренним степеням свободы [40] (выписанного с учетом поправки Лангера). Это разложение имеет вид

$$E_{vj} = Y_{10}(v_f + 1/2) + Y_{01}(j_f + 1/2)^2 + Y_{20}(v_f + 1/2)^2 + Y_{02}(j_f + 1/2)^4 + Y_{11}(v_f + 1/2)(j_f + 1/2)^2$$

(коэффициенты $Y_{\lambda\mu}$ приведены в [2, 3, 40]). Найденные таким образом значения v_f и j_f не округлялись до ближайшего целого, а использовались для расчета коэффициентов корреляций по формулам (2)–(5) непосредственно. В дальнейшем во избежание недоразумений мы будем величины v_f и j_f, вычисленные с помощью указанной процедуры, обозначать через $\tilde{v}_f$ и $\tilde{j}_f$ соответственно. При определении колебательного или вращательного состояния молекулы HF числа $\tilde{v}_f$ и $\tilde{j}_f$ следует округлить до ближайшего целого.

На каждой из 387 поверхностей накапливалась статистика в 2500 реакционных траекторий.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В табл. 2 представлены коэффициенты корреляций между параметрами ППЭ, перечисленными выше, и следующими динамическими характеристиками химического рассеяния в системе $F + H_2$:

– усредненное по энергиям столкновения полное сечение реакции σ,

– колебательное квантовое число $\tilde{v}_f$ молекулы HF,

– вращательное квантовое число $\tilde{j}_f$ молекулы HF,

– угол рассеяния θ продукта HF в системе центра масс.

Коэффициенты корреляций вычислялись отдельно для коллинеарных и неколлинеарных поверхностей. Сечение реакции σ находилось для каждой ППЭ по формуле

$$\sigma = \frac{2\pi b_{\max}}{Q}\sum_{q=1}^{2500} b_q, \qquad (12)$$

где Q – общее число траекторий (в том числе и нереакционных), проинтегрированных на данной поверхности, а b_q – прицельный параметр q-й реакционной траектории [42]. Среднее значение Q по коллинеарным ППЭ было равно 15565, а по неколлинеарным – 16980. Выражение (12) соответствует равномерному заданию прицельного параметра b в интервале $0 \le b \le b_{\max}$. Коэффициенты корреляций между параметрами ППЭ и сечением реакции σ рассчитывались по формулам (2)–(5) с единичными весами p_m и объемом выборки $N = 91$ (для коллинеарных поверхностей) или $N = 296$ (для неколлинеарных поверхностей).

Коэффициенты корреляций между параметрами ППЭ и величинами $\tilde{v}_f$, $\tilde{j}_f$, θ вычислялись по формулам (2)–(5) по всей совокупности реакционных траекторий с весами $p_m = b_m$, где b_m – прицельный параметр соответствующей траектории. Объем выборки составлял $N = 91 \times 2500 = 227500$ (для коллинеарных поверхностей) или $N = 296 \times 2500 = 740000$ (для неколлинеарных поверхностей).

Из табл. 2 можно, в частности, сделать следующие выводы о связи между параметрами ППЭ $E_0(0)$, $R_*(0)$, $r_*(0)$, $\gamma_{\min}$, $E_0(\gamma_{\min})$, w и динамическими характеристиками реакции (ср. [2]).

а) С ростом высоты $E_{\min}$ минимального барьера или при сужении зависимости $E_0(\gamma)$ (т.е. с увеличением параметра ширины w) полное сечение реакции σ падает (что физически естественно).

б) При сдвиге минимума зависимости $E_0(\gamma)$ в сторону бóльших углов γ полное сечение реакции σ на неколлинеарных поверхностях растет. Сильная положительная корреляция между сечением реакции и положением $\gamma_{\min}$ минимального барьера объясняется тем, что телесный угол, отвечающий интервалу углов Якоби $\gamma_{\min} - \delta\gamma \le \gamma \le \gamma_{\min} + \delta\gamma$, равен $4\pi\delta\gamma\sin\gamma_{\min}$ при малых δγ. Таким образом, при фиксированных значениях $E_{\min}$ и w область конфигураций столкновений реагентов, которые могут привести к реакции, тем больше, чем больше $\gamma_{\min}$. Можно было бы ожидать, что полное сечение реакции для коллинеарных ППЭ в среднем меньше, чем для неколлинеарных. Однако в настоящих вычислениях среднее значение σ по коллинеарным поверхностям оказалось равным 4.82 Å^2, а по неколлинеарным – 3.25 Å^2. Возможно, это связано с меньшими средними значениями $E_{\min}$ и w по коллинеарным ППЭ в наших расчетах (0.84 ккал/моль и 7.10 ккал/(моль град) соответственно), чем по неколлинеарным (0.91 ккал/моль и 9.02 ккал/(моль град) соответственно).

Таблица 2. Умноженные на 100 коэффициенты корреляций между параметрами ППЭ ζ и динамическими характеристиками реакции по коллинеарным (I) и неколлинеарным (II) ППЭ

ζ	I				II			
	σ	$\tilde{v}_f$	$\tilde{j}_f$	θ	σ	$\tilde{v}_f$	$\tilde{j}_f$	θ
Δ^0_{H-H}	3	31	–18	–27	11	24	–21	–20
Δ^0_{H-F}	21	–15	12	5	6	33	–7	–5
a	47	–30	19	–15	23	–45	18	1
k	–28	10	–6	10	–33	–12	1	3
n	0	–21	11	6	–26	–27	18	8
$E_0(0)$	–36	1	–2	17	–11	–21	7	8
$R_*(0)$	24	11	–6	–22	19	19	–17	–17
$r_*(0)$	–14	–28	13	25	–12	–30	20	11
$\gamma_{\min}$					49	–22	30	–2
$E_0(\gamma_{\min})$					–49	19	–8	18
$R_*(\gamma_{\min})$					16	–7	–8	–14
$r_*(\gamma_{\min})$					5	–11	17	12
w	–37	0	4	14	–35	–56	32	18

в) Увеличение параметров a, n или $r_*(0)$ приводит к образованию продуктов HF в более низких колебательных состояниях (т.е. с меньшими $\tilde{v}_f$). Для неколлинеарных поверхностей увеличение параметра w также приводит к образованию продуктов HF с меньшими $\tilde{v}_f$.

Эти наблюдения согласуются с результатами работ [2, 3], а также с наличием на неколлинеарных ППЭ заметной положительной корреляции между параметрами a и w и между параметрами n и w, отмеченной выше. В то же время настоящие вычисления не подтверждают однозначно вывод [2, 3] о том, что для неколлинеарных поверхностей увеличение минимальной высоты барьера $E_{\min}$ ведет к образованию продуктов HF в более высоких колебательных состояниях (коэффициент корреляции между $E_{\min}$ и $\tilde{v}_f$ оказался равным 0.19). Причина того, что на неколлинеарных ППЭ расширение зависимости $E_0(\gamma)$ (т.е. уменьшение параметра w) ведет к росту колебательного возбуждения продукта HF, не вполне ясна, и для объяснения этой закономерности необходимы дальнейшие исследования.

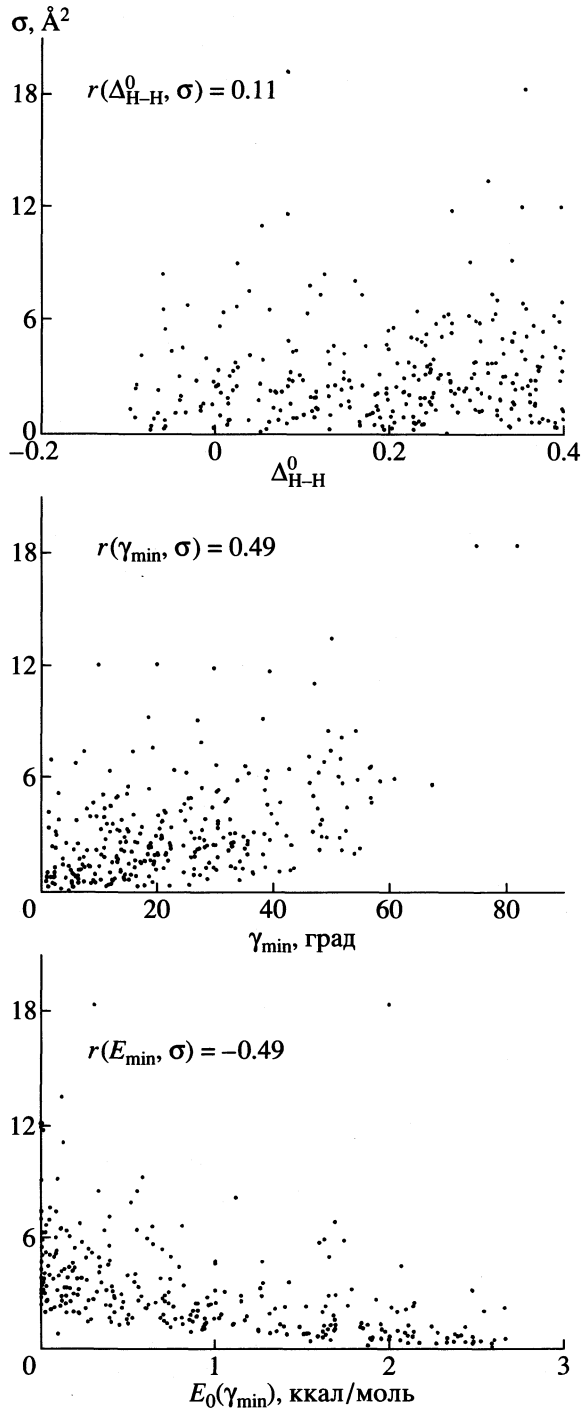


Рис. 2. "Корреляционные поля", отражающие влияние параметров Δ^0_{H-H}, γ_{min} и $E_0(\gamma_{min})$ на полное сечение реакции σ на неколлинеарных ППЭ. Каждая точка соответствует одной поверхности.

На рис. 2 в качестве примера показаны "корреляционные поля" для зависимостей между полным сечением реакции σ и параметрами ППЭ Δ^0_{H-H}, γ_{min} и $E_0(\gamma_{min})$ по неколлинеарным поверхностям. Каждое из "полей" содержит 296 точек, соответствующих 296 поверхностям. Такие "поля" дают наглядное представление о смысле коэффициента корреляции: зависимость между сечением σ и параметром Δ^0_{H-H} слаба, а тенденция возрастания (убывания) сечения при увеличении γ_{min} (соответственно $E_0(\gamma_{min})$) описывается одной интегральной характеристикой: коэффициентом корреляции 0.49 (соответственно –0.49).

КОРРЕЛЯЦИИ ВТОРОГО УРОВНЯ, ПАРАБОЛИЧЕСКИЕ РЕГРЕССИИ И СВОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ КОРРЕЛЯЦИЙ

Изучение связи между особенностями топографии ППЭ и динамическим эффектом увеличения рассеяния продуктов HF($v_f = 3$) вперед с ростом энергии столкновения [10] (см. выше) требует расчета *коэффициентов корреляций второго уровня* ("тройных" корреляций). Эти коэффициенты показывают, в какой степени та или иная характеристика данного процесса влияет на взаимосвязь двух других характеристик. Например, если увеличение некоторого параметра поверхности ζ делает более выраженным эффект усиления рассеяния продуктов HF($v_f = 3$) вперед с ростом энергии столкновения E_{col}, то коэффициент корреляции второго уровня $(\theta \longleftrightarrow E_{col})_3 \longleftrightarrow \zeta$ отрицателен (нижний индекс 3 здесь напоминает, что корреляция между θ и E_{col} рассматривается только для реакционных траекторий, отвечающих $v_f = 3$, т.е. $2.5 < \tilde{v}_f < 3.5$). Действительно, сам упомянутый динамический эффект эквивалентен отрицательности коэффициента $\rho(\theta, E_{col})_3$ обычной корреляции $(\theta \longleftrightarrow E_{col})_3$, так как увеличение рассеяния HF вперед означает сдвиг углового распределения HF в сторону меньших углов рассеяния θ. Чем *меньше* $\rho(\theta, E_{col})_3$, т.е. чем больше абсолютная величина отрицательного числа $\rho(\theta, E_{col})_3$, тем *сильнее* выражен этот эффект. Поэтому усиление рассматриваемого эффекта с ростом параметра ζ соответствует отрицательности коэффициента корреляции второго уровня $(\theta \longleftrightarrow \longleftrightarrow E_{col})_3 \longleftrightarrow \zeta$.

Общепринятого определения коэффициентов корреляций второго уровня в литературе, по-видимому, не существует. В настоящей работе коэффициенты корреляций $(\theta \longleftrightarrow E_{col})_3 \longleftrightarrow \zeta$ для параметров ППЭ ζ, перечисленных выше, вычислялись следующим образом. Прежде всего, были отобраны 250 поверхностей (77 коллинеарных и 173 неколлинеарные), характеризующихся достаточно большим сечением канала $F + H_2(v_i = j_i = 0) \longrightarrow H + HF(v_f = 3)$, точнее, 250 поверхностей, на которых число N_3 реакционных траекторий с

$2.5 < \tilde{v}_f < 3.5$ превышало 150 (на самом деле достаточно неравенства $\tilde{v}_f > 2.5$, так как образование продуктов HF($v_f \geq 4$) в рассматриваемой реакции невозможно вследствие энергетических ограничений). На каждой из таких ППЭ по формулам (2)–(5) с $N = N_3$ и с весами $p_m = b_m$, где b_m – прицельный параметр соответствующей траектории, был найден выборочный коэффициент корреляции $r(\theta, E_{col})_3$. Затем коэффициент корреляции второго уровня ($\theta \longleftrightarrow E_{col})_3 \longleftrightarrow \zeta$ определялся по формулам (2)–(5) для $\xi = r(\theta, E_{col})_3$ и $\eta = \zeta$ двумя способами: 1) с единичными весами; 2) с весами, равными числу реакционных траекторий с $v_f = 3$ (каждый элемент выборки соответствовал одной поверхности). Результаты расчетов по обоим алгоритмам оказались довольно близкими. Они приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что рост рассеяния продуктов HF($v_f = 3$) вперед с увеличением энергии столкновения на неколлинеарных поверхностях выражен тем сильнее, чем больше $E_0(\gamma_{min})$, чем больше $r_*(\gamma_{min})$ и чем меньше $R_*(\gamma_{min})$. Те же закономерности в более стертой форме имеют место и для коллинеарных поверхностей (с заменой γ_{min} на 0).

Другой важный аспект корреляционного анализа, не рассмотренный нами ранее, состоит в следующем. Коэффициент корреляции $\rho = \rho(\xi, \eta)$ случайных величин ξ и η описывает *линейную регрессию* ξ на η. Точнее, среднее квадратическое отклонение $\mathbf{M}(\xi - A\eta - B)^2$ с постоянными A и B минимально при $A = A_0 = \rho(\mathbf{D}\xi/\mathbf{D}\eta)^{1/2}$ и $B = B_0 = \mathbf{M}\xi - A_0\mathbf{M}\eta$. При этом

$$\mathbf{M}(\xi - A_0\eta - B_0)^2 = (1 - \rho^2)\mathbf{D}\xi,$$

так что

$$\rho^2 = 1 - \mathbf{M}(\xi - A_0\eta - B_0)^2/\mathbf{D}\xi. \qquad (13)$$

Таким образом, коэффициент корреляции $\rho(\xi, \eta)$ характеризует качество "наилучшего" приближения величины ξ с помощью *линейной* функции величины η [1]. Малость модуля коэффициента корреляции $|\rho(\xi, \eta)|$ может означать либо отсутствие существенной зависимости между величинами ξ и η, либо заметную нелинейность этой зависимости. Даже если каждая из величин ξ и η является монотонной функцией другой, коэффициент корреляции $\rho(\xi, \eta)$ может быть сколь угодно близок к нулю, если эта функция сильно нелинейна. Например, если y и z – произвольные числа, бóльшие –1/2, а χ – случайная величина, равномерно распределенная между 0 и 1, то, как легко проверить,

$$\rho(\chi^y, \chi^z) = \pm[(2y + 1)(2z + 1)]^{1/2}/(y + z + 1) \qquad (14)$$

Таблица 3. Умноженные на 100 коэффициенты корреляций второго уровня ($\theta \longleftrightarrow E_{col})_3 \longleftrightarrow \zeta$ по траекториям с $v_f = 3$ по коллинеарным (I) и неколлинеарным ППЭ (II), способы 1 и 2

ζ	I(1)	I(2)	II(1)	II(2)
Δ^0_{H-H}	0	2	0	8
Δ^0_{H-F}	6	9	11	10
a	6	6	11	13
k	–12	–22	–11	–21
n	8	15	5	21
$E_0(0)$	–29	–26	–15	–20
$R_*(0)$	23	26	22	31
$r_*(0)$	–26	–25	–2	2
γ_{min}			22	20
$E_0(\gamma_{min})$			–64	–71
$R_*(\gamma_{min})$			38	50
$r_*(\gamma_{min})$			–40	–54
w	–2	–5	–15	–17

(знак "плюс" соответствует случаю $yz > 0$, а знак "минус" – случаю $yz < 0$). Величины χ^y и χ^z связаны монотонной функциональной зависимостью, но при любом фиксированном $y \neq 0$ коэффициент их корреляции $\rho(\chi^y, \chi^z)$ стремится к нулю при $z \longrightarrow +\infty$ или при $z \longrightarrow -1/2$. Поэтому для более точного определения степени зависимости величин ξ и η следует, вообще говоря, проводить также параболические регрессии различных порядков [1].

Для сечения реакции σ (12) и всех параметров ППЭ ζ, перечисленных выше, нами была построена *параболическая регрессия* σ на ζ *второго порядка*, т.е. были найдены значения A_0, B_0, C_0 констант A, B, C, при которых достигается минимум среднего квадратического отклонения $a(\sigma - A\zeta^2 - B\zeta - C)^2$ [1] (отдельно для коллинеарных и неколлинеарных поверхностей). Здесь $ax = \bar{x}$ обозначает среднее значение выборки x. Числа A_0, B_0, C_0 определяются из соответствующей системы линейных уравнений. По аналогии с (13) качество "наилучшего" приближения сечения σ с помощью квадратичной функции параметра ζ характеризуется величиной

$$[1 - a(\sigma - A_0\zeta^2 - B_0\zeta - C_0)^2/s_\sigma^2]^{1/2} \qquad (15)$$

(s_σ^2 обозначает выборочную дисперсию сечения σ). Это число a priori (если зависимость между σ и ζ сильная, но далекая от линейной) может оказаться существенно больше абсолютной величины обычного коэффициента корреляции. Например,

Таблица 4. Коэффициенты линейной регрессии сечения реакции σ на параметры ППЭ ζ по коллинеарным (I) и неколлинеарным (II) ППЭ

ζ	I	II
Δ^0_{H-H}	3.49	1.56
Δ^0_{H-F}	47.65	22.28
a	54.03	25.06
k	0.68	–0.42
n	–0.25	–0.22
$E_0(0)$	–0.67	0
$R_*(0)$	–0.18	0.96
$r_*(0)$	7.76	–0.88
γ_{min}		0.06
$E_0(\gamma_{min})$		–1.02
$R_*(\gamma_{min})$		0.71
$r_*(\gamma_{min})$		20.36
w	–0.16	–0.15
1	–10.26*	–16.17*

* Значения B_0.

если $\zeta = \chi^y$ и $\sigma = \chi^{2y}$, где χ – случайная величина, равномерно распределенная между 0 и 1, а $y > -1/4$, то значение (15) равно 1 ввиду тождества $\sigma \equiv \zeta^2$, в то время как коэффициент корреляции $\rho(\chi^y, \chi^{2y})$ согласно формуле (14) с $z = 2y$ стремится к нулю при $y \longrightarrow -1/4$. Однако в нашей ситуации числа (15) во всех случаях оказались лишь незначительно больше абсолютных величин соответствующих коэффициентов корреляций между σ и ζ, указанных в табл. 2. Например, для "корреляционных полей", показанных на рис. 2, числа (15) равны 0.11, 0.54 и 0.50 соответственно. Отметим, что значение (15) совпадает с обычным коэффициентом корреляции между σ и $A_0\zeta^2 + B_0\zeta + C_0$.

Мы построили также попарные параболические регрессии второго порядка параметров ППЭ $E_0(0)$, $R_*(0)$, $r_*(0)$, γ_{min}, $E_0(\gamma_{min})$, $R_*(\gamma_{min})$, $r_*(\gamma_{min})$, w на параметры Δ^0_{H-H}, Δ^0_{H-F}, a, k, n (отдельно для коллинеарных и неколлинеарных поверхностей). Однако качество соответствующих "наилучших" квадратичных приближений снова оказалось во всех случаях лишь ненамного выше качества "наилучших" линейных приближений (которым отвечают коэффициенты корреляций, указанные в табл. 1).

Аналогично можно провести параболические регрессии любого порядка и определить величины, характеризующие качество "наилучших" приближений с помощью многочленов степени d для $d = 3, 4$ и т.д. В работах [43, 44] (см. также [45]) было введено понятие *максимального коэффициента корреляции* двух случайных величин ξ и η, который в некотором смысле включает в себя приближения с помощью произвольных функций и обращается в ноль *тогда и только тогда*, когда величины ξ и η независимы. Отметим, однако, что если качество приближения существенно не улучшается при переходе от линейных регрессий к параболическим регрессиям второго порядка, то дальнейшее повышение порядка регрессии редко приводит к заметному улучшению качества приближения. Таким образом, можно полагать, что во всех случаях, когда коэффициенты корреляций между сечением реакции и параметрами поверхности или коэффициенты корреляций между двумя параметрами поверхности малы по модулю, зависимость между соответствующими величинами действительно слабая (а не сильная, но далекая от линейной).

Кроме того, мы провели аппроксимацию сечения реакции σ линейной функцией одновременно всех рассмотренных параметров ППЭ $\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_t$, где $t = 9$ для коллинеарных поверхностей и $t = 13$ для неколлинеарных. Точнее, нами были найдены (из соответствующей системы линейных уравнений) значения $A_{1,0}, A_{2,0}, \ldots, A_{t,0}, B_0$ постоянных $A_1, A_2, \ldots, A_t, B$, доставляющие минимум среднего квадратического отклонения $a(\sigma - A_1\zeta_1 - A_2\zeta_2 - \ldots - A_t\zeta_t - B)^2$. Соответствующий *сводный* выборочный коэффициент корреляции [1]

$$[1 - a(\sigma - A_{1,0}\zeta_1 - A_{2,0}\zeta_2 - \ldots - A_{t,0}\zeta_t - B_0)^2/s_\sigma^2]^{1/2} \quad (16)$$

равен 0.94 для коллинеарных поверхностей и 0.90 для неколлинеарных. Сводный коэффициент корреляции (16) совпадает с обычным коэффициентом корреляции между величинами σ и $A_{1,0}\zeta_1 + A_{2,0}\zeta_2 + \ldots + A_{t,0}\zeta_t + B_0$ [1]. Значения $A_{1,0}, A_{2,0}, \ldots, A_{t,0}, B_0$ представлены в табл. 4 (при этом сечение σ измеряется в Å^2, энергия E_0 – в ккал/моль, расстояния R_* и r_* – в Å, угол γ_{min} – в градусах, а параметр w – в ккал/(моль град)). Отметим, что подобные линейные регрессии широко применяются в органической химии при анализе зависимости тех или иных свойств соединений из данного класса от их структуры [46].

Все описанные в настоящей работе вычисления, относящиеся к реакции $F + H_2$, были повторены (на тех же ППЭ) для системы $F + D_2$. Полученные для этой системы коэффициенты корреляций оказались очень близкими к коэффициентам корреляций для $F + H_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее естественным путем получения физически обоснованной структуры ППЭ являются

неэмпирические (ab initio) методы построения [47]. Однако в силу своей громоздкости и дороговизны, а также ряда технологических особенностей вычислений, эти методы лишь в редких случаях дают определенные результаты. Известно всего четыре–пять систем в газовой фазе, для которых неэмпирические поверхности дают хорошее описание эксперимента. Полуэмпирические и эмпирические методы построения ППЭ существенно более гибки и доступны, но содержат, как правило, значительное число подгоночных параметров, физическая обоснованность которых не всегда ясна. С другой стороны, подходящий выбор этих параметров дает возможность получать поверхности с заранее заданной топографией. Получаемые вариацией таких параметров семейства ППЭ могут быть с успехом использованы для определения влияния структуры поверхности на тот или иной вид рассеяния и тем самым для целенаправленного изменения топографии разрабатываемой ППЭ в целях достижения наилучшего описания экспериментальных данных.

В настоящей работе на примере реакции атомов F с молекулами H_2 предложен корреляционный подход к исследованию связи между топографическими особенностями поверхности и динамическими характеристиками элементарного химического процесса. Найдены коэффициенты корреляций между параметрами ППЭ $E_0(0)$, $R_*(0)$, $r_*(0)$, γ_{min}, $E_0(\gamma_{min})$, $R_*(\gamma_{min})$, $r_*(\gamma_{min})$, w, относящимися к угловой зависимости высоты барьера E_0, с одной стороны, и полным сечением реакции σ, колебательным и вращательным возбуждением продукта HF и углом рассеяния θ молекулы HF в системе центра масс, с другой. Эти коэффициенты корреляций дают наглядное, хотя и довольно грубое, представление о роли формы зависимости $E_0(\gamma)$ в динамике химического рассеяния в системе F + H_2. Преимуществами корреляционного метода являются простота использования, почти полная автоматизация процесса перебора ППЭ и соответственно возможность рассмотреть большое число поверхностей, а также то, что получаемая информация носит количественный характер. Наиболее интересным результатом представляется наличие сильной положительной корреляции между шириной зависимости $E_0(\gamma)$ для неколлинеарных ППЭ и колебательным возбуждением продукта HF, а также значительные корреляции второго уровня ($\theta \longleftrightarrow E_{col})_3 \longleftrightarrow E_0(\gamma_{min})$, ($\theta \longleftrightarrow E_{col})_3 \longleftrightarrow R_*(\gamma_{min})$ и ($\theta \longleftrightarrow E_{col})_3 \longleftrightarrow r_*(\gamma_{min})$, где E_{col} – энергия столкновения.

Настоящие исследования выполнены при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (грант № RUS 113/348/0 (R)) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-04100), которым авторы приносят свою глубокую благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крамер Г.* Математические методы статистики. М.: Мир, 1975.
2. *Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B., Toennies J.P.* // Chem. Phys. 1998. V. 232. № 3. P. 307.
3. *Азриель В.М., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б., Тоеннес Я.П.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1351.
4. *Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.* // I Всерос. конф. "Молекулярное моделирование". Программа и тезисы докладов. М., 1998. С. 86.
5. *Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B., Toennies J.P.* // 12th European Conf. on Dynamics of Molecular Collisions (MOLEC XII). Book of Abstracts. Bristol (Great Britain), 1998. C32. P. 158.
6. *Rusin L.Yu., Sevryuk M.B., Toennies J.P.* // 16th Intern. Conf. on Molecular Energy Transfer (COMET XVI). Book of Abstracts. Assisi (Italy), 1999. 133-TH. P. 152.
7. *Manolopoulos D.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 5. P. 673.
8. *Muckerman J.T.* // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. V. 6A / Ed. by D. Henderson. N.Y.: Acad. Press, 1981. P. 1.
9. *Steckler R., Truhlar D.G., Garrett B.C.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 12. P. 5499.
10. *Neumark D.M., Wodtke A.M., Robinson G.N. et al.* // Ibid. 1985. V. 82. № 7. P. 3045.
11. *Neumark D.M., Wodtke A.M., Robinson G.N. et al.* // Ibid. 1985. V. 82. № 7. P. 3067.
12. *Takayanagi T., Sato S.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. № 2. P. 191.
13. *Lynch G.C., Steckler R., Schwenke D.W. et al.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 11. P. 7136.
14. *Mielke S.L., Lynch G.C., Truhlar D.G., Schwenke D.W.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213. № 1–2. P. 10.
15. *Mielke S.L., Lynch G.C., Truhlar D.G., Schwenke D.W.* // Ibid. 1994. V. 217. № 1–2. P. 173.
16. *Stark K., Werner H.-J.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 17. P. 6515.
17. *Hartke B., Werner H.-J.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. № 5–6. P. 430.
18. *Castillo J.F., Hartke B., Werner H.-J. et al.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 17. P. 7224.
19. *Honvault P., Launay J.-M.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 303. № 5–6. P. 657.
20. *Aoiz F.J., Bañares L., Martínez-Haya B. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 36. P. 6403.
21. *Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu. et al.* // Ibid. 1997. V. 101. № 36. P. 6415.
22. *Dharmasena G., Copeland K., Young J.H. et al.* // Ibid. 1997. V. 101. № 36. P. 6429.
23. *Chapman W.B., Blackmon B.W., Nesbitt D.J.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 19. P. 8193.
24. *Baer M., Faubel M., Martínez-Haya B. et al.* // Ibid. 1998. V. 108. № 23. P. 9694.

25. *Honvault P., Launay J.-M.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287. № 3–4. P. 270.
26. *Alexander M.H., Werner H.-J., Manolopoulos D.E.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 14. P. 5710.
27. *Chapman W.B., Blackmon B.W., Nizkorodov S., Nesbitt D.J.* // Ibid. 1998. V. 109. № 21. P. 9306.
28. *Faubel M., Martínez-Haya B., Rusin L.Yu. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 45. P. 8695.
29. *Aoiz F.J., Bañares L., Herrero V.J. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 23. P. 9248.
30. *Aoiz F.J., Bañares L., Herrero V.J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 262. № 3–4. P. 175.
31. *Ayabakan M., Faubel M., Martínez-Haya B. et al.* // Chem. Phys. 1998. V. 229. № 1. P. 21.
32. *Lazarides A.A., Neuhauser D., Rabitz H.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 9. P. 6653.
33. *Chang J., Brown N.J.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 254. № 3–4. P. 147.
34. *Aoiz F.J., Brouard M., Herrero V.J. et al.* // Ibid. 1997. V. 264. № 5. P. 487.
35. *Банкер Д.* // Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений / Под ред. Б. Олдера, С. Фернбаха и М. Ротенберга. М.: Мир, 1974. С. 277.
36. *Azriel V.M., Rusin L.Yu.* // 11th European Conf. on Dynamics of Molecular Collisions (MOLEC XI). Book of Abstracts. Nyborg (Denmark), 1996. B. 14.
37. *Azriel V.M., Rusin L.Yu., Sevryuk M.B., Toennies J.P.* // XVII Intern. Symp. on Molecular Beams. Book of Abstracts. Paris, 1997. P3A. P. 161.
38. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. 4-е изд., испр. М.: Наука, 1989. § 49.
39. *Child M.S.* Semiclassical Mechanics with Molecular Applications. Oxford: Clarendon Press, 1991.
40. *Porter R.N., Raff L.M., Miller W.H.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 5. P. 2214.
41. *Krogh F.T.* // SIAM J. Numer. Anal. 1973. V. 10. № 5. P. 949.
42. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. 4-е изд., испр. М.: Наука, 1988. § 18.
43. *Сарманов О.В.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 4. С. 715.
44. *Сарманов О.В.* // Там же. 1958. Т. 121. № 1. С. 52.
45. *Сарманов О.В., Захаров В.К.* // Матем. сборник. 1960. Т. 52. № 4. С. 953.
46. *Стьюпер Э., Брюггер У., Джурс П.* Машинный анализ связи химической структуры и биологической активности. М.: Мир, 1982.
47. *Schaefer H.F.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 25. P. 5336.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1555–1561

УДК 539.194

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ГАЗОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2000 г. Ф. Х. Чибирова, Э. Е. Гутман

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

Поступила в редакцию 07.06.99 г.

Мессбауэровская спектроскопия на конверсионных электронах на ядре ^{57}Fe применена для изучения процессов переноса электрона на поверхности оксидов при взаимодействии их с газовыми молекулами и установления связи между этими процессами и структурными особенностями оксидных систем, а именно: структурными дефектами и зарядовым состоянием катионов металлов. Исследованы электронное строение и структура микрокристаллитов сложных сенсорных систем α-Fe_2O_3/In_2O_3 и γ-Fe_2O_3/In_2O_3. Полученные результаты обобщены с выводами более ранних мессбауэровских исследований тонких пленок SnO_2 и SnO_2–Pd. Установлено, что величина сенсорного отклика исследованных оксидных систем зависит от скорости процесса переноса электрона, который осуществляется с участием комплексных структурообразующих зарядовых дефектов. Сделан вывод, что присутствие в таких дефектах иона металла с лабильным зарядовым состоянием (как, например, $Fe^{3+} \longleftrightarrow Fe^{2+}$) или ионов металлов с минимальным различием зарядовых состояний (например, Sn^{3+}–Sn^{4+} вместо Sn^{2+}–Sn^{4+}) будет создавать благоприятную ситуацию для процессов переноса электрона, и, следовательно, для формирования сенсорного отклика оксидной системы.

Полупроводниковые металлооксидные газовые сенсоры производятся в мире десятками миллионов штук в год. На базе этих устройств созданы приборы и системы для анализа воздушной среды, содержащей как высокие, так и низкие концентрации детектируемых газов, главным образом, горючих, взрывоопасных и токсичных. Большинство коммерческих полупроводниковых газовых сенсоров производится на базе оксида олова SnO_2 либо в виде тонкой пленки (часто допированной благородными металлами), либо в виде пористого керамического материала. Причина такой популярности оксида олова заключается в удачном сочетании его хороших полупроводниковых свойств, удовлетворительной чувствительности к горючим и взрывоопасным газам и относительно высокой стабильности рабочих характеристик. Однако до сих пор не выявлены механизмы формирования сенсорного отклика на детектируемые газы даже в этом хорошо изученном материале. Такое положение дел, безусловно, тормозит прогресс в производстве современных полупроводниковых сенсоров, ибо их совершенствование опирается исключительно на полуэмпирические сведения о газочувствительных свойствах ряда простых и сложных оксидных материалов.

На наш взгляд, отставание в научно-обоснованном подходе к вопросам, связанным с формированием сенсорного отклика в оксидных системах и соответственно с подбором материалов для чувствительного слоя сенсора, связано, прежде всего, с отсутствием ясности в понимании природы взаимодействия поверхности оксидов металлов с молекулами детектируемых газов, как в условиях равновесия поверхности оксида с воздушной средой (в случае измерения больших концентраций газов), так и в неравновесных условиях (при измерении низких концентраций газов). Как правило, в теоретических работах по этой проблеме (см., например, [1]) в качестве моделей поверхности полупроводниковых оксидов рассматривают поверхность идеализированной кристаллической решетки, в которую вводятся те или иные сверхструктурные дефекты, причем тип дефекта определяется исключительно типом носителей (n, p) в полупроводниковой матрице. При огромном разнообразии кристаллических структур и их модификаций, свойственных полупроводниковым оксидам, и всего лишь при двух типах полупроводниковой проводимости описанный выше подход к выбору модели оксидной поверхности представляется, по крайней мере, несерьезным, ибо в нем совершенно не учитываются ни структура оксида и ее особенности на поверхности кристаллитов, ни тем более свойственные этой структуре так называемые структурообразующие дефекты, столь характерные для оксидов металлов.

Реальная картина еще больше усложняется при рассмотрении сложных сенсорных систем. Согласно сложившимся представлениям, процесс сенсорной активации металлооксидных систем, например, путем введения малых добавок в оксидные смеси или путем модифицирования поверх-

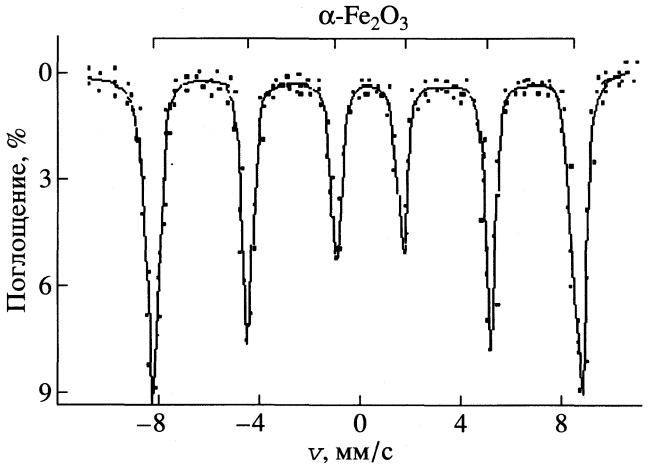


Рис. 1. Мессбауэровский спектр системы α-Fe_2O_3/In_2O_3 со стандартным оксидом α-Fe_2O_3 (5 мас. %).

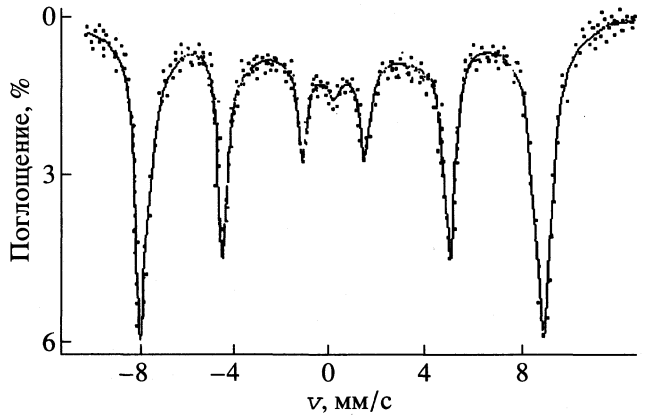


Рис. 2. Мессбауэровский спектр системы α-Fe_2O_3/In_2O_3 с мелкодисперсным оксидом α-Fe_2O_3 (5 мас. %).

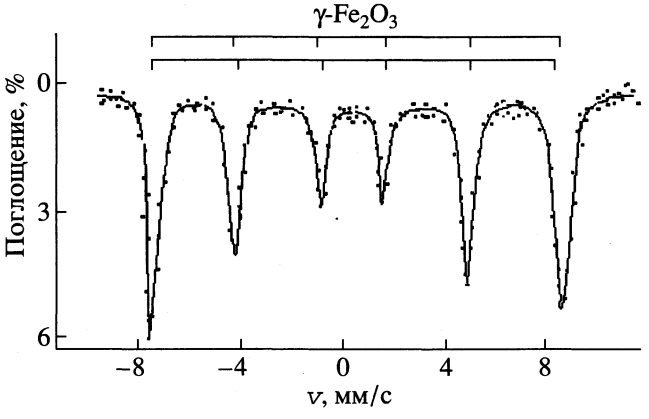


Рис. 3. Мессбауэровский спектр системы γ-Fe_2O_3/In_2O_3 с мелкодисперсным оксидом γ-Fe_2O_3 (5 мас. %).

ности оксидных пленок, может иметь как химическую, так и электронную природу [2]. В любом случае имеет место изменение электронного строения оксидной системы, от которого зависит природа поверхностных взаимодействий с газовой средой. Электронное строение оксидной матрицы, в первую очередь, определяется зарядовым состоянием катионов металлов и дефектностью их ближайшего окружения. Поэтому для понимания сути процессов, вызывающих сенсорный отклик оксидной системы, необходимо выявить структурные особенности сенсорных полупроводниковых систем, а именно: зарядовые состояния катионов и структурообразующие дефекты кристаллической решетки оксидной матрицы.

В настоящей работе мы применили мессбауэровскую спектроскопию на конверсионных электронах на ядре ^{57}Fe [3] для исследования электронного строения и особенностей структуры микрокристаллитов сложных сенсорных систем α-Fe_2O_3/In_2O_3 и γ-Fe_2O_3/In_2O_3, а также обобщили полученные результаты с выводами нашей работы [4], посвященной мессбауэровским исследованиям тонких пленок SnO_2 и SnO_2–Pd.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сенсорных систем α-Fe_2O_3/In_2O_3 и γ-Fe_2O_3/In_2O_3 получали смешиванием порошков стандартного оксида индия In_2O_3 (95 мас. %) со стандартным оксидом α-Fe_2O_3 (5 мас. %) – образец 1, с мелкодисперсным оксидом α-Fe_2O_3 (5 мас. %) – образец 2 и с мелкодисперсным оксидом γ-Fe_2O_3 (5 мас. %) – образец 3. Из полученных смесей готовили водные суспензии, которые наносили в виде пленок толщиной ~1 мкм на специальные подложки с платиновыми контактами и нагревателем. Пленки отжигали в течение нескольких часов при 350°C.

Для регистрации мессбауэровских спектров использовали резонансные счетчики электронов конверсии. Источник γ-квантов был в форме $^{57}Co(Pd)$. Мессбауэровские спектры всех трех исследованных образцов, полученные при комнатной температуре, представлены на рис. 1–3. Мессбауэровский спектр образца 1 (рис. 1) состоит из одной зеемановской шестерки узких линий с величиной сверхтонкого поля $H_{ст}$ = 51.8 Тл. Этот спектр полностью соответствует спектру стандартного поликристаллического образца с размером частиц не менее 50 нм. Представленный на рис. 2 спектр образца 2 имеет сверхтонкую структуру, состоящую из шести уширенных и асимметричных линий и небольшого парамагнитного центрального дублета. Разложение спектра по сверхтонким полям дает максимальное и минимальное значения для $H_{ст}$, равные 517 и 460 Тл соответственно. Такая сложная форма спектра означает, что, во-первых, имеет место распределение частиц образца по размеру [5], а, во-вторых, согласно выводам работы [6], некоторые частицы образца 2, размер которых больше 30 нм, представляют со-

бой истинный альфа-оксид железа α-Fe_2O_3, а более мелкие частицы имеют кристаллическую и магнитную структуры, которые по своей дефектности близки структуре оксида γ-Fe_2O_3. На рис. 3 представлен мессбауэровский спектр образца 3, форма которого внешне похожа на форму спектра образца 2. Максимальное значение величины сверхтонкого поля $H_{ст}$ = 490 Тл, вместо $H_{ст}$ = = 506 Тл, как у стандартных поликристаллических порошков γ-Fe_2O_3. Такое уменьшение максимального значения сверхтонкого поля $H_{ст}$ и присутствие центрального парамагнитного дублета однозначно указывает на дисперсность частиц γ-Fe_2O_3 в образце 3 и на существование распределения этих частиц по размерам [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные дефекты в системах α-Fe_2O_3/In_2O_3 и γ-Fe_2O_3/In_2O_3. В работе [7] нами установлено, что наилучшие сенсорные свойства в отношении детектирования озона O_3 и хлора Cl_2 проявляет образец 3 с дисперсным оксидом γ-Fe_2O_3. Немногим уступает ему образец 2 с дисперсным оксидом α-Fe_2O_3. И совсем слабая сенсорика в отношении детектирования озона O_3 и хлора Cl_2 у образца 1 со стандартным α-оксидом железа. Причем основное различие между образцами связано не столько с величиной сенсорного отклика, хотя и она наибольшая у образца 3, сколько с воспроизводимостью получаемых данных. У образца 3 воспроизводимость самая высокая, несколько хуже у образца 2 и совсем низкая воспроизводимость у образца 1.

Проанализируем эти данные вместе с результатами мессбауэровских исследований образцов 1–3, полученных в настоящей работе. Согласно мессбауэровским данным, примесные дисперсные частицы оксида γ-Fe_2O_3 в матрице оксида индия In_2O_3 после всех видов обработок смеси γ-Fe_2O_3/In_2O_3 не изменяют ни своей структуры, ни своего размера. Это дает основание связывать существенное улучшение сенсорных свойств системы γ-Fe_2O_3/In_2O_3 по сравнению с сенсорными свойствами простого оксида индия In_2O_3 и смешанной системы α-Fe_2O_3/In_2O_3 непосредственно со структурными особенностями дисперсных частиц γ-Fe_2O_3.

Хорошо известно, что γ-Fe_2O_3 имеет структуру шпинели, в которой на одну элементарную ячейку приходится 8/3 структурных катионных вакансий V_k, причем все вакансии V_k занимают B-положения и структурно упорядочены. Как показано в работе [8], для частиц с размером менее 20 нм наблюдается лишь небольшое разупорядочение в структуре катионных вакансий V_k. Это, скорее всего, связано с увеличением вклада поверхности в структуру таких частиц, тем не менее, все вакансии, по-прежнему, занимают B-положения в решетке шпинели. Таким образом, катионные вакансии V_k жестко фиксированы в шпинельной структуре γ-Fe_2O_3 даже в дисперсных частицах. Происхождение отрицательно заряженных катионных вакансий V_k в структуре γ-Fe_2O_3 связано с необходимостью соблюдения принципа электронейтральности системы при окислении магнетита Fe_3O_4 (также имеющего структуру шпинели) в γ-Fe_2O_3: отрицательно заряженные вакансии V_k нейтрализуют катионы магнетита Fe^{2+}, окислившиеся до состояния Fe^{3+} в новой шпинельной структуре γ-Fe_2O_3. Следует подчеркнуть, что замечательной особенностью ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} является их способность легко менять свое состояние окисления, не изменяя при этом кристаллографического положения.

Итак, особенность структуры γ-Fe_2O_3 – структурные катионные вакансии V_k, электростатически связанные с ближайшими катионами Fe^{3+}. Это означает, что любые изменения зарядового состояния одного из партнеров зарядовой пары [V_k–Fe^{3+}] с неизбежностью повлекут изменения зарядового состояния другого партнера. Более того, если в результате какого-то неравновесного процесса в γ-Fe_2O_3 один из партнеров пары (катионная вакансия V_k) не только изменит свое зарядовое состояние, но и как следствие этого аннигилирует, в процессе возвращения γ-Fe_2O_3 в равновесие в его структуре с неизбежностью должна вновь образоваться структурная зарядовая пара [V_k–Fe^{3+}], т.е. вновь образоваться вакансия V_k.

Из этого следует: а) зарядовая пара [V_k–Fe^{3+}] является активным элементом структуры γ-Fe_2O_3, способным участвовать в процессах переноса электрона; б) процессы с переносом электрона на поверхности γ-Fe_2O_3, которые происходят с участием пары [V_k–Fe^{3+}], обратимы и обеспечивают стабильность и воспроизводимость сенсорного отклика системы. В первую очередь, это относится к процессам, определяющим газочувствительные свойства γ-Fe_2O_3, что подтверждается нашими исследованиями [7], демонстрирующими высокую стабильность газочувствительных свойств системы γ-Fe_2O_3/In_2O_3 в отношении детектирования озона O_3 и хлора Cl_2.

Напротив, согласно [7], стабильность газочувствительных свойств системы α-Fe_2O_3/In_2O_3 со стандартным α-оксидом железа (образец 1) низкая. При этом и величина сенсорного отклика в отношении детектирования озона O_3 и хлора Cl_2 в десятки раз меньше, чем системы γ-Fe_2O_3/In_2O_3. Для системы α-Fe_2O_3/In_2O_3 наблюдается зависимость величины сенсорного отклика от предварительной обработки поверхности сенсора. В частности, после предварительной обдувки сенсора α-Fe_2O_3/In_2O_3 потоком озона O_3 величина сенсор-

ного отклика на O_3 и Cl_2 несколько увеличивается, но затем вновь падает. Чтобы объяснить и низкую стабильность газочувствительных свойств системы α-Fe_2O_3/In_2O_3, и зависимость этих свойств от внешних воздействий на поверхность, достаточно убедиться в том, что в структуре α-Fe_2O_3 нет структурных дефектов, из которых могли бы формироваться структурные зарядовые пары типа $[V_k–Fe^{3+}]$, способные участвовать в процессах переноса электрона.

Оксид α-Fe_2O_3 имеет самую низкую энтальпию из всех кислородсодержащих соединений железа и кристаллизуется в одну из самых плотноупакованных кубических структур – структуру корунда. В ней нет структурных дефектов: все возникающие дефекты являются сверхструктурными. Такие сверхструктурные дефекты, в первую очередь, могут возникать на поверхности кристаллитов α-Fe_2O_3, например, как результат контакта поверхности с кислородом воздуха. При этом в активных местах поверхности, например, в местах выхода на поверхность координационно ненасыщенных катионов Fe^{3+}, может образоваться как сверхструктурный кислород, так и сверхструктурные катионные и анионные вакансии. Какие именно заряженные сверхструктурные дефекты и в каком количестве образуются в активных местах на поверхности кристаллитов α-Fe_2O_3 при контакте с кислородом воздуха, зависит от множества внешних факторов. В общем случае этот процесс носит случайный характер, подчиняясь одному единственному закону – закону электронейтральности всей системы. Такая свобода в формировании того или иного типа и количества сверхструктурных дефектов на поверхности кристаллитов α-Fe_2O_3 приводит к тому, что любые изменения зарядового состояния такого дефекта, связанные с процессом переноса электрона, способны с большой вероятностью привести к аннигиляции дефекта данного типа в данном активном месте поверхности из-за полного отсутствия структурной необходимости иметь данный тип дефекта в данном активном месте поверхности: на этом месте вполне может сформироваться (а может, вообще, не формироваться!) и любой другой тип или типы дефектов, лишь бы была соблюдена электронейтральность всей системы. Все сверхструктурные состояния кристаллической системы случайны, вернее, случайный характер носит заполнение этих состояний.

Таким образом, тип и количество заряженных сверхструктурных дефектов на поверхности α-Fe_2O_3 изменяются случайным образом при изменении внешних условий. Если при этом учесть различие вкладов каждого из возможных типов дефектов в процесс переноса электрона, связанный с формированием сенсорного отклика в системе оксида, тогда становится понятным, почему система α-Fe_2O_3/In_2O_3 имеет столь низкую стабильность газочувствительных свойств [7].

Что касается невысокого значения величины сенсорного отклика и ее зависимости от предварительной обработки поверхности сенсора озоном, то и здесь можно получить объяснение из структурных особенностей α-Fe_2O_3. Как хорошо известно, на поверхности кристаллитов со структурой корунда относительно немного активных мест, тем не менее, обработка такой поверхности озоном, вероятно, приводит к формированию дополнительных сверхструктурных активных мест, т.е. сверхструктурных дефектов, которые, как было показано выше, легко теряются поверхностью в результате взаимодействий с газовой фазой. Поэтому невысокое значение величины сенсорного отклика системы α-Fe_2O_3/In_2O_3 может быть несколько увеличено за счет новых сверхструктурных дефектов, появившихся на поверхности кристаллитов после первичного взаимодействия с озоном. После "отработки" новых дефектов поверхности α-Fe_2O_3 величина сенсорного отклика системы α-Fe_2O_3/In_2O_3 вновь возвращается к прежнему значению.

Как следует из мессбауэровских исследований системы α-Fe_2O_3/In_2O_3 с дисперсным α-оксидом железа (образец 2), кристаллиты оксида железа, размер которых больше 30 нм, являются истинным α-оксидом железа α-Fe_2O_3 со структурой корунда, а более мелкие частицы имеют кристаллическую структуру, которая по своей дефектности близка структуре γ-Fe_2O_3. Поэтому естественно ожидать, что газочувствительные свойства указанной системы будут средними между свойствами систем α-Fe_2O_3/In_2O_3 и γ-Fe_2O_3/In_2O_3. Согласно [7], газочувствительные свойства исследуемой системы в отношении детектирования озона O_3 и хлора Cl_2 действительно значительно лучше, чем у α-Fe_2O_3/In_2O_3 (образец 1), но по величине сенсорного отклика они существенно уступают газочувствительным свойствам системы γ-Fe_2O_3/In_2O_3.

Структурные дефекты и зарядовые состояния катионов в системе SnO_2. Как установлено в нашей работе [4], на поверхности микрокристаллитов тонкопленочного оксида SnO_2 стабилизируется тонкий слой устойчивой на воздухе фазы монооксида олова SnO. В той же работе нами показано, что слой монооксида олова всегда покрывает поверхность кристаллитов оксида олова SnO_2, независимо от размеров кристаллитов. Отсутствие в мессбауэровских спектрах массивных образцов SnO_2 квадрупольного дублета, принадлежащего SnO, связано с недостаточной чувствительностью интегральных методик измерений мессбауэровских спектров при очень большом различии между объемом "массивного" кристаллита (SnO_2) и его поверхностью (SnO). Устойчи-

вость на воздухе фазы монооксида олова SnO на поверхности оксида олова SnO_2 и, напротив, неустойчивость этой фазы на поверхности других исследованных методом мессбауэровской спектроскопии оксидных систем: θ-Al_2O_3 [9] и Cr_2O_3 [10], где олово являлось примесной добавкой, также были объяснены в [4].

Приповерхностные слои кристаллитов SnO_2 нестехиометричны в силу типичной для оксидов металлов переокисленности вследствие контакта с кислородом воздуха. Поэтому они насыщены различными дефектами, главным образом, катионными вакансиями V_k, которые несут определенный отрицательный заряд. Для соблюдения принципа зарядовой нейтральности в структуре обязательно должны возникнуть дополнительные положительные заряды. Такими "противоионами" для катионных вакансий V_k в приповерхностных слоях оксида олова SnO_2 становятся катионы Sn^{2+}. Так формируется наблюдаемая в мессбауэровских спектрах SnO_2 поверхностная фаза SnO, которая относится к тетрагональной модификации монооксида олова и имеет слоистую структуру. Поэтому, учитывая близость структурных мотивов основной и поверхностной фаз, кристаллит SnO_2 можно рассматривать как состоящий из ядра состава SnO_2 и поверхностного тонкого слоя (возможно, монослоя) состава SnO.

Таким образом, в приповерхностной области кристаллитов SnO_2 наблюдается следующая структурная особенность: в отличие от объема в ней существуют два типа разнозарядных катионов – Sn^{4+} и Sn^{2+} – и связанные с последним из них структурные катионные вакансии V_k.

Следует подчеркнуть, что так же, как в случае γ-Fe_2O_3, в приповерхностной области оксида олова SnO_2 катионные вакансии V_k являются структурообразующими единицами. Обратим внимание на важность этого факта для газочувствительных свойств оксида олова SnO_2. Не вдаваясь в подробности механизма взаимодействия поверхности оксида олова SnO_2 с детектируемыми газовыми молекулами, заметим, что в конечном итоге данное взаимодействие нарушает равновесие оксидной системы с окружающей ее воздушной средой. Это приводит к изменению зарядового состояния катионов и их ближайшего окружения, т.е. ближайших катионных вакансий V_k. После завершения акта взаимодействия с газовой молекулой оксидная система должна возвратиться в исходное равновесное состояние, т.е. зарядовое состояние катионов и количество катионных вакансий V_k, как и других структурных дефектов, должно соответствовать исходному равновесному состоянию оксидной системы.

Итак, структурным дефектом поверхности сенсорной системы оксида олова SnO_2 является сложный комплекс "Sn^{4+}–Sn^{2+}–V_k", который, по нашему мнению, определяет хорошо известные газочувствительные свойства оксида олова, а именно: при относительно небольшой величине сенсорного отклика на различные газы этот материал отличает высокая степень воспроизводимости результатов. Последнее свойство, безусловно, связано с высокой степенью восстанавливаемости структуры поверхности SnO_2 после каждого акта взаимодействия с детектируемыми газовыми молекулами, которая обеспечивается присутствием структурных комплексных дефектов "Sn^{4+}–Sn^{2+}–V_k" в поверхностном слое этого материала. Что касается небольшой величины сенсорного отклика, то, на наш взгляд, это объясняется существенными затруднениями в процессе электронного переноса между разнозарядными ионами олова Sn^{4+} и Sn^{2+}.

Структурные дефекты и зарядовые состояния катионов в системе SnO_2–Pd. В работе [4] методом мессбауэровской спектроскопии изучались электронное строение и структура легированных палладием пленок SnO_2. Эти результаты анализировались совместно с данными [7] о газочувствительных свойствах указанной системы в отношении детектирования CO.

Величина сенсорного отклика на CO у системы SnO_2–Pd больше, чем у SnO_2, и зависит от количества напыленного на поверхность пленки SnO_2 металлического палладия. Максимальная величина сенсорного отклика приходится на поверхностное заполнение палладием, равное $0.5 \times \times 10^{15}$ ат. Pd/см^2. Такого количества металлического палладия почти достаточно для монослойного заполнения поверхности. Согласно результатам мессбауэровских исследований системы SnO_2–Pd, именно при таком значении поверхностного заполнения палладия формируется новая оксидная фаза O–Sn–Pd–O как результат взаимодействия палладия Pd с поверхностной фазой SnO. Эти результаты дают основание полагать, что механизм сенсорного отклика системы SnO_2–Pd связан с особенностями химических связей в новой фазе O–Sn–Pd–O. Как известно, изомерный сдвиг δ линии мессбауэровского спектра отражает зарядовое состояние мессбауэровского атома (в данном случае, олова) в соединении. Сравнение изомерного сдвига δ спектральной линии нового оксида O–Sn–Pd–O с изомерными сдвигами δ спектральных линий известных соединений олова (см. таблицу) показывает, что новое соединение по изомерному сдвигу δ находится между SnO и SnO_2.

Таким образом, зарядовое состояние иона Sn^{x+} в новой сложной оксидной фазе O–Sn–Pd–O находится между зарядовым состоянием иона олова в SnO (Sn^{2+}) и в SnO_2 (Sn^{4+}), т.е. $2 < x < 4$. Из этого следует, что неподеленная электронная пара иона Sn^{2+} принимает участие в химических связях

Изомерный сдвиг (δ, мм/с) и квадрупольные расщепления (Δ, мм/с) некоторых соединений (f' – вероятность эффекта при 300 K)

Соединения	δ ± 0.05	Δ ± 0.05	δ ± 0.05	Δ ± 0.05	f
β-Sn (металл)	2.75	–	2.58 [11]	–	0.45 [11]
α-Sn (металл)	–	–	2.20 [11]	–	–
SnO(черный)	2.80	1.65	2.88 [12]	1.47 [12]	0.37 [12]
SnO(красный)	–	–	2.77 [12]	2.20 [12]	–
SnO_2	0.14	0.65	0.10 [11]	0.45 [11]	0.44 [11]
(O–Sn–Pd–O)	0.41	–	–	–	–
Pd_2Sn	–	–	1.59 [11]	–	–
Pd–Sn(3%)	–	–	1.74 [11]	–	–

нового соединения. Поскольку спектральная линия новой фазы O–Sn–Pd–O наблюдается в мессбауэровском спектре только после вакуумного напыления палладия, то остается предположить, что ион Sn^{2+} непосредственно взаимодействует с атомом палладия через свою неподеленную пару электронов, и только потом (через Pd) система реагирует с кислородом воздуха. Вообще говоря, столь нетипичная для оксидов металлов связь между двумя ионами металлов в данном случае может быть объяснена, во-первых, исключительно поверхностным характером нового образования. Во-вторых, следует учесть еще два обстоятельства: существенно ковалентный характер связей в SnO и способность атомов Sn и Pd образовывать друг с другом интерметаллические соединения, в которых валентные электроны олова переходят на незаполненную 4*d*-оболочку Pd. В результате формирования новой фазы O–Sn–Pd–O оба связанных между собой иона олова и палладия оказываются в кислородном окружении: с одной стороны, ион олова Sn^{2+} связан с решеточным кислородом фазы SnO, а с другой стороны, атом палладия взаимодействует с поверхностным кислородом. Электроны неподеленной пары Sn^{2+}, перешедшие на незаполненные орбитали Pd, затем оттягиваются присоединенным кислородом воздуха. Таким образом, оказывается, что атом палладия становится мостиком между ионом олова Sn^{2+} и поверхностным кислородом (или молекулами других газов).

Механизм сенсорного отклика системы SnO_2–Pd, на наш взгляд, также связан с особенностями структуры новой фазы O–Sn–Pd–O. Оттягивая на себя неподеленную пару электронов иона Sn^{2+}, атом палладия меняет окисное состояние иона Sn^{2+} приблизительно на единицу, т.е. до состояния Sn^{3+}. Таким образом, в поверхностном слое кристаллитов системы SnO_2–Pd формируется структурный комплекс, состоящий из ионной пары Sn–Pd, в которой ион олова имеет заряд, близкий к 3+, а также из иона Sn^{4+} и структурных катионных вакансий V_k. Отличительной чертой структурного комплекса системы SnO_2–Pd от структурного комплекса системы SnO_2 является уменьшение зарядового различия разнозарядных ионов олова. По нашему мнению, именно это обстоятельство облегчает перенос электрона в процессе сенсорного отклика в системе SnO_2–Pd по сравнению с оксидом SnO_2 и объясняет бóльшую газочувствительность системы SnO_2–Pd.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мессбауэровские исследования особенностей структуры и электронного строения оксидов железа в смешанных оксидных системах α-Fe_2O_3/In_2O_3 и γ-Fe_2O_3/In_2O_3, обсуждаемые в настоящей работе, а также аналогичные исследования тонких оксидных пленок SnO_2 и SnO_2–Pd [4] показали, что все изученные оксидные системы, обладающие заметными газочувствительными свойствами [7], имеют характерные особенности структуры и электронного строения. Такими особенностями являются структурообразующие зарядовые дефекты кристаллической решетки, которые в исследуемых оксидах представлены либо в виде зарядовых пар [V_k–Me^{n+}], где Me^{n+} – ион металла, либо в виде зарядовых комплексов, состоящих из катионных вакансий V_k и разнозарядных ионов металлов. Установлено, что участие в процессах переноса электрона структурообразующих дефектов обеспечивает воспроизводимость процессов детектирования газовых молекул в данном активном месте поверхности оксида и, следовательно, обеспечивает стабильность газочувствительных свойств оксидной системы.

Величина сенсорного отклика оксидной системы зависит, в том числе и от скорости процесса переноса электрона, который осуществляется с участием структурообразующих зарядовых дефектов. Поэтому присутствие в таких дефектах иона металла с лабильным зарядовым состоянием (например, Fe^{3+}–Fe^{2+}) или ионов металлов с ми-

нимальным различием зарядовых состояний (например, Sn^{3+}–Sn^{4+} вместо Sn^{2+}–Sn^{4+}) будет создавать благоприятную ситуацию для ускорения процессов переноса электрона и, следовательно, для формирования сенсорного отклика оксидной системы в целом.

Авторы выражают глубокую благодарность С.Ф. Тимашеву за полезные обсуждения результатов.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32585).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solid State Gas Sensors / Ed. by P.T. Moseley, B.C. Tofield. Bristol: Adam Hilger, 1991.
2. *Myasnicov I.A., Sukharev V.Ya., Kupriyanov L.Yu., Zavyalov S.F.* // Semiconductor sensors in physico-chemical studies / Ed. by L.Yu. Kupriyanov. Elsevier, 1996. V. 4. P. 400.
3. *Mitrofanov K.P., Gor'kov V.P., Plotnikova M.V., Reiman S.I.* // Nucl. Instrum. Methods. 1978. V. 155. P. 539.
4. *Чибирова Ф.Х., Гутман Э.Е.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 292.
5. *Tsimbal E.A., Chibirova F.Kh., Kostjuchenko I.G., Afanasjev A.M.* // J. Magnet Materials. 1994. V. 136. P. 197.
6. *Суздалев И.П.* Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979. С. 147.
7. *Gutman E.E., Belisheva T.V., Chibirova F.Kh.* // Proc. XI-th Europe Conf. on Solid State Transducers. Warsaw, 1997. V. 1. P. 341–344.
8. *Haneda K., Morrish A.H.* // Solid State Comm. 1977. V. 22. P. 779.
9. *Чибирова Ф.Х., Рогинская Ю.Е., Погорелов В.В. и др.* // Поверхность. 1986. № 12. С. 1115.
10. *Fabrichnij P.B., Sudacova N.S., Gor'kov V.P.* // Mater. Res. Bull. 1992. V. 27. P. 1021.
11. Химическое применение мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского, Л.И. Крижанского, В.В. Храпова. М.: Мир, 1970.
12. *Gerber R.H.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 4013.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1562–1569

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ТРЕУГОЛЬНЫЕ И ПИРАМИДАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ НА ДИАГРАММАХ ПЛАВКОСТИ И РАСТВОРИМОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2000 г. Н. А. Чарыков*, Б. А. Шахматкин, М. В. Чарыкова***, С. В. Рузаев****

**Санкт-Петербургский технологический институт*
***Российская академия наук, Институт химии силикатов, Санкт-Петербург*
****Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 26.04.99 г.

Рассмотрен редкий тип нонвариантных точек на диаграммах фазовых равновесий, встречающийся только в системах с высоким числом компонентов $n \geq 3$ (для диаграмм плавкости) или $n \geq 4$ (для диаграмм растворимости). Показано, что расплав (или раствор) не принимает участия в фазовом процессе, протекающем в такой нонвариантной точке при отводе теплоты (отгоне растворителя). Исследована устойчивость моновариантных равновесий в ближайшей окрестности таких точек. Установлено, что форма полей (объемов, гиперобъемов) кристаллизации одной из фаз в этом случае своеобразна – она представляет собой криволинейный треугольник (криволинейную пирамиду), опирающийся на сторону (грань) концентрационного симплекса, при этом фигуративные точки составов сосуществующих в нонвариантных точках твердых фаз принадлежат этой стороне (грани) концентрационного симплекса.

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ($n \geq 4$) СИСТЕМ

Сразу условимся ограничить рассмотрение диаграммами растворимости с твердыми фазами постоянного состава. В работе [1] нами была проведена классификация точек нонвариантного равновесия на изотермо-изобарических диаграммах растворимости n-компонентных систем. В зависимости от взаимного расположения фигуративных точек сосуществующих фаз в бессольватном концентрационном пространстве выделены различные типы нонвариантных точек (эвтонические, перитонические I, II... (n – 2)-го рода и проходные точки [2], отвечающие равновесию раствора с двумя кристаллосольватами одного и того же вещества). Однако нами был пропущен еще один возможный тип нонвариантных точек вследствие того, что эти точки встречаются очень редко и только на диаграммах растворимости систем с $n \geq 4$. Форма полей (объемов) кристаллизации одной из фаз в таком случае своеобразна – она представляет собой криволинейный треугольник (криволинейную пирамиду), опирающийся на сторону (грань) концентрационного симплекса, причем фигуративные точки всех твердых фаз принадлежат опорной стороне (грани). Такое поле (объем) "расклинивает" плоским (объемным) "клином" фазовую диаграмму растворимости. Будем называть соединение с подобным полем (объемом, гиперобъемом) кристаллизации "расклинивающим" по аналогии с названием, неформально принятым при описании диаграмм плавкости многокомпонентных систем (см. рис. 1, 2 для бессольватных проекций изотерм растворимости четверных и пятерных систем). Для нонвариантных точек рассматриваемого типа характерна линейная зависимость

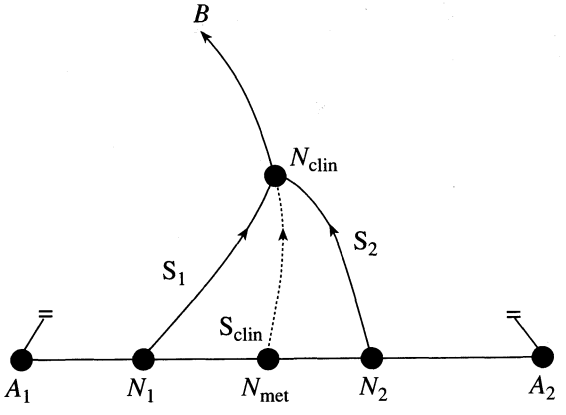


Рис. 1. Фрагмент диаграммы растворимости четырехкомпонентной (диаграммы плавкости трехкомпонентной) системы с "расклинивающим" соединением S_{clin}, образующимся из твердых фаз S_1 и S_2 в нонвариантной точке N_{clin}; сплошные линии – кривые стабильных моновариантных равновесий; пунктир – кривая метастабильных моновариантных равновесий (отвечающих необразованию S_{clin}); стрелками обозначены направления уменьшения активности растворителя (температуры); N_i, N_{met} – нонвариантные точки в тройных (бинарных) подсистемах диаграммы растворимости (плавкости); A_i – фигуративные точки компонентов.

между векторами состава сосуществующих в нонвариантной точке твердых фаз в сокращенном по растворителю концентрационном пространстве, причем составы ни одной пары фаз не совпадают (см. рис. 1, 2). Получим общее уравнение фазового процесса в такой нонвариантной точке, протекающего при изотермическом испарении (добавлении) растворителя из системы.

Итак, рассмотрим n-компонентную ($n \geq 4$) систему, одним из компонентов которой является растворитель, при T, p = const. Сократим концентрационное пространство системы по отношению к растворителю, перейдя от мольных долей X_k к индексам Йенеке оставшихся компонентов: $Y_k = X_k / \sum_{i=1}^{n-1} X_i$; $1 \leq k \leq n-1$. Поскольку $\sum_{i=1}^{n-1} Y_i = 1$, размерность полученного концентрационного пространства составляет $n - 2$. Рассмотрим нонвариантное равновесие раствора (l) с ($n - 1$) твердой фазой: $S_1, S_2, \ldots, S_{n-1}$.

В точке нонвариантного равновесия может протекать фазовый процесс, уравнение которого в сокращенном концентрационном пространстве формально записывается следующим образом:

$$\tilde{\alpha}_l l = \tilde{\alpha}_1 S_1 + \tilde{\alpha}_2 S_2 + \ldots + \tilde{\alpha}_{n-1} S_{n-1}, \quad i, j = 1, 2, \ldots, n-1, \tag{1}$$

где l – символ, обозначающий жидкую фазу, содержащую 1 моль компонентов, $\tilde{\alpha}_i$ – стехиометрический коэффициент i-й твердой фазы в этом процессе. Уравнение (1) соответствует проекции реального процесса на фазовое пространство без растворителя. Рассматриваемый процесс (изменяющий не состав сосуществующих фаз, а только их массы) при T, p = const может протекать (в ту или иную сторону) лишь при испарении (добавлении) растворителя к гетерогенной системе. Запишем систему уравнений баланса масс по всем компонентам, кроме растворителя:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \tilde{\alpha}_i Y_j^{(S_i)} = \tilde{\alpha}_l Y_j^{(l)}. \tag{2}$$

Вследствие линейной зависимости векторов составов твердых фаз главный определитель системы (2) равен нулю:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \begin{vmatrix} Y_1^{(S_1)} & Y_1^{(S_2)} & \ldots & Y_1^{(S_{n-1})} \\ Y_2^{(S_1)} & Y_2^{(S_2)} & \ldots & Y_2^{(S_{n-1})} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ Y_{n-1}^{(S_1)} & Y_{n-1}^{(S_2)} & \ldots & Y_{n-1}^{(S_{n-1})} \end{vmatrix} = 0, \tag{3}$$

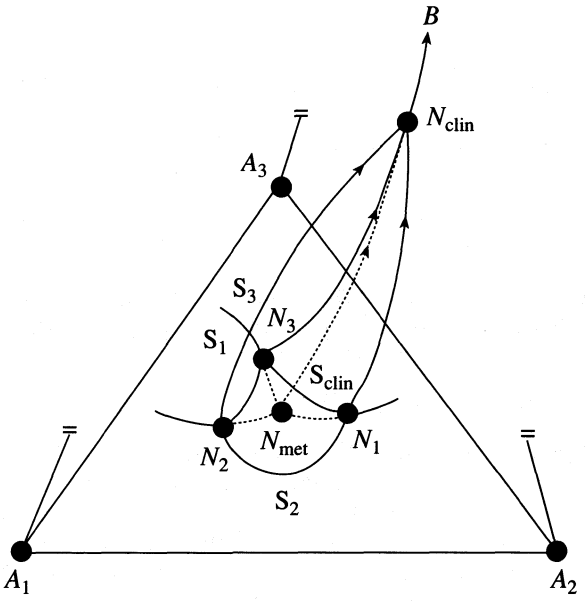


Рис. 2. Фрагмент диаграммы растворимости пятикомпонентной (диаграммы плавкости четырехкомпонентной) системы с "расклинивающим" соединением S_{clin}, образующимся из твердых фаз S_1, S_2, S_3 в нонвариантной точке N_{clin}, остальные обозначения см. рис. 1.

а вследствие того, что все твердые фазы лишены одного из компонентов системы, например (n – 1)-го, система (2) должна быть однородной или

$$\tilde{\alpha}_l = 0. \tag{4}$$

Иными словами, *в нонвариантных точках изотерм растворимости с кристаллизацией "расклинивающих" соединений раствор не принимает участия в фазовом процессе, происходящем при изотермической отгонке (добавлении) растворителя.*

Перепишем с учетом (4) уравнение фазового процесса (2), выделив "расклинивающее" соединение S_{clin} и присвоив ему номер (n – 1), причем коэффициенты уравнения (5) α_i будем нормировать на 1 моль образующегося соединения S_{clin}:

$$S_{clin} = \alpha_1 S_1 + \alpha_2 S_2 + \ldots + \alpha_{n-2} S_{n-2}, \quad \alpha_i \equiv -\tilde{\alpha}_i / \tilde{\alpha}_{n-1}. \tag{5}$$

Тогда знаки стехиометрических коэффициентов в процессе (5) определяются соотношениями

$$\alpha_i = \mathbf{D}_i / \mathbf{D}, \tag{6}$$

где

$$\mathbf{D} = \begin{vmatrix} Y_1^{(S_1)} & Y_1^{(S_2)} & \ldots & Y_1^{(S_{n-2})} \\ Y_2^{(S_1)} & Y_2^{(S_2)} & \ldots & Y_2^{(S_{n-2})} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ Y_{n-1}^{(S_1)} & Y_{n-1}^{(S_2)} & \ldots & Y_{n-1}^{(S_{n-2})} \end{vmatrix} \neq 0, \tag{7}$$

$$\mathbf{D}_i = \begin{vmatrix} Y_1^{(S_1)} & Y_1^{(S_2)} & \dots & Y_1^{(S_{i-1})} & Y_1^{(S_{clin})} & Y_1^{(S_{i+1})} & \dots & Y_1^{(S_{n-2})} \\ Y_2^{(S_1)} & Y_2^{(S_2)} & \dots & Y_2^{(S_{i-1})} & Y_2^{(S_{clin})} & Y_2^{(S_{i+1})} & \dots & Y_2^{(S_{n-2})} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ Y_{n-1}^{(S_1)} & Y_{n-1}^{(S_2)} & \dots & Y_{n-1}^{(S_{i-1})} & Y_{n-1}^{(S_{clin})} & Y_{n-1}^{(S_{i+1})} & \dots & Y_{n-1}^{(S_{n-2})} \end{vmatrix}, \quad (8)$$

и уравнение (5), описывающее фазовый процесс в сокращенном концентрационном пространстве, запишется следующим образом:

$$D\mathrm{S}_{clin} = D_1\mathrm{S}_1 + D_2\mathrm{S}_2 + \dots + D_{n-2}\mathrm{S}_{n-2}. \quad (9)$$

Определители $\mathbf{D}_i$ и $\mathbf{D}$ (размерностью $(n-2)$, имеющие $(n-3)$ совпадающих столбцов) имеют одинаковый (разный) знак, если фигуративные точки фаз S_i и S_{clin} лежат по одну (по разные) стороны от гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки остальных твердых фаз [3]. Таким образом, справедливо следующее правило: *стехиометрический коэффициент твердой фазы в уравнении нонвариантного изотермо-изобарического фазового процесса (5) с участием "расклинивающего" соединения положителен (отрицателен), если в сокращенном (без растворителя) концентрационном пространстве фигуративные точки "расклинивающего" соединения и этой твердой фазы лежат по одну (по разные) сторону гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки остальных твердых фаз.*

УСТОЙЧИВОСТЬ МОНОВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ОКРЕСТНОСТЯХ НОНВАРИАНТНЫХ ТОЧЕК С УЧАСТИЕМ "РАСКЛИНИВАЮЩИХ" СОЕДИНЕНИЙ НА ИЗОТЕРМО-ИЗОБАРИЧЕСКИХ ДИАГРАММАХ РАСТВОРИМОСТИ

Как и ранее в работах [1, 2], исследуем устойчивость моновариантных равновесий в окрестностях нонвариантных точек с участием "расклинивающих" соединений на изотермо-изобарических диаграммах растворимости при изменении химического потенциала (активности растворителя). В нонвариантные точки N_{clin} (здесь и далее см. рис. 1, 2) приходят $(n-2)$ линии стабильных моновариантных равновесий ($N_i - N_{clin}$, $i = 1, 2, \dots, n-2$), исходящих из стороны (грани) концентрационных симплексов; одна линия метастабильных моновариантных равновесий, отвечающая необразованию S_{clin} ($N_{met} - N_{clin}$), также исходящая из стороны (грани), и одна моновариантная линия стабильных равновесий без участия S_{clin}($N_{clin} - B$), не связанная со стороной (гранью). Исследуем поведение химического потенциала растворителя в ближайшей окрестности точек N_i и N_{met} при движении от них к точке N_{clin}. При таком движении в равновесии с раствором находятся $(n-2)$ твердые фазы, составы которых принадлежат стороне (грани) концентрационного симплекса, т.е. не содержат одного из компонентов системы. Примем, что номер этого компонента $n-1$ (n-й номер соответствует растворителю). Объединим все равновесные твердые фазы в гетерогенный комплекс (shet), сократим концентрационное пространство сразу по двум компонентам: $(n-1)$-му и растворителю, и запишем дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса для двухфазного равновесия (l – shet) в метрике неполного потенциала Гиббса в переменных состава раствора при $dT = dp = 0$ [4]:

$$(\mathbf{Z}^{(shet)} - \mathbf{Z}^{(l)})\hat{G}^{(l)}_{[w,n-1]}d\mathbf{Z}^{(l)} = M_w^{(shet\to l)}d\mu_w + M_{n-1}^{(shet\to l)}d\mu_{n-1}. \quad (10)$$

Здесь $M_w^{(shet\to l)}$ ($M_{n-1}^{(shet\to l)}$) – изменение числа молей растворителя ($(n-1)$-го компонента) при изотермо-изобарическом образовании фазы l из бесконечно большого количества гетерогенного комплекса shet (в расчете на 1 моль компонентов без растворителя и $(n-1)$-го компонента); $\mathbf{Z}^{(\tau)}$ – вектор, характеризующий положение фигуративной точки "фазы" τ в дважды сокращенном концентрационном пространстве ($\tau = l$, shet); $d\mathbf{Z}^{(\tau)}$ – вектор, характеризующий смещение $\mathbf{Z}^{(\tau)}$; $\hat{G}^{(l)}_{[w,n-1]}$ – оператор, соответствующий матрице вторых производных $G^{(l)}_{[w,n-1]ij} \equiv (\partial^2 G^{(l)}_{[w,n-1]}/\partial Z_i^{(l)} \times \partial Z_j^{(l)})_{T,p,Y_{k\neq j,n-2},\mu_w,\mu_{n-1}}$, $G^{(l)}_{[w,n-1]} \equiv G^{(l)} - \mu_w n_w - \mu_{n-1}n_{n-1}$ – неполный потенциал Гиббса фазы l; μ_k – химический потенциал k-го компонента, n_k – число молей k-го компонента раствора.

Положение фигуративной точки (shet) на стороне (грани) концентрационного симплекса зависит только от масс сосуществующих твердых фаз, но не от их состава, и потому может быть выбрано произвольно, в частности при условии:

$$\mathbf{Z}^{(shet)} - \mathbf{Z}^{(l)} = \mathbf{0}. \quad (11)$$

Будем полагать также, что раствор более богат растворителем, чем любая из твердых фаз (или гетерогенный комплекс произвольного состава) [4, 5], т.е. $M_w^{(shet\to l)} > 0$. Величина $M_{n-1}^{(shet\to l)}$ также положительна, поскольку гетерогенный комплекс (shet) не содержит $(n-1)$-й компонент вообще ($Z_{n-1}^{(shet)} = 0$), а содержание этого компонента в растворе отлично от нуля ($Z_{n-1}^{l} > 0$). Значение функции $d\mu_{n-1} > 0$ в рассматриваемом процессе движения от точек $N_i(N_{met})$ к точке N_{clin} в ближайшей

окрестности первых по той же самой причине ($\mu_{n-1} = -\infty$ в точках $N_i(N_{met})$). Значит,

$$d\mu_w < 0. \qquad (12)$$

Возникает следующий вопрос: может ли функция $d\mu_w$ поменять знак при движении по кривым (N_i–N_{clin}) к точке N_{clin} на конечном удалении от точек N_i, или, иными словами, может ли функция μ_w пройти через минимум? Это было бы возможно только в одном случае – если бы в процессе такого движения фигуративные точки ($n-2$) твердых фаз и раствора (l) стали линейно зависимыми в бессольватном концентрационном пространстве (см. [6]). Однако фигуративные точки $n-2$ твердых фаз (с линейно независимыми по условиям рассмотрения составами) всегда принадлежат стороне (грани) концентрационного симплекса, а фигуративная точка раствора всегда лежит вне этой стороны (грани). Следовательно, *при движении по моновариантным кривым изотермо-изобарических равновесий, исходящих из стороны (грани) концентрационного симплекса и приходящих в нонвариантную точку с участием "расклинивающего" соединения, химический потенциал растворителя монотонно убывает.* На рис. 1, 2 направление убывания функции μ_w отмечено стрелками. Моновариантная кривая метастабильных равновесий (N_{met}–N_{clin}), переходящая в моновариантную кривую стабильных равновесий (N_{clin}–B), есть, по сути, одна и та же кривая, описывающаяся одной и той же системой дифференциальных уравнений фазового равновесия, которые, как известно, факт указанной метастабильности равновесия не учитывают вообще [7]. Значит, на всем протяжении кривой (N_{met}–N_{clin}–B) химический потенциал монотонно убывает или, иными словами: *при движении по единственной моновариантной кривой изотермо-изобарических равновесий, приходящей в нонвариантную точку с участием "расклинивающего" соединения и не связанной со стороной (гранью) концентрационного симплекса, химический потенциал растворителя монотонно возрастает.*

Таким образом, с точки зрения устойчивости моновариантных равновесий в окрестностях нонвариантных точек с участием "расклинивающих" соединений на изотермо-изобарических диаграммах растворимости, такие точки ведут себя аналогично перитоникам I рода [1]. Геометрически это означает, что фигуративная точка соединения S_{clin} как бы бесконечно мало смещена вовнутрь концентрационного симплекса из положений S_{clin} в положения $S_{clin}^{(1)}$ (см. рис. 3, 4).

НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПОЛЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ "РАСКЛИНИВАЮЩИХ" СОЕДИНЕНИЙ НА ИЗОТЕРМО-ИЗОБАРИЧЕСКИХ ДИАГРАММАХ РАСТВОРИМОСТИ

Получим необходимое (а затем и достаточное) условие существования полей кристаллизации "расклинивающих" соединений и обоснуем тот экспериментальный факт, что такие соединения встречаются на диаграммах растворимости очень редко (по сравнению, например, с диаграммами плавкости). Запишем уравнение нонвариантного фазового процесса в точке N_{clin} в полном (несокращенном по растворителю) концентрационном

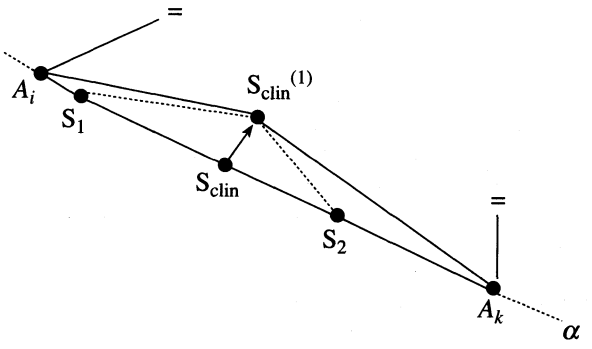


Рис. 3. Взаимное расположение фигуративных точек сосуществующих фаз S_1 и S_{clin} на диаграмме растворимости четырехкомпонентной (диаграммы плавкости трехкомпонентной) системы; пояснения в тексте.

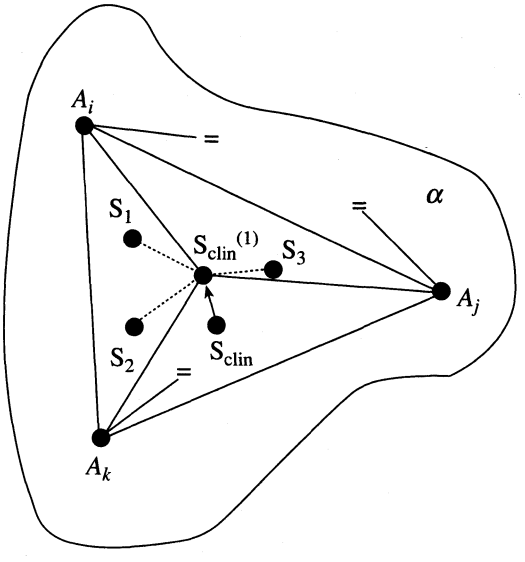


Рис. 4. Взаимное расположение фигуративных точек сосуществующих фаз S_i и S_{clin} на диаграмме растворимости пятикомпонентной (диаграммы плавкости четырехкомпонентной) системы.

пространстве (с учетом изменения числа молей растворителя в процессе):

$$\alpha_1 S_1 + \alpha_2 S_2 + \ldots + \alpha_{n-2} S_{n-2} + \Delta q W = S_{clin}, \quad (13)$$

здесь Δq – изменение числа молей растворителя в нонвариантном процессе образования 1 моля соединения S_{clin}. При изотермической отгонке растворителя из нонвариантной системы в точке N_{clin} одна из фаз должна раствориться, а фигуративная точка раствора сместиться на линию моновариантных равновесий. Согласно критериям устойчивости гетерогенного комплекса относительно непрерывных изменений состояния [7], такой переход должен сопровождаться уменьшением химического потенциала растворителя, и, следовательно, это – переход из точки N_{clin} именно на моновариантную кривую (N_{clin}–B), который возможен лишь при выполнении соотношения:

$$\Delta q < 0. \quad (14)$$

Таким образом, *для реализации поля (объема) кристаллизации "расклинивающего" соединения на изотермо-изобарической диаграмме растворимости* ***необходимо*** *(но не достаточно), чтобы образование "расклинивающего" соединения из сосуществующих с ним твердых фаз сопровождалось поглощением растворителя.* Иными словами, "расклинивающее" соединение должно быть более богато растворителем, чем сосуществующие с ним в точке N_{clin} твердые фазы. Конгруэнтность процесса (сигнатура α_i) в этом случае значения не имеет, но должна учитываться при расчете Δq. Почему же "расклинивающие" соединения на диаграммах растворимости встречаются так редко? В настоящее время наиболее полно изучены водно-солевые системы, а именно для соединений, образующихся в этих системах, знак величины Δq, как правило, неотрицателен. Так, для всех четырех- и пятикомпонентных подсистем шестикомпонентной галургической системы Na^+, K^+, Mg^{2+}, $Ca^{2+}//Cl^-$, SO_4^{2-}–H_2O (в которых кристаллизуются десятки тройных и четверных соединений различных типов) соединений с $\Delta q < 0$ нами не обнаружено вовсе [8]. Например, при 25°C:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O = \\ = Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + 13H_2O \ (\Delta q = 13), \quad (15)$$

$$KCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O = \\ = KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O \ (\Delta q = 0), \quad (16)$$

$$K_2SO_4 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O = \\ = K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O + 9H_2O \ (\Delta q = 9) \quad (17)$$

и т.п.

Имеются, однако, и редкие случаи, когда $\Delta q < 0$, например (также для 25°C) [9]:

$$ZnCl_2 \cdot 1.5H_2O + KCl + 0.5H_2O = \\ = ZnCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O \ (\Delta q = -0.5). \quad (18)$$

Но даже в этих случаях "расклинивающие" соединения в системах Me^{z+}, K^+, $Zn^{2+}//Cl^-$–H_2O; K^+, $Zn^{2+}//Cl^-$, An^{z-}–H_2O (Me = Na, Li, Ca..., An = Br, SO_4, NO_3...) и т.д. не образуются. Следует отметить, что кристаллогидраты, используемые в твердофазных реакциях (15)–(18) – это именно те, которые равновесно сосуществуют с S_{clin} в точках нонвариантного равновесия на диаграммах растворимости соответствующих тройных (четверных) систем. Именно поэтому, например, нами в уравнении (15) использован кристаллогидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, а не $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot H_2O$ и т.д. [8]. Ожидать образования "расклинивающих" соединений в системах большей компонентности ($n \geq 5$) не приходится, поскольку, во-первых, любые четверные (пятерные) соединения на диаграммах растворимости сравнительно редки; во-вторых, еще более редки соединения, образование которых подчиняется условию (14); и, наконец, даже выполнение этих условий отнюдь не гарантирует наличия на диаграмме поля (объема) "расклинивающего" соединения. Указанное отнюдь не означает, что образование таких соединений столь же маловероятно в случае менее изученных диаграмм растворимости систем с неводными растворителями (CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3COCH_3, ТБФ, ДМСО и т.д.).

Приведем теперь необходимое и достаточное (в дополнение к (14)) условие осуществления поля "расклинивающего" соединения на диаграммах растворимости. Процесс (13) протекает исключительно между твердыми фазами постоянного состава и растворителем при T, p = const, и изменение энергии Гиббса процесса (13) ΔG°_{clin} зависит только от активности растворителя. Элементарным образом показывается, что в точке N_{clin}:

$$\ln a_w = \left[\ln ПР(S_{clin}) - \sum_{i=1}^{n-2} \alpha_i \ln ПР(S_i) \right] / \Delta q, \quad (19)$$

где a_w – активность воды в точке N_{clin}, $\ln ПР(S_i)$ – логарифм произведения растворимости i-й твердой фазы, вычисленный с учетом коэффициентов активности всех компонентов нонвариантного раствора (см., например [10]). Функции $\ln ПР(S_i)$ зависят только от температуры и давления. Таким образом, *для реализации поля (объема) кристаллизации "расклинивающего" соединения на изотермо-изобарической диаграмме растворимости* ***необходимо и достаточно****, чтобы удовлетворялось неравенство (14), а на кривых моновариантного равновесия с участием*

этого соединения развивалась активность растворителя, отвечающая уравнению (19).

ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ($n \geq 3$) СИСТЕМ

В работах [11–14] авторами была проведена классификация точек нонвариантного равновесия на диаграммах плавкости n-компонентных систем. В зависимости от взаимного расположения фигуративных точек сосуществующих фаз в полном концентрационном пространстве выделены типы нонвариантных точек: эвтектики, перитектики I, II, ... $(n-1)$-го рода и проходные точки, отвечающие равновесию расплава с двумя полиморфными модификациями одного и того же вещества. Однако и в этом случае не был выделен класс нонвариантных точек с участием особых "расклинивающих" соединений. Более того, в настоящее время сложилась практика называть нонвариантные точки с участием таких соединений перитектиками I рода, что, с нашей точки зрения, неверно. Кратко остановимся на особенностях диаграмм с "расклинивающими" соединениями, не приводя выводов, поскольку они полностью повторяют выводы предыдущего раздела с учетом существующего топологического изоморфизма диаграмм растворимости и плавкости [15, 16]. Рисунки 1–4 справедливы и для соответствующих диаграмм плавкости, однако, число компонентов системы в этом случае на единицу меньше – отсутствует растворитель. Для нонвариантных точек рассматриваемого типа характерна линейная зависимость между векторами состава сосуществующих твердых фаз в полном концентрационном пространстве, причем составы ни одной пары фаз не совпадают. Итак, *в нонвариантных точках диаграмм плавкости с кристаллизацией "расклинивающих" соединений расплав не принимает участия в фазовом процессе, происходящем при отводе (подводе) теплоты от системы.* Стехиометрический коэффициент твердой фазы в уравнении нонвариантного фазового процесса с участием "расклинивающего" соединения положителен (отрицателен), если в полном концентрационном пространстве фигуративные точки "расклинивающего" соединения и этой твердой фазы лежат по одну (по разные) сторону гиперплоскости, проходящей через фигуративные точки остальных твердых фаз. При исследовании устойчивости моновариантных равновесий в ближайшей окрестности точек нонвариантного равновесия на диаграммах плавкости (N_{clin}) при изменении температуры (аналогично работе [11]) получаем: *при движении по моновариантным кривым изобарических равновесий на диаграммах плавкости, исходящих из стороны (грани) концентрационного симплекса в нонвариантную точку с участием "расклинивающего" соединения температура монотонно убывает. При движении по единственной моновариантной кривой, не связанной со стороной (гранью) концентрационного симплекса, температура монотонно возрастает.* На рис. 1, 2 направление убывания T отмечено стрелками. С точки зрения устойчивости моновариантных равновесий в окрестностях нонвариантных точек с участием "расклинивающих" соединений, такие точки ведут себя аналогично перитектикам I рода [11]. Получим необходимое (и достаточное) условие существования полей кристаллизации "расклинивающих" соединений и обоснуем тот экспериментальный факт, что такие соединения встречаются на диаграммах плавкости довольно часто (по сравнению с диаграммами растворимости).

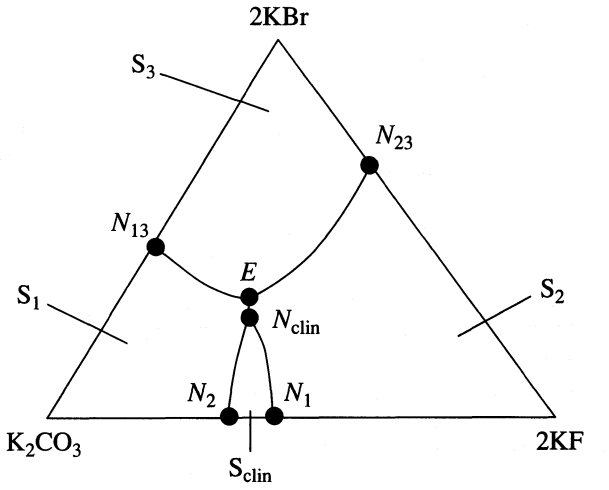


Рис. 5. Диаграмма плавкости тройной системы KF–KBr–K_2CO_3 (в мол. %, по данным [17]); N_i, N_{ij} – нонвариантные точки в бинарных подсистемах; $S_1 = K_2CO_3$, $S_2 = KF$, $S_3 = KBr$, $S_{clin} = KF \cdot K_2CO_3$; остальные обозначения см. рис. 1.

Запишем уравнение нонвариантного фазового процесса в точке N_{clin} в полном концентрационном пространстве диаграммы плавкости:

$$\alpha_1 S_1 + \alpha_2 S_2 + \ldots + \alpha_{n-2} S_{n-2} + \Delta Q_P = S_{clin}, \quad (20)$$

здесь ΔQ_P – теплота нонвариантного процесса образования 1 моля соединения S_{clin} при температуре нонвариантного равновесия T_{clin}. При отводе теплоты от нонвариантной системы в точке N_{clin} одна из фаз растворится, и фигуративная точка расплава перейдет на линию моновариантных равновесий. Согласно критериям термической устойчивости гетерогенного комплекса относительно непрерывных изменений состояния [7], такой переход должен сопровождаться уменьшением температуры и, следовательно, это – переход из точки N_{clin} на моновариантную кривую (N_{clin}–B). При этом должно выполняться соотношение

$$\Delta Q_P > 0. \quad (21)$$

Топологические особенности нонвариантных точек на диаграммах плавкости (растворимости) n-компонентных систем

Особенность	Эвтектика (эвтоника)	Перитектика (перитоника) k-го рода	Проходные точки сосуществования полиморфных модификаций (кристаллогидратов)	Точки с "расклинивающими" соединениями
	E {$n > 1$ ($n > 2$)}	P_k {$n > 1, k < n$ ($n > 2, k < n$-1)}	$T(O)$ {$n > 1$ ($n > 2$)}	N_{clin} {$n > 2$ ($n > 3$)}
Векторы составов фаз в полном (бессольватном) концентрационном пространстве	линейно независимы	то же, что и для E	линейно зависимы	то же, что и для $T(O)$
Совпадение составов твердых фаз в полном (бессольватном) концентрационном пространстве	составы ни одной пары фаз не совпадают	то же, что и для E	составы двух фаз совпадают	то же, что и для E
Устойчивость моновариантных равновесий в окрестности нонвариантных точек при изменении $T(\mu_w)$	все n ($n - 1$) моновариантные линии приходят в точку при понижении $T(\mu_w)$	$n - k$ ($n - k - 1$) моновариантные линии приходят в точку при понижении $T(\mu_w)$, k моновариантных линий – при повышении $T(\mu_w)$	$n - 2$ ($n - 3$) моновариантные линии приходят в точку при постоянстве $T(\mu_w)$, одна линия – при повышении, одна линия – при понижении $T(\mu_w)$	$n - 1$ ($n - 2$) моновариантные линии приходят в точку при понижении $T(\mu_w)$, одна моновариантная линия – при повышении $T(\mu_w)$
Участие жидкой фазы – расплава (раствора) – в нонвариантном фазовом процессе	участвует	то же, что и для E	не участвует	то же, что и для $T(O)$
Дополнительные условия реализации нонвариантных точек	отсутствуют	то же, что и для E	наличие полиморфных модификаций (кристаллосольватов) твердых веществ	знаковая определенность теплоты (изменения чисел молей растворителя) нонвариантного процесса

Для реализации поля (объема) кристаллизации "расклинивающего" соединения на диаграмме плавкости ***необходимо*** *(но не достаточно), чтобы образование "расклинивающего" соединения из сосуществующих с ним твердых фаз при температуре нонвариантного процесса сопровождалось поглощением теплоты.* Процесс (20) протекает между твердыми фазами постоянного состава, и при умеренных давлениях состояние фаз зависит, таким образом, только от температуры системы. Обозначим стандартное изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии процесса (20) – ΔG°_{clin}, ΔH°_{clin}, ΔS°_{clin}. Понятно, что при реализации "расклинивающего" соединения в точке N_{clin}:

$$T_{clin} = \Delta H^\circ_{clin}/\Delta S^\circ_{clin}, \qquad (22)$$

причем функции ΔH°_{clin}, ΔS°_{clin} должны иметь один знак.

Таким образом, *для реализации поля (объема) кристаллизации "расклинивающего" соединения на диаграмме плавкости* ***необходимо и достаточно****, чтобы удовлетворялось неравенство (21), а на кривых моновариантного равновесия с участием этого соединения развивалась температура, отвечающая уравнению (22).* Условие (21) является несравненно более мягким, чем аналогичное условие (14) для диаграмм растворимости, и именно поэтому "расклинивающие" соединения на диаграммах плавкости реализуются несопоставимо более часто. В качестве примера (рис. 5) представим простейший вариант системы с "расклинивающим" соединением (диаграмма плавкости системы KF–KBr–K_2CO_3 [17]). В заключение приведем в таблице основные свойства нонвариантных точек всех возможных типов на диаграммах плавкости и растворимости многокомпонентных систем. Как видно из таблицы, единственным свойством, объединяющим нонвариантные точки с участием "расклинивающих" соединений и перитектик (перитоник I рода), является устойчивость моновариантных равновесий в ближайшей окрестности этих точек. Остальные топологические особенности таких точек *различны.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных ис-

следований (коды проектов № 98-03-32445а и № 97-03-32298а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1746.
2. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1936.
3. *Ефимов И.В., Розендорн Э.Р.* Линейная алгебра и многомерная геометрия. М.: Наука, 1980. 527 с.
4. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Шахматкин Б.А., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1003.
5. *Румянцев А.В., Чарыков Н.А.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1082.
6. *Румянцев А.В., Чарыков Н.А., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1940.
7. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1, 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
8. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / Под ред. А.Д. Пельша. Л.: Химия, 1975. Т. 2. Кн. 1, 2. 1063 с.
9. *D'Ans J., Kaufmann E.* // Z. Anorg. Chem. 1957. B. 290. S. 345.
10. *Чарыкова М.В.* // Геохимия. 1999. № 3. С. 312.
11. *Филиппов В.К.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. С. 76.
12. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 189 с.
13. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
14. *Палатник Л.С., Ландау А.И.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1955. 564 с.
15. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 39.
16. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 277.
17. *Нянковская Р.Н.* // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. С. 192.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1570–1578

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ОКСИДОВ ВИСМУТА

© 2000 г. Г. К. Моисеев*, Н. А. Ватолин*, Н. В. Белоусова**

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург*

***Красноярская государственная академия цветных металлов и золота*

Поступила в редакцию 08.06.99 г.

Методами термодинамического моделирования изучено фазообразование в исходной системе 1 моль Bi(конд.) + 3 моля смеси (Ar + O_2) при $p(O_2)$ = 0–9.81 × 10^{-2} МПа, T = 300–1500 K и общем давлении в системе, равном 9.81 × 10^{-2} МПа. При этом каждое индивидуальное конденсированное вещество считали отдельной фазой. Построена диаграмма, в которой выделены области существования индивидуальных фаз висмута, его оксидов и их смесей. На основе анализа литературных данных предположено, что в системе Bi–O оксиды Bi_2O_5 и BiO_2 могут существовать только в кристаллическом состоянии.

С учетом $T_{пл}$ для Bi, BiO и Bi_2O_3 уточнена диаграмма, в которой выделены области существования жидких оксидных растворов, кристаллических фаз Bi_2O_5, BiO_2, Bi_2O_3; смесей кристаллов Bi + BiO; смесей кристаллов BiO с жидким висмутом, смесей (или твердых растворов) $Bi_2O_5 + BiO_2$, $Bi_2O_3 + BiO_2$, $BiO + Bi_2O_3$. С применением модели идеальных растворов продуктов взаимодействия рассчитаны составы оксидных расплавов и твердых оксидных растворов. Для превращений Bi_2O_5(кр.) ⟶ ⟶ BiO_2(кр.) + $0.5O_2$ и $2BiO_2$(кр.) ⟶ Bi_2O_3(кр.) + $0.5O_2$ определены температуры и изменения энтальпии в зависимости от $p(O_2)$ в системе.

Исследование термического разложения оксидов Bi_2O_5, BiO_2, Bi_2O_3 и BiO при p = 9.81 × 10^{-2} МПа и 300–1500 K в системах Bi_xO_y + O_2(Ar) показало [1], что в условиях значительного избытка кислорода (или аргона) возможно существование как отдельных оксидов, так и их смесей друг с другом и металлическим висмутом; при равновесном нагревании оксидов возможна реализация различных фазовых превращений. Результаты не противоречат известным экспериментальным наблюдениям (см., например, [2]) относительно поведения при нагревании оксида Bi_2O_3, а также его высокой термической устойчивости. К сожалению, для остальных оксидов висмута подобной информации мы не обнаружили.

В настоящей работе изучен синтез оксидов висмута при взаимодействии металлического висмута с кислородом газовой смеси (Ar + O_2), в которой $p(O_2)$ изменяли от 0 до 1 при общем давлении 9.81 × 10^{-2} МПа и 300–1500 K.

МЕТОДИКА

Для выполнения исследований использована методология термодинамического моделирования (ТМ) [3]. В составе систем учитывали термодинамические функции конденсированных Bi, BiO, Bi_2O_3, газообразных Bi_1–Bi_4, BiO, Bi_4O_6, O_2, O, Ar по данным ИВТАНТЕРМО из БД АСТРА.BAS [3], конденсированных Bi_2O_5 и BiO_2, рассчитанным в [4]. Моделирование выполнено с допущением, что каждое конденсированное вещество образует отдельную фазу, при общем давлении 9.81 × 10^{-2} МПа, температурах 300–1500 K с шагом 50 K. Исходные системы для выполнения ТМ конструировали по схеме

1 моль Bi(конд.) + 3 моль смеси O_2(г) + Ar(г). (1)

Если выделить 1 моль газовой смеси и изменять в нем мольную долю кислорода $x(O_2)$ от 0 до 1 с шагом $\Delta x(O_2)$ = 0.05, то мольные составы исходных систем удобно рассчитывать по выражению

$$1Bi + 3[x(O_2) + x(Ar)], \quad (2)$$

учитывая, что $x(O_2) + x(Ar) = 1$. Например,

$x(O_2)$	состав исходной системы
0	1Bi + 3Ar
0.05	1Bi + $0.15O_2$ + 2.85Ar
0.10	1Bi + $0.3O_2$ + 2.7Ar
…	…
1.0	1Bi + $3O_2$

В последующем тексте использованы обозначения (или координаты) $x(O_2)$ в газовой смеси. Для их пересчета к мольному составу исходной системы следует использовать выражение (2).

Для расчета исходного парциального давления кислорода в системах можно использовать выражения

$$p(O_2) = \frac{n(O_2)}{n(O_2)+n(Ar)}p_{общ} = \frac{x(O_2)}{x(O_2)+x(Ar)}p_{общ} = x(O_2)\times 9.81\times 10^{-2}\ МПа, \quad (3)$$

где $n(i)$ – число молей i-го газа и $p_{общ} = 9.81 \times \times 10^{-2}$ МПа. Для оценки составов оксидных расплавов, а также твердых оксидных растворов при ТМ использован вариант модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [5]. Компонентами оксидных растворов являлись простые конденсированные оксиды висмута.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обозначим общее число молей газовой смеси (O_2 + Ar) в схеме (1) как ϑ; отношение числа молей Bi(конд.), равного 1, к ϑ обозначим φ:

$$\varphi = 1/\vartheta. \quad (4)$$

Если изменять величину ϑ (или φ) в исследуемых системах, то по результатам моделирования при одинаковых $p(O_2)$ и T образуются различные оксиды висмута (или их смеси) (см. табл. 1). Из табл. 1 видно, что с ростом ϑ (уменьшением φ) составы образующихся фаз (смесей фаз) различаются и имеют тенденцию к образованию "высших" оксидов висмута. Это объясняется увеличением соотношения O_2/Bi, что способствует более глубокому окислению исходного металла. Например, для $x(O_2) = 0.05$ при $\vartheta = 1$ и 10 исходные мольные составы систем, согласно (2), соответственно равны

$$1Bi + 0.05O_2 + 0.95Ar \quad и \quad 1Bi + 0.5O_2 + 9.5Ar.$$

Следовательно, соотношение O_2/Bi в указанных системах равно 0.05 и 0.5. При малых соотношениях O_2/Bi, т.е. при $\vartheta \le 1$, имеется вероятность получить в результате моделирования синтеза только смеси висмута с BiO или BiO с Bi_2O_3. И, напротив, при высоких значениях $\vartheta \ge 10$ синтез может привести к образованию только "высших" оксидов.

Нами для изучения фазообразования выбран некоторый промежуточный вариант исходного состава систем с $\vartheta = 3$ (см. (1) и (2)), при использовании которого удобно выявлять и интерпретировать результаты моделирования по образованию и трансформации всех оксидных фаз. Этот вариант выбран на основе описанных выше условий достаточно произвольно, т.е. можно, по-видимому, использовать и другие величины ϑ, например 4, 5 и т.д. Естественно, что при выборе $\vartheta \ne 3$ результаты моделирования будут изменяться.

Таблица 1. Зависимость равновесного состава фаз в системах 1 моль Bi(конд.) + ϑ молей (x(Ar) + $x(O_2)$) от величины ϑ и температуры при $p(O_2) = 0.2375$

ϑ	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
Смесь Bi + BiO, где x(Bi) равна						
1	0.447	0.447	0.447	0.447	0.447	0.447
Смесь Bi_2O_3 + BiO_2, где $x(BiO_2)$ равна						
3	0.44	0.44	0.44	0.44	0.433	0.0745
10	Bi_2O_5	Bi_2O_5	BiO_2	BiO_2	BiO_2	BiO_2

Основные результаты представлены на рис. 1 в виде диаграммы для смеси 3 (O_2 + Ar). Видно, что при синтезе образуются отдельные оксиды Bi_2O_5, BiO_2 и Bi_2O_3 (*1*–*3*); смеси оксидов Bi_2O_3 + + BiO_2 (*4*), Bi_2O_5 + BiO_2 (*5*), Bi_2O_3 + BiO (*6*); смеси металл + BiO (*7*) и Bi + Bi_2O_3 (*8*). Внутри областей сосуществования фаз приведены цифры, показывающие концентрацию (мол. доли) одной из фаз в смеси. Для областей *7* и *8* это x(Bi); для области *6* – x(BiO), для областей *4* и *5* – $x(BiO_2)$. Диаграмма рис. 1 построена в соответствии с принятыми условиями без учета известных температур плавления висмута и его оксидов, а также возможности образования каких-либо растворов.

Эту идеализированную и, естественно, малодостоверную диаграмму мы попытались представить в более реальной форме путем учета температур плавления висмута и его оксидов, а также вероятного образования в определенных областях диаграммы жидких и твердых оксидных растворов, описываемых моделью ИРПВ [5]. Эта модель ранее успешно использовалась для описания различных оксидных растворов, в частности, для расплавов, содержащих оксиды ниобия [3]; в системе Cu–O [6]; карбонатов щелочных металлов и их смесей [7, 8]; для твердых растворов в системах Y–Ba–Cu–O, Hg–Ba–Ca–Cu–O [9, 10].

При анализе информации о температурах плавления оксидов висмута выявлены некоторые проблемы. Они связаны со следующими обстоятельствами. Диаграмма системы Bi–O до сих пор не построена [11]. В библиотеке ASTM имеются кристаллохимические характеристики Bi_2O_3 и BiO; для BiO_2 и Bi_2O_5 они неизвестны. Экспериментально исследовано термическое разложение только Bi_2O_3 [12]. Температуры плавления BiO и Bi_2O_3 определены равными соответственно 1175 K и 1090 K и (так же как $T_{пл}$(Bi) ≅ 544 K [13]) введены в БД ИВТАНТЕРМО. Эти характеристики плавления представляются достоверными и далее не обсуждаются.

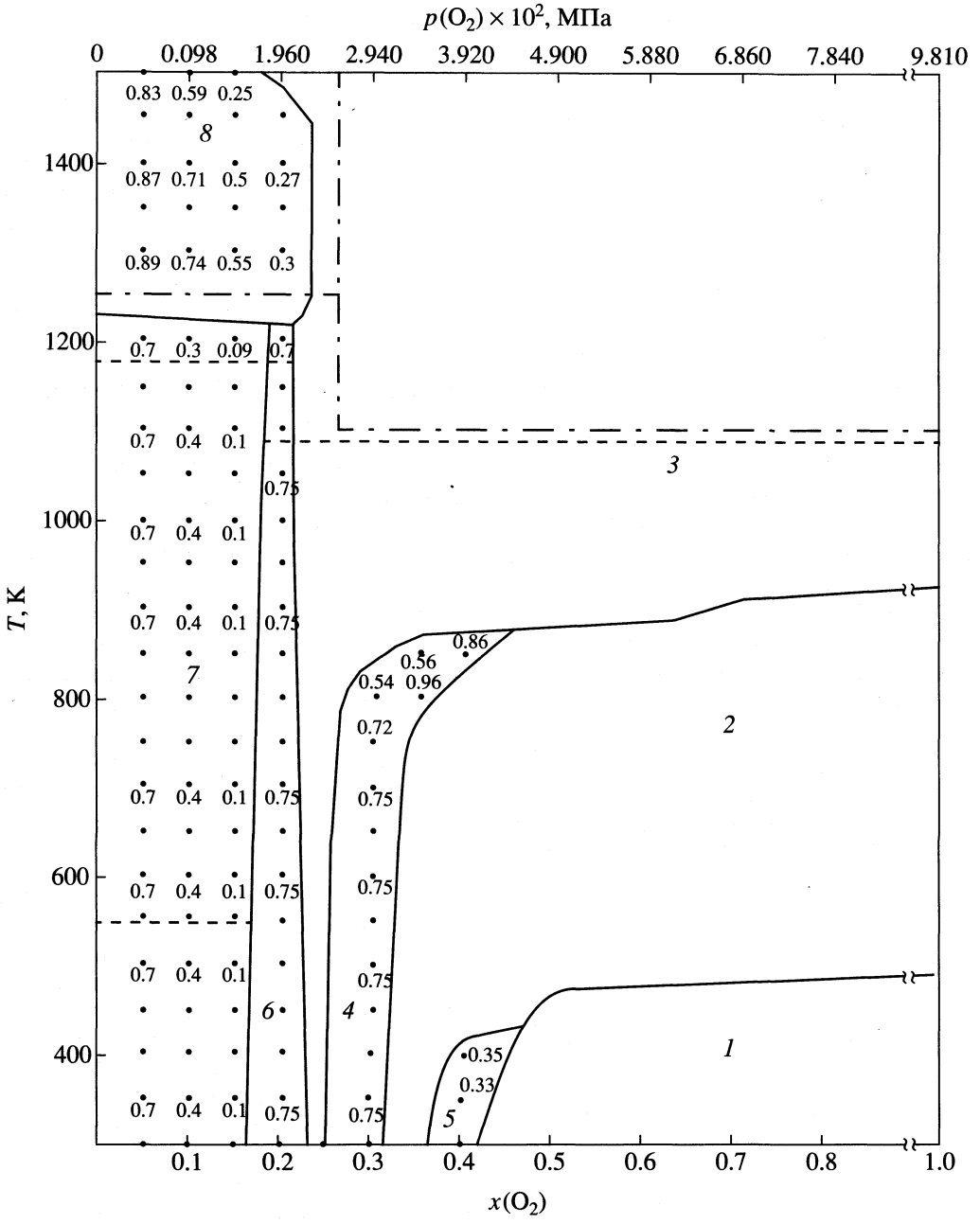


Рис. 1. Образование фаз в системе 1 моль Bi(конд.) + 3 моля (x(Ar)+x(O_2)), где $x(i)$ – мольные доли Ar и O_2, в зависимости от x(O_2) и температуры. Области существования: *1–3* – Bi_2O_5, BiO_2 и Bi_2O_3; *4–6* – смесей $Bi_2O_3 + BiO_2$, $Bi_2O_5 + BiO_2$ и $Bi_2O_3 + BiO$; *7–8* – смесей Bi + BiO и Bi + Bi_2O_3 соответственно. Цифры в областях *7* и *8* – x(Bi) в смеси фаз; в области *6* – x(BiO) и в областях *4*, *5* – x(BiO_2). Точки показывают их положение на диаграмме. Горизонтальные пунктирные линии в области *3* соответствуют $T_{пл}(Bi_2O_3) \approx 1090$ K [3]; в области *7* – $T_{пл}$(Bi) ≈ 544 K [13] и $T_{пл}$(BiO) ≈ 1175 K [3].

В [14, 15] приведены сведения о $T_{пл}(Bi_2O_5) = 423$ K в воздухе. Авторы указывают, что при 523 K в воздухе проходит превращение

$$Bi_2O_5(кр.) \longrightarrow 2BiO_2(кр.) + 0.5O_2, \quad (5)$$

а при 573 K

$$2BiO_2(кр.) \longrightarrow Bi_2O_3(кр.) + 0.5O_2. \quad (6)$$

Легко заметить, что эти данные противоречат друг другу: если при 423 K оксид расплавится, то превращение (5) при 532 K невозможно. Нельзя также представить, что в результате разложения оксидного расплава осуществится превращение (6). Представляется, что при 423 K проходит разложение какой-то другой, j-той фазы, но не Bi_2O_5. В результате образуется, по-видимому, фаза Bi_2O_5,

Таблица 2. Мольная доля оксидного раствора в смеси Bi + раствор, а также состав ($x(i)$) оксидных растворов ИРПВ при различных $p(O_2)$ и T

T, K	$p(O_2) \times 10^2$, МПа				
	0.049	0.0981	1.022	1.961	2.4315
1200	0.20	0.427	0.683	0.977	1
1300	0.189	0.407	0.66	0.957	1
1400	0.193	0.42	0.69	1	1
1500	0.248	0.557	0.94	1	1
			$x(BiO)$		
1200	0.702	0.702	0.696	0.70	0.073
1300	0.623	0.623	0.623	0.623	0.098
1400	0.551	0.551	0.55	0.544	0.128
1500	0.487	0.486	0.487	0.428	0.158
			$x(Bi_2O_3)$		
1200	0.298	0.298	0.304	0.30	0.889
1300	0.377	0.377	0.377	0.377	0.877
1400	0.449	0.449	0.45	0.456	0.855
1500	0.513	0.512	0.513	0.572	0.831
			$x(BiO_2) \times 10^3$		
1200	1.3	1.3	1.3	1.3	37
1300	1.7	1.7	1.7	1.7	25
1400	2.05	2.05	2.1	2.1	17
1500	2.3	2.3	2.3	2.9	11

для которой при последующем повышении температуры фиксируются превращения (5) и (6).

По данным [15, 16] в воздухе $T_{пл}(Bi_2O_4) = 578$ K; а согласно [14, 15] в воздухе при 573–595 K проходит превращение (6) с образованием Bi_2O_3(кр.). Таким образом, согласно [14–16], при одной и той же температуре в среде воздуха BiO_2 одновременно плавится и испытывает фазовое превращение в кристаллическом состоянии, что невозможно. Можно предполагать, что за температуру плавления BiO_2 принята температура превращения (6); при ~570 K проходит разложение или фазовое превращение какой-то j-той фазы, но не BiO_2, с образованием BiO_2 и последующим превращением по (6) при 573–595 K.

Таким образом, есть основания считать, что информация о температурах плавления якобы фаз Bi_2O_5 и BiO_2, приведенная в [14–16], а также в [17–19] и, вероятно, во многих других справочниках, недостаточно обоснована. Представляется более вероятным, что в системе Bi–O эти фазы существуют только в кристаллическом состоянии.

В ранних исследованиях высших оксидов висмута, систематизированных до 1927 г. в [20], информации о температурах плавления фаз Bi_2O_5 и BiO_2 не обнаружено. В работе [21] приводятся, в частности, температуры превращений (5) для Bi_2O_5 (523 K) и (6) для BiO_2 (573 K). Указано, что существует соединение типа $Bi_2O_5 \cdot H_2O$, которое при ~400 K начинает "терять" воду. В [20, с. 114–115] описаны различные методы получения высших оксидов висмута. Практически все они осуществляются с применением водных растворов, с возможным образованием $Bi_xO_y \cdot nH_2O$ соединений и их последующей дегидратацией. Работы [22–24] подтвердили существование соединений типа $Bi_2O_4 \cdot nH_2O$ и $Bi_2O_5 \cdot nH_2O$, в которых количество ассоциированной воды не всегда известно. По данным [24], выделена фаза $Bi_2O_{4.37} \cdot nH_2O$ кубической сингонии с $a = 9.79 \pm 0.015$ Å. При анализе информации о высших оксидах висмута, обобщенной в [25] за период до 1964 г., сведений о температурах плавления фаз Bi_2O_5 и BiO_2 (Bi_2O_4) также не обнаружено.

Напомним, что, хотя принято соотносить температуры плавления и превращений (5) и (6) именно к фазам Bi_2O_5 и BiO_2, точные составы и кристаллохимические характеристики составов, с которыми выполнены экспериментальные исследования, неизвестны. Поэтому нельзя исключить, что они определены не для "чистых" фаз Bi_2O_5 и BiO_2, а для составов, содержащих в том числе некоторое количество связанных группи-

Таблица 3. Состав жидких оксидных растворов ИРПВ при различных $p(O_2)$ и T

T, K	$p(O_2) \times 10^2$, МПа						
	2.4515	3.4325	4.4115	5.884	6.865	7.845	9.81
	$x(BiO) \times 10^2$						
1100	6.2	1.5	1.3	1.1	1.0	0.9	0.86
1200	7.3	2.6	2.2	1.8	1.7	1.6	1.5
1300	9.8	4.2	3.5	3.1	2.9	2.7	2.5
1400	12.8	6.2	5.2	4.5	4.3	4.0	3.7
1500	15.8	8.4	7.1	6.2	5.8	5.6	5.1
	$x(Bi_2O_3)$						
1100	0.887	0.8	0.772	0.744	0.731	0.72	0.702
1200	0.889	0.871	0.857	0.842	0.835	0.828	0.818
1300	0.877	0.898	0.893	0.887	0.884	0.881	0.876
1400	0.855	0.9	0.904	0.904	0.904	0.903	0.902
1500	0.831	0.893	0.900	0.906	0.908	0.909	0.91
	$x(BiO_2) \times 10^2$						
1100	5.1	18.4	21.5	24.5	26	27	29
1200	3.7	10.3	12.2	13.9	14.8	15.5	16.6
1300	2.5	5.5	7.1	8.2	8.7	9.2	10
1400	1.7	3.7	4.4	5	5.4	5.6	6
1500	1.1	1.8	2.8	3.2	3.4	3.6	4

ровок H_2O и/или включений типа гидроксидов, учитывая методы синтеза этих составов [20, 25].

С учетом изложенного последующие уточнения диаграммы рис. 1 выполнены при условии, что фазы Bi_2O_5 и BiO_2 в системе Bi–O существуют только в кристаллическом состоянии; для фаз Bi, BiO и Bi_2O_3 учтены температуры плавления.

Интерпретация диаграммы рис. 1 с использованием $T_{пл}$ для Bi, BiO и Bi_2O_3

Если учесть $T_{пл}$ для Bi, BiO и Bi_2O_3, равные соответственно 544, 1175 и 1090 K (см. пунктирные линии на рис. 1), то область кристаллического состояния будет включать области *1*, *2*, *4*, *5*, *3* и *6* до 1090, область *7* до 544 K. Можно предполагать, что в области *7* при 544–1175 K сосуществуют жидкий висмут с кристаллами BiO. Представляется возможным, что для областей *6* и *7* при $T >$ $>$ 1175 K и для области *3* выше 1090 K существуют оксидные расплавы на основе Bi_2O_3. Рассмотрим последовательно возможные составы жидких и твердых оксидных растворов.

Моделирование состава оксидных расплавов. Рассчитанные с использованием модели ИРПВ составы несмешивающихся фаз оксидного расплава и жидкого висмута (область: $x(O_2) = 0$–0.25, T = 1200–1500 K, см. рис. 1); оксидного расплава (область: $x(O_2) = 0.25$–1.0; T = 1100–1500 K, см. рис. 1) приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Из табл. 2 видно, что область образования и сосуществования двух жидких фаз при 1200–1500 K определяется значениями $p(O_2) \approx 0$–$1.96 \times$ $\times 10^{-2}$ МПа; увеличение $p(O_2)$ до $\sim 2.43 \times 10^{-2}$ МПа приводит к полному окислению исходного количества висмута. Из рис. 2 видно, что при $T \approx 1300$ K и всех $p(O_2)$ наблюдаются минимумы x(Ox) (или максимумы x(Me)). Рост x(Ox) при $T \geq 1300$ K, по-видимому, связан с увеличением перехода висмута в паровую фазу при этих температурных условиях.

Из табл. 2 также следует, что в оксидном расплаве могут существовать ионы висмута разной степени окисления. Если оперировать принятыми нейтральными структурными группировками в расплаве, т.е. (BiO), (Bi_2O_3) и (BiO_2), то можно выделить следующие особенности. Состав оксидных расплавов при каждой из взятых температур в интервале $p(O_2) = 0$–1.96×10^{-2} МПа формально не зависит от $p(O_2)$. Единственной причиной этого является то, что именно в указанном интервале $p(O_2)$ с оксидным расплавом сосуществует жидкий висмут. Присутствие металла (в данной ситуации восстановителя) обеспечивает при каждой температуре и разном соотношении фаз оксидного расплава и жидкого висмута (см. табл. 2) стаби-

лизацию или постоянство содержания i-х оксидных составляющих расплава. Обнаруженное явление может быть полезным при исследовании других систем, в которых имеется равновесие между жидким металлом с различными валентными состояниями и его оксидным расплавом при варьировании парциальных давлений кислорода.

Основными составляющими оксидного раствора при $p(O_2) = 0–1.98 \times 10^{-2}$ МПа являются (BiO) и (Bi_2O_3): x(BiO) изменяется от 0.702 (1200 K) до 0.428 (1500 K); $x(Bi_2O_3)$ – от 0.572 (1500 K) до 0.298 (1200 K). Концентрация $x(BiO_2)$ незначительна и изменяется в пределах $(1.3–2.9) \times 10^{-3}$ мол. доли. Это показывает, что в рамках принятых условий и допущений оксидные висмутовые расплавы содержат металл в различной степени окисления при каждых значениях температуры и $p(O_2)$.

Из табл. 2 видно, что при одинаковых $p(O_2)$ с ростом температуры в растворах значение x(BiO) уменьшается, а $x(Bi_2O_3)$ увеличивается, т.е. наиболее стабильной оксидной группировкой является (Bi_2O_3).

Для области оксидного расплава, ограниченной $p(O_2) = (2.4515–9.81) \times 10^{-2}$ МПа и T = 1100–1500 K (см. рис. 1), рассчитанные составы растворов ИРПВ (табл. 3) показывают, что в них преимущественной оксидной группировкой является (Bi_2O_3), и содержатся относительно небольшие количества (BiO) и (BiO_2). Из табл. 3 видно, что увеличение $p(O_2)$ сопровождается при всех температурах уменьшением x(BiO), увеличением $x(BiO_2)$ и неоднозначным изменением $x(Bi_2O_3)$ при разных температурах.

Из рис. 3 видно, что при $p(O_2) = (3.4–9.81) \times \times 10^{-2}$ МПа и низких температурах (1100–1300 K) значения $x(Bi_2O_3)$ уменьшаются; при 1400 и 1500 K они близки и имеют тенденцию к увеличению. При одинаковых $p(O_2)$ увеличение температуры сопровождается ростом x(BiO), уменьшением $x(BiO_2)$ и ростом $x(Bi_2O_3)$ при $p(O_2) \geq 4.9 \times 10^{-2}$ МПа.

Моделирование состава твердых оксидных растворов. Согласно первоначально принятым условиям, области *4*, *5* и *6* до 1090 K (температуры плавления Bi_2O_3) диаграммы рис. 1 отнесены к смесям кристаллов двух фаз. Если считать эти области фазами переменного состава, т.е. твердыми оксидными растворами со смешанными степенями окисления висмута, то для области *5* раствор имеет условный ионный состав $Bi_x^{4+}Bi_y^{5+}O_z$, для области *4* – $Bi_x^{3+}Bi_y^{4+}O_z$ и для области *6* – $Bi_x^{2+}Bi_x^{3+}O_z$.

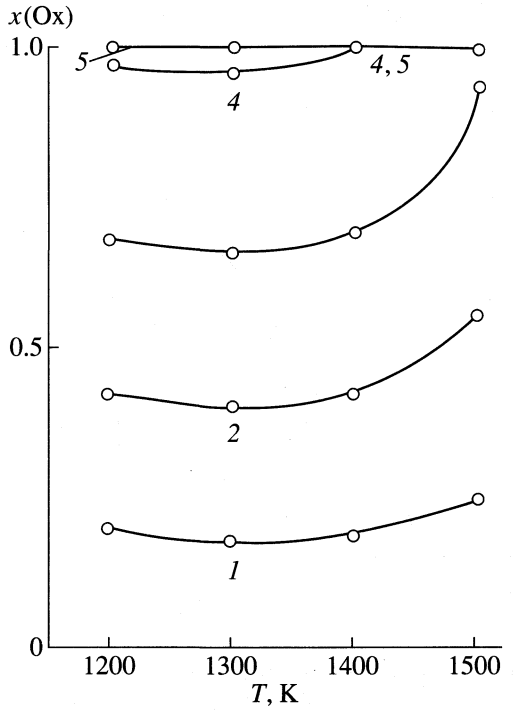


Рис. 2. Зависимости мольной доли оксидного расплава от температуры в смеси несмешивающихся фаз расплава и жидкого висмута при $p(O_2) = 0.049 \times 10^{-2}$ (*1*), 0.098×10^{-2} (*2*), 1.03×10^{-2} (*3*), 1.96×10^{-2} (*4*) и $2.43 \times \times 10^{-2}$ МПа (*5*).

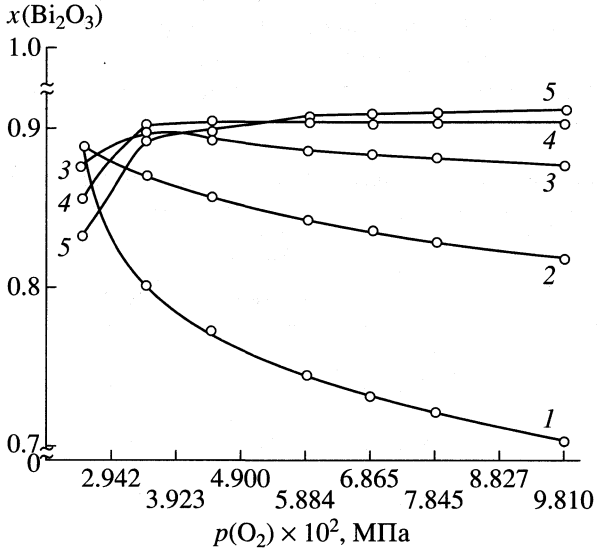


Рис. 3. Изотермы $x(Bi_2O_3)$ в оксидном расплаве в зависимости от $p(O_2)$ при 1100 (*1*), 1200 (*2*), 1300 (*3*), 1400 (*4*) и 1500 K (*5*).

С использованием модели ИРПВ рассчитаны составы твердых растворов для ряда участков областей *4*, *5* и *6* согласно диаграмме рис. 1. Исходные условия и результаты расчетов приведены в

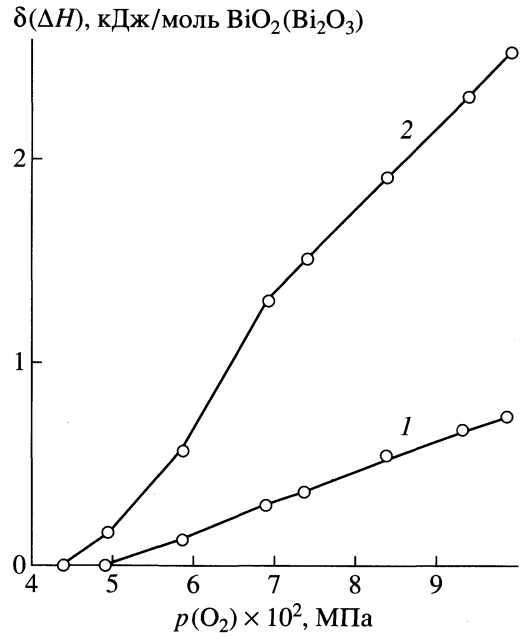


Рис. 4. Приращение теплот фазовых превращений: *1* – (5), *2* – (6) при увеличении $p(O_2)$ в системе 1 моль Bi(конд.) + 3 моля (x(Ar) + $x(O_2)$). Превращение (5) проходит при 475 ± 25 K; превращение (6) до $p(O_2) = 6.865 \times 10^{-2}$ МПа при 875 ± 25 K, при $p(O_2) = (6.865–1) \times 10^{-2}$ МПа – при 925 ± 25 K.

табл. 4. Определение приведенного и ионного составов растворов выполняли следующим образом на примере использования величин $x(Bi_2O_3) = 0.25$ и $x(BiO_2) = 0.75$, полученным в результате ТМ для координат $p(O_2) = 2.942 \times 10^{-2}$ МПа и 300–650 K (область *4*). Определяли сумму атомов висмута и кислорода в растворе:

$$\sum \mathrm{Bi} = 0.25 \times 2 + 0.75 \times 1 = 1.25,$$
$$\sum \mathrm{O} = 0.25 \times 3 + 0.75 \times 2 = 2.25. \qquad (7)$$

Следовательно, раствор имеет приведенный состав $BiO_{1.8}$. Представляли его в ионной форме с учетом электронейтральности в виде $Bi_x^{3+}Bi_y^{4+}O_{z=1.8}^{2-}$. Определение x и y при известном z проводили по соотношениям

$$x + y = 1, \quad 3x + 4y = 2z. \qquad (8)$$

После решения (8) находим $x = 0.4$, $y = 0.6$, и в ионной форме твердый раствор имеет состав $Bi_{0.4}^{3+}Bi_{0.6}^{4+}O_{1.8}^{2-}$. Тогда при постоянной температуре, например, 600 K в области *4* состав раствора изменяется в границах области по схеме

$$BiO_{1.5} \longrightarrow BiO_{1.8} \longrightarrow BiO_2 \qquad (9)$$

или

$$Bi_1^{3+}O_{1.5}^{2-} \longrightarrow Bi_{0.4}^{3+}Bi_{0.6}^{4+}O_{1.8}^{2-} \longrightarrow Bi_1^{4+}O_2^{2-}.$$

Для той же области при 850 K изменение состава растворов

$$BiO_{1.5} \longrightarrow BiO_{1.71} \longrightarrow BiO_{1.733} \longrightarrow BiO_2$$
$$\text{или } Bi_1^{3+}O_{1.5}^{2-} \longrightarrow Bi_{0.58}^{3+}Bi_{0.42}^{4+}O_{1.71}^{2-} \longrightarrow \qquad (10)$$
$$\longrightarrow Bi_{0.534}^{3+}Bi_{0.466}^{4+}O_{1.733}^{2-} \longrightarrow Bi_1^{4+}O_2^{2-}.$$

Таблица 4. Исходные условия, составы (мол. доли $x(i)$) твердых растворов ИРПВ, приведенные и ионные составы возможных твердых растворов для областей *4*, *5* и *6* диаграммы рис. 1

$p(O_2) \times 10^2$, Па	T, K	Мольная доля i-го оксида в растворе (ТМ)				Приведенный и ионный составы
		x(BiO)	$x(Bi_2O_3)$	$x(BiO_2)$	$x(Bi_2O_5)$	
			область *4*			
2.942	300–650	–	0.25	0.7	–	$BiO_{1.8}/Bi_{0.4}^{3+}Bi_{0.6}^{4+}O_{1.8}^{2-}$
3.4325	850	–	0.41	0.59	–	$BiO_{1.71}/Bi_{0.58}^{3+}Bi_{0.42}^{4+}O_{1.71}^{2-}$
4.4115	850	–	0.364	0.636	–	$BiO_{1.733}/Bi_{0.534}^{3+}Bi_{0.466}^{4+}O_{1.733}^{2-}$
			область *5*			
3.923	300	–	–	0.667	0.333	$BiO_{2.25}/Bi_{0.5}^{4+}Bi_{0.5}^{5+}O_{2.25}^{2-}$
3.923	350	–	–	0.663	0.337	$BiO_{2.252}/Bi_{0.496}^{4+}Bi_{0.504}^{5+}O_{2.252}^{2-}$
3.923	400	–	–	0.549	0.451	$BiO_{2.311}/Bi_{0.378}^{4+}Bi_{0.622}^{5+}O_{2.311}^{2-}$
			область *6*			
1.961	300–1100	0.75	0.25	–	–	$BiO_{1.2}/Bi_{0.6}^{2+}Bi_{0.4}^{3+}O_{1.2}^{2-}$

Примечание. Процедуры расчета приведенного и ионного составов пояснены в тексте.

Таким образом, результаты моделирования показывают термодинамическую возможность образования твердых оксидных растворов, в которых при одной и той же температуре степени окисления висмута различны. Некоторые экспериментальные данные, в частности [26, 27], могут быть интерпретированы на основе этого предположения следующим образом. При вакуумном напылении исходного полуторного оксида висмута (523 K, $p(O_2)$ = 30 Торр) в [26] получена пленка интегрального состава $Bi_2O_{2.78}$, т.е. как бы дефектная по кислородной подрешетке фаза $Bi_2O_{3-\delta}$. Этот состав, согласно (8), эквивалентен твердому раствору $Bi^{3+}_{1.56}Bi^{2+}_{0.44}O^{2-}_{2.78}$.

При исследовании интервала гомогенности по кислороду фазы $Bi_2O_{3-\delta}$ в [27] показано, что в зависимости от значения $p(O_2)$, регулируемого введением O_2 или H_2 в систему, соотношение Me/O в изучаемой фазе изменяется от 2/2.8 ($Bi_2O_{2.8}$) (введение H_2) до 2/3.11 ($Bi_2O_{3.11}$) (введение O_2). Этот результат можно интерпретировать как образование эквивалентных твердых растворов $Bi^{3+}_{1.6}Bi^{2+}_{0.4}O^{2-}_{2.8}$ (с H_2) и $Bi^{3+}_{1.78}Bi^{4+}_{0.22}O^{2-}_{3.11}$ (с O_2).

Отметим, что некоторые оксидные фазы, считающиеся дефектными по кислородной подрешетке или имеющие широкий интервал кислородной нестехиометрии, могут представлять (или быть интерпретированы как) твердые растворы оксидов одного и того же элемента с различными степенями окисления. Это наглядно проявилось при изучении медьсодержащих керамических сверхпроводников (см., например, [9, 10, 28, 29]), в которых медь существует, по крайней мере, в трех валентных состояниях: +1, +2 и +3.

Имеются основания считать, что висмутсодержащие сверхпроводники также содержат висмут в разной степени окисления [28], как и составы «с быстрым ионным транспортом» (Fast Ionic Transport) [30] на основе фазы $Bi_4V_2O_{11-\delta}$ [31].

Зависимость характеристик фазовых превращений (5) и (6) от $p(O_2)$. Из рис. 1 следует, что для области $x(O_2) \approx 0.45$–1 наблюдаются фазовые превращения (5) и (6) на границах между областями *1* и *2*, *2* и *3* соответственно. Полученные при ТМ данные позволяют выявить влияние $x(O_2)$ (или $p(O_2)$) на величины тепловых эффектов превращений (5) и (6) (см. табл. 5 и рис. 4). Характеристики превращений рассчитаны по результатам ТМ с использованием метода [32].

Поясним обозначения, приведенные на рис. 4,

$$\delta(\Delta H)_j = \Delta H(p(O_2))_j - \Delta H(p(O_2))_0, \qquad (11)$$

где $\Delta H(p(O_2))_j$ – величина теплового эффекта для j-той величины $p(O_2)$; $\Delta H(p(O_2))_0$ – то же при значении $p(O_2)$, принятом за начало отсчета. Принцип выбора начала отсчета понятен из данных табл. 5.

Таблица 5. Характеристики превращений (5) и (6) в системе Bi(конд.) + 3(x(Ar) + $x(O_2)$) при различных значениях $p(O_2)$

$p(O_2) \times 10^2$, МПа	T, K	ΔH, кДж/моль BiO_2	T, K	ΔH, кДж/моль Bi_2O_3
	(5)		(6)	
4.415	–	–	875	99.87
4.9	475	36.84	875	100.03
5.884	475	36.96	875	100.44
6.865	475	37.14	925	101.17
7.355	475	37.19	925	101.38
8.336	475	37.37	925	101.78
9.318	475	37.51	925	102.20
9.81	475	37.57	925	102.40

Как видно из рис. 4 и табл. 5, увеличение $p(O_2)$ в системе сопровождается закономерным ростом величин ΔH для превращений (5) и (6). Из табл. 5 видно, что выявленные при ТМ температуры превращений (5) и (6) отличаются от приведенных в [14, 15]. Для (5) различие невелико и составляет ~50 K. Поэтому можно считать, что имеется удовлетворительное согласование. Для превращения (6) различие составляет 300–350 K. Возможные причины различия: 1) недостаточно точные термохимические свойства фазы BiO_2, использованные при ТМ; 2) состав проб в опытах не соответствует составу BiO_2, т.е. пробы "загрязнены" включениями H_2O и/или гидроксидов висмута; 3) различие условий по составу газовой фазы (воздух и смесь O_2 + Ar); 4) неравновесные условия проведения экспериментов, в частности нагревания. Необходимо выполнение дополнительных исследований для решения этого вопроса.

Полученные данные не противоречат ранее известной информации и существенно ее дополняют. К числу интересных наблюдений и результатов можно отнести: 1) существование при одних и тех же значениях температуры и $p(O_2)$ висмута в различных степенях окисления, как в жидких, так и в твердых растворах; 2) независимость от $p(O_2)$ состава оксидного расплава при его контакте с жидким висмутом при постоянной температуре; 3) возможность представления дефектных по кислороду твердых оксидных фаз (или фаз с широким интервалом гомогенности по кислороду) как твердых растворов, содержащих оксидообразующие элементы в различных степенях окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Белоусова Н.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Казенас Е.К., Чижиков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1996. 342 с.
3. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
4. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Белоусова Н.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
5. *Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Ватолин Н.А., Зайцева С.И.* // Там же. 1995. Т. 69. № 9. С. 1596.
6. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1751.
7. *Некрасов В.Н., Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Моисеев Г.К.* // Расплавы. 1996. № 6. С. 61.
8. *Некрасов В.Н., Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Моисеев Г.К.* // Там же. 1999. № 1. С. 65.
9. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 353.
10. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 3. С. 564.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. С. 668–669.
12. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
13. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
14. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 1971. С. 507–533.
15. *Полывянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А.* Висмут. Алма-Ата: Наука, 1989. С. 33–34.
16. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1961. С. 592.
17. *Ефимов А.И., Белорукова Л.И., Василькова И.В., Чечев В.И.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Наука, 1983. С. 389.
18. *Герасимов Я.И., Крестовников В.И., Шахов А.С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. 4. М.: Металлургия, 1966. С. 223–333.
19. Landolt-Bornstein // Phys. Chem. Tabellen, 6 Auflage. Handbook of Chemistry and Physics. Ed. Cleveland, 1966. V. 42.
20. Gmelins Handbuch Anorganische Chemie. № 19. Bismuth. Berlin: Verlag, 1927. S. 106–119.
21. *Mour I., Hoffmann K., Robbs M.* // J. Chem. Soc. 1881. V. 39. P. 29.
22. *Scholder R., Stobbe H.* // Z. Anorg. Chemie. 1941. B. 247. S. 392.
23. *Holtermann C.B.* // Ann. Chemie (Paris). 1940. V. 14. P. 121.
24. *Zeman J.* // Structure Rep. 1950. B. 13. S. 234.
25. Gmelins Handbuch Anorganische Chemie. № 19. Bismuth. Berlin: Verlag, 1964. S. 626–647.
26. *Hapase M.G., Tare V.B., Biswas A.B.* // Indian J. Pure Appl. Phys. 1967. V. 5. № 1. P. 401.
27. *Марушкин К.Н., Алиханян А.С.* // Докл. РАН. 1993. Т. 329. № 4. С. 452.
28. *Фотиев А.А., Слободин Б.В., Фотиев В.А.* Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1994. 492 с.
29. *Moiseev G., Vatolin N.* // J. Thermal Analysis. 1997. V. 48. P. 1069.
30. Extended Abstracts of Fifth International Symposium on "System with Fast Ionic Transport" / Ed. by W. Jakubovski. Institute of Physics, Warsaw University of Technology. Warsaw, April 22–25, 1998. IV–15–P.
31. *Abraham F., Debrueille-Gresse M.F., Mairesse G., Nowogrocki G.* // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 529.
32. *Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Методические указания. Свердловск: Изд-во Уральск. гос. ун-та, 1989. 67 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1579–1586

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.42+541.12:531.351

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗОВ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ И ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЯХ

© 2000 г. Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев

Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

Поступила в редакцию 24.06.99 г.

Дано термодинамическое описание поведения идеальных газов в сильных центробежных и гравитационных полях. Все термодинамические величины заданы как функции двух безразмерных параметров: Z – работа переноса и q – уровень (такой подход позволяет рассматривать поля различных типов в рамках единого формализма). Получены выражения для химического потенциала компонентов и энтропии газовой смеси в виде функций их среднего и максимального давлений, которые, в свою очередь, зависят от Z и q. Установлено, что характер зависимости определяется формой сосуда или ротора центрифуги, заполненных газом; все термодинамические функции и потенциалы в поле выражаются через соответствующие величины в нулевом поле плюс полевой вклад. Применимость полученных функций продемонстрирована на примерах расчета гомогенных и гетерогенных химических равновесий в центробежном поле. Показано влияние формы ротора на степень диссоциации иодистого водорода; в гетерогенной реакции диссоциации карбоната кальция степень диссоциации карбоната в поле зависит от уровня q закрепления твердой фазы.

Общеизвестно [1], что взаимодействие с внешним полем сопровождается изменением термодинамического состояния вещества. В этой работе в качестве внешнего поля мы рассмотрим лишь механические поля – центробежное и гравитационное – и только наиболее простые термодинамические системы – газовые смеси в приближении идеального газа. При внесении газа в стационарное поле его термодинамические функции изменяются, и в итоге достигается состояние термодинамического равновесия, отличное от равновесного в отсутствие поля. Интерес к рассмотрению эффектов механического поля обусловлен, в первую очередь, возможностью создания сильных центробежных полей, в которых перемещение 1 моля газа из положения с минимальной потенциальной энергией в положение с максимальной потенциальной энергией (Δr = 5–10 см в современных центрифугах) сопровождается энергетическими затратами порядка десятков кДж/моль, что соизмеримо с энергетикой химических процессов [2]. При этом, несмотря на принципиальные различия в природе центробежного и гравитационного полей, общие закономерности их влияния на состояние вещества могут быть описаны однотипными соотношениями.

Недавно мы показали [3], что сильные центробежные поля могут вызвать фазовые переходы в гетерогенных и гомогенных многокомпонентных системах, обнаружено также влияние центробежных полей на химическое равновесие в газовой фазе. Простые расчеты показывают, что в полях этих двух типов положение равновесия в гомогенных химических реакциях при прочих равных условиях определяется топологией системы: формой сосуда (или ротора в случае центробежного поля) и конфигурацией поля [4].

Представляется очень важным описание этих явлений в рамках классической термодинамики, т.е. через набор зависящих от поля термодинамических функций. Применение этих функций позволяет описывать любое химическое равновесие, используя традиционные схемы и соотношения химической термодинамики.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА В УСЛОВИЯХ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ИЛИ ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ

Рассмотрим однородное гравитационное поле

$$\Gamma(h) = Mgh$$

и центробежное

$$\Gamma(r) = -M\omega^2 r^2/2,$$

здесь Γ – энергия моля, ω – угловая скорость, g – ускорение свободного падения. Пространственные координаты (r – радиус вращения материальной точки массой M и h – высота) связаны с природой и конфигурацией поля. Так, центробежный потенциал равен нулю на оси вращения и с ростом r стремится к $-\infty$. Гравитационный потенциал, напротив, равен нулю при бесконечно большом удалении от центра тяготения и уменьшается до $-\infty$ при приближении к нему. Соотношение $\Gamma(h) = Mgh$ справедливо, если высота h существенно меньше расстояния до центра тяготения.

Возможен различный выбор системы координат. Во внешней системе отсчет можно производить от оси ротора либо уровня моря. Внутреннюю систему координат удобнее связать с нижним и верхним уровнями термодинамической системы. Мы принимаем за нижний уровень эквипотенциальную поверхность внутри системы, где энергия вещества в рассматриваемом поле минимальна (Γ_{min}), и верхний уровень – аналогичную поверхность, на которой энергия вещества максимальна (Γ_{max}).

Величина $Z = (\Gamma_{max} - \Gamma_{min})/RT$ не зависит от выбора системы отсчета и соответствует максимальной работе переноса одного моля вещества с молекулярной массой M с нижнего уровня на верхний в единицах RT. Очевидно, работа, затраченная на перенос M снизу на любой другой уровень внутри системы, меньше и может быть измерена как доля q максимальной работы переноса ($0 \le q \le 1$). Параметр q однозначно связан с координатами r и h и выбран нами в качестве внутренней координаты. В гравитационном поле $q = (h - h_{min})/(h_{max} - h_{min})$. Здесь $h_{max} - h_{min} = H$ – высота сосуда, при $h = h_{min}$ имеем $q = 0$ и $q = 1$ при $h = h_{max}$. В гравитационном поле энергия взаимодействия отсчитывается от дна сосуда. В центробежном поле $q = (r_{max}^2 - r^2)/(r_{max}^2 - r_{min}^2)$, где r_{max} и r_{min} – внешний и внутренний радиусы ротора, $q = 0$ при $r = r_{max}$ и $q = 1$ при $r = r_{min}$, для полого ротора ($r_{min} = 0$) величина $q = 1 - (r/r_{max})^2$.

Следует отметить некоторые отличия в описании гравитационного и центробежного полей. В гравитационном поле приращения dq и dh имеют одинаковый знак: $dq = dh/H$, тогда как в центробежном знаки dq и dr противоположны: $dq = -2rdr/(r_{max}^2 - r_{min}^2)$ (отсчет r ведется от оси вращения). Поэтому при интегрировании по объему для центробежного поля, чтобы получить положительную величину объема, следует менять местами пределы интегрирования. В центробежном поле энергия отсчитывается от наиболее удаленной от оси вращения точки системы. Внутри системы потенциальная энергия любого компонента положительна и измеряется относительно уровня $q = 0$.

Переход к параметрам Z (далее *"работа переноса"*) и q (далее *"уровень"*) позволяет выполнить описание полей разного типа и происхождения в рамках единого формализма.

При взаимодействии со стационарным внешним полем система становится неоднородной. В изотермических условиях эта неоднородность обычно проявляется в изменении плотности и состава в разных частях системы. Принципиальное различие описания неоднородной по составу газовой и конденсированной систем связано с условиями неразрывности конденсированной фазы.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КОМПОНЕНТА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Далее, чтобы различать химический потенциал в отсутствие поля (μ) и во внешнем поле, для последнего будем использовать термин механохимический потенциал и обозначение Π. Одним из признаков (и следствий) установления равновесия во внешнем поле является выравнивание механохимических потенциалов вещества по всему объему системы. При этом условие равновесия во внешнем поле может быть записано в виде [1]

$$\Pi = \mu + \Gamma(q) = \text{const}.$$

При переходе к многокомпонентной системе с химическими взаимодействиями в равновесии также происходит выравнивание механохимического потенциала каждого из компонентов по объему системы. Это утверждение доказывается минимизацией энергии Гиббса системы в условиях внешнего поля [2, 3].

Для газов максимальное давление устанавливается внизу $p_{max} = p(0)$, минимальное давление наверху $p_{min} = p(1)$, а зависимость давления от уровня q описывается барометрической формулой:

$$p(q) = p(0)\exp\left(-\frac{\Gamma(q) - \Gamma(0)}{RT}\right).$$

Простые преобразования позволяют выразить механохимический потенциал газа через его среднее давление $\langle p \rangle$:

$$\Pi = \mu_0 + RT\ln[p(q)] + \Gamma(q) =$$

$$= \{\mu_0 + RT\ln(\langle p \rangle)\} + RT\ln\left[\frac{p(q)}{\langle p \rangle}\right] + \Gamma(q) = \quad (1)$$

$$= \mu + RT\ln\left[\frac{p(0)}{\langle p \rangle}\right] + \Gamma_{min} \equiv \mu + RT\ln\left[\frac{p(0)}{\langle p \rangle}\right] + \gamma_0.$$

Константа $\gamma_0 \equiv \Gamma_{min}$ определяется положением рассматриваемой системы во внешней системе координат, например, $\gamma_0 = Mgh_{min}$ либо $\gamma_0 = -M\omega^2 r_{max}^2/2$. Величину γ_0 можно опускать, принимая равной нулю, *только* для процессов, протекающих в стационарном внешнем поле и при неизменной геометрической конфигурации системы.

Механохимический потенциал (1) включает химический потенциал газа в исходном состоянии (в отсутствие поля) $\mu = \mu_0 + RT\ln p$ и вклад от взаимодействия газа с полем. Величина этого вклада определяется только работой переноса Z, моле-

кулярной массой газа, силовыми характеристиками поля и топологией системы, т.е. не зависит от состава газовой смеси. Чем больше работа переноса Z, тем сильнее влияет поле на термодинамическое равновесие. Иллюстрируя свойства безразмерного описания, заметим, что небольшие по размерам термодинамические системы в сильных внешних полях ведут себя подобно системам большой протяженности, находящимся в слабом поле, если имеют идентичную форму и равные Z. Таким образом, с точностью до константы потенциал газа во внешнем поле отличается от стандартного на $RT\ln[p_{max}/\langle p\rangle]$.

Заменяя среднее давление $\langle p\rangle$ интегралом по объему, можно выразить механохимический потенциал через работу переноса:

$$\langle p\rangle = \int_{q=0}^{q=1} p(0)\exp(-Zq)dV(q)/\int_{q=0}^{q=1} dV(q) = \frac{p(0)}{V}\int_{q=0}^{q=1}\exp(-Zq)dV(q), \quad (2)$$

$$\Pi = \mu + RT\ln\left(V/\int_{q=0}^{q=1}\exp(-Zq)dV(q)\right) + \gamma_0,$$

$dV(q)$ соответствует объему бесконечно тонкого слоя на уровне q. В зависимости от формы сосуда или конфигурации внешнего поля слой $dV(q)$ может быть или единым, или состоять из отдельных фрагментов (например, в случае сообщающихся сосудов). В ряде простых случаев – сосуды цилиндрической, параболоидальной и др. форм [4] – интеграл можно заменить аналитическими формулами.

Условия постоянства механохимического потенциала вполне достаточно для численного решения различных задач, однако, при этом остаются незамеченными некоторые интересные закономерности поведения химических систем во внешнем поле.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Заменяя химические потенциалы компонентов μ_i механохимическими Π_i, получим для определения термодинамических функций в присутствии поля:

$$U^\Gamma = \sum n_i\Pi_i + TS^\Gamma - \langle p\rangle V,$$
$$H^\Gamma = \sum n_i\Pi_i + TS^\Gamma,$$
$$F^\Gamma = \sum n_i\Pi_i - \langle p\rangle V, \quad G^\Gamma = \sum n_i\Pi_i, \quad (3)$$
$$\langle p\rangle = \sum\langle p_i\rangle.$$

Прежде чем использовать эти соотношения, необходимо определить энтропию системы в условиях внешнего поля S^Γ.

Энтропия. Внешнее поле, вызывая перераспределение вещества, понижает энтропию системы. Используя соотношения $S = -(\partial G/\partial T)_{\langle p\rangle, n}$ или $S = -(\partial F/\partial T)_{V, n}$, а также

$$\frac{dZ}{dT} = \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta u}{RT}\right) = -\frac{Z}{T},$$

энтропию газовой смеси во внешнем поле можно выразить через энтропию системы в отсутствие поля S и работу переноса Z_i компонентов

$$S^\Gamma = -\left(\sum_i n_i\frac{d}{dT}\Pi_i\right) = S - R\sum_i n_i\ln\left(\frac{p_i(0)}{\langle p_i\rangle}\right) + R\sum_i n_i Z\int_{q=0}^{q=1}\exp(-Z_iq)qdV(q)/\int_{q=0}^{q=1}\exp(-Z_iq)dV(q). \quad (4)$$

Ни скорость вращения, ни ускорение свободного падения, ни молекулярная масса не зависят от температуры, поэтому $d\gamma_0/dT = 0$. Слагаемое, содержащее отношение интегралов, в выражении (4) с ростом Z в пределе стремится к нулю, в итоге мольная энтропия с ростом Z меняется от стандартного значения $S = S^\circ - R\ln\langle p\rangle$ в пределе до минус бесконечности. Эффект смены знака заложен в определении энтропии газа через стандартное давление $p_0 = 1$ атм [5],

$$S(T, p) = \left[S(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T}\frac{c_p(T)}{T}dT + R\ln p_0\right] - R\ln p,$$

согласно которому, энтропия идеального газа формально может быть отрицательной при очень больших давлениях (~10^8 атм). Для конденсированных фаз в приближении идеального раствора определение энтропии основано на мольной доле, в этом случае энтропия всегда положительна и с ростом работы переноса энтропия убывает в пределе до нуля.

Отношение интегралов в выражении (4) можно сопоставить с первым моментом функции распределения на отрезке $0 \le q \le 1$, на котором она равна $f(q) = A^{-1}\exp(-Zq)$, A – нормирующий множитель,

$$A = \int_{q=0}^{q=1}\exp(-Zq)dV(q).$$

Первый начальный момент распределения величины q равен ее среднему значению $\langle q\rangle$:

$$\langle q\rangle = \int_{q=0}^{q=1}\exp(-Zq)qdV(q)/\int_{q=0}^{q=1}\exp(-Zq)dV(q). \quad (5)$$

Средний уровень $\langle q\rangle$, как и работа переноса, индивидуален для разных компонентов системы.

Можно показать, что $\langle q_i \rangle = q(R_{Ii})$, где R_{Ii} – радиус инерции соответствующего компонента. Для поля тяготения $\langle q_i \rangle = q(h_{\text{цт}i})$, где $h_{\text{цт}i}$ – высота центра тяжести компонента. С ростом работы переноса значение $\langle q \rangle$ уменьшается, что соответствует увеличению радиуса инерции при смещении газа к краю ротора либо понижению центра тяжести газа в гравитационном поле. При рассмотрении теплоемкости системы мы встретим и второй начальный момент этой функции распределения:

$$\langle q^2 \rangle = \int_{q=0}^{q=1} \exp(-Zq) q^2 dV(q) / \int_{q=0}^{q=1} \exp(-Zq) dV(q). \quad (6)$$

Начальные моменты $\langle q \rangle$, $\langle q^2 \rangle$ являются интегральными характеристиками геометрической конфигурации системы. Соотношения (5), (6) позволяют существенно сократить запись термодинамических функций и мы по возможности будем их использовать.

Используя величины $\langle q \rangle$, энтропию (4) и механохимический потенциал Π, мы можем выразить термодинамические функции системы в поле через характеристики поля и термодинамические функции системы в отсутствие поля (μ, S, U, H, G и F):

$$\begin{aligned}
\Pi_i &= \mu_i + RT\ln\left[\frac{p_i(0)}{\langle p_i \rangle}\right] + \gamma_{0i}, \\
S^\Gamma &= S - R\sum_i n_i \ln\frac{p_i(0)}{\langle p_i \rangle} + R\sum_i n_i Z_i \langle q_i \rangle, \\
U^\Gamma &= U + \Delta u, \quad H^\Gamma = H + \Delta u, \\
\Delta u &= RT\sum_i n_i Z_i \langle q_i \rangle + \sum_i n_i \gamma_{0i}, \\
F^\Gamma &= F + \Delta f, \quad G^\Gamma = G + \Delta f, \\
\Delta f &= RT\sum_i n_i \ln\frac{p_i(0)}{\langle p_i \rangle} + \sum_i n_i \gamma_{0i}.
\end{aligned} \quad (7)$$

Теплоемкость. Используя определения (7), мы имеем возможность выразить теплоемкость в виде функции от Z и $\langle q \rangle$. Из определений $C_p = (\partial H/\partial T)_{p,n}$, $C_V = (\partial U/\partial T)_{V,n}$, а также $dZ/dT = -Z/T$ получаем

$$\begin{aligned}
C_V^\Gamma &= C_V + \Delta C^\Gamma, \quad C_p^\Gamma = C_p + \Delta C^\Gamma, \\
\Delta C^\Gamma &= -R\sum_i n_i Z_i^2 \frac{d\langle q_i \rangle}{dZ_i} = R\sum_i n_i Z_i^2 (\langle q_i^2 \rangle - \langle q_i \rangle^2).
\end{aligned} \quad (8)$$

Различные аналоги этого уравнения можно обнаружить в литературе [6]. Для некоторых конфигураций, например, для цилиндрического сосуда с аксиальным гравитационным или радиальным центробежным полем вклад в теплоемкость имеет аналитический вид:

$$\begin{aligned}
\Delta C^\Gamma &= R[1 - 2\exp(-Z) + \exp(-2Z) - \\
&- Z^2\exp(-Z)]/[\exp(-Z) - 1]^2 = \\
&= R(1 - Z^2\exp(-Z)/[1 - \exp(-Z)]^2).
\end{aligned} \quad (9)$$

На этом примере нетрудно проверить, что при отсутствии поля теплоемкость не отличается от стандартной

$$\lim_{Z\to 0}\left(1 - \frac{Z^2\exp(-Z)}{(\exp(-Z) - 1)^2}\right) = 0,$$

В другом пределе

$$\lim_{Z\to \infty}\left(1 - \frac{Z^2\exp(-Z)}{(\exp(-Z) - 1)^2}\right) = 1,$$

поэтому максимальный дополнительный вклад моля газа в теплоемкость газовой смеси, помещенной во внешнее поле, равен R. Предельные результаты справедливы и для других форм.

ЭФФЕКТ ФОРМЫ

Присутствие в термодинамических соотношениях интегралов по объему системы

$$\int_{q=0}^{q=1} \exp(-Zq) q^2 dV(q),$$

$$\int_{q=0}^{q=1} \exp(-Zq) q dV(q) \quad \text{и} \quad \int_{q=0}^{q=1} \exp(-Zq) dV(q)$$

приводит к тому, что появляется зависимость термодинамических функций от геометрической конфигурации системы. Иногда эти интегралы имеют достаточно простую аналитическую форму. Некоторые из них рассмотрены нами в работе [4].

Прежде всего приведем простейший случай цилиндра объемом V_0, для которого $dV(q) = V_0 dq$, термодинамические функции выражаются одинаково для цилиндрического ротора центрифуги и цилиндра в аксиальном поле тяжести

$$\langle p \rangle = P(0)(1 - e^{-Z})/Z, \quad (10а)$$

$$\begin{aligned}
\Pi &= \mu - RT\ln((1 - e^{-Z})/Z) + \gamma_0, \\
G^\Gamma &= G + \Delta f, \quad F^\Gamma = F + \Delta f,
\end{aligned} \quad (10б)$$

$$\Delta f = -RT\sum_i n_i \ln\left(\frac{1 - e^{-Z_i}}{Z_i}\right) + \sum_i n_i \gamma_{0i}, \quad (10в)$$

$$\begin{aligned}
U^\Gamma &= U + \Delta u, \quad H^\Gamma = H + \Delta u, \\
\Delta u &= RT\sum_i n_i\left(1 - \frac{Z_i}{e^{Z_i} - 1}\right) + \sum_i n_i \gamma_{0i}.
\end{aligned} \quad (10г)$$

Теплоемкость для этого случая приведена в предыдущем разделе.

Для экспериментально определяемых величин, в частности, теплоемкости, важно обратить внимание на особенности измерения в условиях сильных внешних полей. При использовании "макроскопической" калориметрической ампулы (работа переноса внутри ампулы Z отлична от нуля) результат измерения зависит от формы и ориентации ампулы в калориметре! Истинное значение теплоемкости можно получить либо введением соответствующих поправок, либо с помощью "микроскопической" ($Z \cong 0$) ампулы.

Другая измеряемая величина – локальное давление или концентрации компонентов (например, у дна, в центре или вверху сосуда) при равных Z тоже зависят от ориентации и формы сосуда.

Эффект можно наблюдать и для чистого газа в гравитационном поле. Заполним газом с большой молекулярной массой, например, гексафторидом серы (M = 146 г) два противоположно ориентированных конических сосуда (объемом $V_0 = \pi R_0^2 H/3$, высотой H = 1 м и радиусом основания R_0) до давления, равного внизу p_0 = 1 атм, после чего изолируем и перевернем (рис. 1). Перевернув конусы, мы обнаружим, что давление в конусе, повернувшемся острием вниз, стало на ~6 мм водн. ст. больше. Количество газа в конусах уже после заполнения различается потому, что интегралы в выражении

$$N = \frac{1}{RT}\int_{q=0}^{q=1} p(q)dV(q) = \frac{1}{RT}\int_{q=0}^{q=1} p_0 \exp(-Zq)dV(q)$$

различны. Для конуса острием вверх

$$dV(q) = V_0(3 - 6q + q^2)dq,$$

для конуса острием вниз

$$dV^*(q) = 3V_0 q^2 dq.$$

При перевороте конусов происходит перераспределение газа, теперь давление на нижнем уровне определяется количеством газа в сосуде

$$p_0 = NRT/\int_{q=0}^{q=1} \exp(-Zq)dV(q).$$

Переворачивая в гравитационном поле Земли конус высотой с пирамиду Хеопса (~170 м), можно получить перепад давлений воздуха (M ~ 30 г) около 100 мм водн. ст. или ~1% атмосферного давления. Этот результат справедлив для конусов и пирамид произвольной формы, когда их основание перпендикулярно силовым линиям поля.

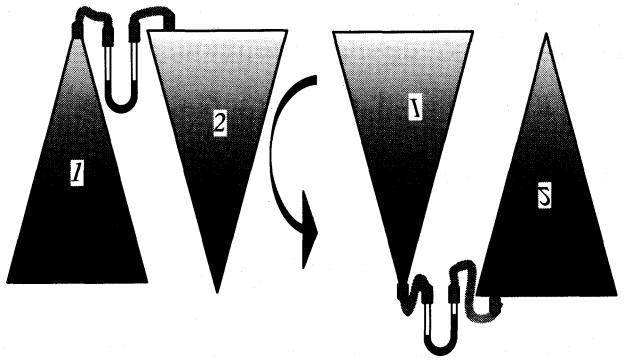


Рис. 1. Изменение относительного давления газа в конических сосудах при их перевороте в поле тяжести.

В качестве другого примера интересно рассмотреть явление конденсации паров. На дне конуса с вершиной, направленной вниз, конденсация начнется при меньшем количестве вещества в системе. В конусе с насыщенными парами брома высотой 3 м и радиусом основания ~40 см (объем 0.5 м^3), термостатированном при температуре кипения брома 331 K (Br_2, M = 159.81), переворачивая конус, можно испарить или сконденсировать ~2.5 г брома.

Таким образом, гравитационное и центробежное поля снимают вырождение состояний с разной ориентацией сосудов с газом.

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ

Если в системе протекают химические процессы, то внешние поля приводят не только к перераспределению вещества, но меняют химический состав системы. Отличие от невзаимодействующей газовой смеси состоит только в том, что средние по объему парциальные давления компонентов могут не совпадать с их парциальными давлениями в отсутствие поля (или исходными давлениями).

Пусть в системе протекает обратимая гомогенная газофазная реакция типа:

$$\sum_J \nu_J K_J \rightleftharpoons \sum_I \nu_I K_I.$$

Индексами J, I обозначены компоненты K, вступившие в реакцию, и продукты соответственно, ν_k – стехиометрические коэффициенты реакции. Протекание химической реакции в поле сопровождается изменением термодинамических функций системы. Определяя константу равнове-

сия химической реакции K^Γ через изменение энергии Гиббса $\Delta_R G^\Gamma$ обычным образом, получаем

$$RT\ln K^\Gamma = -\Delta_R G^\Gamma = -(\Delta_R G + \Delta_R f) =$$

$$= RT\ln K_p - RT\ln\left(\prod_I p_I(0)^{\nu_I}/\prod_J p_J(0)^{\nu_J}\right) + \quad (11)$$

$$+ RT\ln\left(\prod_I \langle p_I\rangle^{\nu_I}/\prod_J \langle p_J\rangle^{\nu_J}\right).$$

Подстановкой парциальных давлений для произвольного уровня q в определение константы равновесия нетрудно показать, что внешнее поле не влияет на локальные значения констант химического равновесия:

$$K(q) = \frac{\prod_I p_I^{\nu_I}(q)}{\prod_J p_J^{\nu_J}(q)} = \frac{\prod_I p_I^{\nu_I}(0)}{\prod_J p_J^{\nu_J}(0)} \times$$

$$\times \exp\left(q\sum_J \nu_J Z_J - q\sum_I \nu_I Z_I\right) = \frac{\prod_I p_I^{\nu_I}(0)}{\prod_J p_J^{\nu_J}(0)}. \quad (12)$$

Результат (12) является следствием того, что масса исходных веществ равна массе продуктов, т.е.

$$\sum_I \nu_I Z_I - \sum_J \nu_J Z_J \equiv 0.$$

Таким образом, величина $K(q)$ не зависит от поля и $K(q) = K_p$ при любых Z, а не только при $Z = 0$. Поэтому из (11), (12) следует

$$RT\ln(K^\Gamma) =$$

$$= RT\ln\left(\prod_I \langle p_I\rangle^{\nu_I}/\prod_J \langle p_J\rangle^{\nu_J}\right) = -\Delta_R G^\Gamma. \quad (13)$$

В работе [3] мы получили первую часть этого равенства, используя эффективную степень превращения. Как и другие термодинамические параметры системы во внешнем поле эффективные константы равновесия K^Γ, а следовательно, и суммарный состав системы, зависят от работы переноса компонентов Z_i и геометрической формы, влияющей на величины $\langle q\rangle_i$.

В качестве иллюстрации рассмотрим ряд примеров.

РЕАКЦИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Воспользуемся классическим примером реакции диссоциации HI и поместим эту систему в центробежное поле. Суммарная степень превращения α^Γ и константа равновесия для HI выражаются через полные количества молей компонентов или их среднее давление $N_i = \langle p_i\rangle V/RT$ в реакционном объеме и связаны между собой соотношениями:

$$\alpha^\Gamma = \frac{2N_{H_2}}{2N_{H_2} + N_{HI}} = \frac{2\langle p_{H_2}\rangle}{2\langle p_{H_2}\rangle + \langle p_{HI}\rangle},$$

$$\alpha^\Gamma = 2K^\Gamma/(1 + 2K^\Gamma), \quad (14)$$

$$K^\Gamma = (\langle p_{H_2}\rangle\langle p_{I_2}\rangle)^{1/2}/\langle p_{HI}\rangle.$$

Более подробно это преобразование выполнено в работе [4], и для цилиндрического ротора эффективная константа равновесия может быть выражена через истинную константу равновесия и характеристики компонентов следующим образом:

$$K^\Gamma = K_p \frac{M_{HI}}{(M_{H_2}M_{I_2})^{1/2}} \times$$

$$\times \frac{\{[1 - \exp(-Z_{H_2})][1 - \exp(-Z_{I_2})]\}^{1/2}}{1 - \exp(-Z_{HI})}.$$

Кроме цилиндра в работе [4] смоделированы различные конфигурации ротора, представляющие собой тела вращения, образующая которых задавалась зависимостью высоты ротора от радиуса $h(r)$, вписанные в цилиндр радиуса r_0 и высотой r_0.

В общем случае интегрирование в выражении (2) проводилось численно. Однако в частных случаях, когда образующая $h(r)$ представлена уравнениями, содержащими четные степени r (например, $h(r) = r^2/r_0$ и $h(r) = r_0 - r^2/r_0$), можно получить удобные аналитические выражения, непосредственно описывающие степень превращения как функцию термодинамических свойств компонентов и угловой скорости. Для цилиндра использовалось соотношение (10а). Для двух тел с параболической образующей использованы следующие соотношения:

$$\langle p_k\rangle = p_{0,k}\frac{2}{Z_k^2}\left(1 - \frac{1 + Z_k}{\exp(Z_k)}\right)$$

$$\text{при} \quad h(r) = r^2/r_0,$$

$$\langle p_k\rangle = p_{0,k}\frac{2}{Z_k^2}(Z_k + \exp(-Z_k) - 1)$$

$$\text{при} \quad h(r) = r_0 - r^2/r_0.$$

Реакция

$$HI(г) \rightleftharpoons (1/2)H_2(г) + (1/2)I_2(г)$$

рассмотрена при 723 K в полом цилиндрическом роторе $r_0 = 10$ см. Это условия, в которых термодинамическое равновесие данной реакции уста-

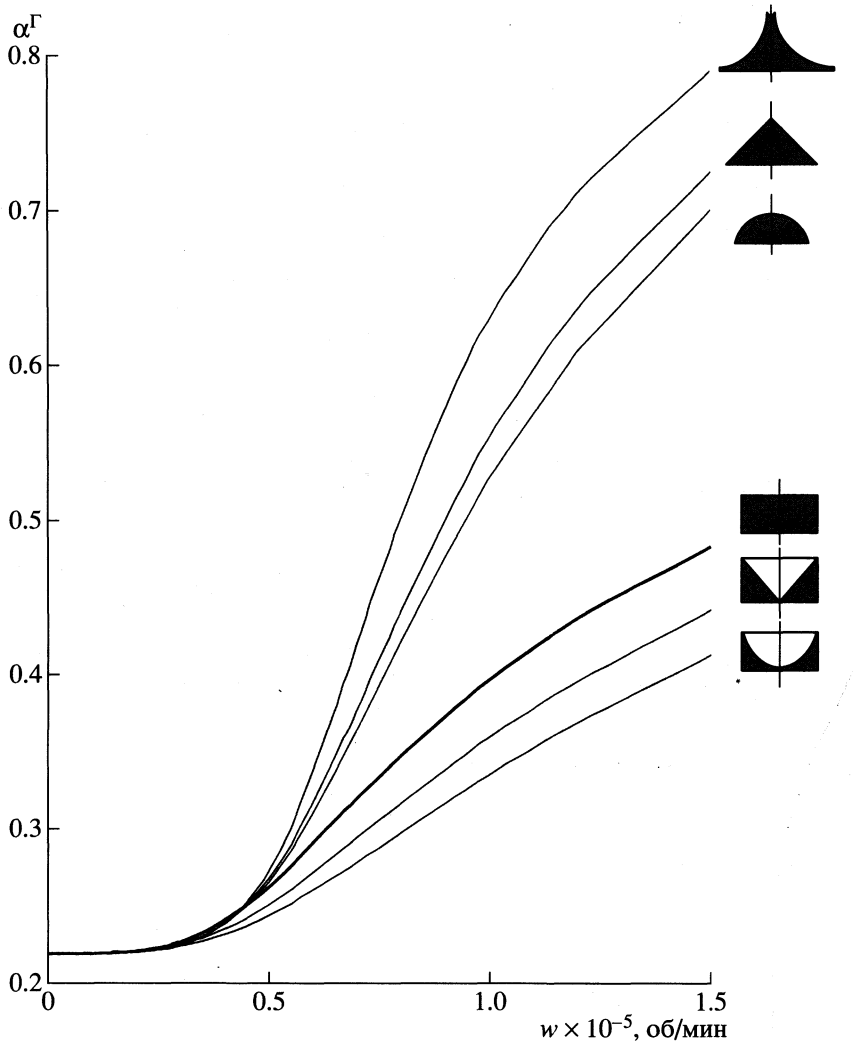


Рис. 2. Влияние скорости вращения ротора (w) на эффективную степень диссоциации иодистого водорода для роторов различной формы. Справа показаны соответствующие сечения роторов.

навливается достаточно быстро. При поиске решения выполнялись два условия: а) суммарные количества иода и водорода в газовой фазе одинаковы $\langle p_{H_2} \rangle = \langle p_{I_2} \rangle$, б) давление иода при R_0 равно 1 атм и не превышает давления насыщенных паров (кристаллический иод отсутствует). В расчете эти условия определяются множителями Лагранжа, минимизирующими энергию Гиббса [4]. Графики зависимости степени превращения от скорости вращения ротора при $R_0 = 10$ см приведены на рис. 2.

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕАКЦИЯ

Рассмотрим реакцию разложения

$$CaCO_3(тв) \rightleftharpoons CaO(тв) + CO_2(г).$$

Карбонат кальция, помещенный в замкнутый объем, будет разлагаться до тех пор, пока не установится равновесное давление углекислого газа $p_{CO_2} = \exp(-\Delta_R G/RT)$. Соединения кальция в газовую фазу не переходят и самопроизвольно не перемещаются по объему (закреплены). В отсутствие поля газ равномерно заполняет весь объем.

Механохимический потенциал твердого тела, закрепленного в поле на уровне q, можно представить в виде

$$\Pi = \mu_0 + \Gamma(q) = \mu_0 + Zq + \gamma_0.$$

Когда все твердое вещество (n молей) закреплено на одном уровне, его энергия Гиббса равна

$$G^{\Gamma} = n\mu_0 + nZq + n\gamma_0.$$

Предполагая, что весь исходный карбонат в условиях поля закреплен на уровне q_s, получим, что

энергия Гиббса реакции разложения карбоната в условиях поля равна

$$\Delta_R G^\Gamma = \Delta_R G + RT\ln\frac{p_{CO_2}(0)}{\langle p_{CO_2}\rangle} + (Z_{CaO} - Z_{CaCO_3})q_s.$$

С учетом того, что

$$Z_{CaO} - Z_{CaCO_3} = -Z_{CO_2},$$

можно определить константу равновесия в условиях поля

$$K^\Gamma = K_p\frac{\langle p_{CO_2}\rangle}{p_{CO_2}(0)}\exp(Z_{CO_2}q_s).$$

Когда весь карбонат расположен тонким слоем на уровне $q = 0$ ($r = r_0$) в полом цилиндрическом роторе, имеем

$$K^\Gamma = K_p\frac{\langle p_{CO_2}\rangle}{p_{CO_2}(0)} = K_p\frac{1 - \exp(-Z_{CO_2})}{Z_{CO_2}}.$$

Выбирая для расчета температуру $T = 973$ K (при этом $K_p = 23$ мм рт. ст.) и $Z_{CO_2} = 1$, что для $r_0 = 10$ см соответствует скорости вращения ~58000 об/мин, получаем $K^\Gamma = 0.632\ K_p$, т.е. эффективная константа равновесия в поле уменьшилась.

Когда весь карбонат в тех же условиях закреплен в тонкой газопроницаемой трубке на оси того же ротора ($q = 1$, $r = 0$), имеем

$$K^\Gamma = K_p\frac{1 - \exp(-Z_{CO_2})}{Z_{CO_2}}\exp(Z_{CO_2}).$$

Теперь $K^\Gamma = 1.718\ K_p$, т.е. эффективная константа равновесия в поле выросла.

Очевидно, что при заданных параметрах поля существует и такой уровень q_s^* закрепления карбоната, на котором поле не смещает равновесие, т.е. $K^\Gamma = K_p$. Это состояние описывается условием

$$[1 - \exp(-Z_{CO_2})]/Z_{CO_2} = \exp(-Z_{CO_2}q_s^*),$$

позволяющим определить

$$q_s^* = \frac{1}{Z_{CO_2}}\ln\left(\frac{Z_{CO_2}}{1 - \exp(-Z_{CO_2})}\right).$$

Для рассматриваемого примера $q_s^* = 0.4587$ и $r_s^*/r_0 = 0.7357$. Можно обратить внимание на то, что этот уровень соответствует радиусу инерции для CO_2 в данном сосуде при данных условиях.

Таким образом, в присутствии внешнего поля можно менять количество разложившегося карбоната. Чтобы добиться минимального разложения, следует поместить карбонат "на дно" сосуда. Максимальное разложение достигается при закреплении карбоната "сверху". Эти эффекты можно усилить изменением формы сосуда. Размещение нелетучих реагентов по отношению к внешнему полю является еще одним параметром, от которого зависят термодинамические характеристики и состав системы в целом.

Итак, мы показали, что термодинамические функции газа в центробежных и гравитационных полях можно записать в виде суммы соответствующей функции в нулевом поле и полевого вклада. Для описания любых равновесных процессов в подобных полях следует использовать эти функции в рамках стандартного термодинамического формализма.

Величины эффектов поля, как видно на примере с диссоциацией карбоната, вполне ощутимы и могут быть использованы при постановке некоторых экспериментальных и прикладных задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
2. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
3. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Российск. хим. журн. 1998. Т. 42. № 3. С. 36.
4. *Абакумов Г.А., Федосеев В.Б.* // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 5. С. 608.
5. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 512 с.
6. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Наука, 1981. 195 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1587–1592

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 667.287.544

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЦИДОФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III) ПРИ ДИССОЦИАЦИИ В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

© 2000 г. Т. Н. Ломова, Л. Г. Андрианова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию после доработки 20.12.98 г.

Представлены результаты исследования скоростей диссоциации комплексов фталоцианина с церием(III), празеодимом(III), неодимом(III), самарием(III), европием(III), гадолинием(III) на катион металла и макроциклический лиганд в зависимости от температуры, состава смешанного растворителя этанол – уксусная кислота и порядкового номера атома металла. Определены параметры активации реакции и найдена линейная зависимость константы скорости от концентрации уксусной кислоты в интервале концентраций 0–0.2 мол. доли. Предложен новый критерий оценки устойчивости комплексов, универсальный по отношению к переменному составу растворителя. Объяснено расположение комплексов в ряду устойчивости.

Сведения по кинетике и механизму реакций диссоциации комплексов фталоцианина (H_2Фц) со щелочно-земельными (магний, бериллий), 3*d*-, 4*d*-, 5*d*-металлами (V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и *p*-металлами (Al, Ga, Sn, Pb) состава 1 : 1 появились в 60-х годах [1–3]. Позднее исследованы аналогичные реакции с участием фталоцианинов Zr, Hf, Si, Ge [4–6]. Комплексы фталоцианина с *f*-элементами (X)МФц (X – ацидолиганд) синтезированы вначале как соединения, выделяемые в небольших количествах при получении дифталоцианинов металлов $МФц_2^{\cdot}$ [7, 8]. Целенаправленный синтез монофталоцианиновых комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) осуществлен в [9]. Здесь же впервые предпринята попытка изучить реакционную способность этих комплексов при диссоциации в протонодонорном растворителе метанол – 3.5 моль/л уксусной кислоты (HOAc). Измерена скорость диссоциации (OAc)SmФц, (OAc)GdФц при 298 K. Зависимость скорости диссоциации от состава смешанного растворителя и температуры, а следовательно, и механизм реакции не исследовались.

На наш взгляд, проводить систематические исследования реакционной способности фталоцианинов РЗЭ (X)МФц целесообразнее в среде этанол – HOAc по двум причинам. Во-первых, опубликован материал по количественному исследованию реакций диссоциации комплексов РЗЭ с аналогом фталоцианина – тетрафенилпорфином (H_2ТФП) в смешанных растворителях состава этанол – (0–1 мол. доли) HOAc [10]. Во-вторых, по нашим данным (табл. 1) в среде метанола реакции дополнительной координации металлфталоцианином молекул растворителя выражены более отчетливо, чем в среде этанола. На это указывает зависимость от природы металла положения полосы $\pi \longrightarrow \pi^*$-перехода в электронных спектрах поглощения (ЭСП) комплексов РЗЭ в метаноле, более существенная, чем в ЭСП в этаноле. На примере комплексов РЗЭ с H_2ТФП мы показали [11], что процессы координации молекул растворителя (L)

$$(X)МТФП + nL \longrightarrow X^- + [M(L)_nТФП]^+, \quad (1)$$

$$(X)МТФП + mL \longrightarrow (X)(L)_mМТФП \quad (2)$$

существенно изменяют общую картину количественных соотношений для реакций диссоциации комплексов по уравнению

$$(X)МТФП + 2H^+_{solv} \longrightarrow H_2ТФП + (X)M^{2+}_{solv}. \quad (3)$$

Ниже представлены результаты исследования скоростей диссоциации фталоцианинов РЗЭ (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) в зависимости от температуры, состава смешанного растворителя этанол–HOAc и природы металла.

Комплексы (X)LnФц (табл. 1) синтезировали реакцией Li_2Фц с соответствующей солью РЗЭ (в мольном соотношении 1 : 2.5) в кипящем ДМСО.

Таблица 1. Положение длинноволновой полосы (λ_{max}, нм) поглощения в электронных спектрах (X)LnФц в метаноле (I) и этаноле (II, Specord M40)

Комплекс	I	II	Комплекс	I	II
(Cl)CeФц	672.8	670.0	(OAc)SmФц	668.4	672.8
(Cl)PrФц	672.8	672.4	(Cl)EuФц	672.0	671.0
(OAc)NdФц	668.4	671.0	(OAc)GdФц	668.4	670.6

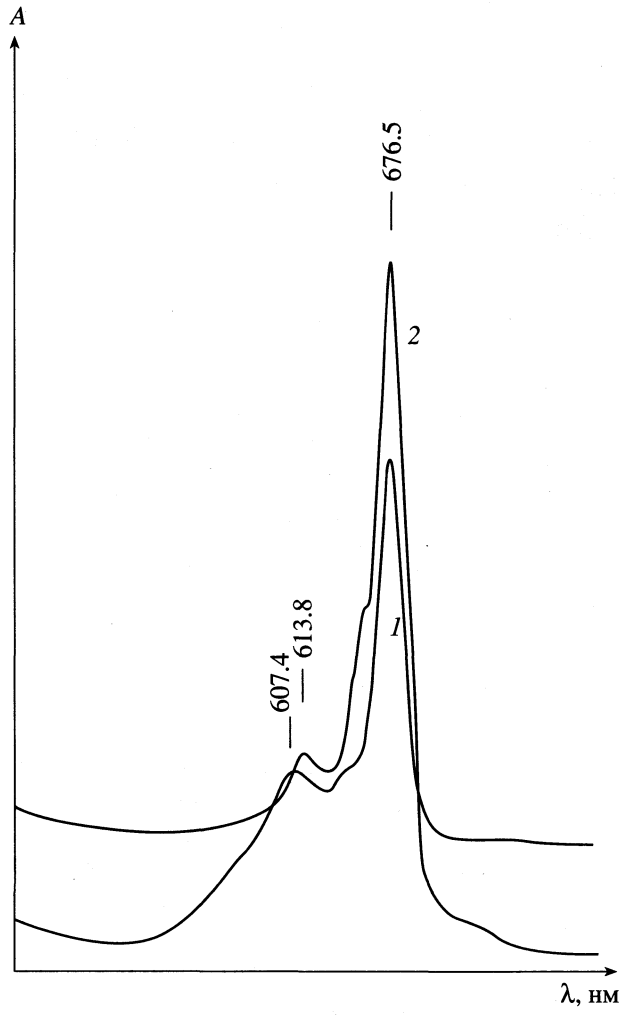


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (Cl)CeФц (*1*) и (OAc)SmФц (*2*) в ДМСО.

Термостатирование заканчивали через 15–20 мин. Реакционную смесь охлаждали и разбавляли двойным объемом воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Выход комплексов ~90%. Литийфталоцианин получали по методике [9] из фталоцианина и бутиллития. Электронные спектры поглощения комплексов РЗЭ (рис. 1, табл. 1) соответствуют данным [9, 12] для монофталоцианинов металлов.

Направление и скорости реакций диссоциации комплексов (X)LnФц в среде этанол–HOAc определяли спектрофотометрически. В ходе реакции выделяется свободный фталоцианин, который количественно остается в растворе (уравнение, аналогичное (3)). Это следует из спектров комплексов в указанных смешанных растворителях, снятых в ходе термостатирования растворов при 288–333 K (рис. 2). Заметим, что при диссоциации на макроцикл и катион металла фталоцианинов *p*- и *d*-металлов в концентрированной

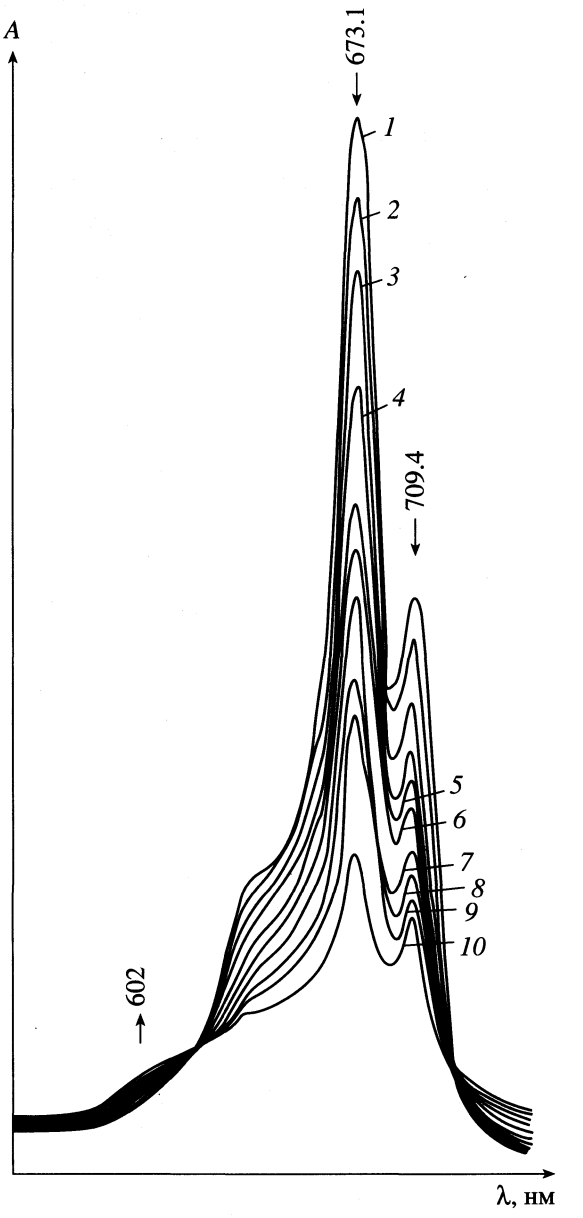


Рис. 2. Электронные спектры поглощения (Cl)PrФц в среде этанол – 0.07 моль/л HOAc при 293 K и $[(Cl)PrФц] = 2 \times 10^{-5}$ моль/л. *1* – $\tau = 0$, *10* – $\tau = \infty$, *2–9* – промежуточные моменты времени (спектр *10* соответствует $H_2Фц$).

H_2SO_4 при $T > 373$ K происходят быстрое протонирование и разрушение фталоцианина до слабоокрашенных производных бензола [1, 2]. Фталоцианины РЗЭ неустойчивы в холодной H_2SO_4. Такое различие в механизме реакции диссоциации комплексов *f*-металлов в среде этанол–HOAc, с одной стороны, и *p*- и *d*-металлов в серной кислоте – с другой, впервые обнаружено на примере (OAc)YФц [13]. В реакции, аналогичной (3), фталоцианин не протонируется по внешнецикличесским атомам азота и не разрушается вследствие

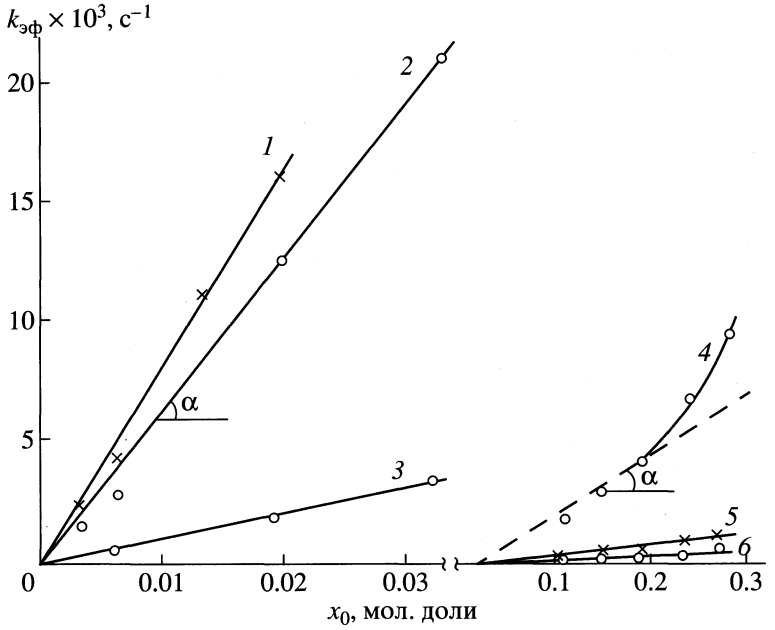


Рис. 3. Зависимости констант скорости диссоциации (X)LnФц от концентрации уксусной кислоты в этаноле; Ln: *1* – церий, *2* – празеодим, *3* – неодим, *4* – самарий, *5* – европий, *6* – гадолиний.

слишком низкой кислотности этанольных растворов HOAc (pK_a = 10.41 [14]). Таким образом, в реакционной смеси комплекс РЗЭ–протонодонорный растворитель присутствуют только два окрашенных соединения (X)LnФц, находящиеся в растворе в виде катионов $[M(L)_nФц]^+$ благодаря наличию равновесия, аналогичного равновесию (1), в ходе реакции полностью превращается в $H_2Фц$ с сохранением изобестической точки в ЭСП при λ = 607 нм для всех исследованных комплексов.

В табл. 2–4 приведены константы скорости реакции диссоциации, рассчитанные по уравнению первого порядка с использованием зависимости [15]:

$$c_0/c_\tau = (A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty). \quad (4)$$

Здесь c_0, c_τ, A_0, A_τ – начальные и текущие концентрации комплекса и оптические плотности раствора при рабочей длине волны, A_∞ – конечная оптическая плотность. Для определения параметров активации реакции и нахождения полного кинетического уравнения исследовали температурную и концентрационную (по [HOAc]) зависимость $k_{эф}$. Зависимость констант скорости при стандартной температуре от исходной концентрации HOAc в этаноле (x_0, мол. доли) описывается уравнением прямой при невысоких значениях x_0 (рис. 3)

$$k_{эф}(298\ K) = x_0 \operatorname{tg}\alpha. \quad (5)$$

По условию проведения кинетического эксперимента – большой избыток кислоты по отношению к металлопорфирину (табл. 2) – справедливо соотношение

$$k_{эф} = k_v[H^+_{solv}]^n. \quad (6)$$

Здесь k_v – истинная константа скорости, H^+_{solv} – активная частица в акте диссоциации двух первых

Таблица 2. Константы скорости ($k_{эф} \times 10^3$, $с^{-1}$) диссоциации комплексов фталоцианина с лантанидами(III) в смешанных растворителях этанол–уксусная кислота

x_0	288.2 K	293.2 K	298.2 K	x_0	298.2 K	303.2 K
	(Cl)CeФц				(Cl)PrФц	
0.0040	1.855 ± 0.003	2.08 ± 0.04	2.34 ± 0.04	0.0040	1.29 ± 0.02	2.02 ± 0.08
0.0078	2.55 ± 0.02	3.24 ± 0.03	4.1 ± 0.2	0.0078	3.6 ± 0.1	3.7 ± 0.1
0.0160	5.1 ± 0.5	7.7 ± 0.6	11.2 ± 0.7	0.0240	12.6 ± 0.1	13.1 ± 0.3
0.0240	8.3 ± 0.6	11.6 ± 0.8	16.1 ± 0.9	0.0401	21.0 ± 0.5	

Примечание. [(X)LnФц] = 2×10^{-5} моль/л; x_0 – начальная концентрация HOAc, мол. доли.

Таблица 3. Константы скорости ($k_{эф} \times 10^3$, $с^{-1}$) диссоциации комплексов фталоцианина с Nd и Sm в смешанных растворителях этанол–уксусная кислота

x_0	293.2 K	298.2 K	x_0	298.2 K	308.2 K	318.2 K
	$(CH_3COO)NdФц$			$(CH_3COO)SmФц$		
0.0078	0.31 ± 0.01	0.516 ± 0.007	0.095	1.7 ± 0.1		
0.0240	1.1 ± 0.1	1.86 ± 0.06	0.123	2.7 ± 0.1	4.7 ± 0.1	6.4 ± 0.1
0.0401	2.41 ± 0.06	3.5 + 0.1	0.166	4.1 ± 0.2	7.4 ± 0.2	12.0 ± 0.8
			0.209	6.8 ± 0.4	10.5 ± 0.6	20 ± 1
			0.247	9.6 ± 0.7		

Примечание см. табл. 2.

Таблица 4. Константы скорости ($k_{эф} \times 10^3$, $с^{-1}$) диссоциации комплексов фталоцианина с Eu и Gd в смешанных растворителях этанол–уксусная кислота

x_0	298.2 K	303.2 K	313.2 K	323.2 K	x_0	298.2 K	313.2 K	323.2 K	333.2 K
	(Cl)EuФц					$(CH_3COO)GdФц$			
0.095	0.072 ± 0.001				0.0809	0.0407 ± 0.0001			
0.123	0.830 ± 0.001	0.99 ± 0.02	1.41 ± 0.01	1.97 ± 0.05	0.123	0.099 ± 0.008	0.325 ± 0.004	0.64 ± 0.02	1.35 ± 0.03
0.166	0.498 ± 0.002	0.56 ± 0.01	0.98 ± 0.01	1.72 ± 0.01	0.166	0.24 ± 0.03	0.538 ± 0.009	0.97 ± 0.02	1.76 ± 0.02
0.209	0.2588 ± 0.0001	0.30 ± 0.01	0.569 ± 0.006	1.05 ± 0.02	0.209	0.44 ± 0.04	0.99 ± 0.002	1.55 ± 0.08	2.63 ± 0.08
0.247	1.14 ± 0.04				0.247	0.61 ± 0.02			

Примечание см. табл. 2.

связей Ln–N. В настоящее время равновесные концентрации H^+_{solv} в средах этанол–HOAc, необходимые для нахождения значения n в уравнении (6) и полного кинетического уравнения диссоциации комплексов, не определены. Носителем протона в среде этанол–HOAc являются частицы C_2H_5OH, CH_3COOH, $CH_3COOH_2^+$ и $C_2H_5OH_2^+$ благодаря наличию в растворе равновесий автопротолиза ($K_s = 10^{-18}$ для этанола, и 10^{-10}–10^{-15} для уксусной кислоты [16]) и кислотно-основного равновесия

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + CH_3COO^- \quad (7)$$

с $pK_a = 10.41$ [14]. Очевидно, что в средах с низкими концентрациями HOAc преобладает равновесие (7), а частицей, активной в реакции диссоциации (H^+_{solv}), выступает $C_2H_5OH_2^+$. При невысоких значениях $[HOAc]_0$ для случая слабой кислоты справедливо соотношение

$$[CH_3COOH] = ([C_2H_5OH_2^+][CH_3COO^-])/K_a = = [C_2H_5OH_2^+]^2/K_a \cong [HOAc]_0 . \quad (8)$$

Уравнение (5) при этих условиях преобразуется в (9):

$$k_{эф}(298\ K) = tg\alpha \times (1/K_a)[C_2H_5OH_2^+]^2. \quad (9)$$

Пропорциональность величин $k_{эф}$(298 K) и $[HOAc]_0$ (рис. 3) и, следовательно, величин $k_{эф}$(298 K) и $[C_2H_5OH_2^+]^2$ свидетельствует о втором порядке реакции диссоциации (X)LnФц по $[C_2H_5OH_2^+]$ ($[H^+_{solv}]$). Отсюда следует, что в уравнении (6) $n = 2$. Приравняв правые части уравнений (6) и (9), получаем

$$k_v = (1/K_a)\,tg\alpha . \quad (10)$$

Поскольку значение pK_a уксусной кислоты в этаноле определено лишь в работе [14], мы не рискуем приводить здесь численных значений k_v, которые можно было бы рассчитать по уравнению (10). Однако, определив $tg\alpha$ для всех комплексов (X)LnФц обработкой зависимости $k_{эф}(298\ K) - f(x_0)$ (рис. 3) методом наименьших квадратов (табл. 5), мы впервые можем получить универсальный для всех составов смешанного растворителя этанол–HOAc в интервале 0–0.2 мол. доли HOAc ряд устойчивости металлфталоцианинов, что не удается сделать, исходя из значений $k_{эф}$:

$$(Cl)CeФц < (Cl)PrФц < (Cl)NdФц < < (OAc)SmФц < (Cl)EuФц < (Cl)GdФц. \quad (11)$$

Кроме того, после появления надежных значений pK_a уксусной кислоты в этаноле можно будет рассчитать значения k_v, $с^{-1}$ (мол. доли)$^{-2}$.

Следует заметить, что природа ацидолиганда в составе комплексов в ряду (11), по-видимому, не играет существенной роли в реакциях диссоциации комплексов по связям Ln–N, так как при растворении комплексы, как уже отмечалось, теряют ацидолиганд и находятся в растворе в виде $[LnФц]^{+}_{solv}$ в концентрации 2×10^{-5} моль/л. Несмотря на необходимость экспериментальной проверки, это предположение можно считать обоснованным с учетом данных авторов по кинетике диссоциации (X)LnТФП в зависимости от природы X^- (Cl^-, Br^-, CH_3COO^-) [11], а также данных для комплексов фталоцианинов *d*-металлов в степенях окисления, больше двух [17].

По данным табл. 5, устойчивость комплексов в ряду (11) изменяется немонотонно: при переходе от комплекса церия к комплексу празеодима и от комплекса европия к комплексу гадолиния наблюдается небольшое изменение величины $b = K_a k_v$. В остальных случаях у соседних комплексов значение *b* изменяется в 3–6 раз. Аналогично, изменение в величинах *E* и $\Delta S^{\neq}$ при одних и тех же значениях $[HOAc]_0$ для двух соседних комплексов в ряду (11) неодинаковы. Общей тенденцией является рост величин *E* и $\Delta S^{\neq}$ с увеличением порядкового номера лантанида. Однако при переходе от (Cl)EuФц к (OAc)GdФц изменения величин *E* и $\Delta S^{\neq}$ незначительны, а при переходе от (Cl)CeФц к (Cl)PrФц в средах с $[HOAc]_0 = 0.14$ и 0.28 моль/л величины *E* и $\Delta S^{\neq}$ резко уменьшаются. На наш взгляд, такие изменения не случайны. Они связаны с наличием ковалентного вклада в донорно-акцепторные связи Ln–N за счет участия *f*-орбиталей металла в образовании дативных π-связей Ce⟶N (электронная конфигурация церия $4f^1$) и Eu⟵N (электронная конфигурация европия $4f^6$). Этому благоприятствует электронодонорная и электроноакцепторная способность ароматического макроцикла и стремление атомов Ce или Eu в комплексах к устойчивому f^0- и f^7-состоянию.

Однако данная тенденция выражена у комплексов H_2Фц намного слабее, чем у комплексов H_2ТФП. Комплекс (Br)CeТФП настолько устойчивее комплексов других лантанидов, что приближается по свойствам к комплексам *d*-металлов [18]. Это связано, вероятно, с $f \longrightarrow d$-конверсией $4f$-электрона в комплексе. Европий образует с H_2ТФП комплекс более устойчивый, чем комплекс гадолиния. Величина $k_{эф}$(298 K) в среде этанол – 0.14 моль/л HOAc составляет 4.3×10^{-4} и 14.9×10^{-4} $с^{-1}$ для (Cl)EuТФП и (Cl)GdТФП соответственно. Вероятно, во фталоцианинах РЗЭ вследствие меньшего радиуса координирующей полости макроцикла по сравнению с порфиринами [19] атом металла расположен менее планарно, что приводит к ухудшению условий образования дативных π-связей.

Таблица 5. Значения $b = K_a k_v$(298 K) и эффективные параметры активации реакции (3) для комплексов (X)LnФц в смешанных растворителях этанол–HOAc

$[HOAc]_0$, моль/л	*E*, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)
(Cl)CeФц, $b = 65.6$		
0.07	16.5 ± 0.4	248 ± 2
0.14	34.1 ± 0.7	184 ± 2
0.28	57 ± 2	120 ± 6
0.043	46.9 ± 0.1	149 ± 2
(Cl)PrФц, $b = 51.2$		
0.07	66.8	84
0.14	7.63	274
0.28	1.19	285
(OAc)NdФц, $b = 8.75$		
0.14	73.3	69.7
0.28	77.4	45.2
0.71	56.0	112
(OAc)SmФц, $b = 2.57$		
2.13	33 ± 8	190 ± 26
2.84	42 ± 2	159 ± 8
3.55	44 ± 10	148 ± 34
(Cl)EuФц, $b = 0.425$		
2.13	27.9 ± 0.2	218 ± 1
2.84	45 ± 1	164 ± 5
3.55	51.2 ± 0.1	150 ± 1
(OAc)GdФц, $b = 0.397$		
2.13	62 ± 4	122 ± 15
2.84	51 ± 2	150 ± 6.5
3.55	42 ± 5	176 ± 16

Примечание. Величины *E* рассчитаны из температурной зависимости $k_{эф}$ по уравнению Аррениуса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березин Б.Д.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 12. С. 2474.
2. *Березин Б.Д.* // Там же. 1964. Т. 38. № 4. С. 850.
3. *Березин Б.Д.* Исследование физико-химических свойств комплексных соединений фталоцианина: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИОНХ АН УССР, 1986. 56 с.
4. *Березин Б.Д., Акопов А.С., Лапшина О.Б.* // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. № 2. С. 450.
5. *Березин Б.Д., Акопов А.С.* // Там же. 1974. Т. 16А. № 10. С. 2334.
6. *Акопов А.С., Березин Б.Д., Зубкова О.С.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново: ИХТИ, 1978. С. 18.

7. *Кирин И.О., Москалев П.Н., Макашев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 8. С. 1951.
8. *Gian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss H.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 3162.
9. *Субботин Н.Б., Томилова Л.Г., Костромина Н.А., Лукьянец Е.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 56. № 2. С. 397.
10. *Ломова Т.Н., Андрианова Л.Г., Березин Б.Д.* // Там же. 1987. Т. 61. № 11. С. 2921.
11. *Ломова Т.Н., Андрианова Л.Г., Березин Б.Д.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 84. № 11. С. 2887.
12. *Субботин Н.Б.* Синтез, структура и свойства фталоцианинов редкоземельных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОНХ АН УССР, 1988. 129 с.
13. *Ломова Т.Н., Андрианова Л.Г., Березин Б.Д.* // Тез. докл. III Российск. конф. "Химия и применение неводных растворов", Иваново, 1993. Ч. II. С. 224.
14. *Табагуа И.Д., Цурцумия М.М., Измайлов Н.А.* // Тр. Сухумского пед. ин-та. 1962. № 15. С. 103.
15. *Яцимирский К.Б.* Кинетические методы анализа. М. : Химия, 1967. 199 с.
16. *Крешков А.П.* Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. С. 35.
17. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфирина и фталоцианина. М.: Наука, 1978. С. 142.
18. *Ломова Т.Н., Андрианова Л.Г., Березин Б.Д.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 8. С. 2141.
19. *Scheiclf W.R.* Porphyrin stereochemistry // The porphyrins / Ed. by D. Dolphin. N. Y., San Francisco; L.: Acad. Press, 1978. P. 463.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1593–1596

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ РАЗНОРОДНЫХ ЛИГАНДОВ

© 2000 г. Ю. М. Поташников, Ю. В. Чурсанов, С. Л. Горцевич

Тверской государственный технический университет

Поступила в редакцию 09.03.99 г.

Изучены скорость и механизм процессов растворения Ag_2S в присутствии окислителя – сульфата железа(III) и смеси лигандов – тиоцианата калия и тиомочевины. Установлено, что в процессе растворения образуются смешанные комплексы вида $[Ag(SCN)_m(SCN_2H_4)_n]^{1-m}$. Определены кинетические параметры гетерогенного процесса и обнаружена зависимость скорости растворения Ag_2S от мольного отношения тиоцианата и тиомочевины.

Ранее изучены процессы растворения сульфида серебра в присутствии однородных лигандов – цианида калия [1], тиомочевины [2, 3] и тиоцианата калия [4, 5]. Представляло интерес исследовать системы, содержащие два и более лигандов, образующих с серебром смешанные комплексы. Последние обладают повышенной устойчивостью в растворах по сравнению с однородными [6]. По данным [7] нами рассчитаны константы присоединения (pK) тиоцианатных (Tcy), тиомочевинных (Tu) и тиосульфатных (Ts) лигандов к однородным комплексам серебра (табл. 1). Первая строка таблицы характеризует константы диссоциации (pK) соответствующих однородных комплексов. Данные, приведенные ниже, являются разностями между показателями констант однородных и смешанных комплексов. Из табл. 1 следует, что наибольшей относительной прочностью обладают смешанные комплексы $[Ag(S_2O_3)_2(NCS)]^{4-}$, $[Ag(N_2H_4CS)_2(NCS)_2]^-$, $[Ag(N_2H_4CS)_2(NCS)]$.

Соответствующие реакции растворения сульфида в присутствии тиоцианата и тиомочевины могут протекать по схемам:

$$Ag_2S + 2Fe^{3+} + 2n\text{Tu} + 2m\text{Tcy}^- = 2[AgTu_nTcy_m]^{1-m} + 2Fe^{2+} + S, \quad (1)$$

$$Ag_2S + 8Fe^{3+} + 2n\text{Tu} + 2m\text{Tcy}^- + 4H_2O = 2[AgTu_nTcy_m]^{1-m} + 8Fe^{2+} + H_2SO_4 + 6H^+. \quad (2)$$

Железо(III) находится в растворах в виде комплексов $[FeTcy_x]^{3-x}$ или по данным [4] $[FeTu_2]^{3+}$.

Учитывая состав образующихся комплексов, наиболее интересно было исследовать влияние соотношения концентраций лигандов на кинетические параметры и механизм гетерогенной реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения скорости растворения сульфида серебра использовали методику вращающегося диска, позволяющую изучать кинетику гетерогенных процессов в условиях регулируемой конвективной диффузии. Установка вращающегося диска, приготовление компактных образцов сульфида серебра и методика эксперимента описаны в [5, 6]. Скорость реакции определяли по изменению концентрации серебра в растворе методами химического и спектрофотометрического анализа [8, 9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии чистого тиоцианата и сульфата железа(III) рассмотрена в [5]. Расчеты изменения энергии Гиббса показали возможность протекания реакции с окислением сульфидной серы до элементарной (ΔG°_{298} = –48.80 кДж/моль) и до сульфата (ΔG°_{298} = –105.84 кДж/моль). Получены сле-

Таблица 1. Константы присоединения лигандов с образованием смешанных комплексов типа $[Ag(L_1)(L_2)]$ (по данным [7])

L_1	L_2 = Tcy	L_2 = Ts	L_2 = Tu	L_2 = 2Ts	L_2 = 2Tu	L_2 = 3Tu
–	7.03	9.28	8.35	12.43	10.79	13.60
Tcy	1.61	3.52	2.87	6.46	5.51	–
2Tcy	1.33	4.70	2.48	–	4.71	–
3Tcy	0.62	–	2.50	–	–	–
Ts	1.27	3.15	2.56	–	4.16	–
2Ts	1.06	–	2.06	–	–	–

Обозначения: Tcy – SCN^-; Tu – N_2H_4CS; Ts – $S_2O_3^{2-}$.

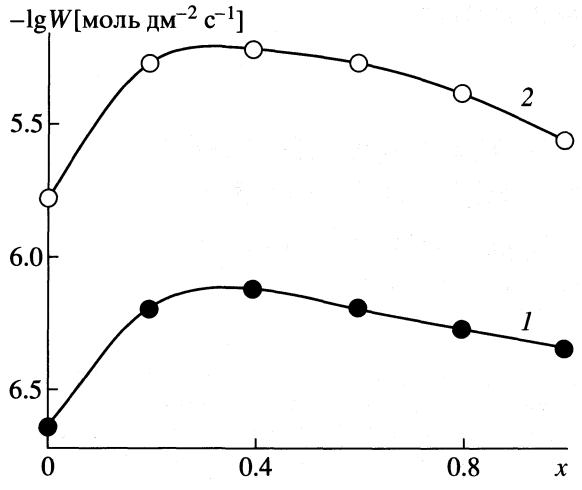


Рис. 1. Зависимости скорости растворения сульфида серебра от мольной доли тиомочевины в изомолярной смеси тиомочевина–тиоцианат; [Tu] + [Tcy] = 0.25 (*1*) и 1.0 M (*2*); $[Fe^{3+}]$ = 0.01 M, T = 298 K.

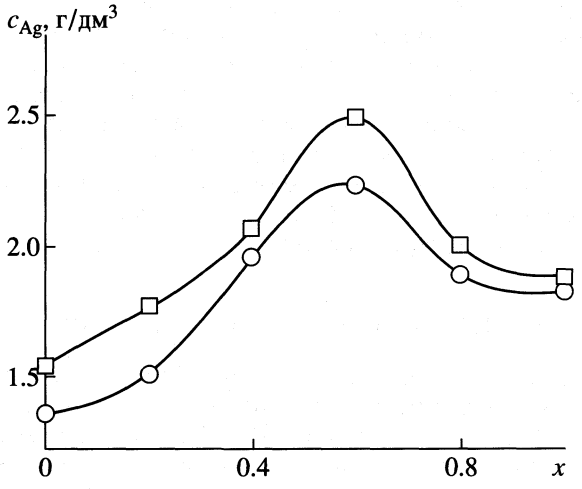


Рис. 2. Зависимости растворимости сульфида серебра от мольной доли тиомочевины в изомолярной смеси тиомочевина–тиоцианат; [Tu] + [Tcy] = 0.25 (*1*) и 1.0 M (*2*).

дующие кинетические параметры процесса: константа скорости $k_{298} = 6.19 \times 10^{-6}$ моль$^{-0.36}$ дм$^{2.08}$ с$^{-1}$, энергия активации E_a = 19.1 кДж/моль и зависимость скорости от интенсивности перемешивания вида $W = f(\omega)$. Все это свидетельствует о возможности лимитирования процесса диффузией продуктов через слой образующейся при реакции серы.

Окисление Ag_2S сульфатом железа(III) в растворе тиомочевины, по нашим данным, также лимитировано внешнедиффузионной стадией. Исходя из представления о диффузии реагента, соответствующее уравнение имеет вид

$$W = \frac{1}{2}\frac{dc_{Ag}}{d\tau} = k[Fe^{3+}]^{n_1}[Tu]^{n_2}\omega^{n_3}, \qquad (3)$$

где W – скорость перехода серебра в раствор, моль дм$^{-2}$ с$^{-1}$; 1/2 – коэффициент, учитывающий стехиометрию реакции; $k = A_0\exp(-E_a/RT)$ – константа скорости, n_1 и n_2 – частные порядки по концентрациям окислителя и комплексообразователя; n_3 – порядок по частоте вращения диска.

Из уравнения (3) при постоянной концентрации серной кислоты 0.05 M ($[H^+]$ = 0.1 M) могут быть вычислены частные порядки по окислителю (Fe^{3+}) – 0.3, по тиомочевине – 1.8, эффективная энергия активации 42.9 ± 1.1 кДж/моль и константа скорости 6×10^{-6} моль$^{-1.15}$ дм$^{4.45}$ с$^{-0.65}$. Эти данные обнаруживают явное противоречие между диффузионным характером процесса ($n_3 \approx \approx 0.5$) и сравнительно высоким значением энергии активации и порядком по концентрации, отличающимся от 1. Следовательно, медленной стадией процесса является не диффузия реагента, а отвод комплексов от границы фаз. В этом случае кинетические параметры необходимо рассчитывать по уравнению

$$W = k(c_s - c_{Ag})\omega^{0.5}, \qquad (4)$$

где c_s – концентрация продуктов реакции у поверхности твердой фазы. Принимая, что в диффузионном режиме величина c_s близка к равновесной концентрации серебра в гетерогенной системе Ag_2S–Tu–Fe(III)–H_2SO_4, мы рассчитали энергию активации по температурной зависимости константы скорости, определяемой по начальному участку кинетической кривой при $c_{Ag} \longrightarrow 0$. В этом случае $k = W/c_s$. В интервале температур 288–308 K значение E_a = 26.0 ± 1.0 кДж/моль, а $k = 2.43 \times 10^{-5}$ дм/с$^{0.65}$. Эти данные хорошо соответствуют результатам [10].

Рассмотрим теперь, как изменение соотношения двух разнородных лигандов изменяет характер гетерогенного процесса. На рис. 1 приведены зависимости скорости перехода серебра в раствор от концентрации тиомочевины в изомолярной смеси с тиоцианатом калия. Максимум на концентрационной зависимости подтверждает влияние состава комплекса на процесс растворения. Максимальное значение скорости приходится на отношения [Tu] : [Tcy] в пределах 1 : 1 – 1 : 2, что соответствует образованию комплексов [AgTuTcy], $[AgTu_2Tcy_2]$ или $[AgTuTcy_2]^-$. Аналогичный характер имеет и полученная нами зависимость растворимости Ag_2S от концентрации (рис. 2). В этом случае суммарная реакция окисления сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов может соответствовать схеме:

$$Ag_2S + 2Fe^{3+} + 2Tu + 2Tcy^- = \\ = 2[AgTuTcy] + 2Fe^{2+} + S. \qquad (5)$$

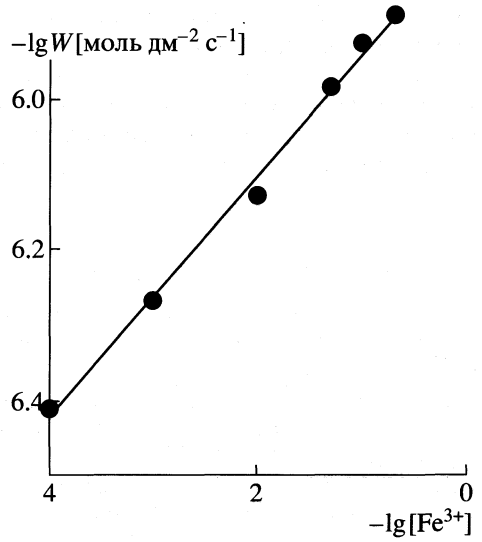


Рис. 3. Зависимость скорости растворения сульфида серебра от концентрации окислителя – ионов Fe(III) в растворе, содержащем смесь тиомочевины и тиоцианата калия, [Tu] = 0.1 M, [Tc] = 0.15 M, T = 298 K, $\omega = 10\ с^{-1}$.

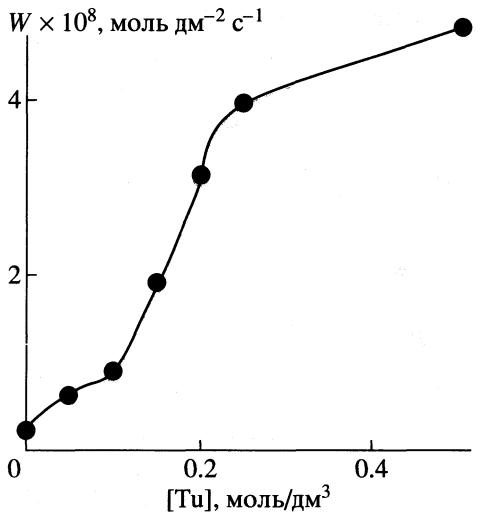


Рис. 4. Зависимость скорости растворения сульфида серебра от концентрации тиомочевины в растворе, содержащем смесь тиомочевины и тиоцианата калия, $[Fe^{3+}] = 0.01$ M, [Tcy] = 0.25 M, T = 298 K, $\omega = 10\ с^{-1}$.

Рассчитанная нами величина ΔG°_{298} данной реакции составила −77.78 кДж/моль. При увеличении мольной доли тиомочевины скорость растворения растет, что объясняется увеличением скорости диффузии за счет образования более прочного смешанного комплекса и соответствующего роста концентрации серебра у реакционной поверхности. В области максимальных скоростей наблюдается снятие диффузионных ограничений, и проявляется тормозящее действие химической реакции. Об этом свидетельствует резкое уменьшение порядка по частоте вращения диска (практически до нуля) и удвоение величины эффективной энергии активации (49.3 кДж/моль). Зависимость скорости от концентрации окислителя и каждого из лигандов показаны на рис. 3, 4.

Отдельно рассмотрим роль кислоты в данном процессе (рис. 5). При малых концентрациях она не столь заметна, однако, при достаточно высокой кислотности среды может протекать [4] параллельная реакция:

$$Ag_2S + 2Tu + 2Tcy^- + 2H^+ = \\ = 2[AgTuTcy] + H_2S. \qquad (6)$$

Поэтому в диапазоне изменения концентраций окислителя 10^{-4}–0.5, тиомочевины 0–0.25, тиоцианата 0–0.25, концентрации кислоты 0.1–2.0 моль/дм^3 скорость перехода серебра в раствор может быть описана уравнением

$$W = 4.14 \times 10^4 [Fe]^{0.16} [Tu]^{0.51} [Tcy]^{1.04} [H^+]^{0.46} \times \\ \times \exp(-49347/RT). \qquad (7)$$

Из уравнения (7) рассчитана константа скорости реакции, для 298 K она составила $9.26 \times \\ \times 10^{-5}$ моль$^{-1.17}$ дм$^{4.51}$ с$^{-1}$. В табл. 2 приведены кинетические характеристики процессов растворения сульфида серебра в присутствии чистых тиоцианата калия и тиомочевины, а также в их смеси.

Дальнейшее увеличение доли тиомочевины в смеси ([Tu] : [Tcy] > 1 : 1) повышает скорость химической стадии за счет изменения природы промежуточного состояния (активированного комплекса) и переводит процесс в диффузионный режим, что и наблюдается в растворах чистой тиомочевины. Снижение скорости суммарного процесса в чистой тиомочевине связано с уменьшением концентрации серебра у поверхности твердой фазы.

В заключение отметим, что измерение скорости растворения в подобных системах может

Таблица 2. Кинетические параметры процесса растворения Ag_2S при образовании однородных и смешанных комплексов тиоцианата и тиомочевины

L	$k \times 10^6$	n'_2	n_2	n_1	n_3	E_a	Режим
Tcy	6.19	0.97	–	0.39	0	19.0(32.0)	I
Tcy + Tu	92.6	1.04	0.52	0.16	0.07	49.3	II
Tu	24.3	–	1.80	0.35	0.39	26.0	III

Обозначения: k – константа скорости; n'_2, n_2, n_1 и n_3 – порядки реакции по [Tcy], [Tu], $[Fe^{3+}]$ и по частоте вращения диска соответственно; E_a – энергия активации, кДж/моль; режимы: I – смешанный (кинетический), II – кинетический, III – диффузионный.

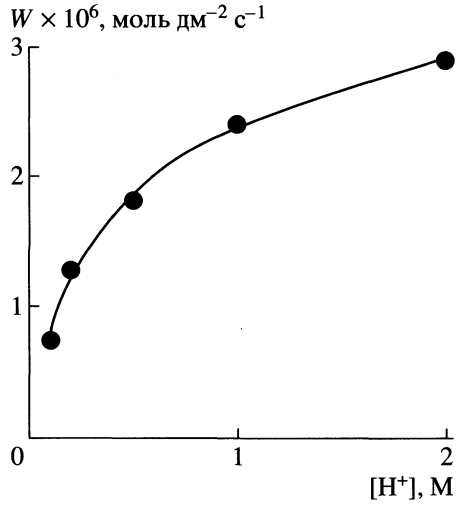


Рис. 5. Зависимость скорости растворения сульфида серебра от концентрации кислоты в растворе, содержащем смесь тиомочевины и тиоцианата калия; [Tu] = = 0.1 M, [Tc] = 0.15 M, T = 298 K, $\omega = 10$ с$^{-1}$.

служить одним из методов физико-химического исследования процессов комплексообразования [10], поскольку позволяет судить об относительном содержании лигандов, входящих в состав смешанного комплекса. Что же касается преимуществ изученного комплексного реагента перед традиционными, то они заключаются в следующем: при отношении концентраций [Tu] : [Tcy] = 1 : 2 повышаются скорость растворения и растворимость сульфида серебра. И хотя тиомочевина быстро окисляется ионами Fe^{3+} до дисульфида формамида $[(NH_2)_2CSSC(NH_2)_2]^{2+}$, реакция растворения продолжает протекать с достаточной скоростью благодаря присутствию более устойчивых к окислению ионов SCN^-. Предложенная система может быть прототипом экологически безопасного комплексного реагента для гидрометаллургического извлечения серебра из руд и вторичного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Букетов Е.А., Угорец М.З.* Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука, 1975. 326 с.
2. *Каковский И.А., Набойченко С.С.* Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. С. 272.
3. *Каковский И.А., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
4. *Каковский И.А., Хмельницкая О.Д., Панченко А.Ф.* Физические и химические основы переработки минерального сырья. М.: Наука, 1982. С. 148–155.
5. *Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Горцевич С.Л.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1181.
6. *Фридман Я.Д.* Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений металлов и их устойчивость в растворах. Фрунзе: Илим, 1966. 311 с.
7. *De Marco D., Bellomo A., De Robertis A.* // J. Anorg. Nucl. Chem. 1990. V. 42. P. 599.
8. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
9. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
10. *Поляк Э.А.* // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 9. С. 1873.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1597–1601

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124+541.49+542.938+546.3

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ 3*d*-МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2000 г. М. Н. Копылович, А. К. Баев, А. А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 10.06.99 г.

Определены энергии активации процесса полиядерного гидролиза ионов Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} по данным потенциометрического изучения с использованием коэффициентов трансформации. Показано, что кинетические параметры процесса образования полиядерных гидроксокомплексов указанных ионов металлов закономерно связаны с их термодинамическими свойствами и электронным строением. Оценены энергии активации ионов Fe^{2+} и Mn^{2+}.

В литературе отсутствуют количественные данные о кинетике образования гидроксокомплексов гидролизующихся ионов металлов в водных растворах. Очевидно, это связано с тем, что при изучении кинетики образования гомополи- и особенно гетероядерных гидроксокомплексов ионов металлов в водных растворах определить конкретную схему процесса сложно, а часто и невозможно вследствие многообразия протекающих процессов. Следовательно, в данном случае желательно иметь методику расчета, которая позволит определить кинетические параметры, в частности значения энергий активации, непосредственно из зависимости концентрации от времени при различных температурах. Н.М. Эмануэлем и Д.Г. Кнорре была предложена такая методика расчета при помощи коэффициентов трансформации [1]. Использование коэффициентов трансформации позволяет обойтись без определения абсолютных значений скорости, которое всегда связано с большими погрешностями. При этом для определения энергии активации не требуется знать аналитического уравнения кинетической кривой. Кроме того, в данном случае достаточно располагать кинетическими кривыми для любого параметра системы, однозначно связанного с концентрациями реагирующих веществ или продуктов реакции [1].

При образовании полиядерных гидроксокомплексов депротонирование аква-ионов и моноядерных гидроксоформ ионов металлов при добавлении в раствор щелочи должно протекать практически мгновенно, как и любая реакция нейтрализации. Образование же полиядерных гидроксоформ связано с ориентацией моноядерных комплексов в пространстве и удалением лигандов (молекул воды) из координационной сферы. Очевидно, что этот процесс должен протекать медленнее моноядерного гидролиза и являться лимитирующей стадией всего процесса. Допустим, что моноядерные гидроксокомплексы объединяются между собой с образованием димеров в соответствии с уравнениями:

$$2MOH(H_2O)_5^{2+} = M_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+} + 2H_2O, \quad (1)$$

$$M(OH)_2(H_2O)_4^{+} + M(H_2O)_6^{3+} = M_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+} + 2H_2O. \quad (2)$$

Поскольку в реакциях (1) и (2) потребляются ионы $MOH(H_2O)_5^{2+}$ и $M(OH)_2(H_2O)_4^{4+}$, то сдвигаются вправо и равновесия депротонирования соответствующих форм M^{3+}:

$$M(H_2O)_6^{3+} = M(H_2O)_5OH^{2+} + H^+, \quad (3)$$

$$MOH(H_2O)_5^{2+} = M(OH)_2(H_2O)_4^{+} + H^+, \quad (4)$$

что приводит к уменьшению значения pH. Очевидно, что образованию одного гидроксильного мостика в гидроксополимере соответствует отщепление одного протона. Следовательно, процесс полиядерного гидроксокомплексообразования количественно взаимосвязан с концентрацией свободных протонов в растворе. Это позволяет использовать зависимости $pH = f(\tau)$ для изучения кинетики процесса полиядерного гидролиза ионов металлов с использованием коэффициентов трансформации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения светопоглощения проводили на фотометре КФК-3. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Потенциометрическое изучение кинетики процессов окисления оксалата перманганатом и гидролиза

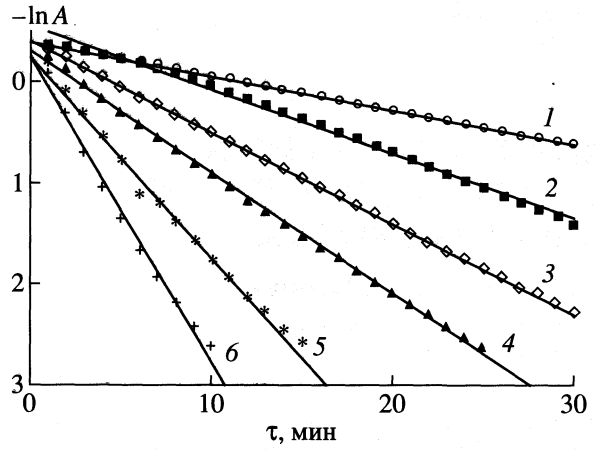


Рис. 1. Зависимости логарифма оптической плотности от времени реакции окисления оксалат-ионов перманганат-ионами при λ = 450 нм и различных температурах: *1* – 15, *2* – 20, *3* – 25, *4* – 30, *5* – 35, *6* – 40°C.

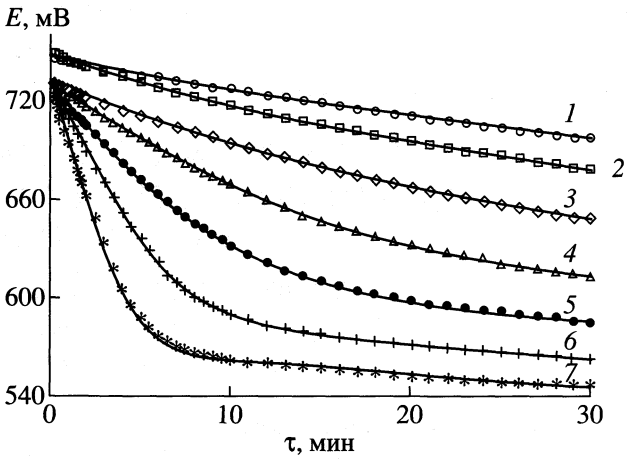


Рис. 2. Зависимости потенциала платинового электрода от времени для реакции окисления оксалат-ионов перманганат-ионами при различных температурах; *1*–*6* – см. рис. 1, *7* – 45°C.

ионов металлов проводили при термостатировании на pH-метре–милливольтметре pH-150. В качестве измерительных электродов использовали платиновый марки ЭПЛ-02 и стеклянный марки ЭСЛ-15-11, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный марки ЭВЛ-1М4. Линейный диапазон водородной характеристики измерительного электрода при 25°C – 12 ед. pH. Основная погрешность иономера при измерении составляла ±0.05 ед. pH.

Измерения зависимости оптической плотности или электрохимического потенциала для реакции окисления оксалат-ионов перманганатом калия проводили следующим образом. Исходные реактивы, химическая посуда, спектрофотометрические кюветы выдерживали в термостате до постоянной температуры. Затем при постоянном перемешивании к 7 мл 0.1 М раствору щавелевой кислоты добавляли 1 мл 0.1 М раствора $MnSO_4$ и 2 мл 0.01 М раствора перманганата калия. После гомогенизации системы в течение 1 мин начинали проводить измерения оптической плотности (толщина поглощающего слоя l = 1.00 см, длина волны λ = 450 нм) или электрохимического потенциала на платиновом электроде. Все значения потенциалов приведены в шкале стандартного хлорсеребряного электрода.

При исследовании кинетики гидролиза методом pH-метрии растворы готовили следующим образом. При постоянном перемешивании в исходный 0.1 М раствор нитрата металла в 0.1 М HNO_3 добавляли 1.0 М раствор $NaNO_3$ и воду в количестве, необходимом для поддержания постоянной ионной силы (I = 0.5). Затем подавали 0.2 М NaOH в соотношении к количеству находящегося в растворе иона гидролизующегося металла [OH]/[M] = = 0.5. Измерение pH начинали производить через 1 мин после прибавления щелочи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применимость метода расчета энергии активации при помощи коэффициентов трансформации была проверена нами на модельной реакции окисления оксалат-ионов перманганатом калия:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 \longrightarrow \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O. \quad (5)$$

Во многих учебниках эта реакция приводится как пример реакции первого порядка [2]. Действительно, экспериментальные значения оптической

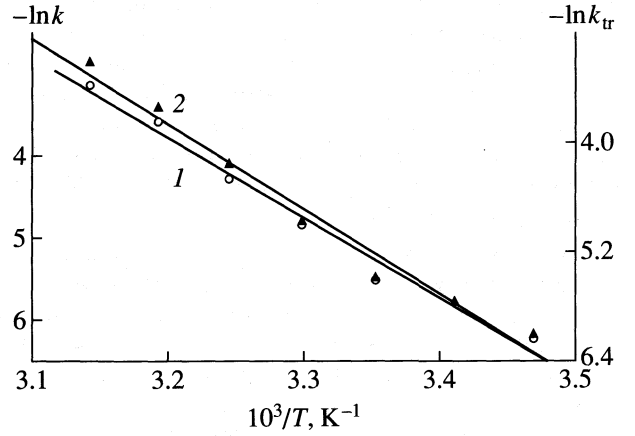


Рис. 3. Зависимости логарифма константы скорости (*1*) и логарифма коэффициента трансформации (*2*) реакции окисления оксалат-ионов перманганатом калия от обратной температуры.

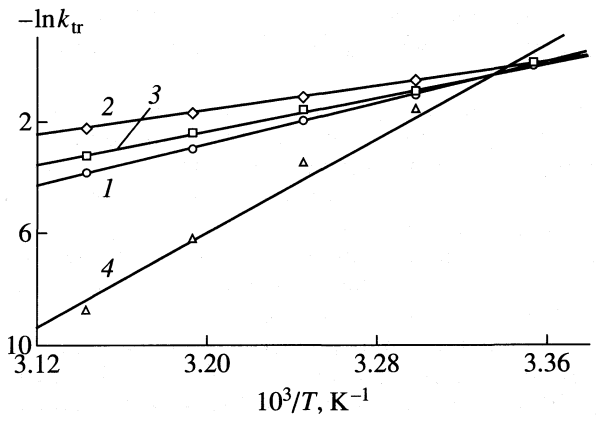


Рис. 4. Зависимости логарифма коэффициента трансформации реакции гидролиза Co^{2+} (*1*), Cu^{2+} (*2*), Ni^{2+} (*3*) и Zn^{2+} (*4*) от обратной температуры при [OH]/[M] = 0.5.

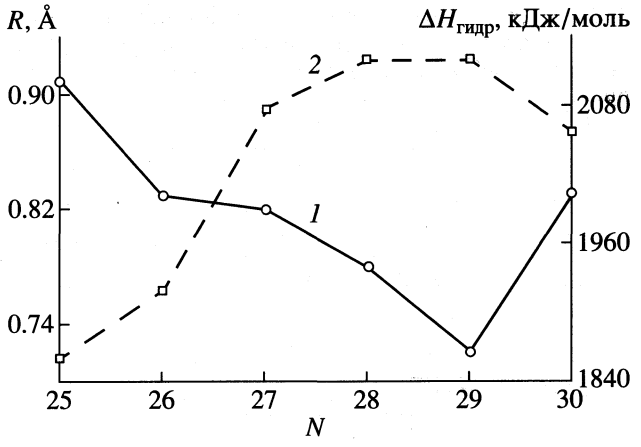


Рис. 5. Зависимости радиуса ионов (*1*) и теплот гидратации при 25°C (*2*) двухзарядных ионов 3*d*-металлов от их порядкового номера.

плотности достаточно хорошо линеаризуются в логарифмических координатах (рис. 1).

Зависимости электрохимического потенциала от времени для рассматриваемой реакции окисления оксалата при различных температурах представлены на рис. 2. В соответствии с традиционно используемой методикой обработки кинетических кривых была проведена линеаризация экспериментальных данных с использованием зависимости $\ln E = f(\tau)$ и по тангенсам угла наклона найдены константы скорости реакции при различных температурах. Энергию активации определили из зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры (рис. 3). Согласно этому графику, энергия активации составляет $E_a = 78.3 \pm 2.1$ кДж/моль. Расчет коэффициентов трансформации, проведенный по тем же экспериментальным данным, изображенным на рис. 2, представлен в табл. 1.

Расчет коэффициентов трансформации производили следующим образом. Для определенного значения потенциала делали срезы, параллельные оси времени, при этом фиксировали значения времени, соответствующие данному потенциалу для различных температур. Очевидно, что кинетические кривые для соседних температур (рис. 2) имеют в этом случае больше точек перекрывания, соответственно уменьшается и погрешность определения. Если в составленной указанным образом матрице разделить значения времени для данной температуры на соответствующие им значения времени для предыдущей температуры при E = const, то получим ряд значений коэффициентов трансформации кинетиче-

Таблица 1. Таблица расчета коэффициентов трансформации по экспериментальным данным

E, мВ	$k_{20/15}$	$k_{25/20}$	$k_{25/25}$	$k_{25/30}$	$k_{30/35}$	$k_{35/40}$	$k_{40/45}$	E, мВ	$k_{30/35}$	$k_{35/40}$	$k_{40/45}$
740.0	0.75							675.0	1.87	1.745	1.719
735.0	0.66							670.0	1.90	1.694	1.722
730.0	0.64							665.0	1.86	1.788	1.737
725.0	0.60							660.0	1.87	1.77	1.714
720.0	0.60	0.30	1.00	1.71				655.0	1.91	1.79	1.711
715.0		0.36	1.00	1.73				650.0	1.89	1.78	1.750
710.0		0.42	1.00	1.83	2.00			645.0		1.85	1.692
705.0		0.45	1.00	1.84	1.90	1.600		640.0		1.84	1.727
700.0			1.00	1.86	1.88	1.667		635.0		1.86	1.759
695.0			1.00	1.81	1.89	1.657		630.0		1.90	1.698
690.0			1.00	1.82	1.85	1.700	1.667	625.0			1.769
685.0			1.00	1.92	1.88	1.689	1.731	620.0			1.794
680.0			1.00	1.90	1.88	1.700	1.786				

Таблица 2. Коэффициенты трансформации процесса окисления оксалат-ионов перманганат-ионами при различных температурах (*SD* – стандартное отклонение)

t, °C	k_{tr}	*SD*	$10^3/T$, K^{-1}	$\ln k_{tr}$
15.0	0.252	0.060	3.470	–1.376
20.0	0.385	0.386	3.411	–0.952
25.0	1.000	0.000	3.354	0.000
30.0	1.829	0.067	3.299	0.604
35.0	3.465	0.036	3.245	1.243
40.0	6.076	0.086	3.193	1.804
45.0	10.612	0.047	3.143	2.362

ской кривой с одной температуры на другую (табл. 1). Взяв среднее значение из каждого такого ряда и перемножив последовательно их друг на друга, получили коэффициенты трансформации на кинетическую кривую системы при 25°C, принятую за стандартную (табл. 2). Построив график зависимости логарифма коэффициентов трансформации от обратной температуры по тангенсу угла наклона полученной прямой $\ln k_{tr} = f(T^{-1})$ определили энергию активации (рис. 3, кривая *2*), которая составила E_a = 81.3 ± 2.0 кДж/моль. Из полученных данных можно сделать вывод, что в пределах погрешности определения наблюдается соответствие энергий активации, полученных при помощи двух различных методик расчета. Следовательно, рассмотренная методика определения коэффициентов трансформации может быть применена для расчета кинетических параметров и других процессов.

Для расчета энергий активации процесса полиядерного гидролиза ионов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) измерили изменение pH в зависимости от времени при различных температурах; результаты эксперимента приведены в табл. 3. Как видно из приведенных данных, с увеличением температуры кинетические зависимости pH = $f(\tau)$ монотонно смещаются относительно оси концентрации, что позволяет применить предложенную методику расчета. В соответствии с этой методикой были рассчитаны коэффициенты трансформации при различных температурах. На рис. 4 представлены зависимости логарифмов полученных

Таблица 3. Изменение pH во времени для нитратных систем некоторых двухзарядных ионов 3*d*-металлов при [OH]/[M] = 0.5

τ, мин	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	τ, мин	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
Co^{2+}–NO_3^-–H_2O							Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O						
1.00	7.86	7.82	7.70	7.60	7.52	7.43	1.00	8.15	8.06	7.94	7.86	7.80	7.65
2.00	7.93	7.84	7.69	7.61	7.48	7.37	2.00	8.17	8.02	7.89	7.81	7.71	7.56
3.00	7.92	7.79	7.65	7.55	7.42	7.33	3.00	8.14	7.98	7.85	7.76	7.65	7.50
4.00	7.90	7.76	7.62	7.52	7.38	7.29	4.00	8.12	7.95	7.82	7.72	7.61	7.45
5.00	7.87	7.73	7.59	7.49	7.36	7.27	5.00	8.11	7.93	7.78	7.68	7.57	7.42
10.00	7.78	7.64	7.50	7.40	7.29	7.22	10.00	8.03	7.83	7.68	7.58	7.45	7.31
15.00	7.72	7.58	7.46	7.36	7.25	7.19	15.00	7.97	7.77	7.61	7.51	7.38	7.26
20.00	7.68	7.55	7.43	7.33	7.23	7.18	20.00	7.92	7.72	7.57	7.46	7.33	7.21
25.00	7.65	7.53	7.41	7.32	7.21	7.17	25.00	7.88	7.68	7.53	7.43	7.30	7.19
30.00	7.63	7.51	7.39	7.30	7.20	7.16	30.00	7.85	7.65	7.49	7.40	7.28	7.16
Cu^{2+}–NO_3^-–H_2O							Zn^{2+}–NO_3^-–H_2O						
1.00	5.84	5.82	5.75	5.70	5.66	5.59	1.00	6.65	6.80	6.73	6.67	6.58	6.50
2.00	5.84	5.82	5.75	5.69	5.64	5.57	2.00	6.80	6.86	6.78	6.70	6.60	6.52
3.00	5.84	5.81	5.74	5.68	5.58	5.48	3.00	6.88	6.89	6.80	6.71	6.62	6.53
4.00	5.82	5.80	5.72	5.63	5.46	5.34	4.00	6.92	6.90	6.81	6.72	6.63	6.54
5.00	5.78	5.77	5.68	5.53	5.40	5.30	5.00	6.94	6.90	6.81	6.72	6.63	6.55
8.00	5.69	5.66	5.54	5.45	5.35	5.24	10.00	6.97	6.92	6.83	6.74	6.64	6.56
10.00	5.65	5.62	5.52	5.42	5.31	5.21	15.00	6.98	6.93	6.84	6.75	6.65	6.57
15.00	5.60	5.56	5.46	5.35	5.25	5.17	20.00	6.99	6.93	6.85	6.76	6.66	6.58
20.00	5.56	5.52	5.41	5.31	5.22	5.14	25.00	7.00	6.94	6.85	6.76	6.67	6.58
25.00	5.52	5.48	5.38	5.28	5.20	5.12	30.00	7.01	6.94	6.85	6.76	6.67	6.58
30.00	5.49	5.45	5.36	5.26	5.19	5.11							

коэффициентов трансформации от обратной температуры для изученных систем. По тангенсу угла наклона прямых были рассчитаны значения энергий активации полиядерного гидролиза изученных ионов металлов, которые составили (кДж/моль): 149.4 ± 2.6 для системы Co^{2+}–NO_3^-–H_2O, 124.1 ± 4.7 – для Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O, 87.5 ± 1.2 – для нитратного раствора меди(II) и 348.2 ± 25.0 – для системы Zn^{2+}–NO_3^-–H_2O. На зависимости полученных энергий активации полиядерного гидролиза двухзарядных ионов 3*d*-металлов от их порядкового номера имеет место четкий минимум, приходящийся на ион меди.

Сравнение зависимостей полученных энергий активации процесса гидролиза, радиуса ионов и энтальпий образования гидратированных ионов рассматриваемых 3*d*-металлов от их порядкового номера (рис. 5, по данным [3]) показывает, что они схожи, т.е. наблюдается непосредственная закономерная взаимосвязь электронного строения ионов изученных металлов с их кинетическими и термодинамическими параметрами. Из рис. 5 следует также, что различия в соответствующих свойствах ионов Ni(II), Co(II), Fe(II) и Mn(II) монотонно изменяются. Это позволяет оценить энергии активации того же процесса для ионов Fe(II) и Mn(II) величинами 160 и 190 кДж/моль соответственно. Следует отметить, что экспериментально установить энергии активации гидролиза ионов Fe(II) и Mn(II) достаточно сложно вследствие их неустойчивости в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1969. С. 51.
2. Практикум по физической химии / Под ред. Н.К. Воробьева. М.: Химия, 1975. С. 219.
3. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1602–1608

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 669.094.28:546.786:548.517

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОЛЬФРАМА ИЗ СМЕСИ WF_6–H_2

© 2000 г. Ю. В. Лахоткин

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 30.03.99 г.

Теоретически изучена кинетика химических реакций при кристаллизации вольфрама из смеси его гексафторида с водородом. Определены константы скорости гомогенных и гетерогенных элементарных стадий с использованием статистической механики, термодинамического приближения теории переходного состояния и энтальпии связи атомов в газообразных молекулах. Показано влияние латеральных взаимодействий в адсорбированном слое на энергию активации гетерогенных реакций. Представлен наиболее вероятный путь химических превращений гексафторида вольфрама и водорода и установлена лимитирующая стадия процесса. Показано, что кинетика химических превращений имеет сугубо гомогенно-гетерогенный характер, а гомогенные процессы не имеют существенного значения.

Химическое осаждение вольфрама из газовой смеси его гексафторида с водородом привлекло внимание исследователей с конца 50-х годов. Целый ряд технологических проблем удалось решить благодаря освоению этого процесса. Тем не менее, химическая кристаллизация вольфрама, как впрочем и других металлов из галогенидных сред, практически не изучена.

Попытки выявить процессы, происходящие на нагретой до 450–700°C поверхности и в объеме реакционной смеси гексафторида вольфрама с водородом, предпринимались давно. Во многих работах [1–4] считалось, что химическая реакция между реагентами протекает в одну стадию, и мнения различались только относительно места протекания этой реакции. Согласно ударно-адсорбционному механизму кристаллизации, только водород химически адсорбируется на поверхности, а гексафторид вольфрама реагирует с ним в результате столкновений с этим адсорбированным слоем [2]. Авторы [3] предполагают, что гексафторид вольфрама взаимодействует с водородом, находясь в физически-адсорбированном состоянии. Однако прямые и косвенные экспериментальные факты не подтверждают эти механизмы. Известны и многие другие работы, в которых обсуждаются те или иные аспекты механизма химических превращений.

В работе [5], посвященной спектроскопическому исследованию хемосорбированных слоев при кристаллизации вольфрама и травлении вольфрамовой подложки гексафторидом вольфрама, было впервые показано, что при взаимодействии гексафторида вольфрама с водородом на растущей поверхности наблюдаются хемосорбированные фтор, пентафторид вольфрама и, возможно, олигомеры. Травление подложки сопровождается образованием этих же продуктов на поверхности с добавлением тетрафторида вольфрама. Однако экспериментальные возможности ИК-спектроскопии не позволяют досконально исследовать поверхностные процессы, происходящие при кристаллизации вольфрама из фторосодержащих газовых сред.

Настоящая работа посвящена теоретическому определению кинетических характеристик элементарных гомогенных и гетерогенных реакций, приводящих к кристаллизации вольфрама.

В рассмотрение включены практически все гомогенные и гетерогенные элементарные стадии химических реакций с участием 15 газообразных и 25 адсорбированных компонентов. Каждая из этих стадий может контролировать процесс восстановления WF_6 водородом. Определить эту стадию и весь путь химического превращения гексафторида вольфрама и молекулярного водорода позволит кинетический анализ реакций, которые реализуются в объеме реактора и на поверхности подложки.

В нашей работе [6] была изучена равновесная адсорбция газообразных компонентов системы W–F–H в позициях, наиболее вероятных для заполнения растущих вольфрамовых поверхностей, представлены теплоты и константы адсорбции. Показано, что ростовые поверхности (100) и (110) вольфрама в равновесии с газовой смесью заполнены, в основном, адсорбированным фтором. Концентрация фторидов на поверхности существенно ниже, а адсорбированный водород практически отсутствует. Полученные результаты будут использоваться при определении кинетических параметров протекания элементарных стадий.

Таблица 1. Стандартные теплоты образования $\Delta_f H°$, стандартные энтропии $S°$ и теплоемкость C_p газообразных молекул

Компоненты	$-\Delta_f H°$, кДж/моль	$S°$, Дж/(моль K)	C_p, Дж/(моль K), $= \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-2}$				Литература
			α	$\beta \times 10^3$	$-\gamma \times 10^5$	$-\delta \times 10^{-5}$	
H_2	0.0	130.4	32.02	–7.36	–0.58	–1.34	[14, 19]
H	–217.8	114.5	20.77	0.0	0.0	0.0	[14, 19]
F	0.0	202.5	26.42	22.36	1.25	0.63	[14, 19]
F_2	–79.4	158.5	25.08	–7.86	–0.42	0.33	[14, 19]
HF	270.4	173.5	30.01	–3.47	–3.47	0.25	[14, 19]
WF_6	1719.9	357.2	117.46	83.60	5.02	16.93	[14, 18, 19]
WF_5	1292.0	342.8	114.95	54.76	3.26	14.13	[15, 18]
WF_4	928.0	329.8	80.67	56.85	3.43	7.98	[15, 18]
WF_3	506.6	313.9	65.63	36.28	2.21	7.57	[15, 18]
WF_2	86.1	285.5	53.92	26.41	1.59	3.85	[15, 18]
WF	–384.6	250.4	30.72	13.92	0.79	1.55	[15, 16, 18]
W_2F_8	2042.4	414.5	166.36	112.86	6.81	22.40	[9, 20]
W_2F_{10}	2829.4	497.0	202.31	142.12	8.61	28.34	[9, 20]
W_3F_{15}	4244.0	631.2	295.00	247.94	15.29	42.39	[17, 20]
HWF_5	1383.9	352.2	98.65	103.25	5.60	15.01	[9]

Таблица 2. Константы скорости элементарных газофазных реакций ($k'_{b,g}$, c^{-1} или моль$^{-1}$ см^3 c^{-1} для моно- или бимолекулярных реакций) при 2 кПа и 600°C

№	Реакция	k'_0	E, кДж/моль	$k'_{b,g}$	K_p
1g	$WF_5 + F \rightleftharpoons WF_6$	3.9×10^{17}	509.3	1.2×10^{-13}	4.4×10^{22}
2g	$WF_4 + F \rightleftharpoons WF_5$	3.3×10^{17}	447.4	5.2×10^{-10}	1.2×10^{19}
3g	$WF_3 + F \rightleftharpoons WF_4$	2.6×10^{17}	500.8	2.6×10^{-13}	1.5×10^{24}
4g	$2WF_5 \rightleftharpoons W_2F_{10}$	7.6×10^{13}	194.2	1.8×10^{2}	3.8×10^{4}
5g	$2WF_4 \rightleftharpoons W_2F_8$	3.2×10^{13}	181.5	4.3×10^{2}	2.2×10^{-2}
6g	$HWF_5 + H \rightleftharpoons WF_5 + H_2$	3.8×10^{10}	373.2	1.7×10^{-12}	1.0×10^{32}
7g	$H + HF + WF_5 \rightleftharpoons WF_6 + H_2$	7.0×10^{13}	364.2	1.1×10^{-8}	5.9×10^{14}
8g	$WF_6 + WF_4 \rightleftharpoons 2WF_5$	2.9×10^{9}	151.1	2.6×10^{0}	
9g	$2H \rightleftharpoons H_2$	1.3×10^{6}	217.8	1.2×10^{-7}	
10g	$2F \rightleftharpoons F_2$	1.2×10^{6}	79.4	2.1×10^{1}	

Общая схема кинетических расчетов в многокомпонентных системах, разработанная в [7], применена для создания математической модели химического превращения WF_6 и H_2 на поверхности (100) W [8]. Некоторые результаты этого фундаментального исследования будут использоваться в наших расчетах. В основном, это касается определения предэкспоненциальных множителей гомогенных и гетерогенных реакций. Энергетические параметры газообразных компонентов и их температурные зависимости представлены в табл. 1. Необходимо отметить, что теплоты образования олигомеров рассчитаны с учетом их реального строения, где лиганды связаны через одиночные или двойные фторные мостики, а не посредством связи W–W, как предполагается в [8]. В пользу существования фторидных комплексов свидетельствует тот факт, что экспериментально наблюдаются полимерные формы низших фторидов не только в газовой фазе, но и в конденсированном состоянии вплоть до тетрамеров [5, 9].

В табл. 2 представлены константы скорости элементарных гомогенных реакций. Константа скорости обратной реакции определяется выражением

$$k'_{b,g} = k'_0(T, p)\exp(-E_g/RT), \quad (1)$$

Таблица 3. Константы скорости важнейших элементарных поверхностных реакций ($k_{b,s}$, c^{-1} $Па^{-1}$ или c^{-1} для реакций с участием газовой фазы или без нее) при 2 кПа и 600°C

№	Реакция	k_0	$E = A + B(1-\theta)$, кДж/моль		$k_{b,s}$ при $\theta_v \approx 1$	K_s
			A	$-B$		
1s	$2^1H \rightleftharpoons H_2$	1.1×10^3	5.0	0.0	3.7×10^{-6}	3.1×10^3
2s	$^1H \rightleftharpoons {}^2H$	4.0×10^{13}	25.1	0.0	8.6×10^3	3.1×10
3s	$WF_6 \rightleftharpoons {}^1WF_6$	9.2×10^{11}	102.0	2.0	4.8×10^{-3}	1.7×10^{-8}
4s	$WF_5 \rightleftharpoons {}^2WF_5$	1.9×10^{11}	280.9	6.9	1.9×10^{-14}	8.4×10
5s	$WF_4 \rightleftharpoons {}^2WF_4$	1.7×10^{11}	281.7	10.1	1.5×10^{-14}	3.1×10^2
6s	$^2WF_5 + {}^2F \rightleftharpoons {}^1WF_6$	6.9×10^{14}	89.9	2.0	1.9×10^1	2.4×10^{-4}
7s	$^2WF_4 + {}^2F \rightleftharpoons {}^2WF_5$	1.2×10^{15}	13.4	6.9	1.2×10^6	2.9
8s	$^2WF_3 + {}^2F \rightleftharpoons {}^2WF_4$	2.8×10^{14}	18.9	10.1	1.4×10^5	3.9×10^4
9s	$W(s) + {}^2F + 2^1F \rightleftharpoons {}^2WF_3$	2.2×10^{14}	5.0	32.2	7.5×10^5	1.1
10s	$^2WF_4 + WF_6 \rightleftharpoons {}^2W_2F_{10}$	5.8×10^8	2.1	10.1	2.8	5.6×10^{-2}
11s	$^2W_2F_8 + 2^1F \rightleftharpoons {}^2W_2F_{10}$	3.5×10^{10}	24.8	23.1	7.6	3.3×10^{22}
12s	$W(s) + {}^1WF_6 + 2^1F \rightleftharpoons {}^2W_2F_8$	1.4×10^{14}	15.6	24.0	1.1×10^5	1.3×10^4
13s	$HF \rightleftharpoons {}^1H + {}^2F$	5.4×10^{10}	30.3	60.3	5.5	2.3×10^{-10}
14s	$HF \rightleftharpoons {}^2H + {}^1F$	2.8×10^9	142.7	72.5	5.4×10^{-8}	4.0×10^{-17}
15s	$HF \rightleftharpoons {}^2H + {}^4F$	7.3×10^{11}	16.7	57.4	4.3×10	9.9×10
16s	$^1F \rightleftharpoons {}^2F$	5.2×10^{13}	137.5	66.3	7.7×10^{-4}	5.5×10^7
17s	$^2F \rightleftharpoons {}^4F$	3.5×10^{13}	54.7	57.4	1.3×10^2	1.0×10^3
18s	$HF + {}^2H \rightleftharpoons H_2 + {}^2F$	1.1×10^5	8.4	60.3	2.3×10^{-4}	8.5×10^{-1}
19s	$^2WF_5 + HF \rightleftharpoons WF_6 + {}^2H$	3.1×10^7	31.3	0.0	2.7×10^{-3}	3.8×10^5
20s	$^2WF_4 + HF \rightleftharpoons {}^2WF_5 + {}^2H$	7.2×10^9	6.9	6.9	1.8×10	4.4×10^7
21s	$^2WF_3 + HF \rightleftharpoons {}^2WF_4 + {}^2H$	8.1×10^9	64.7	10.1	7.2×10^{-3}	2.9×10^3

где $k_0'(T, p)$ – предэкспоненциальный фактор (c^{-1} для мономолекулярных реакций и моль$^{-1}$ см^3 c^{-1} для бимолекулярных).

Расчет проводился для оптимальных условий осаждения с использованием термодинамического приближения теории переходного состояния. Зависимость $k_0'(T, p)$ от давления оценена с использованием теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (PPKM) [10] и в нашем конкретном случае величина $k_0'(T, p)$ пропорциональна давлению. Рассмотренные реакции представляют собой почти все известные типы: мономолекулярные с простым отщеплением атома (1g–3g, 9g, 10g) или со сложным распадом (4g, 5g) и бимолекулярные реакции (6g, 7g, 8g). Предэкспоненциальные факторы для реакций отрыва атома фтора различаются на энтропийную поправку, учитывающую симметрию, равную $R\ln n$, где n – степень симметрии.

Энергия активации мономолекулярных реакций принята равной энтальпии разрывающихся связей [11]. Для бимолекулярной реакции (8g) энергия активации подсчитывалась согласно [12]. Энергии активации реакций (6g) и (7g) определялись методом аддитивности связей в переходном комплексе [13].

Из данных табл. 2 видно, что реакции отрыва атома фтора в газовой фазе практически не могут осуществляться из-за большой энергии активации. Другие реакции, образующие низшие фториды ((6g), (7g)) также маловероятны. Реакции (4g), (5g), (8g) могут протекать вследствие образования низших фторидов на поверхности и их сублимации. Таким образом, основная доля химических превращений гексафторида вольфрама приходится на гетерогенные процессы, и равновесие в газовой фазе вряд ли достижимо в условиях быстро протекающих процессов, особенно в проточном реакторе.

В табл. 3 представлены параметры констант скорости обратных элементарных гетерогенных реакций, протекающих на поверхности (100) вольфрама:

$$k_{b,s} = \eta c_s k_0(T) \exp[-E_s(\theta_v)/RT)], \qquad (2)$$

где $k_0(T)$ – предэкспоненциальный множитель (c^{-1} для гетерогенных реакций и c^{-1} $Па^{-1}$ для гомогенно-гетерогенных реакций); $\eta = 4$, а кон-

центрация вакансий на грани (100) $c_s = 1.673 \times \times 10^{-9}$ моль/см^2. Большинство значений предэкспоненциальных множителей заимствованы из [8]. Учитывая практически полную неопределенность о существовании тех или иных степеней свободы у адсорбированных молекул активированных комплексов, при расчете остальных значений $k_0(T)$ принимается, что комплекс имеет "жесткое" строение и является подвижным для гомогенно-гетерогенных реакций и неподвижным для чисто поверхностных процессов.

Энергия активации (E_s) принималась равной $\Delta H_{хим} + \Delta H_{в\text{-}в} + \Delta H_{эл}$, где $\Delta H_{хим}$ равна стандартной энтальпии образования поверхностного компонента в результате эндотермической гетерогенной реакции и нулю для экзотермической поверхностной реакции. Остальные составляющие учитывают вклад сил Ван-дер-Ваальса и электростатических сил в теплоту адсорбции, расчет которых проведен в [6]. Стандартные энтальпии и энтропии образования адсорбированных частиц связаны с таковыми для газообразных молекул следующим образом:

$$(\Delta_f H_T^\circ)_s = (\Delta_f H_T^\circ)_g - Q_s, \quad (3)$$

$$(S_T^\circ)_s = (S_T^\circ)_g + R\ln K_0, \quad (4)$$

где Q_s – теплота адсорбции, K_0 – адсорбционная константа равновесия. Последние данные также приведены в [6].

Энергия активации гетерогенных реакций в (2) зависит от концентрации поверхностных вакансий. При оценке влияния латеральных взаимодействий адсорбированных молекул на энергию активации гетерогенной реакции учитывалось в отличие от определения теплоты равновесной адсорбции только близкодействующее взаимодействие адсорбированных частиц, энергии которого рассчитаны в [6].

Полную картину поверхностных процессов невозможно представить без определения констант равновесия поверхностных реакций. Согласно принципу детального равновесия,

$$K_s = k_{f,s}/k_{b,s} = \exp\{(-\Delta H + T\Delta S)/RT\} \quad (5)$$

при условии равнозначности прямого (f) и обратно (b) путей реакции. Для определения константы равновесия поверхностной реакции A(s) + $\vartheta \longrightarrow$ $\longrightarrow$ B(s) необходимо организовать термодинамический цикл, как рекомендовано в [8]:

$$\begin{array}{ccc} A(g) & \xrightarrow{(ii)} & B(g) \\ {\scriptstyle (i)}\downarrow{\scriptstyle +\vartheta} & & {\scriptstyle +2\vartheta}\downarrow{\scriptstyle (iii)} \\ A(s) + \vartheta & \longrightarrow & B(s) \end{array} \quad (6)$$

где $K_s = K_i K_{ii} K_{iii}$.

В табл. 3 представлены элементарные стадии, относящиеся к различным типам реакций: адсорбции (реакции 3s–5s, 13s–15s), ассоциативной десорбции (1s), бимолекулярных реакций, протекающих по механизму Или–Ридила (18s) и чисто гетерогенных реакций (2s, 6s–12s, 16s, 17s).

Многие другие реакции, которые не включены в табл. 3, имеют либо высокую энергию активации, либо предэкспоненциальный множитель константы скорости соответствующей реакции очень мал. Реакции обмена фтора между адсорбированными и газообразными фторидами возможны, но вследствие большой энергии активации неосуществимы. Энергия активации, например, реакции $^2WF_5 \longrightarrow WF_4(g) + {}^2F$ равна 293.8 кДж/моль. Реакции между адсорбированными фторидами и водородом также протекают либо со значительной энергией активации, либо не играют существенной роли в цепи химических превращений вследствие того, что степень заполнения поверхности водородом незначительна [6].

Анализ возможных элементарных актов позволил предложить схему основных химических превращений в смеси $WF_6 + H_2$ на растущей поверхности (100) вольфрама (рисунок). Гексафторид вольфрама слабо хемосорбируется на поверхности в форме $^1WF_6$, которая имеет одну связь с поверхностью. Эта связь слабее одиночной мостиковой связи W–F–W, как было указано в [6]. Затем гексафторид теряет атом фтора, превращаясь последовательно в $^2WF_5$ и $^2WF_4$. Эти реакции протекают достаточно интенсивно, за исключением реакции (7s), которая находится в равновесии. Протекание реакций (6s)–(8s) с образованием фтора в состоянии ^2F энергетически более выгодно, чем с образованием поверхностных состояний фтора ^1F или ^4F. Далее адсорбированный тетрафторид вольфрама реагирует с газообразным гексафторидом, образуя димерный комплекс $^2W_2F_{10}$. Заметим, что реакция (10s) так же, как и другие реакции образования олигомеров ($^2WF_5 + WF_5(g) \rightleftharpoons {}^2W_2F_{10}$ и $^2WF_4 + WF_4(g) \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons {}^2W_2F_8$), протекают по механизму Или–Ридила почти безактивационно. Для осуществления последних реакций необходимо присутствие газообразных низших фторидов. Десорбция низших фторидов затруднена вследствие высокой энергии связи их с поверхностью (реакции (4s) и (5s)). Однако реакции (6s), (7s) экзотермичны и протекают в надтепловых, неравновесных условиях, поэтому возможно выделение пента- и тетрафторидов в примыкающую к поверхности зону в процессе протекания реакций (6s), (7s). Далее газообразный пентафторид может диспропорционировать по реакции (8g), образуя гекса- и тетрафторид вольфрама, а также образовать димерные или тримерные олигомеры.

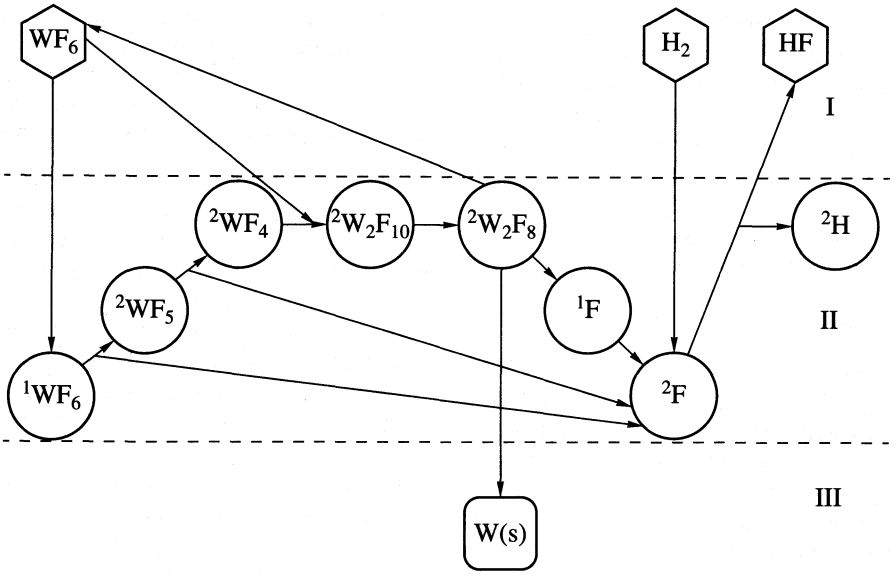


Схема основных химических превращений гексафторида вольфрама и водорода на поверхности (100) вольфрама; I – газообразное состояние, II – химически адсорбированное, III – твердое тело.

Образование металлического вольфрама из $^2W_2F_{10}$ и $^2WF_4$ затруднено из-за очень низкого энтропийного фактора, оно возможно только из $^2W_2F_8$. Появление $^2W_2F_8$ наиболее вероятно по реакции (11s) путем отщепления двух атомов фтора от $^2W_2F_{10}$. Константа скорости этой реакции имеет низкий энтропийный множитель и низкую энергию активации. Видимо, именно эта реакция лимитирует процесс превращения гексафторида вольфрама, так как скорость ее протекания наименьшая. Димер $^2W_2F_8$ быстро распадается по реакции (12s), выделяя атом вольфрама (который встраивается в решетку) и молекулу гексафторида вольфрама в адсорбированном или газообразном состоянии. Оба варианта почти равнозначны. Атомы фтора из состояния ^1F переходят в состояние ^2F, ^4F или реагируют с водородом.

Другие варианты химического превращения гексафторида вольфрама менее предпочтительны. Так, в работе [8] предполагается, что превращение WF_6 происходит через $^2WF_3$ (реакции (8s) и (9s)). Однако, как видно из табл. 3, реакция (9s) находится в состоянии равновесия. Но самое главное, предложенный в [8] путь протекания реакций противоречит прямым экспериментальным фактам. Ведь хорошо известно, что металлический вольфрам не выделяется из смеси тетрафторида вольфрама с водородом без наличия в газовой фазе WF_6. Поэтому основным источником образования атомов вольфрама является реакция разложения димера $^2W_2F_8$ (12s), которая сильно сдвинута в сторону образования металлического вольфрама. В пользу гомогенно-гетерогенного характера образования олигомеров свидетельствуют экспериментальные данные по влиянию скорости газового потока на скорость осаждения вольфрама и его сплавов [20].

Можно отметить также, что в результате цепи превращений конечные олигомеры обладают повышенной энергией, находясь в возбужденном состоянии. Дезактивация многоатомной молекулы, какой является W_2F_8, происходит путем многофононной релаксации. По сравнению с временем обмена энергией изолированного атома с поверхностью этот процесс осуществляется в 10^7–10^9 раз медленнее [21]. Иными словами, многоатомная молекула долгое время находится в состоянии с повышенной энергией, что вносит в реакцию 12s дополнительные сверхравновесные эффекты. Поверхностная диффузия таких молекул также будет протекать более интенсивно. Кроме того, адсорбционный слой разрежен, так как сильные латеральные взаимодействия между поверхностными комплексами будут препятствовать образованию сплошного адсорбированного слоя. Видимо, факт накачки олигомера дополнительной энергией в результате предыдущих стадий химической реакции и низкая скорость колебательной релаксации адсорбированного олигомера играют большую роль для всего гетерогенного процесса.

Адсорбция водорода происходит диссоциативным путем (реакция (1s)), поэтому молекулярного водорода на поверхности (100) нет. Оценки показали также очень малую степень заполнения поверхности компонентами ^1H и ^2H. В этой связи бимолекулярные реакции (13s)–(15s) маловероятны, несмотря на значительную константу скорости их протекания и большой сдвиг равновесия в сторону образования фтористого водорода. Из всех

реакций образования HF наиболее предпочтительна реакция (18s), где связывание фтора происходит по механизму Или–Ридила (рисунок). Несмотря на то, что реакция (18s) протекает вблизи равновесия, интенсивное удаление HF способствует ее ускорению. Необходимо учесть, что концентрации H_2 в газовой фазе и ^2F на поверхности очень велики. Тем не менее, скорость реакций (19s)–(21s) последовательного восстановления фторидов водородом существенно ниже скорости реакций, представленных на рисунке.

Как было отмечено, скорость химического превращения гексафторида вольфрама в оптимальных условиях контролирует реакция образования димера $^2W_2F_8$ (реакция (11s)), хотя и реакция (6s) имеет близкую константу скорости с энергией активации 89.9 кДж/моль. Энергия активации протекания этой реакции практически точно совпадает с кажущейся энергией активации процесса осаждения вольфрама в химико-кинетической области [20], равной 87.8 кДж/моль. Расчеты показали, что при 520°C скорости обеих реакций сравниваются. Известная неопределенность в расчетах позволяет сделать вывод, что обе реакции ((6s) и (11s)) лимитируют скорость процесса химического осаждения вольфрама. Отметим, что ни одна из существующих моделей [1–4, 8] не могут выявить химические стадии, лимитирующие процесс осаждения вольфрама.

Процесс осаждения вольфрама может контролировать скорость удаления ^2F с поверхности посредством реакции (18s). Эта ситуация будет наблюдаться, когда процесс переводится в диффузионную область, и поверхность покрыта, в основном, адсорбированным фтором, как показано в [6]. Энергия активации реакции (18s) близка к энергии активации диффузии гексафторида вольфрама через пограничный слой реакционной смеси. В процессе протекания цепи реакций при кристаллизации вольфрама следует ожидать резкого снижения поверхностной концентрации ^2F, некоторого снижения содержания фторидов и повышения концентрации водорода, адсорбированного на поверхности по сравнению с равновесным состоянием, изученным в [6].

Таким образом, проведен анализ химических элементарных актов в смеси $WF_6 + H_2$, рассчитанных с помощью статистической механики, теории переходного состояния и термодинамики обратимых процессов. Важно, что кинетика элементарных процессов рассчитывалась с учетом всех возможных соединений в данной системе без постулирования заранее соединений и путей их химического превращения. Для определения энергетических характеристик соединений в газообразном и адсорбированном состояниях привлекались главным образом экспериментальные данные.

Определен вероятный путь протекания стадий химического превращения WF_6 и H_2. Впервые показано, что скорость осаждения вольфрама в оптимальной области параметров процесса определяется реакциями образования димера $^2W_2F_8$ (11s) и отщепления атома фтора от адсорбированного гексафторида вольфрама (6s). Энергия активации реакции (6s) практически точно совпадает с кажущейся энергией активации процесса кристаллизации вольфрама в химико-кинетической области. Если процесс переводится в диффузионную область, то поверхность покрыта в основном атомами фтора, и скорость осаждения лимитируется удалением атомов фтора посредством реакции (18s).

Установлено, что кинетика химических превращений имеет сугубо гомогенно-гетерогенный характер, а гомогенные реакции не играют существенной роли. Принципиальным является образование на растущей поверхности вольфрама поверхностных многоатомных фторидных комплексов, превращение которых осуществляется, повидимому, в сверхравновесных условиях. Представленная схема химических превращений объясняет основные закономерности и особенности процесса осаждения вольфрама. Важно подчеркнуть, что главную роль при разложении смеси WF_6 с H_2 играет растущая поверхность, и на поверхности наблюдаются совершенно другие механизмы взаимных превращений фторидов в различных степенях окисления по сравнению с газофазными реакциями.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 97-33-408).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р., Балаховский О.А.* Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла. М.: Наука, 1981. 260 с.
2. *Федосеев Д.В., Чужко Р.К., Гривцов А.Г.* Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. М.: Наука, 1978. 100 с.
3. *Королев Ю.М.* // Физика и химия обработки материалов. 1979. № 3. С. 89.
4. *Синани И.Л.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2023.
5. *Лахоткин Ю.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 3. С. 441.
6. *Лахоткин Ю.В.* // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1.
7. *Tirtowidjojo M., Pollard R.* // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. P. 108.
8. *Arara R., Pollard R.* // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 5. P. 1523.
9. *Peacock R.D.* // Adv. in Fluorine Chem. 1973. № 7. P. 113.
10. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я.* Термические бимолекулярные реакции. М.: Наука, 1976. 192 с.

11. *Робинсон П., Холбрук К.* Мономолекулярные реакции / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 380 с.
12. *Сабо З.Г.* // Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966. С. 46–60.
13. *Моин Ф.Б.* // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 7. С. 1223.
14. Термические константы веществ. Справочник в 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1962–1981.
15. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
16. *Сидоров Л.Н., Денисов М.Я., Акишин П.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 5. С. 1151.
17. *Гусаров А.В., Первов В.С., Готкис И.С. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 6. С. 1296.
18. *Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3074.
19. *Stull D.R., Prophet H.* JANAF Thermochemical Tables. NSRDS-NBS 37. U.S.: NBS. Washington. DC, 1971.
20. *Лахоткин Ю.В., Красовский А.И.* Вольфрам-рениевые покрытия. М.: Наука, 1989. 158 с.
21. *Жданов В.П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 319 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1609–1612

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.64:541.12.036

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО КОМПЛЕКСИТА

© 2000 г. Л. В. Мирошник, Н. И. Коровникова

Харьковский государственный университет, Украина

Поступила в редакцию 07.05.99 г.

Исследовано влияние состава смесей вода–диоксан и температуры на кислотные свойства целлюлозного комплексита с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима. Определены константы и термодинамические характеристики диссоциации полимера.Установлено ослабление кислотных свойств групп с увеличением содержания диоксана в смесях.

Проблема влияния растворителя на состояние протолитических равновесий успешно разрабатывается в химии низкомолекулярных соединений. Отмечается, что влияние растворителя является одним из методов управления такими процессами [1]. Для полиэлектролитов эти вопросы изучены недостаточно. В продолжение исследований о влиянии растворителя на протолитические равновесия волокнистых комплекситов [2, 3] в настоящей работе определены константы и термодинамические характеристики диссоциации привитого сополимера целлюлозы с группами гидроксамовой кислоты (~30%) и амидоксима (~70%) (комплексит ЦГ) [4] в смесях воды с 1,4-диоксаном (x = 0.049, 0.17 и 0.32 мол. доли).

Комплексит ЦГ относится к полиамфолитам [2]. Его полная обменная емкость (ПОЕ) по растворам NaOH и HCl в смесях воды с диоксаном при x = 0.049, 0.17, 0.32 составляет 5.1, 4.9, 6.6 и 3.0, 3.2, 3.9 ммоль/г соответственно. По методике, описанной в [5], при различных значениях pH были определены рабочие обменные емкости (a_m, ммоль/г) функциональных групп полимера. Значения ПОЕ и a_m в сочетании с данными элементного анализа (N, %) использовали для определения степени диссоциации групп при расчете их констант.

Для изучения кислотных свойств комплексита применяли метод потенциометрического титрования. Титрантами служили растворы NaOH и HCl с концентрацией 0.1 моль/л в смесях указанного состава. Титрование проводили при 298.15, 313.15, 328.15 343.15 K (±0.05K) методом отдельных навесок в присутствии NaCl для создания ионной силы I = 0.05. Методика эксперимента аналогична описанной в [2]. Измерения pH равновесных растворов проводили с помощью стеклянного электрода с водородной функцией, который калибровали по стандартным буферным растворам [6]. Время установления равновесия зависело от содержания диоксана и составляло 2 сут в смесях с x = 0.049, 0.17 и 3 сут – в смеси с x = 0.32. Параллельно проводили титрование растворов в отсутствие комплексита (холостой опыт), а также титрование низкомолекулярного аналога полимера – бензогидроксамовой кислоты (БГК).

В качестве косвенной характеристики сольватации полимера использовали данные о набухаемости, которую определяли по изменению массы волокна в сухом и набухшем состояниях в смесях в зависимости от pH среды [2]. Кривые потенциометрического титрования комплексита обнаруживают две области диссоциации групп: при pH 5.5–8.5 диссоциирует протонная форма амидоксимной группы, а в области pH 9–12 – гидроксамовая кислота. Отнесение перегибов на кривых титрования к диссоциации групп проводили путем сопоставления этих кривых с ранее полученными для комплексита ЦГ аналогичными данными в водных растворах [4], а также с кривыми титрования БГК в смесях вода–диоксан. Константы кислотной диссоциации рассчитывали способом, описанным в [2], применяя уравнение Качальского [7]:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_0 + \lg\frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta\mathrm{p}K(\alpha),$$

откуда

$$\mathrm{p}K_{\text{общ}} = \mathrm{pH} - \lg\frac{\alpha}{1-\alpha} = \mathrm{p}K_0 + \Delta\mathrm{p}K(\alpha),$$

где α – степень диссоциации, $\mathrm{p}K_0$ характеризует диссоциацию единичной функциональной группы на неионизированной макромолекуле, $\Delta\mathrm{p}K(\alpha)$ учитывает электростатические взаимодействия заряженных групп и конфигурационные изменения матрицы. Значения $\mathrm{p}K_0$ находили экстраполяцией линейной зависимости $\mathrm{p}K_{\text{общ}} = f(\alpha)$ к $\alpha = 0$. Погрешность их определения составляет ±0.1 ед. pK. Рассчитанные значения $\mathrm{p}K_0$ характеризуют кислотные свойства сольватированных групп в на-

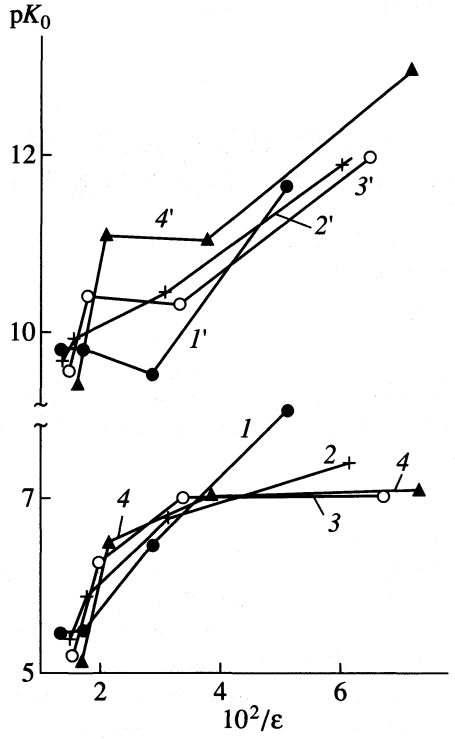


Рис. 1. Зависимости $pK_0 = f(1/\varepsilon)$ для амидоксимных (*1*–*4*) и гидроксамовых (*1'*–*4'*) групп комплексита ЦГ в смесях вода–1,4-диоксан при 298.15 (*1*, *1'*), 313.15 (*2*, *2'*), 328.15 (*3*, *3'*), 343.15 K (*4*, *4'*).

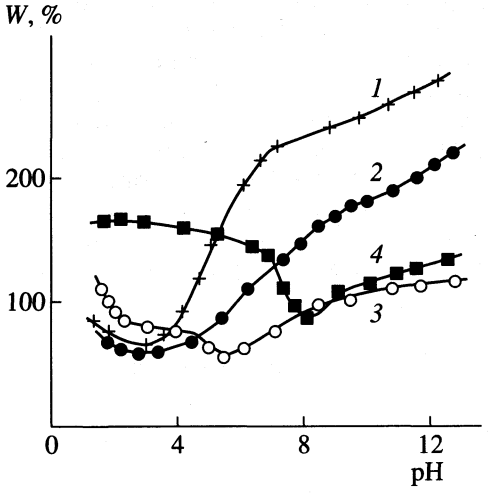


Рис. 2. Зависимости набухаемости *W* комплексита ЦГ от pH среды ($I = 0.05$) в воде (*1*) и смесях с различным содержанием 1,4-диоксана: *2* – 0.049, *3* – 0.17, *4* – 0.32 мол. долей.

бухшем комплексите, поскольку при их определении элиминированы сопутствующие диссоциации процессы, связанные с полимерной природой вещества, например, электростатические, конформационные и др. [8]. Поэтому по смыслу pK_0 можно сравнивать с константами диссоциации низкомолекулярных соединений. Согласно теории Измайлова [9], как и для низкомолекулярных кислот, изменение pK_0 при переходе от одного растворителя к другому будет определяться разностью энергий сольватации ионов и молекул. О превалирующей роли этого фактора и о процессах пересольватации частиц свидетельствует отсутствие линейной зависимости pK_0 от $1/\varepsilon$ (ε – диэлектрическая проницаемость растворителя), как, например, в [10].

Экспериментальные зависимости $pK_0 = f(1/\varepsilon)$ при различных температурах приведены на рис. 1. Как видно при переходе от водных систем к смеси с $x = 0.049$ (амидоксимная группа, кривая *1*) при 298.15 K значение pK_0 не изменяется, а затем заметно увеличивается ($x = 0.17$) и резко возрастает в смеси с $x = 0.32$. Для гидроксамовых групп указанная зависимость также нелинейна (кривая *1'*) и носит экстремальный характер. Аналогичный факт в смесях такого же состава наблюдается для катионных кислот этилендиамина [11]. Установленные закономерности в характере изотерм (298.15 K) зависимостей $pK_0 = f(1/\varepsilon)$ для обеих групп комплексита, вероятно, связаны с изменением структуры растворителя [12], влияющим на энергию сольватации ионов, молекул, макроионов и матрицы полимера. Об изменении структуры смесей вода–диоксан можно судить на основании кривых состав–свойство. Так, согласно данным [13], в смеси с $x = 0.049$ структура воды не нарушена. Увеличение x до 0.2 сопровождается возникновением области экзоэффектов на кривых зависимости энтальпий смешения от состава растворителя, что свидетельствует об упрочнении структуры воды и связано с образованием за счет водородных связей между водой и диоксаном ассоциатов типа $C_4H_8O_2 \cdot 4H_2O$. Дальнейшее увеличение x (>0.2–0.3) разрушает структуру воды, что сопровождается возрастанием эндоэффектов энтальпий смешения [14]. Именно в этих областях состава растворителя ($x = 0.17$ и 0.32), характеризующихся заметным изменением его структуры, происходит существенное изменение значений pK_0 обеих групп комплексита ЦГ.

Структура и сольватирующая способность растворителя влияют и на характер кривых набухания (рис. 2). Здесь имеется изоэлектрическая область (минимум набухаемости), свидетельствующая о принадлежности полимера к полиамфолитам. Характер кривых практически одинаков в воде и смеси с $x = 0.049$. В этом случае значения pK_0 также близки и не зависят от содержания неводного компонента. Изменение характера указанных зависимостей происходит в смесях с $x = 0.17$ и 0.32 (кривые *3*, *4*). Причиной может быть изменение структуры растворителя, а также более высокая сольватирующая способность диоксана по отношению к катионам по сравнению с

Термодинамические характеристики кислотной диссоциации амидоксимной и гидроксамовой групп комплексита в смесях вода–диоксан (I = 0.05, x – мол. доли диоксана)

x	ΔG, кДж/моль				ΔH, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль K)	ΔG, кДж/моль				ΔH, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль K)
	298.15 K	313.15 K	328.15 K	343.15 K			298.15 K	313.15 K	328.15 K	343.15 K		
	Амидоксимная						Гидроксамовая					
0.0	31.4	32.3	32.6	33.5	10	50	55.9	58.1	60.2	61.7	10	150
0.049	31.4	34.6	39.3	42.4	–40	250	56.6	59.6	65.1	72.2	–50	350
0.17	36.9	40.2	43.3	45.3	–20	200	54.0	62.0	64.9	72.0	–60	380
0.32	45.6	43.6	43.9	46.1	–	–	66.4	70.7	75.2	85.0	–50	400

анионами [15]. Тогда можно предположить, что увеличение набухаемости комплексита в кислой среде с ростом x обусловлено преимущественной сольватацией протонированных амидоксимных групп молекулами диоксана и уменьшением сольватации в щелочной области, где они депротонированы, а гидроксамовые группы диссоциированы с образованием гидроксамат-анионов. Соответственно при высоком содержании диоксана в смесях ($x > 0.2$) наблюдается резкий рост значений pK_0 обеих групп.

Таким образом, нелинейный характер изотерм (298.15K) зависимости $pK_0 = f(1/\varepsilon)$ для амидоксимных групп свидетельствует о пересольватации их молекулами диоксана при переходе к смеси с $x = 0.17$. Для иных по природе гидроксамовых групп резкое изменение сольватационных характеристик частиц происходит в смеси с $x = 0.32$. Это, вероятно, обусловлено ослаблением сольватации гидроксамат-анионов и пересольватацией протонов молекулами диоксана за счет связывания молекул воды в комплексы $C_4H_8O_2 \cdot 2H_2O$ в области $x = 0.2$–0.3 [14].

Температура влияет на кислотные свойства полиэлектролита (pK_0), структуру и свойства растворителя [1, 9]. Так, с ростом температуры (313.15–343.15 K) изменяется форма кривых $pK_0 = f(1/\varepsilon)$. На зависимостях для обеих групп (рис. 1, кривые *2–4*, *2'–4'* по сравнению с *1* и *1'*) появляется еще одна точка перегиба, соответствующая составу смеси с минимальным содержанием диоксана (0.049 мол. доли), в котором резко возрастают значения pK_0 комплексита (ΔpK = 0.4–1.4 ед. pK). Ослабление кислотных свойств групп можно объяснить структурными изменениями водных растворов диоксана, которые под действием температуры особенно эффективны в области малых содержаний неводного компонента ($x < 0.1$) [12, 14], в результате чего процесс пересольватации участников реакции усиливается уже при содержании $x = 0.049$.

Другим вероятным объяснением может быть специфическая сольватация матрицы молекулами диоксана, которая является одним из важных факторов, определяющих свойства производных целлюлозы в смесях вода–диоксан [16]. О влиянии процессов сольватации на свойства целлюлозных волокон в водно-органических растворителях свидетельствуют также данные [17]. Для остальных смесей (x = 0.17 и 0.32) форма изотерм (313.15–343.15 K) зависимости $pK_0 = f(1/\varepsilon)$ существенно не изменяется. Очевидно, в этих случаях состав растворителя заметно не влияет на сольватационные характеристики частиц, принимающих участие в протолитических равновесиях. Сравнительный анализ характера изотерм (298.15–343.15 K) зависимости $pK_0 = f(1/\varepsilon)$ и приведенные рассуждения позволяют предположить, что кислотные свойства комплексита ЦГ в основном определяются сольватационными параметрами смешанного растворителя по отношению к макромолекулам, их функциональным группам и противоионам.

При постоянном составе смесей вода–диоксан возрастание температуры по-разному влияет на кислотные свойства комплексита. Так, в воде для обеих групп кислотные свойства усиливаются (значения pK_0 линейно уменьшаются). В присутствии диоксана значения pK_0 линейно увеличиваются для всех смесей у гидроксамовых групп и при x = 0.049, 0.17 – у амидоксимных. В смеси с $x = 0.32$ кислотные свойства амидоксимных групп усиливаются, а зависимость значений pK_0 от температуры нелинейна. Полученные данные свидетельствуют о том, что характер температурного изменения констант диссоциации, как и для низкомолекулярных кислот [1], по-видимому, обусловлен природой групп, а также влиянием собственно температуры и температурным изменением значений ε смешанного растворителя.

Зависимость pK_0 от температуры позволила оценить термодинамические характеристики (ΔG, ΔH, ΔS) диссоциации комплексита. Аппроксимацией линейной зависимости $\Delta G = f(T)$ [3] по методу наименьших квадратов были получены усредненные для данного интервала температур

значения ΔH и ΔS (таблица). Доверительные интервалы этих величин не превышали в случае ΔG – 0.5 кДж/моль, ΔH – 10 кДж/моль, ΔS – 30 Дж/(моль К). Из таблицы видно, что с ростом x значения ΔG становятся более положительными, а изменения ΔH и ΔS сопровождаются экзоэффектами в областях, соответствующих структурным изменениям – стабилизации или разрушению первичной структуры воды органическими растворителями [12, 14]. Аналогичные закономерности для низкомолекулярных кислот [18] объясняют различиями в теплотах сольватации и гидратации ионов и молекул при переходе от растворителя к растворителю [1]. Структурные изменения растворителя происходят также под влиянием макромолекул полимера [19]. При этом в условиях гетерогенного равновесия возможно избирательное распределение компонентов смеси растворителя между полимером и внешним раствором, способствующее различиям в энергиях сольватации матрицы и групп [20].

Отметим, что величины ΔH и ΔS описывают термодинамику самого процесса диссоциации и включают характеристики, связанные с температурным изменением значений ε растворителя. В этом смысле, согласно [1], они являются интегральными величинами. Кроме того, с учетом гетерогенного характера исследуемой системы и кооперативной природы комплексита [8] рассчитанные величины ΔG, ΔH, ΔS описывают сопутствующие диссоциации процессы набухания, ионного обмена, доннановское распределение ионов, взаимное влияние групп и другие эффекты, раздельное определение которых представляет сложную задачу. Это затрудняет корректную интерпретацию данных и придает значениям ΔG, ΔH, ΔS условный характер. Вместе с тем, наблюдаемая в характере изменения ΔG, ΔH, ΔS от состава водно-органических смесей аналогия с соответствующими данными для низкомолекулярных модельных соединений [21] позволяет (с некоторыми допущениями) использовать эти характеристики для описания термодинамики рассмотренных процессов. В исследованных нами смесях вода–диоксан установлено такое же соответствие между термодинамическими характеристиками диссоциации гидроксамовых групп полимера и БГК [22]. Для амидоксимов эти сведения в литературе не обнаружены. Поэтому подобное сравнение не представляется возможным.

В целом, сопоставление значений ΔG, ΔH, ΔS свидетельствует о том, что как и для низкомолекулярных кислот, состояние исследованных равновесий в смесях вода–диоксан в изученном интервале температур определяется изменением энтропии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (грант 3.4/455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. С. 182–207.
2. *Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. № 1. С. 107.
3. *Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 10. С. 81.
4. *Толмачев В.Н., Мирошник Л.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. № 5. С. 1076.
5. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 157–159.
6. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. С.81.
7. Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. С. 34–65.
8. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. С. 14–32.
9. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. С. 313–359.
10. *Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1990. № 1. С. 120.
11. *Боос Г.А., Сальников Ю.И., Кудряшова С.В.* // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 2. С. 157.
12. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.:Химия, 1976. С. 188–189.
13. *Ларина Т.В., Кузнецов В.В., Тростин В.Н. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 5. С. 57.
14. *Белоусов В.П., Панов М.Б.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. М.: Химия, 1983. С. 116–139.
15. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. С. 215–218.
16. *Мясоедова В.В., Марченко Т.Н., Крестов Г.А.* Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. М.: Наука, 1991. С. 135–159.
17. *Быканов Н.В., Улитин М.В., Красухин В.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 107.
18. *Лебедь В.И., Бондарев Н.В.* // Там же. 1982. Т. 56. № 1. С. 30.
19. *Ueberreiter K.* // Colloid. and Polymer Sci. 1982. V. 25. № 1. P. 37.
20. *Лещенко В.П.* Исследование сорбционных и ионообменных свойств катионитов в диоксано-водных средах: Автореф. дис. … канд. хим. наук. Киев: Институт коллоидной химии и химии воды АН Украины, 1970. 32 с.
21. *Александров А.В.* Кислотно-основные и комплексообразующие свойства комплексита, содержащего амидоксимные и амидоксамовые группировки в неводных и смешанных растворителях: Автореф. дис. … канд. хим. наук. Харьков: Харьковск. гос. ун-т, 1988. 17 с.
22. *Агравал И.К.* // Успехи химии. 1979. Т. 68. № 10. С. 1773.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1613–1615

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.71:541.12

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ И *p–V–T–x*-СВОЙСТВА БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ *н*-ГЕКСАН–ВОДА

© 2000 г. С. М. Расулов, А. Р. Расулов

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

Поступила в редакцию 16.06.99 г.

Представлены результаты экспериментального исследования фазового равновесия жидкость–жидкость и *p–V–T–x*-свойств бинарной системы *н*-гексан–вода для семи значений концентрации воды (0.166, 0.257, 0.347, 0.615, 0.827, 0.935 и 0.964 мол. доли) вдоль различных изохор. Измерения проведены методом пьезометра постоянного объема в интервале температур 315–495 K, плотностей 66.87–834.30 кг/м^3 и давлений 0.03–5.72 МПа. Для каждой концентрации эксперимент проведен вдоль 7–10 изохор. С помощью уравнений скейлинга рассмотрено поведение системы вблизи критических точек жидкость–жидкость; *p–V–T*-свойства описаны уравнениями Пенга–Робинсона.

Исследование термодинамических свойств системы *н*-гексан–вода, которую можно рассматривать как простую модель пластовой смеси, представляет не только практический интерес в разработке и оптимизации процессов химической технологии, но и теоретический, в смысле изучения фазового поведения несмешивающейся при обычных условиях системы, состоящей из полярного и неполярного компонентов. *p–V–T*-Свойства этой системы были изучены рядом авторов [1–3], но все эти исследования относятся к области с высокой концентрацией воды и давлений выше 20 МПа.

Нами проведено исследование термических свойств системы *н*-гексан–вода в области температур от 372.75 до 690.55 K, плотностей от 66.87 до 834.30 кг/м^3 и давлений вплоть до 65.7 МПа для семи значений концентрации *x*: 0.166, 0.257, 0.347, 0.615, 0.827, 0.935 и 0.964 мол. доли воды. Измерения осуществлены на пьезометре постоянного объема [4].

Основной частью измерительной установки является цилиндрическая трубка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 8.721 мм. Для лучшего выравнивания температуры на трубку горячей прессовкой надет массивный медный блок, на торцах и в средней части которого просверлены отверстия для размещения спаев термопар и термосопротивления. Температура системы поддерживалась автоматически тремя терморегуляторами ВРТ-3 с точностью 0.01 K. Давление фиксировалось мембранным датчиком чувствительностью 0.005 МПа, установленным на одном торце трубки, и измерялось до 1 МПа стрелочным образцовым манометром, а выше – грузопоршневым манометром МП-600 с точностью 0.05%. Объем пьезометра определялся калибровкой по воде и составлял 21.160 ± ± 0.025 см^3. Для перемешивания исследуемой смеси в пьезометр помещался груз цилиндрической формы с коническими концами из нержавеющей стали. На изменение объема пьезометра в зависимости от температуры и давления вносились поправки. Вся система устанавливалась на полуосях и могла свободно вращаться на 180°. Для компенсации теплоотвода по полуосям на них был намотан нагреватель, мощность которого регулировалась в зависимости от показаний дифференциальной термопары. Заполнение пьезометра проводили под вакуумом через вентиль на торце пьезометра. Компоненты смеси взвешивались на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг. Для подготовки смесей были использованы дегазированная вода двойной дистилляции и *н*-гексан чистотой 99.94%.

Измерения проводили по изохорам. Для каждого состава получено по 7–10 изохор, охватывающих широкий интервал плотности. На изохорах обозначаются изломы, соответствующие переходу жидкость–жидкость.

На рис. 1 приведены линии фазовых равновесий в *p–T*-координатах (*p* – давление, *T* – температура) для всех исследованных концентраций бинарной смеси *н*-гексан–вода. Для описания фазового равновесия жидкость–жидкость уравнениями скейлинга эти же линии фазового равновесия изображались в *T*–ρ-координатах (ρ – плотность). Типичная диаграмма приведена на рис. 2. Далее с помощью уравнения [5, 6]

$$(\rho - \rho_c)/\rho_c = \pm B_0|\tau|^{\beta} \pm B_1|\tau|^{\beta+\Delta} + B_2|\tau|^{1-\alpha} + B_3\tau, \quad (1)$$

где $\tau = (T_c - T)/T_c$, определялись критические индексы и амплитуды. Здесь знаки "+" и "–" относятся соответственно к правой и левой ветвям кривой сосуществования (рис. 2); β, Δ, α – критические индексы, причем Δ и α фиксированы (Δ =

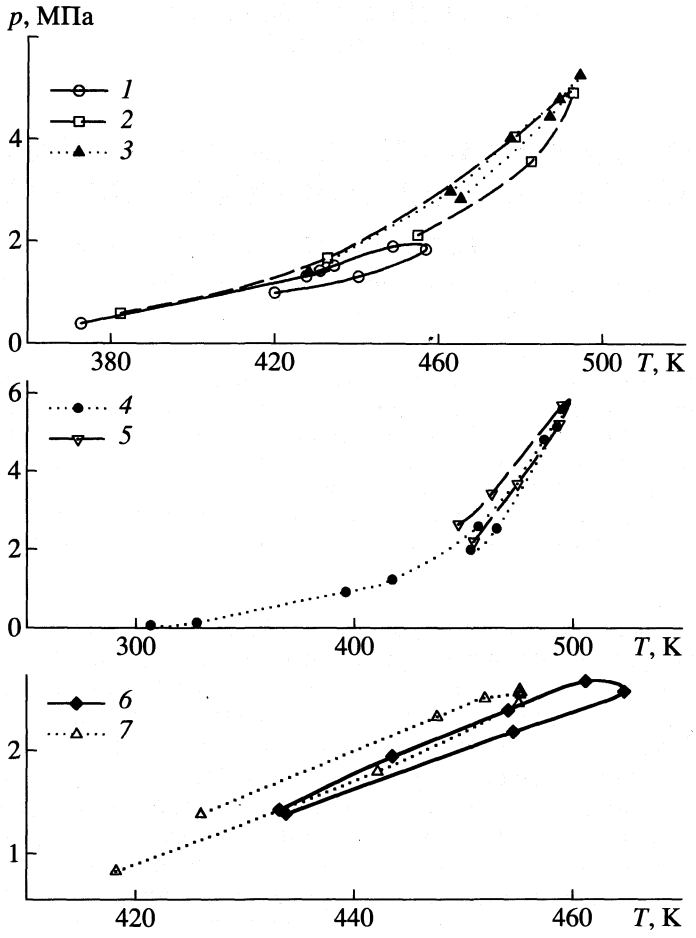


Рис. 1. Линии фазового равновесия жидкость–жидкость в p–T-координатах для бинарной смеси *н*-гексан–вода разных составов x: *1* – 0.166, *2* – 0.257, *3* – 0.347, *4* – 0.615, *5* – 0.827, *6* – 0.935, *7* – 0.964.

= 0.50, $\alpha = 0.11$); B_0, B_1, B_2 и B_3 – критические амплитуды; τ – приведенная температура. Значения критических параметров фазового перехода жидкость–жидкость приведены в таблице. Критические индексы и амплитуды для соответствующих областей аппроксимации легко рассчитываются по уравнению (1). Расчеты показывают, что значения критического показателя β в пределах погрешности аппроксимации близки к значению универсального критического показателя β = = 0.325. Это свидетельствует о том, что жидкости вблизи точки фазового перехода жидкость–жидкость относятся к классу универсальных трехмерных изинговских систем.

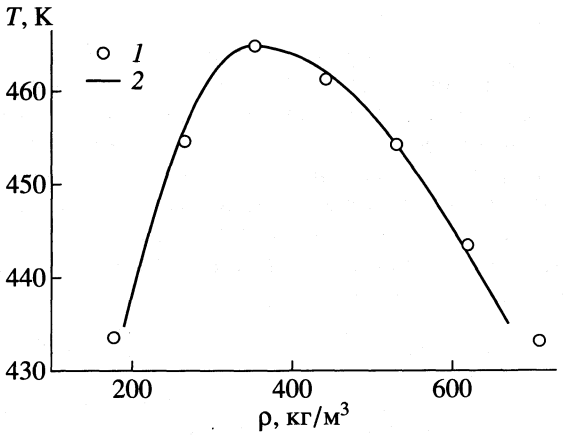


Рис. 2. Кривая сосуществования жидкость–жидкость бинарной смеси 0.065 *н*-гексана + 0.827 воды; *1* – экспериментальные значения, *2* – расчет по формуле (1).

Для описания p–V–T–x-свойств бинарной смеси *н*-C_6H_{14} + H_2O было использовано уравнение Пенга–Робинсона [7]

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \qquad (2)$$

где v – молярный объем, R – молярная газовая постоянная, a и b – постоянные. Коэффициенты a и b связаны с критическими параметрами; кроме того, коэффициент a является функцией температуры и связан с ацентрическим фактором ω [8].

Значения критической температуры T_c, плотности ρ_c и давления p_c фазового перехода жидкость–жидкость для бинарной смеси *н*-гексан–вода разных составов x

x	T_c, K	ρ_c, кг/м^3	p_c, МПа
0.166	458.90	267.45	1.974
0.257	491.85	269.98	4.933
0.347	494.55	273.10	5.281
0.615	494.62	410.10	5.611
0.827	494.76	397.20	5.724
0.935	464.76	353.90	2.583
0.964	455.30	370.79	2.554

В случае бинарной системы коэффициенты a и b определяются на основе комбинационных правил смешения [9]:

$$a = (1-x)^2 a_h + x^2 a_w + 2x(1-x)(1-c_{hw})(a_h a_w)^{1/2}, \qquad b = (1-x)b_h + x b_w, \tag{3}$$

где a_h, b_h и a_w, b_w – коэффициенты уравнения (2) для *н*-гексана и воды соответственно. Коэффициент парного взаимодействия c_{hw} определяется методом наименьших квадратов из условия наилучшего описания уравнением состояния p–V–T–x-свойств смеси. Значения критических параметров брались из [10, 11].

Для исследуемой системы *н*-C_6H_{14} + H_2O наилучшее описание термических свойств получается при c_{hw} = 0.117. С указанными параметрами уравнение состояния (2) описывает p–V–T–x-свойства бинарной смеси *н*-гексан–вода со средней погрешностью 8%. Максимальная погрешность не превышает 12%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-02-17622).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunner E.* // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 335.
2. *Victorov A.I., Fredensland Ad., Smirnova N.A.* // Fluid Phase Equilibria. 1991. V. 66. P. 187.
3. *Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Рамазанова А.Э.* // ТВТ. 1992. Т. 30. С. 897.
4. *Расулов С.М., Хамидов М.М.* // ПТЭ. 1999. № 1. С. 148.
5. *Aizpiri A.G., Correa J.A., Rubio R.G., Pena M.D.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 13. P. 9003.
6. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 108.
7. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х частях. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. С. 64.
8. *Рид Р., Прауснец Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. С. 533.
9. *Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю.* Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. С. 52.
10. *Tang S., Sengers J.V.* // J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 4. P. 209.
11. *Герасимов А.А., Григорьев Б.А.* // ТВТ. 1993. Т. 31. № 2. С. 197.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1616–1619

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.183.661

МОДЕЛЬ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ОПИСАНИИ СОРБЦИИ ВОДЫ СИЛЬНОКИСЛОТНЫМИ ИОНИТАМИ В ФОРМЕ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ПРИ 298.15 K

© 2000 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 23.06.99 г.

На основе модели сильного электролита рассмотрена возможность количественного описания сорбции воды сильнокислотными обменниками в форме MeR_2 и MeR_3. Показано, что логарифм мольной доли воды во внутреннем растворе является однозначной функцией осмотического коэффициента обменника–электролита во внутреннем растворе системы, рассчитываемого теоретически по формуле, предложенной автором ранее, и мольного содержания дивинилбензола в катионите. Эффективность описания проиллюстрирована на примерах сорбции воды обменниками Дауэкс-50 и КУ-2 в формах: MgR_2, CaR_2, SrR_2, BaR_2, CuR_2, AlR_3, FeR_3.

В [1] на основе модели сильного электролита был предложен способ количественного описания сорбции воды симметричной формой сильнокислотного катионита MeR. В [2] аналогичная задача была рассмотрена для сильноосновного анионита в форме RГ. Для полноты решения проблемы указанные выше работы следует дополнить анализом процесса сорбции воды на несимметричных формах электролита – обменника типа MeR_2 и MeR_3.

Цель настоящей работы – доказательство применимости модели сильного электролита к описанию сорбции воды сильнокислотными обменниками в форме MeR_2 и MeR_3.

Центральным уравнением описания процесса в [1, 2] было уравнение взаимосвязи логарифма мольной доли воды, сорбируемой обменником, (x_w^i) с величиной моляльного осмотического коэффициента ϕ_m и разностью значений стандартных химических потенциалов во внешнем и внутреннем растворах рассматриваемой системы, а также с активностью воды во внешнем растворе (a_w^e):

$$\phi_m \ln x_w^i = \Delta\mu^\circ/RT + \ln a_w^e. \qquad (1)$$

Специфичность описания сорбции воды обменником в форме несимметричного электролита MeR_y состоит в иной форме связи $x_w^i - n_w^i$ (где n_w – число молей сорбируемой воды, отнесенное к 1 г-экв обменных групп), а также в отличии формул расчета осмотического коэффициента, отражающих иной тип электролита.

В общем случае связь между x_w^i и n_w (моль/г-экв) может быть представлена в виде

$$x_w^i = n_w/(n_w + \nu/z), \qquad (2)$$

где z – зарядное число обменивающегося противоиона, ν – число частиц, соответствующих формульному составу MeR_y; $\nu = y + 1$.

При написании формул расчета ϕ_m, в соответствии с работой [3], должен быть учтен тип электролита и использована емкость в единицах мольной концентрации, т.е. E/z. С учетом этих замечаний, а также указаний относительно ε, приведенных в [1], выражения для ϕ_m при 298.15 K могут быть представлены следующим образом:

для MeR_2:

$$\phi_m = 1 + \frac{78.25 \times 2}{\varepsilon + 78.25}\left[-0.3729\left(\frac{E}{2}\right)^{1/3} + 0.01659\left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)\frac{E}{2} + 0.0027\Phi\left(\frac{E}{2}\right)^{4/3}\right], \qquad (3)$$

для MeR_3:

$$\phi_m = 1 + \frac{78.25 \times 2}{\varepsilon + 78.25}\left[-0.6530\left(\frac{E}{3}\right)^{1/3} + 0.03520\left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right)\frac{E}{3} + 0.00629\Phi\left(\frac{E}{3}\right)^{4/3}\right], \qquad (4)$$

где ε – величина диэлектрической проницаемости внутреннего раствора; d_0 – эффективное расстояние наибольшего сближения противоположно заряженных ионов, Å; Φ – характеристика поляризуемости ионов, Å^3; E – эффективное значение концентрации обменных групп, г-экв/дм^3.

Информация о величинах, необходимых для расчета, может быть получена из опубликованных ранее работ. Значения d_0 для MeR_2 при различном содержании ДВБ в обменнике, Φ_{MeR_2}, а также E и ε приведены в [4]. Значения d_0 для AlR_3 и FeR_3 были рассчитаны в настоящей работе на основании формул из [5]. Величина $d_0(AlR_3)$ = = 6.0196 Å была получена при использовании следующих характеристик: ионный радиус – 0.57 Å, атомный радиус – 1.43 Å, содержание ДВБ в обменнике – 8%. При расчете $d_0(FeR_3)$ = 5.5713 Å и 10% ДВБ были использованы значения: ионный радиус – 0.67 Å, атомный радиус – 1.26 Å. Величины Ф для AlR_3 и FeR_3 в согласии с [5] можно принять равными 12 Å^3.

При исследовании сорбции воды из чистой воды или достаточно разбавленного внешнего раствора формулу (1) можно заменить более простым равенством:

$$\phi_m \ln x_w^i = \Delta\mu^\circ/RT. \quad (5)$$

Как было показано в [1, 2], величина $\Delta\mu^\circ/RT$ не зависит от ионной формы обменника, а является функцией диэлектрической проницаемости внутреннего раствора, которая уменьшается с ростом содержания ДВБ в обменнике. Обнаруженная закономерность представляет большой интерес, так как открывает путь прогноза величины x_w^i.

Иллюстрация независимости $\Delta\mu^\circ/RT$ от ионной формы обменника может быть осуществлена путем расчета левой части уравнения (5) при наличии экспериментальных данных по n_w и теоретической оценке ϕ_m. Анализ закономерностей сорбции воды на катионитах в форме MeR_2 и MeR_3 был осуществлен тем же способом, что и в [1, 2]. Были исследованы семь ионных форм: MgR_2, CaR_2, SrR_2, BaR_2, CuR_2, AlR_3, FeR_3 и два обменника: Дауэкс-50 и КУ-2. Результаты расчета ϕ_m для разных обменных форм и различного содержания ДВБ в катионите приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты расчета $\Delta\mu^\circ/RT$ для обменника Дауэкс-50 в зависимости от ионной формы обменника и содержания ДВБ, а также их средние значения, характерные для рассматриваемого содержания ДВБ. В табл. 3 аналогичные характеристики представлены для обменника КУ-2. Указанные величины были рассчитаны по формуле (5) с использованием значений ϕ_m из табл. 1 и экспериментальных значений n_w, взятых из цитируемых работ. Одновременно в таблицах приведены характеристики Y ($Y = -\Delta\mu^\circ/RT$[ДВБ]), а также их средние значения для рассматриваемого содержания ДВБ в обменнике.

Некоторые трудности возникли при отборе экспериментальных данных различных авторов,

Таблица 1. Величины Φ_m при 298.15, рассчитанные для разных ионных форм с различным содержанием ДВБ (%), при учете параметров, приведенных в [4]

Форма	4	8	10	12	16
MgR_2	–	1.5273	1.6548	1.7315	–
CaR_2	1.1161	1.3685	1.4775	1.5442	1.6280
SrR_2	1.0453	1.2653	–	1.4223	1.5007
BaR_2	0.9355	1.1010	1.1757	1.2228	1.2854
CuR_2	1.1953	1.4836	–	–	1.7694
AlR_3	–	1.8635	–	–	–
FeR_3	–	–	1.7918	–	–

Таблица 2. Величины n_w, $\Delta\mu^\circ/RT$ и Y для разных катионных форм обменника Дауэкс-50 при различном содержании ДВБ, отнесенные к 298.15 K

Форма	n_w	$-\Delta\mu^\circ/RT$	Y
4% ДВБ [6]			
CaR_2	15.63	0.1023	0.026
SrR_2	13.85	0.1075	0.027
BaR_2	9.24	0.1407*	0.035*
CuR_2	17.85	0.0965	0.024
Среднее		0.1021	0.026
8% ДВБ [6]			
CaR_2	8.85	0.2143	0.027
SrR_2	8.52	0.2052	0.026
BaR_2	6.80	0.2195	0.027
CuR_2	10.24	0.2028	0.025
Среднее		0.2104	0.026
10% ДВБ [7]			
MgR_2	10.03	0.2306	0.023
CaR_2	8.81	0.2323	0.023
BaR_2	7.18	0.2231	0.022
Среднее		0.2287	0.023
12(13)% ДВБ [8]			
MgR_2	9.7	0.2490	0.021
CaR_2	8.7	0.2456	0.021
SrR_2	8.1	0.2420	0.020
BaR_2	7.1	0.2344	0.020
Среднее		0.2428	0.020
16% ДВБ [6]			
CaR_2	6.38	0.3438	0.022
SrR_2	6.30	0.3205	0.020
BaR_2	5.38	0.3161	0.020
CuR_2	7.69	0.3153	0.020
Среднее		0.3239	0.020

Таблица 3. Величины n_w, $\Delta\mu^\circ/RT$ и Y для разных катионных форм обменника КУ-2 при различном содержании ДВБ, отнесенные к 298.15 K

Форма	n_w	$-\Delta\mu^\circ/RT$	Y
8% ДВБ [9]			
MgR_2	10.32	0.2073	0.026
CaR_2	9.32	0.2042	0.026
BaR_2	5.41	0.2694*	0.034*
AlR_3	10.13	0.2304	0.029
Среднее		0.2140	0.027
10% ДВБ [10]			
MgR_2	9.159	0.2510	0.025
FeR_3	9.483	0.2358	0.024
Среднее		0.2434	0.024

не согласующихся между собой. В таком случае критерием выбора служило выполнение двух условий: 1) величина сорбции воды для определенной ионной формы обменника с более высоким содержанием ДВБ не должна превышать аналогичную характеристику для обменника с более низким процентом ДВБ; 2) между результатами разных авторов отличие допускается лишь в рамках ошибок эксперимента. В настоящей работе были использованы экспериментальные результаты [6–10].

Характеристики сорбции, представленные в [6] в единицах г воды на моль обменника, были пересчитаны на единицы n_w. При пересчете характеристик из [9, 10], где масса воды отнесена к 1 г обменника, использовалось значение емкости, равное 4.8 мг-экв/г. Вследствие неопределенности содержания ДВБ (6–8%) в [9] расчеты были осуществлены для 8% ДВБ. Опытные данные [8] отнесены к обменнику с 13% ДВБ. Расчет в настоящей работе был проведен для 12%, так как необходимые для расчета параметры в [4] представлены именно для такого состава. Можно надеяться, что отличие в 1% не внесет существенных изменений в приводимые результаты.

Как видно из табл. 2 и 3, величина $\Delta\mu^\circ/RT$ практически не зависит от ионной формы обменника. Только в двух случаях (для BaR_2) наблюдается отклонение от общей закономерности. Эти результаты в таблицах отмечены звездочкой, их вклад не учитывался при усреднении анализируемых величин.

На рис. 1 представлена зависимость $\Delta\mu^\circ/RT$ от диэлектрической проницаемости обменника, а на рис. 2 – от содержания ДВБ в катионите. Несмотря на использование величин сорбции, полученных различными исследователями, наблюдается вполне определенная закономерность в обоих случаях. Общее среднее значение по всем представленным величинам Y ($Y_{ср}$), за исключением результатов, отмеченных звездочкой, равно 0.024. Эта характеристика хорошо согласуется с вели-

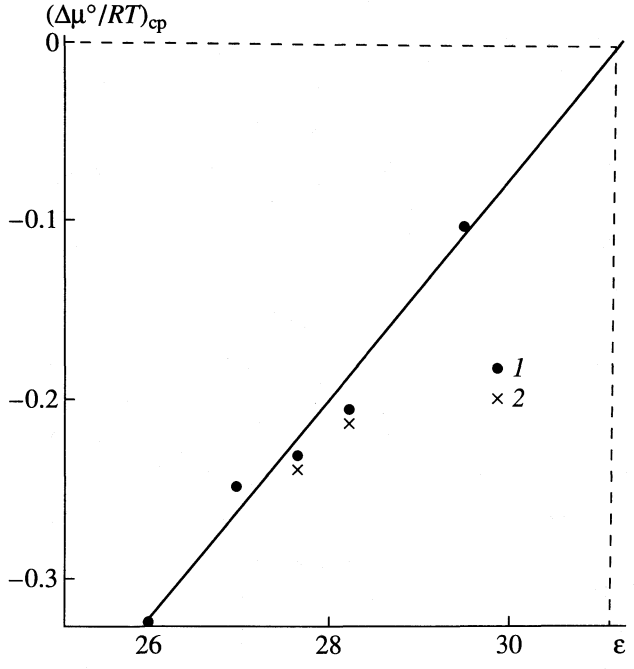


Рис. 1. Зависимость $(\Delta\mu^\circ/RT)_{ср}$ от диэлектрической проницаемости внутреннего раствора; *1* – Дауэкс-50, *2* – КУ-2.

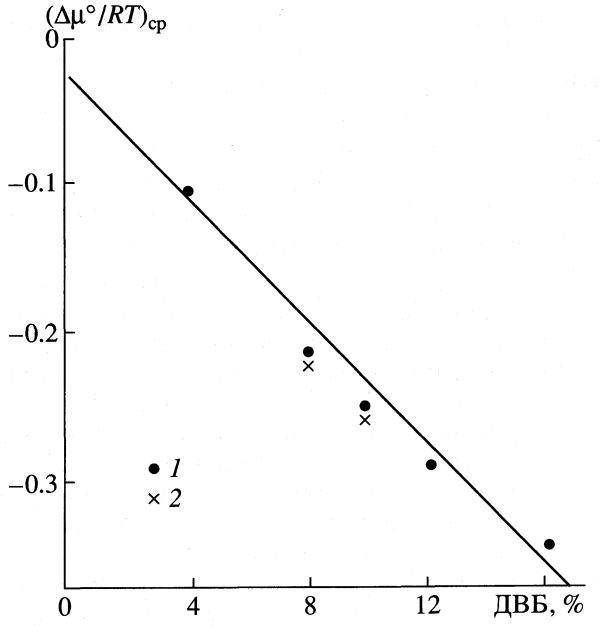


Рис. 2. Зависимость $(\Delta\mu^\circ/RT)_{ср}$ от содержания ДВБ в обменнике; *1* – Дауэкс-50, *2* – КУ-2.

чинами 0.023–0.025, полученными при анализе описания сорбции воды сильнокислотными обменниками в форме MeR на основе экспериментальных результатов различных авторов [1].

Отметим, что значение ε, экстраполированное на нулевое содержание ДВБ, составляет 31. Известно [11], что эта величина характерна для "идеальной" воды, молекулы которой не образуют льдоподобную структуру и не ассоциируют. Такое значение вытекает из уравнения Онсагера – уравнения связи дипольного момента и диэлектрической проницаемости вещества – и применяется в формулах вычисления диэлектрической проницаемости водосодержащих смесей на основе аддитивного вклада [11]. При отсутствии каркаса обменника такая вода перестает существовать – происходит смешение фаз, при котором $\Delta\mu^\circ/RT = 0$.

Изложенный выше материал дает основание для утверждения о применимости модели сильного электролита к описанию сорбции воды на сильнокислотных и сильноосновных обменниках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова Е.М., Филиппов О.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1093.
2. *Кузнецова Е.М., Груздева М.А.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1136.
3. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1765.
4. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1994. Т. 68. № 7. С. 1278.
5. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1995. Т. 69. № 10. С. 1779.
6. *Bonner O.D., Livingston F.L.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 5. P. 533.
7. *Gregor H.P., Sundheim B.R., Held K.M., Waxman M.X.* // J. Coll. Sci. 1952. V. 7. № 5. P. 511.
8. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. С. 36.
9. *Киргинцев А.Н., Лукьянов А.В., Вулих А.Н.* Иониты и ионный обмен. М.: Наука, 1966. С. 34.
10. *Тихомиров Н.А., Тихонов Г.С., Гофман Э.Р.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 5. С. 1202.
11. *Эме Ф.* Диэлектрические измерения. М.: Химия, 1967. С. 125.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1620–1623

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.18.02

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ КАТИОНОВ ПИРИДИНИЯ

© 2000 г. Л. Ю. Манько, И. Р. Манюров, Г. Я. Вяселева, В. П. Барабанов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 14.07.98 г.

Квантово-химическим полуэмпирическим методом PM3 проведено моделирование гидратации N-этил-2-метил-5-винилпиридиния (NЭ2M5ВП$^+$) и N-бутил-2-метил-5-винилпиридиния (NБ2M5ВП$^+$). Получены данные о структурных, зарядовых и энергетических характеристиках катионов в газовой фазе. Показано, что в структурах моногидратированных катионов под влиянием гидрофобных радикалов происходит увеличение расстояния ион–вода и уменьшение энергии взаимодействия с молекулой воды, значение которой однако превосходит энергию рассчитанной PM3-методом водородной связи. Для систем $I^+(H_2O)_n$, где $n = 1 - 9$, а I^+ = NЭ2M5ВП$^+$, NБ2M5ВП$^+$ установлена координация молекул воды, наиболее сильно связанных с ионом.

Одними из широко используемых в электрохимической практике соединений являются соли пиридиния, что обусловлено их ингибирующим действием, а также их способностью вступать в реакции окисления–восстановления. Для изучения процессов противоионной ассоциации катионов пиридиния и его гетерозамещенных аналогов, их адсорбции на поверхности металла и комплексообразования прежде всего необходима информация о координации молекул растворителя, в частности воды, относительно указанных ионов.

Полуэмпирические квантово-химические методы, разработанные Дьюаром с сотр. [1–4], вполне удовлетворительно воспроизводят энергию молекул, их структуру, а также успешно применяются для моделирования химических реакций. Отметим, что среди данных методов только PM3 [4] хорошо описывает межмолекулярное водородное связывание нейтральных молекул [4–8], корректно моделирует длины связей и энергию взаимодействия для малых кластеров воды ($n_в$ = 2–5) и гидратированного иона гидроксония. Первоначально мы исследовали процессы, происходящие в воде, что и определило выбор метода PM3. Все расчеты проводились с использованием программы MOPAC 6.0. Полученные энергетические и геометрические данные соответствуют нахождению системы в стационарной точке и истинном энергетическом минимуме.

На рис. 1 представлена структура иона NБ2M5ВП$^+$, полученная в результате оптимизации геометрии. Анализ расположения атомов в равновесных конфигурациях катионов NЭ2M5ВП$^+$ и NБ2M5ВП$^+$ показал, что длины связей между атомами углерода в пиридиниевом кольце лежат в пределах 1.39–1.40 Å, а расстояние между азотом и углеродом равно 1.38 Å, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [9]. Длина C–H связи близка к стандартному значению для углеводородов и составляет 1.1 Å, углы мало отличаются от стандартных тетраэдрических углов C–C–C, C–C–H и H–C–H. Ионы NЭ2M5ВП$^+$ и NБ2M5ВП$^+$ имеют сходное распределение зарядов (табл. 1). На азоте локализуется лишь часть положительного заряда (Q(N) = 0.50 e), другая половина относительно равномерно распределена на отдельных группах и атомах данных ионов. Как видно из табл. 1, наибольшим положительным зарядом обладают атомы водорода пи-

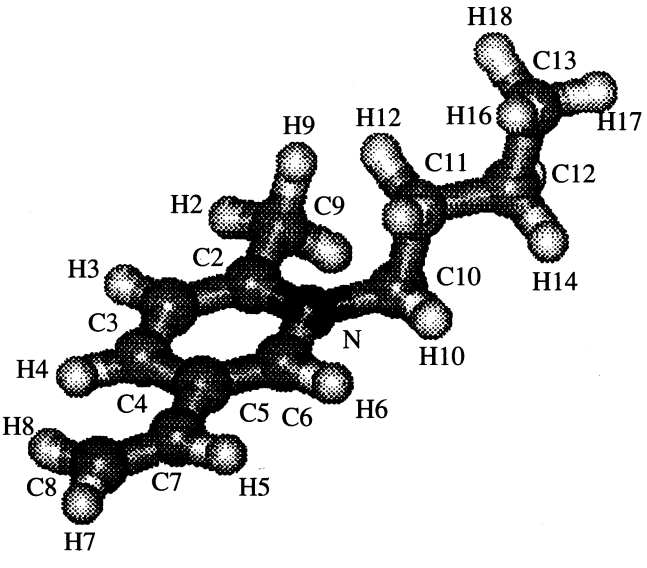


Рис. 1. Структура иона NБ2M5ВП$^+$.

Таблица 1. Распределение зарядов в NЭ2M5ВП$^+$ и NБ2M5ВП$^+$

Атомы	Q, e
N	0.50
C	–0.40
$-CH_3$	0.16
$-(CH_2)_n-CH_3$	0.14
$-CH-CH_2$	0.13
H3	0.15
H4	0.15
H6	0.17

Примечание. Распределение зарядов одинаково для обоих катионов; С – атомы углерода пиридиниевого кольца.

ридиниевого кольца, что определяет достаточно высокую вероятность координации молекул воды в непосредственной близости данных атомов с ориентацией атомами кислорода к иону. Большой положительный заряд на азоте обусловливает энергетически выгодное расположение молекул растворителя вблизи данного атома, однако в этом случае будет проявляться влияние гидрофобных радикалов. Полученная информация о внутриионном распределении зарядов позволила нам перейти к моделированию гидратного окружения исследуемых катионов.

Растворы органических электролитов имеют следующие особенности: относительно большой размер ионов, их несимметричное строение, наличие в структуре гидрофильных и гидрофобных группировок. Для исследования координации молекул воды около катионов пиридиния, в соответствии со схемой моносольватации [10], первоначально нами были проведены расчеты для систем [NЭ2M5ВП$^+$...H_2O], [NБ2M5ВП$^+$...H_2O] и найдены все возможные положения молекулы растворителя, отвечающие энергетическим минимумам. После этого были рассчитаны комплексы N-этил(бутил)-2-метил-5-винил-пиридиния с семью молекулами воды, расположение каждой из которых было точно таким же, как в соответствующем моногидрате, что позволило установить структуру ближайшего окружения катионов.

Полученные из квантово-химических вычислений геометрические, электронные и энергетические параметры моногидратированных катионов NЭ2M5ВП$^+$ и NБ2M5ВП$^+$ при сходном расположении молекулы воды не имеют существенных отличий (табл. 2). Расстояние между водородом катиона и кислородом молекулы H_2O имеет наименьшее значение при координации молекулы растворителя вблизи атома водорода, расположенного между винильным и этильным (бутильным) радикалами (H6 на рис. 1), что согласуется с установленным внутриионным распределением заряда в газовой фазе, а именно, с наибольшим положительным зарядом на атоме H6 (табл. 1). Данной ориентации молекулы H_2O соответствует и наибольшая (по абсолютной величине) энергия взаимодействия с катионом, рассчитанная из соотношения

$$\Delta H = \Delta_f H[I^+(H_2O)] - \Delta_f H[I^+] - \Delta_f H[H_2O],$$

где I^+ = NЭ2M5ВП$^+$, NБ2M5ВП$^+$; $\Delta_f H[I^+(H_2O)]$, $\Delta_f H[I^+]$ и $\Delta_f H[H_2O]$ – соответственно теплоты образования моногидрата, катиона и молекулы воды. Отметим, что в этом случае ΔH существенно превосходит энергию обычной водородной связи, рассчитанное значение которой (PM3-методом) для октамера воды составляет 16.93 кДж/моль [11]. При помещении молекул H_2O вблизи других атомов водорода пиридиниевого кольца (H3 и H4), а также водорода винильного радикала (H5) расстояния R(H–O) изменяются незначительно. Близки по величине и энергии взаимодействия с катионом, значения которых также превосходят энергию водородной связи между молекулами воды.

Таблица 2. Геометрические, зарядовые и энергетические характеристики моногидратированных NЭ2M5ВП$^+$ и NБ2M5ВП$^+$ (ΔH, кДж/моль)

Связь	NЭ2M5ВП$^+$			NБ2M5ВП$^+$		
	$R \times 10^{-1}$, нм	$Q(H_2O)$, e	$-\Delta H$	$R \times 10^{-1}$, нм	$Q(H_2O)$, e	$-\Delta H$
H3–O	1.81	0.00	27.86	1.82	0.02	28.79
H4–O	1.80	0.02	28.53	1.80	0.02	28.07
H5–O	1.83	0.02	25.27	1.83	0.02	25.52
H6–O	1.79	0.02	35.57	1.79	0.02	35.70
H7–O	1.83	0.02	16.93	1.81	0.02	18.81
N–O'	3.96	0.01	24.18	3.96	0.01	21.24
N–O	3.74	0.02	22.75	3.44	0.02	24.34

Примечание. N–O' – молекула воды расположена над плоскостью кольца.

Таблица 3. Изменение распределения зарядов (Q, е) в гидратированных NЭ2М5ВП$^+$ и NБ2М5ВП$^+$ с увеличением числа молекул воды ($n_в$ = 2, 4, 7; С – атомы углерода кольца)

Атомы	NЭ2М5ВП$^+$			NБ2М5ВП$^+$		
	2	4	7	2	4	7
Ион	0.96	0.96	0.88	0.96	0.92	0.90
N	0.50	0.50	0.53	0.50	0.50	0.52
C	–0.51	–0.55	–0.56	–0.51	–0.55	–0.56
$-CH_3$	0.16	0.14	0.14	0.16	0.14	0.15
$-(CH_2)_n-CH_3$	0.13	0.13	0.11	0.14	0.14	0.11
H3	0.20	0.19	0.19	0.20	0.19	0.19
H4	0.14	0.19	0.19	0.14	0.19	0.19
H6	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22

Энергетические характеристики комплекса иона с молекулой воды, в котором последняя расположена вблизи атома H7 винильного радикала, для обоих катионов не позволяют делать выводы об образовании устойчивой структуры в объеме раствора при данной ориентации молекулы H_2O. Интересный случай представляет гидратация катионов при расположении молекулы H_2O в непосредственной близости атома азота. Несмотря на большой положительный заряд на азоте, энергия взаимодействия с молекулой воды имеет меньшее значение, чем в случае ее ориентации в плоскости кольца, однако, превосходит энергию образования обычной водородной связи; значительно увеличивается расстояние между ионом и молекулой воды (R(N–O)). Это свидетельствует о существовании устойчивых энергетических минимумов при расположении молекул вблизи азота над и под кольцом, однако, под влиянием гидрофобных радикалов уменьшается энергия взаимодействия с ионом, и, как следствие, увеличивается расстояние катион–молекула воды.

Увеличение числа молекул воды ($n_в$), координированных около ионов, приводит к уменьшению положительного заряда на NЭ2М5ВП$^+$ и NБ2М5ВП$^+$ (табл. 3). Это обусловлено возникновением дефицита электронной плотности на молекулах воды, что в свою очередь объясняется донорно-акцепторным механизмом взаимодействия ион–растворитель, где в данном случае атом кислорода молекулы H_2O выступает донором электронной плотности. Отметим, что заряд атома азота меняется незначительно при переходе от изолированных ионов к гидратированным и при возрастании $n_в$ (табл. 1 и 3). В гидратированных катионах происходит незначительное увеличение расстояний ион–вода (табл. 2 и 4), неизменным остается лишь расстояние до молекулы H_2O, наиболее сильно связанной с ионом (R(H6–O)).

Таблица 4. Изменение межатомных расстояний ($R \times \times 10^{-1}$, нм) в зависимости от числа ассоциированных молекул воды ($n_в$ = 4, 7)

Связь	NЭ2М5ВП$^+$		NБ2М5ВП$^+$	
	4	7	4	7
H3–O	1.80	1.82	1.81	1.83
H4–O	1.82	1.83	1.81	1.83
H5–O	1.85	1.86	1.86	1.86
H6–O	1.79	1.79	1.79	1.79
H7–O		1.85		1.85
N–O'		3.65		4.19
N–O		3.60		3.77

Примечание см. табл. 2.

Оптимизированная геометрия гидратированного катиона с молекулами воды, расположение каждой из которых точно такое же, как в соответствующем моногидрате, изображена на рис. 2. При увеличении числа молекул растворителя, расположенных в плоскости пиридиниевого кольца, лишь для пяти из них расстояние между атомами водорода катионов и атомами кислорода молекул воды лежит в интервале 1.79 Å < R < 1.86 Å, что подтверждает преимущественную координацию пяти молекул H_2O в плоскости кольца, установленную из исследований моногидратированных катионов. Попытки поместить две дополнительные молекулы воды соответственно над и под плоскостью кольца привели к их значительному смещению из начальных положений, что позволило сделать заключение о предпочтительной ассоциации двух молекул растворителя над и под плоскостью пиридиниевого кольца вблизи атома азота.

Таким образом, в результате квантово-химического изучения гидратации NЭ2М5ВП$^+$ и NБ2М5ВП$^+$ при расположении пяти молекул растворителя в плоскости пиридиниевого кольца и двух вблизи атома азота получены наибольшие значения энергии их взаимодействия с катионами и наименьшие расстояния между атомом водорода (азота) иона и атомом кислорода молекулы воды, что позволило прийти к заключению об об-

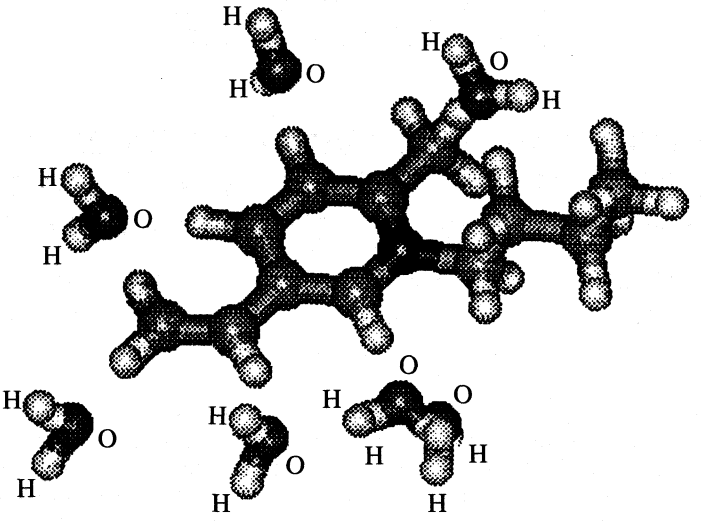


Рис. 2. Гидратированный катион NБ2М5ВП$^+$.

разовании ближайшего окружения изученных катионов из семи молекул воды. Отметим, что координация молекул воды вблизи замещенного иона пиридиния в плоскости ароматического кольца обусловлена только образованием водородной связи между атомом кислорода молекулы воды и атомом водорода иона. Полученные результаты будут использованы нами в дальнейшем при квантово-химическом моделировании взаимодействия катионов пиридиния с различными анионами и теоретическом изучении адсорбционного и электрохимического поведения соединений пиридиния на твердом электроде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bingham R.C., Dewar M.J.S., Low D.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1285.
2. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // Ibid. 1985. V. 107. P. 3902.
3. *Dewar M.J.S., Thiel W.* // Ibid. 1977. V. 99. P. 4899.
4. *Stewart J.J.P.* // J. Comp. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
5. *Rzepa H.S., Yi M.* // J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1990. V. 2. P. 943.
6. *Jurema M.W., Shields G.C.* // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 89.
7. *Ventura O.N., Coitino E.L., Lledos A., Bertran J.* // J. Mol. Struct. 1989. V. 187. P. 55.
8. *Zheng Y-J., Merz K.M.* // J. Comp. Chem. 1992. V. 13. P. 1151.
9. *Bak B., Hansen L., Rastrep-Andersen J.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 2013.
10. *Pullman A.* // Quantum Theory of Chemical Reactions. 1980. V. 11. P. 1.
11. *Kirschner K.N., Shields G.C.* // Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Sym. 1994. № 28. P. 347.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1624–1630

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.141.1

КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ С КИНЕМАТИЧЕСКИМИ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ СВЯЗЯМИ МЕЖДУ КОЛЕБАНИЯМИ

© 2000 г. В. А. Бендерский, Е. В. Ветошкин

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, г. Черноголовка

Поступила в редакцию 15.07.98 г.

Многомерные волновые функции и туннельные расщепления в колебательном спектре нежесткой молекулы, кинематическая матрица которой зависит от туннельной координаты X, найдены из решения уравнений Гамильтона–Якоби и транспортного уравнения пертурбативным методом инстантона. Показано, что экспонента квазиклассической волновой функции состоит из действия вдоль характеристической траектории $Y_k(X)$ и квадратичных отклонений от нее по координатам Y_k с зависящей от X частотой; экстремальная туннельная траектория является симметричной комбинацией траекторий прямого и обратного переходов между минимумами. Основная кинематическая поправка к $Y_k(X)$ обусловлена диагональным XX-элементом G-матрицы, линейно зависящим от X^2. Вклады кинематических связей между X- и активными поперечными колебаниями различной симметрии аддитивно перенормируют коэффициенты соответствующих потенциальных связей.

Квантовая химическая динамика трактует переход реагентов в продукты как многомерное движение на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и, следовательно, включает определение ППЭ методами квантовой химии и последующее решение собственно динамической задачи. В настоящее время реконструкция ППЭ может быть успешно осуществлена благодаря развитию методов ab initio расчетов [1, 2] что делает актуальной разработку универсальных методов решения динамических задач. Поскольку большинство химических реакций обладает достаточно высоким потенциальным барьером, разделяющим долины реагентов и продуктов, переходы между этими состояниями при энергиях, меньших высоты барьера, можно описать в квазиклассическом приближении. Однако трудность применения традиционных квазиклассических методов в многомерной химической динамике ограничена нерешенной до сих пор проблемой сингулярности волновых функций на границах классически разрешенных областей [3, 4].

Одним из методов, позволяющих обойти эту трудность и построить глобально однородные (в окрестности экстремальной траектории) квазиклассические волновые функции, является метод инстантона [5, 6]. Этим методом динамическая задача решена для широкого класса многомерных ППЭ, содержщих реактивную координату X и совокупность малых поперечных колебаний $\{Y_k\}$, связанных с нормальными координатами стационарных точек ППЭ зависящим от X нелинейным преобразованием. Переход к реактивным координатам приводит к возникновению как потенциальных, так и кинематических XY-связей. В предыдущей работе [7] показано, что кинематические связи изменяют форму экстремальных туннельных траекторий (ЭТТ). Поправки к действию на ЭТТ, обусловленные как потенциальными, так и кинематическими связями, можно одновременно найти в рамках пертурбативного метода инстантона (ПМИ) [7–12] из решения классических уравнений движения в мнимом времени и перевернутом потенциале.

В настоящей работе ПМИ применен для решения квазиклассических уравнений [8, 12] и вычислены волновые функции и туннельные расщепления основного и возбужденных колебательных состояний. Соотношения из [7] и [12] в дальнейшем указываются с дополнительными цифрами I и II соответственно.

УРАВНЕНИЕ ГАМИЛЬТОНА–ЯКОБИ

Квазиклассические волновые функции N обобщенных координат Q_i имеют вид

$$\Psi_m(Q_1, \ldots, Q_N) = \\ = A_m(Q_1, \ldots, Q_N)\exp(-\gamma W(Q_1, \ldots Q_N)), \quad (1)$$

где $\gamma = \xi V_0/\hbar\Omega$ – параметр квазиклассического разложения [7, 8], определяемый отношением высоты барьера V_0 к кванту X-колебания в яме; ξ – параметр, зависящий от формы потенциала, m – совокупность колебательных квантовых чисел. Используя квантовый оператор кинетической энергии (I.9) и симметричность G-матрицы,

разделяем уравнение Шредингера на уравнения Гамильтона–Якоби (УГЯ) и транспортное (ТУ):

$$\sum_{ij=1}^{N} G_{ij}\frac{\partial W}{\partial Q_i}\frac{\partial W}{\partial Q_j} = 2V(Q_1, \ldots, Q_N), \qquad (2)$$

$$\sum_{ij=1}^{N}\left\{G_{ij}\left(\frac{\partial W}{\partial Q_i}\frac{\partial A}{\partial Q_j}+\frac{\partial W}{\partial Q_j}\frac{\partial A}{\partial Q_i}\right)+ \right.$$
$$\left. +A\left(G_{ij}\frac{\partial^2 W}{\partial Q_i \partial Q_j}+\frac{\partial G_{ij}}{\partial Q_i}\frac{\partial W}{\partial Q_j}\right)\right\} = 2EA, \qquad (3)$$

где E – энергия системы. В соответствии с основной идеей метода инстантона [5, 6], осуществляется переход в евклидово пространство, и квазиклассическая волновая функция асимптотически переходит в произведение функций гармонических осцилляторов. Энергия переносится в ТУ, и решение УГЯ, определяющее ведущий член в экспоненте волновой функции, не зависит от энергии, как и для N-мерного гармонического осциллятора. Производные кинематической матрицы по туннельной координате, имеющие порядок $1/\gamma$, входят только в ТУ.

Пусть $Q_i = \{X, Y_1, \ldots, Y_{N-1}\}$, где X – туннельная координата. Как показано в [7], G-матрицу в такой системе координат можно представить в виде

$$G_{ii} = 1 + g_{ii}F_{ii}(X),$$
$$G_{ij} = G_{ji} = g_{ij}F_{ij}(X), \quad i \neq j, \qquad (4)$$

где g_{ii}, g_{ij} – постоянные коэффициенты, $F_{ii}(X) = X^2$, $F_{ij}(X) = X$ или X^2, в зависимости от типа потенциальной связи. Ищем решение УГЯ в виде разложения по коэффициентам связи

$$W = W_0 + W_1 + W_2 + \ldots, \qquad (5)$$

где W_1 пропорционально всем коэффициентам связи C_k, g_k; W_2 – их однородный полином второй степени. В этом случае УГЯ (2) разделяется на систему последовательно решаемых уравнений

$$\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial W_0}{\partial Q_i}\right)^2 = 2V(C=0),$$
$$\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial W_0}{\partial Q_i}\frac{\partial W_1}{\partial Q_i} = \sum_{i=1}^{N-1} C_i V_i(X, Y_i) -$$
$$-\frac{1}{2}\sum_{ij=1}^{N} g_{ij}F_{ij}(X)\frac{\partial W_0}{\partial Q_i}\frac{\partial W_0}{\partial Q_j}, \qquad (6)$$
$$\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial W_0}{\partial Q_i}\frac{\partial W_2}{\partial Q_i} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial W_1}{\partial Q_i}\right)^2 -$$
$$-\sum_{ij=1}^{N} g_{ij}F_{ij}(X)\frac{\partial W_0}{\partial Q_i}\frac{\partial W_1}{\partial Q_j}.$$

Нелинейное уравнение нулевого порядка, определяющее W_0, описывает систему без связей, так что переменные в нем разделяются. Последовательное решение линейных уравнений первого и второго порядка находится методом характеристик. Вторая сумма в правой части УГЯ первого порядка учитывает кинематические связи, пропорциональные импульсам сепарабельной системы. УГЯ второго порядка включает кинематическую поправку к действию, обусловленую кривизной метрики. Кинематические связи не изменяют структуру УГЯ второго порядка и описываются пропорциональными g_{ij} "псевдопотенциальными членами" в правой части.

В приближении невзаимодействующих поперечных колебаний достаточно отдельно рассмотреть совокупность двумерных УГЯ, определяющих поправки к одномерному действию, обусловленные связью X с каждым из поперечных колебаний. Решение двумерных УГЯ рассмотрено ранее [9, 12]. Поскольку ЭТТ первого порядка $Y(X)$ пропорциональна коэффициентам связи, решение УГЯ с точностью до второго порядка описывается разложением

$$W(X, Y) = W_0 + Cw_1 + g_{XX}w_X + g_{XY}w_{XY} +$$
$$+ g_{XX}^2 f_{2X} + C^2 f_{2C} + g_{XY}^2 f_{2XY} + Cg_{XY}f_{CXY}. \qquad (7)$$

Ниже индексы "L" и "R" обозначают прямой и обратный переходы и отвечают граничным условиям $W^L(X=-1) = 0$ и $W^R(X=+1) = 0$ в левой и правой ямах соответственно. При гармоническом поперечном колебании действие (7) имеет вид

$$W^L(X, Y) = W_0^L(X) + W_1^L(X, Y_1^L(X)) +$$
$$+\frac{\lambda^L(X)}{2}(Y - Y_1^L(X))^2. \qquad (8)$$

Первый член обусловлен действием в $1D$-потенциале с учетом g_{XX}, W_1^L определяет действие на характеристической траектории Y_1^L:

$$Y_1^L = -\left(\frac{C}{\omega}-\frac{g_{XY}\omega}{2}\right)f_1^L(X) - \frac{g_{XY}}{2}(1-X^2), \qquad (9)$$

где функция f_1^L введена в [9, 12] и является решением дифференциального уравнения

$$\frac{df_1^L}{dX}+\frac{\omega}{1-X^2}f_1^L = 1. \qquad (10)$$

Третий член в (8) описывает квадратичные флуктуации относительно этой траектории с завися-

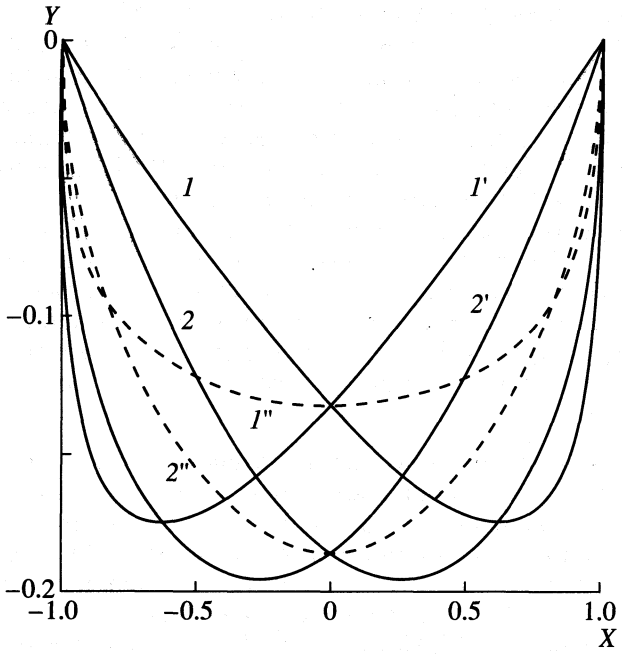


Рис. 1. Характеристические траектории в полусимметричном потенциале с кинематической связью $g_{XY} = 0$ ($1 - Y_1^L$, $1' - Y_1^R$, 1" – ЭТТ) и $g_{XY} = 0.2$ ($2 - Y_1^L$, $2' - Y_1^R$, 2" – ЭТТ), $C/\omega = 0.2$, $\omega = 0.7$.

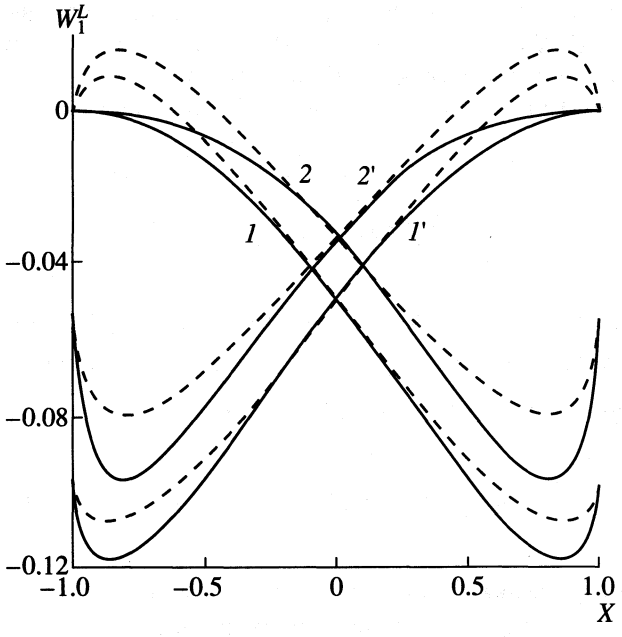


Рис. 2. Действие вдоль характеристических траекторий в полусимметричном потенциале с кинематической связью $g_{XY} = 0$ ($1 - Y_1^L$, $1' - Y_1^R$) и $g_{XY} = -0.4$ ($2 - Y_1^L$, $2' - Y_1^R$). Пунктиром показано соответствующее действие вдоль ЭТТ, $C/\omega = 0.5$, $\omega = 0.7$.

щей от X частотой $\lambda^L(X)$. Действие W^R получается из (8) заменой X на $-X$.

Отметим, что Y_1^L и Y_1^R не удовлетворяют классическим уравнениям движения и не симметричны относительно разделяющей поверхности. Классической траекторией является их симметричная комбинация $(Y_1^L + Y_1^R)/2$, совпадающая с ЭТТ. Различие формы характеристических траекторий и ЭТТ обусловлено тем, они отвечают минимуму действия по оси Y, тогда как действие на ЭТТ минимально вдоль нормали к ней. По той же причине частота $\lambda^L(X)$ отличается от поперечной частоты инстантона. Когда частота сепарабельного поперечного колебания $\Omega_\perp$ в яме ниже, чем продольного Ω (ниже рассматривается безразмерная поперечная частота $\omega = 2\Omega_\perp/\Omega$), первоначальное направление ЭТТ близко к оси Y, и поперечная частота инстантона в яме близка к Ω, переходя в $\Omega_\perp$ на разделяющей поверхности, где ЭТТ направлена по оси X. Вследствие поворота ЭТТ на $\sim\pi/2$ поперечная частота при любом конечном значении константы связи изменяется от Ω до $\Omega_\perp$, и непрерывный переход к пределу $C = 0$ оказывается невозможным. Чтобы преодолеть эту трудность, в соотношении (8) вместо поперечной частоты инстантона введена частота Y-колебания $\lambda(X)$, для которой, независимо от отношения частот Y- и X-колебаний в яме, разность $\omega - \lambda^L(X)$ регулярна при $C \longrightarrow 0$ и $X < 1$. Для двухъямного X^4-потенциала легко получить аналитические выражения входящих в (8) функций [9, 12]. В качестве примера на рис. 1–3 показаны характеристические траектории $Y_1^L(X)$ и $Y_1^R(X)$, $W_1^L(X, Y_1^L(X))$ и частота $\lambda^L(X)$ в $2D$-потенциале с полусимметричной связью. Согласно соотношению (9), кинематическая связь перенормирует константу потенциальной связи и изменяет форму характеристических траекторий за счет параболической поправки (рис. 1). Кинематическая поправка к действию преимущественно обусловлена g_{XX}-элементом. Изменение массы, отвечающей X-колебанию, приводит к немонотонному изменению этой поправки вдоль траектории (рис. 2). Асимметрия траектории (9) относительно разделяющей поверхности приводит к асимметричной зависимости величины $\lambda^L(X)$, которая равна ω в начальном состоянии и достигает максимума при $X > 0$.

Прямой подстановкой выражения (I.25) в (7) с учетом (I.33), легко убедиться, что значение $W(X, Y)$ экстремально на ЭТТ, т.е. удовлетворяет принципу наименьшего действия. Несмотря на кривизну метрики, пертурбативное решение УГЯ дает правильное выражение для экстремального дей-

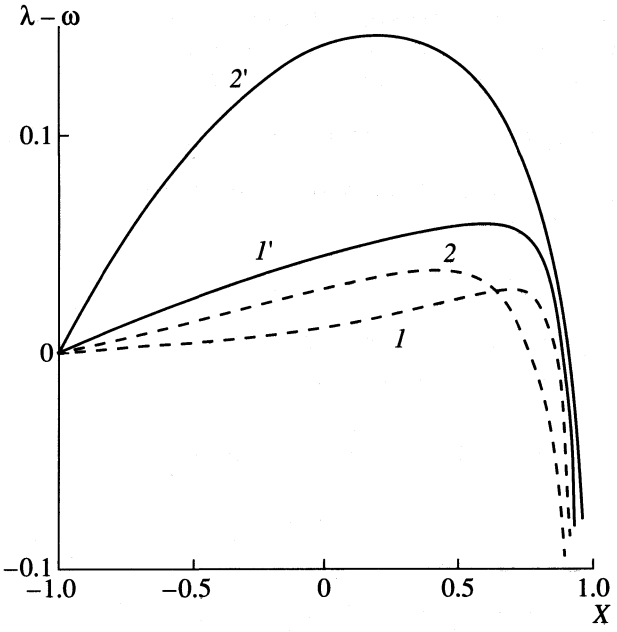


Рис. 3. Частота Y-колебания в полусимметричном потенциале с кинематическими связями $g_{XX} = g_{YY} = g_{XY} = 0$ (*1*, *2*) и 0.1 (*1'*, *2'*); $\omega = 1$ (*1*, *1'*) и 3 (*2*, *2'*); $C/\omega = 0.4$.

ствия. При переходе между ямами функции w_1, w_X и w_{XY} обращаются в нуль, так что члены, пропорциональные первой степени коэффициентов связи, исчезают в полном действии. Когда $g_{XY} \neq 0$, ЭТТ перестает быть перпендикулярной линиям равного действия, которые, в свою очередь, не совпадают с эквипотенциалями (рис. 4).

ТРАНСПОРТНОЕ УРАВНЕНИЕ

ТУ (3) для $2D$-потенциала с полусимметричной связью имеет вид

$$\left\{(1+g_{XX}X^2)\frac{\partial W}{\partial X}\frac{\partial}{\partial X}+(1+g_{YY}X^2)\frac{\partial W}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial Y}+\right.$$
$$+g_{XY}X\frac{\partial W}{\partial X}\frac{\partial}{\partial Y}+g_{XY}X\frac{\partial W}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{1}{2}(1+g_{XX}X^2)\frac{\partial^2 W}{\partial X^2}+ \quad (11)$$
$$+\frac{1}{2}(1+g_{YY}X^2)\frac{\partial^2 W}{\partial Y^2}+g_{XY}X\frac{\partial^2 W}{\partial X\partial Y}+$$
$$\left.+g_{XX}X\frac{\partial W}{\partial X}+\frac{1}{2}g_{XY}\frac{\partial W}{\partial Y}\right\}A_{nn_1}=E_{nn_1}A_{nn_1}.$$

С точностью до $1/\gamma$ собственные значения E_{nn_1} совпадают со спектром двумерного гармонического осциллятора в ямах $X = \pm 1$ и с учетом изменения масс, отвечающих X- и Y-колебаниям, равны

$$E_{nn_1}=E^{(0)}_{nn_1}+g_{XX}(n+1/2)+g_{YY}\frac{\omega}{2}(n_1+1/2), \quad (12)$$
$$E^{(0)}_{nn_1}=2(n+1/2)+\omega(n_1+1/2).$$

Потенциальные и кинематические XY-связи дают поправки к энергии только второго порядка.

Представим предэкспоненту в виде разложения по коэффициентам связи

$$A_{nn_1}=A^{(1)}_{nn_1}+g_{XX}A^{(0)}_{nn_1}A^{(X)}_{nn_1}+g_{YY}A^{(0)}_{nn_1}A^{(Y)}_{nn_1}, \quad (13)$$

где $A^{(0)}_{nn_1}$ – решение транспортного уравнения сепарабельной задачи (II.35), $A^{(1)}_{nn_1}$ – решение, содержа-

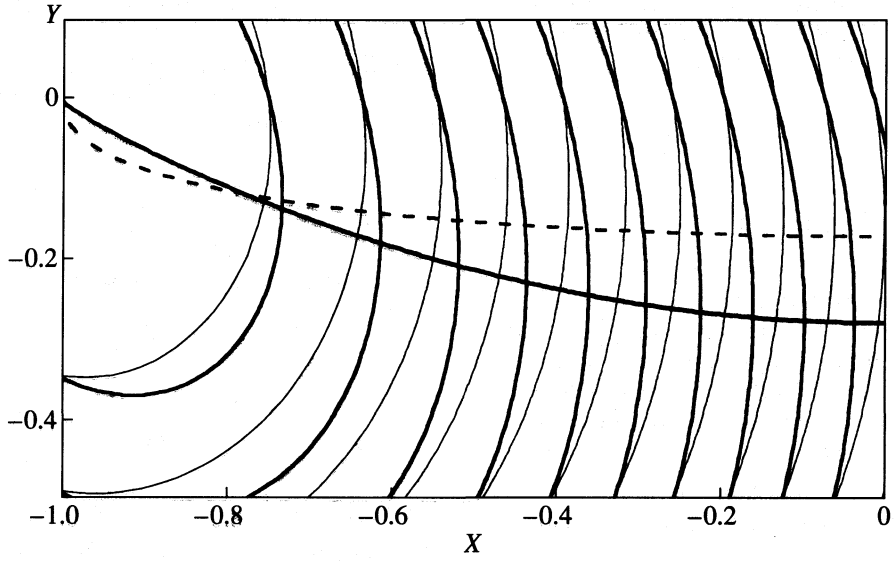


Рис. 4. Контуры равного действия в полусимметричном потенциале с кинематической связью $g_{XY} = 0.5$ и 0 (тонкие линии), $C/\omega = 0.3$, $\omega = 1$; ЭТТ показаны сплошной и пунктирной линиями соответственно.

щее поправки, пропорциональные C и g_{XY}. ТУ (11) разделяется на три независимых уравнения

$$(1-X^2)\frac{\partial A^{(X)}_{nn_1}}{\partial X}+\omega Y\frac{\partial A^{(X)}_{nn_1}}{\partial Y}= \\ =-\frac{X}{2}(1-X^2)+\left(n+\frac{1}{2}\right)(1-X^2), \tag{14}$$

$$(1-X^2)\frac{\partial A^{(Y)}_{nn_1}}{\partial X}+\omega Y\frac{\partial A^{(Y)}_{nn_1}}{\partial Y}=\frac{\omega}{2}\left(n_1+\frac{1}{2}\right)(1-X^2), \tag{15}$$

$$(\hat{M}+C\hat{\tilde{V}}_1+g_{XY}\hat{\tilde{V}}_2)A^{(1)}_{nn_1}=E^{(0)}_{nn_1}A^{(1)}_{nn_1}, \tag{16}$$

где

$$\hat{M}=\frac{\partial W_0}{\partial X}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial W_0}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial Y}+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_0}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 W_0}{\partial Y^2}\right), \tag{17}$$

$$\hat{\tilde{V}}_1=\frac{\partial w_1}{\partial X}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial w_1}{\partial Y}\frac{\partial}{\partial Y}+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 w_1}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 w_1}{\partial Y^2}\right), \tag{18}$$

$$\hat{\tilde{V}}_2=\left(\frac{\partial w_{XY}}{\partial X}+X\frac{\partial W_0}{\partial Y}\right)\frac{\partial}{\partial X}+\left(\frac{\partial w_{XY}}{\partial Y}+X\frac{\partial W_0}{\partial X}\right)\frac{\partial}{\partial Y}+ \\ +\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 w_{XY}}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 w_{XY}}{\partial Y^2}+\frac{\partial W_0}{\partial Y}\right). \tag{19}$$

Для определенности выбрано решение с граничным условием $W(X=-1)=0$, и индекс "L" здесь и далее для сокращения записи опущен. Решения уравнений с разделяющимися переменными (14) и (15) определяют ангармонические поправки к предэкспоненте, обусловленные изменением диагональных элементов G-матрицы

$$A^{(X)}_{nn_1}=\frac{1}{4}(1-X^2)+\left(n+\frac{1}{2}\right)(1+X), \\ A^{(Y)}_{nn_1}=\frac{\omega}{2}\left(n_1+\frac{1}{2}\right)(1+X). \tag{20}$$

Хорошо известно, что туннельные задачи нельзя решить стандартными методами теории возмущений. В данной работе предлагается использовать теорию возмущений для решения линеаризованных уравнений. Поэтому квазиклассические волновые функции (1) несепарабельного гамильтониана $\hat{H}$ с предэкспонентой, удовлетворяющей уравнению (11), ищем в виде разложения

$$\Psi_{nn_1}=\Psi^{(1)}_{nn_1}+\sum_{n'n'_1}(Ca_{nn_1n'n'_1}+g_{XY}b_{nn_1n'n'_1})\Psi^{(1)}_{n'n'_1} \tag{21}$$

по базису собственных функций, учитывающих в действии поправки первого порядка по потенциальным и кинематическим связям:

$$\Psi^{(1)}_{nn_1}=A^{(0)}_{nn_1}\exp\{-\gamma(W_0+Cw_1+g_{XY}w_{XY})\}. \tag{22}$$

Данные функции являются решениями уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0\Psi^{(1)}_{nn_1}=E^{(0)}_{nn_1}\Psi^{(1)}_{nn_1}$$

с гамильтонианом $\hat{H}_0=\hat{H}-\hat{H}_1$, из которого удален оператор взаимодействия

$$\hat{H}_1=C\hat{\tilde{V}}_1+g_{XY}\hat{\tilde{V}}_2+g_{XY}X\frac{\partial^2 W_0}{\partial X\partial Y}+ \\ +\gamma C\left(\frac{\partial W_0}{\partial X}\frac{\partial w_1}{\partial X}+\frac{\partial W_0}{\partial Y}\frac{\partial w_1}{\partial Y}\right)+ \\ +\gamma g_{XY}\left(\frac{\partial W_0}{\partial X}\frac{\partial w_{XY}}{\partial X}+\frac{\partial W_0}{\partial Y}\frac{\partial w_{XY}}{\partial Y}+2X\frac{\partial W_0}{\partial X}\frac{\partial W_0}{\partial Y}\right). \tag{23}$$

Для потенциала с полусимметричной связью операторы в (23) имеют вид

$$\hat{\tilde{V}}_1=Vf'_1\frac{\partial}{\partial X}+f_1\frac{\partial}{\partial Y}+\frac{1}{2}Yf''_1, \\ \hat{\tilde{V}}_2=-\frac{\omega^2}{2}\hat{\tilde{V}}_1+(1-X^2)\left(X+\frac{\omega}{2}\right)\frac{\partial}{\partial Y}. \tag{24}$$

Коэффициенты в разложении (21) содержат аддитивные вклады потенциальной и кинематической связей

$$Ca_{nn_1n'n'_1}+g_{XY}b_{nn_1n'n'_1}= \\ =\langle\Psi^{(1)}_{nn_1}|\hat{H}_1|\Psi^{(1)}_{n'n'_1}\rangle(E^{(0)}_{nn_1}-E^{(0)}_{n'n'_1})^{-1}. \tag{25}$$

Как было показано в [9, 12], туннельные расщепления описываются обобщенной формулой Лифшица–Херринга

$$\Delta^{(1)}_{nn_1}=\Delta^{(0)}_{nn_1}+\sum_{n'n'_1}(Ca_{nn_1n'n'_1}+g_{XY}b_{nn_1n'n'_1})^2\Delta^{(0)}_{n'n'_1}, \tag{26}$$

которую, используя (24), можно переписать в виде

$$\Delta^{(1)}_{nn_1}\approx\Delta^{(0)}_{nn_1}+ \\ +\left\{\left(\frac{C}{\omega}\right)^2+\frac{(g_{XY}\omega)^2}{4}-\frac{C}{\omega}\frac{g_{XY}\omega}{2}\right\}\omega^2\sum_{n'n'_1}a^2_{nn_1n'n'_1}\Delta^{(0)}_{n'n'_1}. \tag{27}$$

Коэффициенты смешивания $a_{nn_1n'n'_1}$ определяются действием входящих в (24) дифференциальных операторов на функции гармонических осцилляторов, зависят от значений γ и ω, но не зависят от коэффициентов связи. В (II.36) приведены значе-

Таблица 1. Отношение расщеплений $\Delta_n/\Delta_n^{(0)}$ для одномерного X^4-потенциала

g_{XX}	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
−0.05	0.821 (0.820)	0.770 (0.755)	0.731 (0.689)	0.706 (0.624)
0.05	1.208 (1.214)	1.284 (1.300)	1.346 (1.385)	1.389 (1.471)
−0.1	0.667 (0.670)	0.585 (0.555)	0.525 (0.440)	0.487 (0.326)
0.1	1.451 (1.469)	1.631 (1.665)	1.788 (1.860)	1.897 (2.056)

Примечание. Приведены значения, полученные численной диагонализацией матрицы Гамильтониана, в скобках – ПМИ; $\gamma = 20$, n – продольное квантовое число.

Таблица 2. Отношение расщеплений $\Delta(g_{ij} \neq 0)/\Delta(g_{ij} = 0)$ для $2D$-потенциала с полусимметричной связью

n	n_1	$g_{YY} = g_{XY} = 0$, $g_{XX} = 0.1$	$g_{XX} = g_{XY} = 0$, $g_{YY} = 0.1$	$g_{XX} = g_{YY} = 0$, $g_{XY} = -0.1$	$g_{XX} = g_{YY} = 0.1$, $g_{XY} = -0.1$
0	0	1.45 (1.47)	1.03 (1.03)	0.97 (0.95)	1.47 (1.44)
0	1	1.40 (1.47)	1.14 (1.11)	1.16 (1.20)	1.82 (1.95)
0	2	1.35 (1.47)	1.17 (1.17)	1.32 (1.29)	2.08 (2.22)
1	0	1.63 (1.66)	1.04 (1.03)	0.99 (0.96)	1.70 (1.64)

Примечание см. табл. 1; $\gamma = 20$, $C/\omega = 0.2$, $\omega = 0.7$.

ния этих коэффициентов для состояния (0, 1). Решения (20) не зависят от Y и, следовательно, не изменяют поперечное квантовое число n_1. Их вклады в расщепления пропорциональны g_{XX} и g_{YY}, так что в итоге

$$\Delta_{nn_1} = \Delta_{nn_1}^{(1)}\left\{1 + \frac{g_{XX}}{2}\left(3n + \frac{5}{2}\right) + g_{YY}\omega\left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\right\} \times \times \exp\left(\gamma g_{XX}\frac{2}{15}\right). \quad (28)$$

Данные табл. 1 и 2 показывают, что расчет в рамках ПМИ хорошо согласуется с точными значениями, полученными численной диагонализацией матрицы гамильтониана. Диагонализация выполнена в базисе осцилляторных функций с максимальным размером 60 × 20 для X и Y соответственно. Поскольку рассматриваются только основное и низшие возбужденные состояния с хорошими квантовыми числами (n, n_1), размер базиса оказывается достаточным для расчета туннельных расщеплений, имеющих порядок 10^{-10} от собственных частот. Необходимый размер базиса возрастает для высших возбужденных состояний. Из таблиц видно, что даже малые кинематические коэффициенты могут существенно изменить туннельные расщепления. При сравнимых величинах всех кинематических коэффициентов наибольший вклад вносит g_{XX}, а наименьший – g_{YY}. Как следует из соотношения (27), потенциальные и кинематические связи взаимосвязаны, и влияние g_{XY} на туннельные расщепления зависит от величины потенциальной XY-связи. Поскольку g_{XX} сдвигает уровни энергии, влияние кинематической XX-связи особенно сильно вблизи резонансов. Например, при $C/\omega = 0.04$, $\omega = 2.0$, $\gamma = 20$ отношение $\Delta(g_{XX} = 0.1)/\Delta(g_{XX} = 0) = 4.67$.

Таким образом, ПМИ позволяет найти колебательные волновые функции нежестких молекул далеко в классически запрещенной области с учетом потенциальных и кинематических связей между туннельной координатой и полным набором поперечных колебаний. Если гамильтониан реактивной системы найден, соотношения (27) и (28), являющиеся основным результатом настоящей работы, показывают, что всю совокупность кинематических связей можно непосредственно учесть в формализме ПМИ.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-33687а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R., Pople J.A.* Ab initio molecular orbital theory. N.Y.: Wiley Intersci. Publ., 1986.

2. Quantum mechanical electronic structure calculations with chemical accuracy / Ed. by S.R. Langhoff. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1995.

3. *Маслов В.П., Федорюк М.В.* Квазиклассическое приближение для уравнений квантовой механики. М.: Наука, 1976.
4. *Kay K.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 233.
5. *Coleman S.* Aspects of Symmetry. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
6. *Benderskii V.A., Makarov D.E., Wight C.A.* Chemical dynamics at low temperatures. N.Y.: Wiley Intersci., 1994.
7. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2196.
8. *Benderskii V.A., Vetoshkin E.V., Grebenshchikov S.Yu. et al.* // Chem. Phys. 1997. V. 219. P. 119.
9. *Benderskii V.A., Vetoshkin E.V., von Laue L. et al.* // Ibid. 1997. V. 219. P. 143.
10. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В., Гребенщиков С.Ю.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 11. С. 1985.
11. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 50.
12. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В., фон Лауэ Л. и др.* // Там же. 1998. Т. 72. № 3. С. 469.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1631–1637

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.141.1

ГЛОБАЛЬНО-ОДНОРОДНЫЕ КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ БИСТАБИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2000 г. **В. А. Бендерский, Е. В. Ветошкин**

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, п. Черноголовка

Поступила в редакцию 24.03.99 г.

Методом инстантона найдены глобально-однородные (не имеющие точек поворота) квазиклассические волновые функции симметричного потенциала с зависящей от параметра формой, частными случаями которого являются X^4-потенциал и косинусоидальный. Показано, что при учете ангармонических поправок, обратно пропорциональных квазиклассическому параметру, эти функции воспроизводят туннельные расщепления основного и низших возбужденных состояний с той же точностью, что и метод Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна.

Многомерный гамильтониан, введенный для описания туннельной динамики основного и низших возбужденных состояний нежестких молекул [1], учитывает туннельную координату и совокупность гармонических осцилляторов, связанных с ней потенциально и кинематически. Квазиклассические волновые функции такого гамильтониана находятся пертурбативным методом инстантона (ПМИ) [1–5] и в отличие от функций Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна (ВКБ) не имеют сингулярностей на границах классически разрешенных областей. Глобальная однородность инстантонных функций достигается благодаря асимптотически гладкому преобразованию решений квазиклассических уравнений в произведения волновых функций гармонических осцилляторов вблизи стационарных точек, где гамильтониан в гармоническом приближении диагонален в нормальных координатах. В [1–5] рассматривался гамильтониан с фиксированной формой 1D-потенциала для туннельной координаты. В настоящей работе мы найдем нелинейное преобразование, позволяющее рассмотреть симметричный двухъямный потенциал с зависящей от параметра формой, частными случаями которого являются X^4- и косинусоидальный потенциалы.

Представим волновую функцию локализованного 1D-состояния в виде

$$\Psi_n(X) = NA_n(X)\exp(-\gamma W(X)). \qquad (1)$$

Используя разложение по квазиклассическому параметру

$$\gamma = m\Omega X_0^2/2\hbar \qquad (2)$$

(m – масса, Ω – частота, $2X_0$ – расстояние между минимумами), разбиваем уравнение Шредингера на уравнение Гамильтона–Якоби

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dW}{dX}\right)^2 = V(X) \qquad (3)$$

и транспортное уравнение

$$\frac{1}{\gamma}\frac{d^2A_n}{dX^2} - 2\frac{dW}{dX}\frac{dA_n}{dX} + \left(2E_n - \frac{d^2W}{dX^2}\right)A_n = 0. \qquad (4)$$

Вблизи минимумов потенциала волновые функции (1) асимптотически гладко сшиваются с решениями уравнения Шредингера. Чтобы достичь требуемой точности ПМИ, мы учтем в решении ангармонические поправки порядка γ^{-1}.

БИСТАБИЛЬНЫЙ X^4-ПОТЕНЦИАЛ

Гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d\tilde{X}^2} + V_0(\tilde{X}^2 - \tilde{X}_0^2)^2 = \\ = \frac{\hbar\Omega}{2\gamma}\left\{-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \gamma^2\frac{1}{2}(X^2-1)^2\right\}, \qquad (5)$$

где введена безразмерная координата $X = \tilde{X}/\tilde{X}_0$. Два решения (3), (4) соответствуют переходам $X = -1 \longrightarrow X = +1$ (кинк) и $X = +1 \longrightarrow X = -1$ (антикинк), и достаточно найти решения для кинка. Из уравнения (3) следует

$$W(X) = 2/3 + X(1 - X^2/3). \qquad (6)$$

Ангармонические поправки к энергии находим по теории возмущений [6]

$$E_n = 2\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{3}{4\gamma}\left(n^2 + n + \frac{1}{3}\right). \qquad (7)$$

Таблица 1. Туннельные расщепления ($\Delta/\hbar\Omega$) в X^4-потенциале (5), рассчитанные диагонализацией матрицы гамильтониана (I) и по формуле (19)

n	I	(19)
	$\gamma = 10$	
0	1.507×10^{-5}	1.531×10^{-5}
1	1.662×10^{-3}	1.862×10^{-3}
2	5.300×10^{-2}	8.050×10^{-2}
	$\gamma = 16$	
0	6.605×10^{-9}	6.680×10^{-9}
1	1.375×10^{-6}	1.476×10^{-6}
2	1.169×10^{-4}	1.379×10^{-4}
3	4.945×10^{-3}	7.080×10^{-3}
4	0.849×10^{-1}	2.270×10^{-1}

Переходя к новой переменной и вводя малый параметр

$$u = Z(2\gamma)^{1/2}, \quad Z = 1 + X, \quad a = 1/2(2\gamma)^{1/2}, \quad (8)$$

получаем уравнение

$$\frac{d^2A_n}{du^2} - 2u(1-au)\frac{dA_n}{du} + (2n + 2au)A_n = 0. \quad (9)$$

Решением уравнения (9) при $a = 0$ являются полиномы Эрмита $H_n(u)$, так что решение имеет вид $H_n(u) + af_n(u)$, где

$$\frac{d^2f_n}{du^2} - 2u\frac{df_n}{du} + 2nf_n = -2u^2\frac{dH_n}{du} - 2uH_n, \quad (10)$$

откуда с учетом ангармонизма в действии (6) при малых u находим волновую функцию в яме:

$$\Psi_n(u) = N\left\{H_n(u) + a\left(\frac{3}{4}(n+1)H_{n+1} - \frac{3}{2}n^2H_{n-1} - \right.\right. \quad (11)$$
$$\left.\left. - \frac{1}{3}n(n-1)(n-2)H_{n-3} + \frac{1}{24}H_{n+3}\right)\right\}\exp\left(-\frac{u^2}{2}\right).$$

Нормировочный множитель имеет вид

$$N^2 = (2\gamma)^{1/2}/2^n n!\pi^{1/2} \times \quad (12)$$
$$\times\left\{1 + \frac{9}{64\gamma}(2n^3 + 3n^2 + 3n + 1)\right\}.$$

Глубоко в запрещенной области, которой соответствуют большие значения u, вторая производная в уравнении (4) мала, и решение в нулевом порядке по γ имеет вид

$$A_n^{(0)} = (1+X)^n/(1-X)^{n+1}. \quad (13)$$

Решение порядка $1/\gamma$ ищем в виде

$$A_n = N_0\left(A_n^{(0)} + \frac{1}{\gamma}A_n^{(1)}\right). \quad (14)$$

Выделяя в (4) часть $\sim\gamma^{-1}$ и учитывая (8), получаем уравнение для $A_n^{(1)}$:

$$2(1-X^2)\frac{dA_n^{(1)}}{dX} - 2(X + 1 + 2n)A_n^{(1)} = \quad (15)$$
$$= \frac{d^2A_n^{(0)}}{dX^2} - \frac{3}{2}\left(n^2 + n + \frac{1}{3}\right)A_n^{(0)},$$

откуда

$$A_n^{(1)}(X) = C\frac{(1+X)^n}{(1-X)^{n+1}} - \frac{n(n-1)}{32}\frac{(1+X)^{n-2}}{(1-X)^{n-1}} -$$
$$- \frac{n(n-1)}{8}\frac{(1+X)^{n-1}}{(1-X)^n} + \quad (16)$$
$$+ \frac{(n+1)(n+2)}{32}\frac{(1+X)^{n+2}}{(1-X)^{n+3}} +$$
$$+ \frac{(n+1)(n+2)}{8}\frac{(1+X)^{n+1}}{(1-X)^{n+2}} + \frac{n(n+1)}{2}\frac{X(1+X)^n}{(1-X)^{n+3}}.$$

Константы C и N_0 находятся из условия, что при малых u решение (16) должно асимптотически гладко переходить в решение (9)

$$C = 0, \quad N_0 = N \times 2^{5n/2+1}\gamma. \quad (17)$$

Формула Лифшица–Херринга [6, 7] для гамильтониана (5) определяет туннельные расщепления

$$\Delta_n = \frac{\hbar\Omega}{\gamma}\Psi\frac{\partial\Psi}{\partial X}\Big|_{X=0}, \quad (18)$$

откуда

$$\Delta_n = \hbar\Omega\frac{2^{4n+3}\gamma^{n+1/2}}{(2\pi)^{1/2}n!} \times$$
$$\times\frac{\left\{1 + \frac{5}{8\gamma}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right\}\left\{1 - \frac{11}{8\gamma}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right\}}{1 + \frac{9}{64\gamma}(2n^3 + 3n^2 + 3n + 1)}\exp\left(-\frac{4}{3}\gamma\right). \quad (19)$$

Расщепления (19) сравниваются в табл. 1 с результатами диагонализации матрицы гамильтониана. Видно, что для всех уровней с расщеплени-

ями, меньшими $\hbar\Omega \times 10^{-1}$, достигается точность не менее 10%.

В приближении ВКБ [8] туннельное расщепление имеет вид

$$\Delta_n = \frac{\hbar\Omega}{\pi}\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{b_1}^{b_2}|p|dX\right),$$

$$\frac{1}{\hbar}\int_{b_1}^{b_2}|p|dX = \frac{4}{3}\gamma(1-\varepsilon)^{1/2}\times \qquad (20)$$

$$\times\left[E\left(\left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{1/2}\right)-\varepsilon K\left(\left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{1/2}\right)\right],\quad \varepsilon^2 = \frac{4E}{\gamma\hbar\Omega},$$

где значения ε определяются условием Бора–Зоммерфельда

$$\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{b_1}pdX = \frac{2}{3}\gamma(1+\varepsilon)^{1/2}\times \qquad (21)$$

$$\times\left[E\left(\left(\frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{1/2}\right)-(1-\varepsilon)K\left(\left(\frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{1/2}\right)\right] = \pi\left(n+\frac{1}{2}\right).$$

Здесь $K(k)$ и $E(k)$ – полные эллиптические интегралы первого и второго рода. Поскольку $(1-\varepsilon)/(1+\varepsilon) \longrightarrow 1$, оба интеграла разлагаются в ряд, и первый член ряда для Δ_n совпадает с ведущим членом в (19). Таким образом, результат обоих методов одинаков с точностью до $o(1/\gamma)$ (численное сравнение приведено в [9]). Низкая точность обычно используемой версии метода инстантона обусловлена тем, что в транспортном уравнении (4) пренебрегается второй производной, хотя в яме она того же порядка, что и остальные члены уравнения. Когда вторая производная отбрасывается, полиномы Эрмита заменяются их старшими членами, что приводит к неправильным нормировочным множителям для $n \geq 2$, где $N^{-2} \sim (2n-1)!!$ вместо $n!$.

КОСИНУСОИДАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Гамильтониан для потенциала с периодом $2\pi/k$ представим в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2}{d\varphi^2}+\frac{V_0}{2}(1-\cos k\varphi) = \qquad (22)$$

$$= \frac{\sqrt{2}\hbar\Omega}{k}\frac{}{\gamma}\left\{-\frac{1}{2}\frac{d^2}{d\varphi^2}+\frac{\gamma^2}{2}(1-\cos k\varphi)\right\},$$

где

$$\gamma = \sqrt{2}I\Omega/k\hbar. \qquad (23)$$

Действие для перехода из $\varphi = 0$ в $\varphi = 2\pi/k$ и энергия соответственно равны

$$W(\varphi) = \frac{2\sqrt{2}}{k}\left(1-\cos\frac{k\varphi}{2}\right), \qquad (24)$$

$$E_n = \frac{k}{\sqrt{2}}\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{k^2}{32\gamma}(2n^2+2n+1).$$

Дальнейшее рассмотрение аналогично случаю X^4-потенциала. Вводя малый параметр и новую переменную

$$a = k/2\sqrt{2}\gamma,\quad u = k\varphi/2a^{1/2}, \qquad (25)$$

перепишем транспортное уравнение (4) в области $\varphi \ll \pi/k$

$$\frac{d^2A_n}{du^2}-\frac{2}{a^{1/2}}\sin(a^{1/2}u)\frac{dA}{du}+ \qquad (26)$$

$$+\left\{2n+1-\cos(a^{1/2}u)-\frac{a}{4}(2n^2+2n+1)\right\}A_n = 0.$$

Разлагая $\sin(a^{1/2}u)$ и $\cos(a^{1/2}u)$ в ряд, получаем

$$A_n(u) = H_n(u)+a\left\{\frac{1}{96}(2n+3)H_{n+2}(u)-\right.$$

$$-\frac{1}{8}n(n-1)(2n-1)H_{n-2}(u)- \qquad (27)$$

$$\left.-\frac{1}{12}n(n-1)(n-2)(n-3)H_{n-4}(u)\right\}.$$

Нормировочный множитель имеет вид

$$N^2 = (k\gamma)^{1/2}/2^{n-1/4}n!\pi^{1/2}\times \qquad (28)$$

$$\times\left\{1+\frac{k}{32\sqrt{2}\gamma}\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right)\right\}.$$

В области переходного состояния решение ищем в виде

$$A_n = N_0(A_n^{(0)}+aA_n^{(1)}), \qquad (29)$$

откуда

$$A_n^{(0)} = \sin^n\alpha/\cos^{n+1}\alpha,\quad \alpha = k\varphi/4,$$

$$A_n^{(1)} = C\frac{\sin^2\alpha}{\cos^{n+1}\alpha}+\frac{(n+1)(n+2)}{16}\frac{\sin^2\alpha}{\cos^{n+3}\alpha}- \qquad (30)$$

$$-\frac{n(n-1)}{16}\frac{\sin^{n-2}\alpha}{\cos^{n+1}\alpha}.$$

Асимптотически сшивая решения, находим

$$N_0 = N\frac{2^{11n/4}\gamma^{n/2}}{k^{n/2}}, \quad C = -\frac{1}{8}\left(n^2 + 3n + \frac{3}{2}\right). \qquad (31)$$

Формула Лифшица–Херринга для периодических потенциалов с $k = 2, 3$ имеет вид

$$\Delta_n = p\sqrt{2}\frac{\hbar\Omega}{\gamma}\Psi\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}\Big|_{\varphi = \pi/k},$$
$$p = \begin{cases} 2, & k = 2, \\ 1, & k = 3. \end{cases} \qquad (32)$$

В итоге туннельное расщепление описывается соотношением

$$\Delta_n = p\sqrt{2}\hbar\Omega\frac{2^{9n/2+7/4}\gamma^{n+1/2}}{(2\pi)^{1/2}k^{n-1/2}n!}\frac{\{1-(n^2-n-1/2)k/16\sqrt{2}\gamma\}\{1-(n^2+7n+7/2)k/16\sqrt{2}\gamma\}}{1+(n^2+n+1/2)k/32\sqrt{2}\gamma}\exp\left(-\gamma\frac{4\sqrt{2}}{k}\right). \qquad (33)$$

Результаты вычислений по формуле (33) также хорошо согласуются с квантовым расчетом (табл. 2). Как и в предыдущем случае, ведущий член в разложении (33) совпадает с найденным методом ВКБ.

ПОТЕНЦИАЛЫ С ФОРМОЙ, ЗАВИСЯЩЕЙ ОТ ПАРАМЕТРА

Если потенциал имеет вид

$$V = \frac{1}{2}u_1^2(\phi)u_2^2(\phi), \qquad (34)$$

где функции $u_1(\phi)$ и $u_2(\phi)$ удовлетворяют условиям симметрии $u_1(\phi - \phi_1) = u_2(\phi - \phi_2)$, ϕ_1, ϕ_2 – минимумы $V(\phi)$, уравнение инстантона имеет вид

$$d\phi/dt = u_1(\phi)u_2(\phi). \qquad (35)$$

Таблица 2. Туннельные расщепления ($\Delta/\hbar\Omega$) в периодическом потенциале (22), $k = 2$, найденные диагонализацией матрицы гамильтониана (I) и по формуле (33)

n	I	(33)
	$\gamma = 4$	
0	1.203×10^{-4}	1.213×10^{-4}
1	4.117×10^{-3}	4.313×10^{-3}
2	5.256×10^{-2}	6.116×10^{-2}
	$\gamma = 10$	
0	8.575×10^{-12}	8.575×10^{-12}
1	8.789×10^{-10}	8.902×10^{-10}
2	4.233×10^{-8}	4.364×10^{-8}
3	1.260×10^{-6}	1.325×10^{-6}
4	2.580×10^{-5}	2.738×10^{-5}
5	3.805×10^{-4}	3.932×10^{-4}
6	4.093×10^{-3}	3.720×10^{-3}
7	3.103×10^{-2}	1.615×10^{-2}

Координату ϕ можно заменить новой туннельной координатой f, удовлетворяющей уравнению

$$df/dt = \alpha(1 - f^2). \qquad (36)$$

Преобразование имеет вид

$$\int\frac{d\phi}{u_1(\phi)u_2(\phi)} = \frac{1}{2\alpha}\ln\frac{1+f(\phi)}{1-f(\phi)}. \qquad (37)$$

Для потенциалов (5) и (22) $f = X$ и $f = -\cos(m\phi/2)$ соответственно. В качестве параметра, характеризующего форму барьера, рассмотрим отношение частот в минимуме (Ω_0) и в перевернутом барьере ($\Omega^{\#}$), которое равно $\sqrt{2}$ и 1 для X^4- и периодического потенциалов. Непрерывное изменение $\Omega_0/\Omega^{\#}$ обеспечивают потенциалы

$$V = \frac{1}{2}\frac{(\cos(bX) - \cos b)^2}{(1 - \cos b)^2},$$
$$V = \frac{1}{2}\frac{(\mathrm{ch}\,b - \mathrm{ch}(bX))^2}{(\mathrm{ch}\,b - 1)^2}, \qquad (38)$$

для которых масштабы туннельной длины и потенциала выбраны не зависящими от параметра b и равными 1 и 1/2 соответственно (рис. 1). При $b = 0$ и $-\pi/2$ первый из них переходит в X^4-потенциал и косинусоидальный соответственно. Второй потенциал совпадает с X^4-потенциалом при $b = 0$. С ростом b значение Ω_0 увеличивается, а $\Omega^{\#}$ – уменьшается

$$\frac{\Omega_0}{\Omega^{\#}} = \begin{cases} \sqrt{2}\cos(b/2) \\ \sqrt{2}\,\mathrm{ch}(b/2) \end{cases},$$
$$\Omega_0 = \begin{cases} b\,\mathrm{ctg}(b/2), & -\pi/2 \le b \le 0, \\ b\,\mathrm{cth}(b/2), & 0 \le b \le b_m. \end{cases} \qquad (39)$$

Преобразование $f(X)$ имеет вид

$$f = \frac{\mathrm{tg}(bX/2)}{\mathrm{tg}(b/2)}, \quad f = \frac{\mathrm{th}(bX/2)}{\mathrm{th}(b/2)}, \qquad (40)$$

и классический 1D-гамильтониан преобразуется как

$$H = A(f)\left(\frac{1}{2}\left(\frac{df}{d\tau}\right)^2 + \frac{1}{2}(1-f^2)^2\right), \qquad (41)$$

где $\tau = t\Omega_0/2$, $A(f) = (1 + f^2\mathrm{tg}^2(b/2))^{-2}$, $-\pi/2 \le b \le 0$; $A(f) = (1 - f^2\mathrm{th}^2(b/2))^{-2}$, $0 \le b \le b_m$. Согласно (41), при нелинейном преобразовании (40) кинетическая энергия становится зависящей от туннельной координаты. Подобный гамильтониан рассмотрен в [2, 4]. Собственные значения энергии зависят от квантовых чисел

$$E_n = \Omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{3}{4\gamma}K_E(b)\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right), \qquad (42)$$

где

$$K_E(b) = \begin{cases} b^2\mathrm{ctg}^2 b, & -\pi/2 \le b \le 0, \\ b^2\mathrm{ccth}^2 b, & 0 \le b \le b_m. \end{cases} \qquad (43)$$

Действие в потенциалах (38) для кинка и антикинка соответственно равно

$$W^{\mathrm{k(ak)}} = \begin{cases} \dfrac{1}{1-\cos a}\left(\dfrac{\sin b \pm \sin bX}{\cos b} - \cos b(1 \pm X)\right), \\ -\pi/2 \le b \le 0, \\ \dfrac{1}{\mathrm{ch}b - 1}\left(\mathrm{ch}b(1 \pm X) - \dfrac{\mathrm{sh}b \pm \mathrm{sh}bX}{b}\right), \\ 0 \le b \le b_m. \end{cases} \qquad (44)$$

Из соотношения (44) следует, что действие между минимумами потенциала плавно увеличивается с ростом b от значения $2/\pi$ ($\cos b = 0$) до 4/3 ($b = 0$) и 2 ($b \longrightarrow \infty$), отвечающих косинусоидальному, X^4- и прямоугольному барьерам. Решение транспортного уравнения для кинка в нулевом порядке

$$A_n^{(0)} = \frac{(1+f)^n}{(1-f)^{n+1}}(1-p(b)f^2)^{1/2},$$
$$p(b) = \begin{cases} -\mathrm{tg}^2(b/2), & -\pi/2 \le b \le 0, \\ \mathrm{th}^2(b/2), & 0 \le b \le b_m \end{cases} \qquad (45)$$

отличается от (14) слабо изменяющимся множителем, обусловленным нелинейностью $f(X)$-преобразования. Поправка порядка γ^{-1} находится, как и в предудущих разделах. Окончательное выражение имеет вид

$$\Delta_n = \Delta_n(X^4)F(b)\exp\left(\gamma\left(\frac{4}{3} - 2W^*(b)\right)\right), \qquad (46)$$

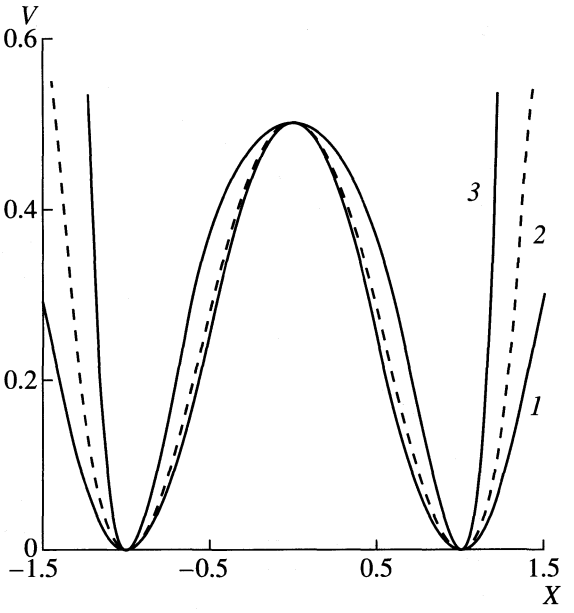


Рис. 1. Форма потенциала (38) при $\cos b = 0.1$ (*1*), $\cos b = \mathrm{ch}b = 1$ (*2*), $\mathrm{ch}b = 10$ (*3*).

где $\Delta_n(X^4)$ – туннельное расщепление (21).

$$W^*(b) = 1 - \frac{1}{b\,\mathrm{sh}(b/2)}\left(\mathrm{ch}(b/2) - \frac{b}{2\,\mathrm{sh}(b/2)}\right),$$
$$F(b) = \frac{\Omega_0^{n+1/2}\mathrm{sh}^{2n+1}b}{2^{n+5/2}b^{2n}(\mathrm{ch}b-1)} \times$$
$$\times \frac{\left(1+\frac{5}{8\gamma}k_1(b)\left(n+\frac{1}{2}\right)\right)\left(1-\frac{11}{8\gamma}k_2(b)\left(n+\frac{1}{2}\right)\right)}{\left(1+\frac{9}{64\gamma}k_3(b)(2n^3+3n^2+3n+1)\right)}, \qquad (47)$$
$$k_1(b) = \frac{\Omega_0}{2}, \quad k_2(b) = \frac{b^2\mathrm{ch}b}{\mathrm{sh}^2 b},$$
$$k_3(b) = \frac{2b^4\mathrm{ch}^2 b}{(\mathrm{ch}b-1)^2\Omega_0^3}.$$

Одинаковые зависимости от квантового числа в соотношениях (19) и (47) иллюстрируют суперсимметрию потенциала (38). Метод суперсимметрии [10, 11] выявляет скрытую симметрию одномерных гамильтонианов, отличающихся, подобно (38), только значением параметров. Конструирование других двухъямных потенциалов с зависящей от параметра формой описано в [12].

Соотношение (47) определяет изменение расщеплений при изменении формы потенциала. Зависимости $\Delta_n(b)$, представленные на рис. 2, обусловлены ростом действия $W^*(b)$ при одновременном увеличении предэкспоненты за счет роста

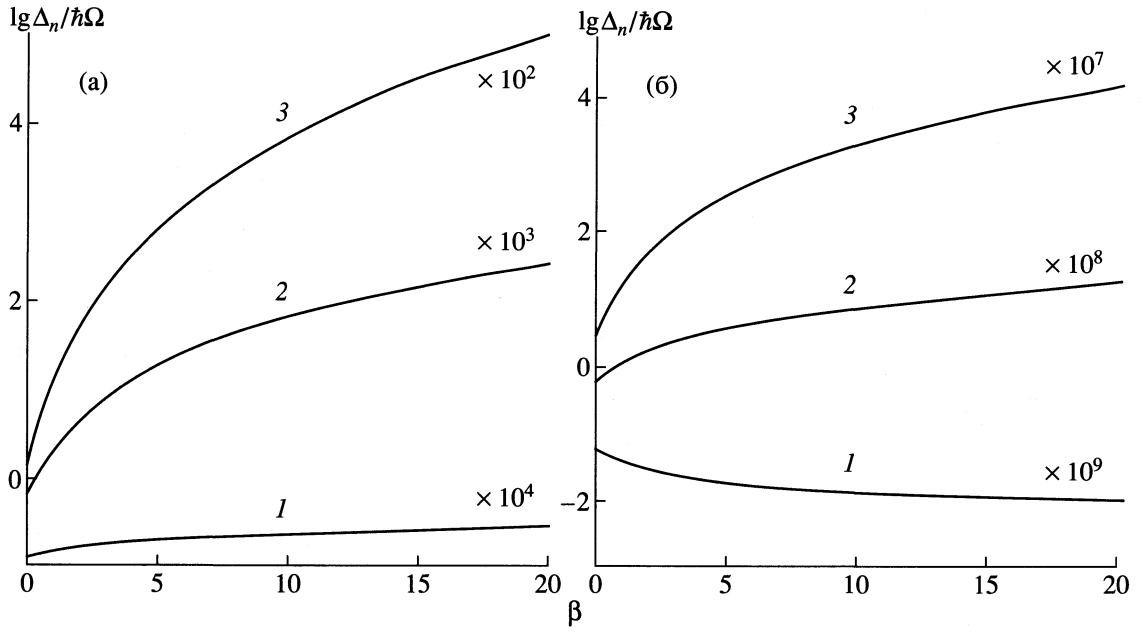


Рис. 2. Зависимости туннельных расщеплений от параметра потенциала (38) $\beta = \cos b$ при $-\pi/2 \le b \le 0$ и $\beta = \mathrm{ch}\, b$ при $0 \le b$ для значений квазиклассического параметра $\gamma = 10$ (а) и 20 (б); $n = 0$, 1 и 2 для кривых *1*, *2* и *3* соответственно.

частоты в ямах. Поскольку рост действия ограничен значением действия в прямоугольном барьере, при не слишком больших значениях квазиклассического параметра доминирует рост предэкспоненты, и действие увеличивается с ростом b, особенно в возбужденных состояниях. Напротив, расщепление в основном состоянии при $\gamma = 20$ (рис. 2б) падает за счет преобладающего уменьшения экспоненты при больших γ. Точность метода инстантона слабо зависит от b (табл. 3). Как следует из рис. 2 и табл. 3, даже изменение $\Omega_0/\Omega^{\#}$ в несколько раз лишь незначительно влияет на туннельное расщепление. Таким образом, эффект формы барьера при масштабировании потенциала, сохраняющем его высоту и длину туннелирования, много меньше, чем влияние связи с активными поперечными колебаниями.

Таблица 3. Туннельные расщепления в потенциалах (38) различной формы, найденные диагонализацией матрицы гамильтониана (I) и по формулам (46) и (47)

n	I	(46), (47)
	$\beta = 0.0$	
0	1.30×10^{-5}	1.34×10^{-5}
1	6.18×10^{-4}	6.79×10^{-4}
2	1.11×10^{-2}	1.61×10^{-2}
	$\beta = 1.0$	
0	1.50×10^{-5}	1.53×10^{-5}
1	1.66×10^{-3}	1.86×10^{-3}
2	5.30×10^{-2}	8.03×10^{-2}
	$\beta = 2.0$	
0	1.60×10^{-5}	1.66×10^{-5}
1	2.84×10^{-3}	3.55×10^{-3}
2	0.94×10^{-1}	2.36×10^{-1}
	$\beta = 4.0$	
0	1.74×10^{-5}	1.88×10^{-5}
1	5.76×10^{-3}	8.64×10^{-3}
	$\beta = 6.0$	
0	1.86×10^{-5}	2.05×10^{-5}
1	0.95×10^{-2}	1.61×10^{-2}

Примечание. $\gamma = 10$, $\beta = \cos b$ для $-\pi/2 \le b \le 0$ и $\beta = \mathrm{ch}\, b$ для $b \ge 0$.

Как показано ранее [1–4], на ППЭ, включающих периодический или X^4-потенциал, пертурбативные решения уравнений движения и квазиклассических уравнений можно представить в простой аналитической форме, содержащей характеристические функции

$$f_1^L = e^{-\omega t}\int_{-\infty}^{t}\frac{e^{\omega t'}}{\mathrm{ch}^2 t'}dt', \quad f_1^R = e^{\omega t}\int_{t}^{\infty}\frac{e^{-\omega t'}}{\mathrm{ch}^2 t'}dt'. \qquad (48)$$

Преобразование (40) позволяет сохранить функции (48) для многомерных ППЭ, включающих 1D-потенциал с зависящей от параметра формой.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку данной работы (код проекта № 97-03-33687).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Benderskii V.A., Vetoshkin E.V., von Laue L. et al.* // Chem. Phys. 1997. V. 219. P. 119, 143.
2. *Benderskii V.A., Vetoshkin E.V., Trommsdorff H.-P.* // Ibid. 1998. V. 234. P. 153, 173.
3. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В., фон Лауэ Л. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2041.
4. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2208.
5. *Бендерский В.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. В печати.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. 4-е изд. М.: Наука, 1989.
7. *Herring C.* // Rev. Mod. Phys. 1962. V. 34. P. 31.
8. *Heading J.* An introduction to phase integral methods. L.: Wiley Intersci., 1962.
9. *Бендерский В.А., Ветошкин Е.В., Троммсдорф Х.П.* // Журн. физ. химии. В печати.
10. *Генденштейн Л.Э., Криве И.В.* // УФН. 1985. Т. 146. С. 553.
11. *Dutt R., Khare A., Sunhatme U.P.* // Phys. Lett. B. 1986. V. 181. C. 295.
12. *Caticha A.* // Phys. Rev. A. 1995. V. 51. P. 4264.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1638–1642

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.226.33

ПОДАВЛЕНИЕ СПОНТАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С УЛЬТРАСЛАБЫМ ПОТОКОМ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ КЮРИ

© 2000 г. А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 28.05.99 г.

Изучен механизм подавления спонтанной деформации в частично дейтерированных кристаллах калийдигидрофосфата при облучении ультраслабым потоком тепловых нейтронов ($I_n \approx 30$ н/(с см^2)) в процессе фазового перехода через точку Кюри T_c. Обнаружены эффекты трещинообразования и разрыва водородных связей, обусловленные увеличением вероятности захвата тепловых нейтронов в окрестности точки Кюри. Показано, что аномальное поглощение тепловых нейтронов связано со спецификой неупругого рассеяния тепловых нейтронов на неравновесных оптических фононах, генерируемых в кристалле DKDP при фазовом переходе.

Как было показано в [1], в процессе облучения ультраслабым потоком тепловых нейтронов в окрестности точки Кюри T_c сегнетоэлектрических кристаллов триглицинсульфата (ТГС), частично замещенных дейтерием, наблюдается изменение целого комплекса физико-химических и электрофизических свойств кристалла, связанное с увеличением вероятности захвата тепловых нейтронов в нем при переходе через точку Кюри. В этой связи представлялось необходимым исследовать при облучении ультраслабым потоком тепловых нейтронов свойства других частично замещенных дейтерием сегнетоэлектриков, обладающих более высокой радиационной стойкостью и имеющих температуру Кюри, отличную от ТГС. Данные исследования необходимы для обобщения обнаруженных эффектов сверхмалых доз тепловых нейтронов на весь класс сегнетоэлектрических кристаллов с водородными связями, находящихся в состоянии перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик.

В качестве такого объекта были выбраны монокристаллы дейтерированного калийдигидрофосфата (DKDP) со степенью дейтерирования 80%, в которых, в отличие от ТГС, обладающих чистым сегнетоэлектрическим фазовым переходом II рода, реализуется переход I рода [2]. В работе использовались монокристаллы $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ ($x = 0.8$) с температурой Кюри 190 K и, в качестве образца сравнения, недейтерированные кристаллы (KDP) KH_2PO_4 ($T_c = 123$ K).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы DKDP (80% D) вырезались из соответствующих моноблоков в направлении (001) и представляли собой плоскопараллельные пластинки размером $10 \times 5 \times 3$ мм. Методика экспериментов и геометрия расположения нейтронного источника и образца были аналогичны использованным в [1]. Для идентификации процессов образования микротрещин в образцах сегнетоэлектриков при фазовом переходе через T_c проводились независимые исследования процессов механоэмиссии заряженных частиц (электронов и положительных ионов) в окрестности точки Кюри частично дейтерированных кристаллов DKDP. С этой целью осуществлялись параллельные измерения механоэмиссии и термостимулированной деполяризации (ТСД) на специальной установке [3] в вакууме 10^{-6} Торр с использованием сетки-анализатора, размещенной на расстоянии 2 мм над поверхностью образца, на которую подавались различные напряжения смещения: $U_c = +600$ В для регистрации электронов; $U_c = -2$ кВ для регистрации положительных ионов. Облучение образцов, находящихся в вакуумной камере, тепловыми нейтронами проводилось по схеме, аналогичной представленной на рис. 1 в [1]. В этом случае, однако, источник нейтронов размещался непосредственно в вакуумной камере, частично окруженной слоем полиэтиленовых блоков "neutrostop" толщиной 15 см, так что полностью термализовать нейтроны, ис-

пускаемые ^{252}Cf-источником, не представлялось возможным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные по изменению величины нейтронного потока при прохождении через кристаллы DKDP представлены в табл. 1. Оказалось, что в кристаллах DKDP с большим содержанием водорода наблюдаются эффекты, аналогичные происходящим в ТГС при облучении ^{252}Cf-источником нейтронов [1]. Однако при термоциклировании DKDP в условиях космического нейтронного фона отрицательный эффект (поглощение нейтронов) отсутствует во всем интервале электрической активности образцов (рис. 1а, кривые *1*, *2*). Кроме того, следует отметить, что в процессе нагрева при облучении образца нейтронами эффект также отсутствует. В процессе охлаждения образцов DKDP эффект поглощения наблюдается лишь в области завершения (рис. 1б, кривая *2*) электрической активности образцов (175–160 K) и отсутствует в других температурных интервалах. Отметим, что при охлаждении в окрестности T_c кристаллов KDP эффект поглощения нейтронов отсутствует как в условиях космического нейтронного фона, так и при облучении тепловыми нейтронами от источника (табл. 1).

Захват тепловых нейтронов в частично дейтерированных кристаллах DKDP при облучении в окрестности T_c приводит также к значительным изменениям их спектров ТСД по сравнению с полученными в условиях космического фона (рис. 1а, 1б, кривые *1*). Можно выделить три главные особенности:

1. Для спектров ТСД облученных в процессе перехода через T_c кристаллов DKDP наблюдается смещение максимумов тока на ~4 K в область низких температур. Это указывает на соответствующее уменьшение T_c облученных образцов по сравнению с T_c образцов, термоциклированных в условиях космического фона.

2. Как и в случае ТГС [1], зафиксировано, хотя и не столь значительное как в [1], увеличение интенсивности сигнала ТСД для облучаемых образцов на 15–40%. Кроме того, в DKDP происходит также изменение зарядовой гетерогенности образца, т.е. увеличение интенсивности отрицательной компоненты тока ТСД и соответствующее уменьшение величины его положительной компоненты.

3. Происходит изменение энергии активации процесса переполяризации δ. В кристаллах DKDP в области переключения доменов (174–170 K) в облученных образцах также происходит возрастание δ, в то время как в области переупорядочения водорода (дейтерия) (166–150 K) происходит

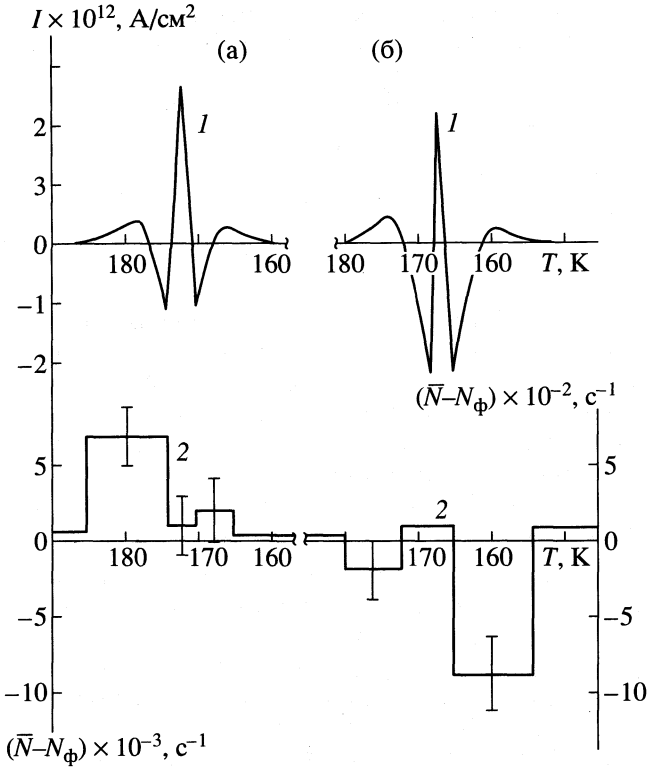


Рис. 1. Спектр ТСД (*1*) и гистограмма скорости счета нейтронных событий за вычетом фона (*2*) для образцов DKDP (80% D) при охлаждении в условиях космического нейтронного фона (а) и при облучении кристалла тепловыми нейтронами от ^{252}Cf-источника нейтронов (б).

ее уменьшение по сравнению с необлученными кристаллами (табл. 2).

Эксперименты показали также, что при аналогичном облучении тепловыми нейтронами кристаллов KDP и DKDP с максимальной степенью дейтерирования (98% D) [2] никаких значимых сдвигов температуры Кюри в них не происходит

Таблица 1. Параметры эмиссии нейтронов в кристаллах KH_2PO_4 и DKDP при охлаждении в окрестности T_c

Образец	T, K	$\langle N_ф \rangle$, с$^{-1}$	$\langle N_{эф} \rangle$, с$^{-1}$
Облучение нейтронами от ^{252}Cf-источника			
KH_2PO_4	126–120	1.18 ± 0.03	1.17 ± 0.03
DKDP	180–172	1.02 ± 0.02	1.00 ± 0.02
	165–163	1.05 ± 0.02	0.96 ± 0.02
В условиях космического нейтронного фона			
KH_2PO_4	126–120	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.2
DKDP	185–174	1.2 ± 0.1	1.9 ± 0.1
	170–165	1.2 ± 0.1	1.4 ± 0.1

Обозначения: $\langle N_{эф} \rangle$ – среднее число отсчетов, полученных в циклах нагрев–охлаждение в окрестности T_c; $\langle N_ф \rangle$ – при $T \ll T_c$ и $T \gg T_c$ (фон контрольных экспериментов).

Таблица 2. Значения энергии активации (эВ) процессов переполяризации кристаллов DKDP при охлаждении в окрестности T_c в условиях космического нейтронного фона (δ_2) и при облучении от ^{252}Cf-источника (δ_1)

T, K	δ_2	δ_1
174–170	2.8 ± 0.03	3.2 ± 0.03
166–150	1.0 ± 0.01	0.8 ± 0.01

по сравнению со спектрами, полученными в условиях космического нейтронного фона. Это указывает на то, что процессы взаимодействия тепловых нейтронов с кристаллической решеткой сегнетоэлектриков, приводящие к подавлению спонтанной деформации характерны лишь для образцов DKDP, содержащих одновременно достаточное количество и водорода, и дейтерия.

Образование микротрещин при облучении кристаллов DKDP (80% D) слабыми потоками тепловых нейтронов в окрестности T_c подтверждается эмиссией заряженных частиц, имеющей место при термоциклировании данных кристаллов (рис. 2б, 2в, кривые *2*). В то же время для необлучаемых кристаллов интенсивность механоэмиссии близка к фоновым значениям (рис. 2б, 2в, кривые *1*). Как видно из рис. 2, эмиссия электронов и положительных ионов (исходя из величины тянущего потенциала преимущественно протонов и дейтеронов [4]) наблюдается только в облученных кристаллах и соответствует по температурному положению области, в которой происходит поглощение нейтронного потока (рис. 2а, кривая *2*). Это указывает, в свою очередь, на возможность генерации микротрещин в кристаллах DKDP в процессе термоциклирования в окрестности T_c под действием ультраслабого нейтронного потока, приводящего к образованию значительных радиационных повреждений, которые кажутся, на первый взгляд, неадекватными поглощенной дозе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку в кристаллах DKDP имеются все признаки подавления спонтанной деформации при облучении тепловыми нейтронами в окрестности T_c, будем рассматривать происходящие в них процессы по аналогии с ТГС [1]. Действительно, сдвиг T_c в область низких температур на ~4 K также свидетельствует о механическом зажатии кристалла, т.е. о подавлении спонтанной деформации. Поэтому некоторое увеличение интенсивности сигнала ТСД (особенно в области релаксации отрицательного заряда) в облученных образцах также связано с возникновением дефектов при захвате тепловых нейтронов в кристаллической решетке DKDP. Однако вследствие большей радиационной стойкости по сравнению с кристаллами ТГС в кристаллах DKDP разрушается меньшее число водородных связей, так что увеличение абсолютной величины ΔQ в облученных кристаллах невелико (20–30%). В отличие от кристаллов ТГС эффективный захват нейтронов в кристаллах DKDP наблюдается не на всем интервале переполяризации кристалла в окрестности T_c, а лишь в области окончания его электрической активности. Это связано с тем, что в кристаллах DKDP процессы переключения доменов и переупорядочения водорода разделены во времени в отличие от ТГС. Процессы переупорядочения водорода (дейтерия) в DKDP при охлаждении начинают проявляться (рис. 1а, 1б, кривые *1*) сразу же при образовании поляризованного состояния в интервале 185–174 K. Затем следует поворот доменов (174–170 K), после чего происходит обратное смещение атомов водорода вдоль направления связи O–H···O (165–160 K). Энергия активации переключения доменов в области 174–170 K в облученных кристаллах выше на 0.4 эВ, чем в необлученных (табл. 2).

Данный эффект, как и в ТГС, целесообразно связать с увеличением дефектности образцов DKDP при облучении тепловыми нейтронами. Вместе с тем, энергия активации смещения (переупорядочения) водорода в облученных кристаллах на 0.2 эВ ниже, чем в необлученных. Это обстоятельство является следствием увеличения подвижности водорода при разрыве части водородных связей (под действием облучения) на стадии, предшествующей завершению процесса ТСД. Такие "избыточные" водородные атомы могут высвобождаться в решетке DKDP при разрыве водородных связей внутри диполя $K^+(H_2PO_4)^-$ при захвате тепловых нейтронов. На это указывает и величина разности энергий активации смещения водорода необлученного и облученного кристаллов (0.2 эВ), соответствующая значению энергии водородной связи O–H···O. В этой же температурной области наблюдается и эмиссия положительных ионов (рис. 2б, 2в), свидетельствующая о появлении в решетке подвижных атомов водорода (дейтерия). Таким образом, в кристаллах DKDP, облучаемых нейтронами в окрестности T_c, резко увеличивается вероятность захвата тепловых нейтронов в области температур переупорядочения водорода, тогда как в аналогичной области для кристаллов, термоциклированных в условиях космического фона, отрицательных значений ΔN не наблюдается (табл. 1), поскольку в них подвижные атомы водорода не генерируются в достаточном количестве.

Причиной увеличения эффективного сечения захвата тепловых нейтронов и создания радиационных повреждений в кристаллах DKDP и ТГС в процессе фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик может быть специфика неупругого

рассеяния тепловых нейтронов на неравновесных оптических фононах кристаллической решетки. Рассмотрим физические причины данного эффекта.

Как известно из теории неупругого рассеяния медленных нейтронов на фононах, при взаимодействии нейтрона с кристаллической решеткой закон сохранения энергии (в случае однофононного рассеяния) можно записать следующим образом:

$$E_n' = E_n \pm \hbar\omega_s(\mathbf{k}), \qquad (1)$$

где E_n и E_n' – соответственно энергия нейтрона до и после взаимодействия с фононом с частотой ω; s – номер фононной ветви и $\mathbf{k}$ – волновой вектор. Знак (+) в формуле (1) означает поглощение фонона, тогда как знак (–) соответствует его испусканию или, что эквивалентно, генерации в решетке дополнительного фонона с частотой $\omega_s(\mathbf{k})$. Предполагается, что процессы поглощения и испускания фононов при неупругом рассеянии медленных нейтронов в решетке равновероятны.

В случае теплового или фазового равновесия в кристалле (т.е. при $T \gg T_c$ или $T \ll T_c$) происходит взаимодействие термализованных нейтронов исключительно с равновесной акустической модой (с низкими значениями $\mathbf{k}$), что соответствует случаю $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \ll E_n^{th}$ (энергия акустического фонона много меньше kT, т.е. энергии теплового нейтрона E_n^{th}). В результате изменение энергии теплового нейтрона при испускании или поглощении такого фонона будет незначительным и может привести лишь к доплеровскому уширению линии поглощения без видимого изменения сечения захвата нейтрона.

С другой стороны, в неравновесных условиях фазового перехода, как показано в [5], происходит генерация неравновесной оптической фононной моды с дебаевской частотой ω_D. При этом в случае DKDP с содержанием водорода H, равным 80%, имеем $\Theta_D \approx 400$ K или $\hbar\omega_D = 0.033$ эВ. Энергия данного оптического фонона оказывается достаточно близкой к средней энергии термализованных в нашей установке нейтронов ($0.0 < E_n \leq 0.2$ эВ), т.е. в этом случае $E_n \sim \hbar\omega_s(\mathbf{k})$. Поэтому, согласно (1), мы будем иметь два предельных значения E_n': 1) $E_n' \sim \hbar\omega_s(\mathbf{k})$ при поглощении фонона и 2) $E_n' \longrightarrow 0$ при испускании фонона. Для первого случая будет происходить незначительное ($\sim\sqrt{2}$) уменьшение сечения захвата тепловых нейтронов, поскольку поведение этого сечения при низких энергиях хорошо описывается функцией вида $\sigma_n \sim 1/v_n$, где v_n – скорость нейтрона. Во втором случае, однако, при стремлении энергии нейтрона к нулю, сечение захвата будет увеличиваться уже

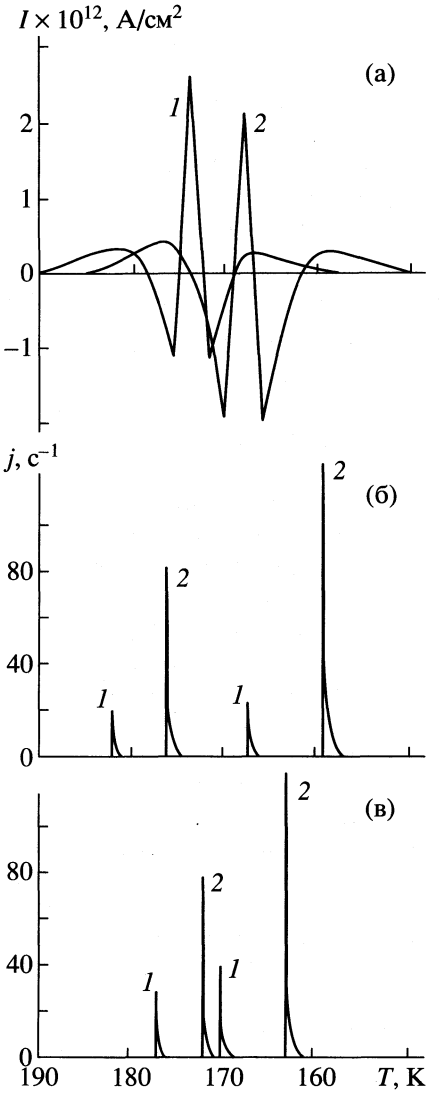


Рис. 2. Спектры ТСД (а) кристалла DKDP (80% D) в условиях космического нейтронного фона (*1*) и при облучении кристалла тепловыми нейтронами от ^{252}Cf-источника (*2*) и механоэмиссия электронов при $U_c = +600$ В (б) и механоэмиссия положительных ионов при $U_c = -2$ кВ (в) при охлаждении кристалла DKDP в окрестности T_c; условия *1* и *2* – те же, что и на рис. 2а.

в 10^2–10^3 раз. Предполагая, что основная доля нейтронов испытывает рассеяние на акустической фононной ветви, мы видим, таким образом, резкое смещение баланса процессов взаимодействия нейтронов при прохождении через кристалл в сторону поглощения. Поэтому, если в кристалле созданы условия для генерации неравновесной оптической фононной моды, энергия которой соизмерима с эффективной энергией термализованных в установке нейтронов, то этот кристалл по сути будет играть роль поглотителя нейтронов.

Как показано в [1], наиболее вероятными зонами поглощения неравновесных фононов в частично дейтерированных сегнетоэлектриках являются квазимолекулы [HD]. В этой связи можно предположить, что именно в точках локализации таких квазимолекул должно происходить испускание (генерация) оптических фононов тепловыми нейтронами и мгновенный захват последних, например, по следующей схеме:

$$n_{th} - \hbar\omega_D \longrightarrow n_0 + {}^1H \longrightarrow {}^2D + W_s(2.22\ \text{МэВ}),$$

где n_{th} – термализованный нейтрон, n_0 – нейтрон с нулевой энергией (реально минимальная энергия нейтрона $E_0 \sim 10^{-7}$ эВ [6]), ^1H – протон, ^2D – дейтерон и W_s – энергия связи нейтрона в дейтероне, передаваемая когерентно на решетку при снятии возбуждения составного ядра $[p + n]^*$.

Что касается стимуляции пластических деформаций в кристаллах DKDP и ТГС при фазовом переходе через T_c под действием тепловых нейтронов, то проявление этого эффекта происходит вследствие активации транспорта дислокаций и точечных дефектов (примесей) за счет безызлучательного сброса энергии W_s на решетку в процессе захвата данного нейтрона.

Таким образом, в частично замещенных дейтерием сегнетоэлектрических кристаллах DKDP в процессе перехода через T_c и одновременном облучении ультраслабым потоком тепловых нейтронов наблюдаются эффекты подавления спонтанной деформации, механического разрушения и поглощения тепловых нейтронов. Эти процессы во многом аналогичны происходящим в ТГС [1], имеют место несмотря на гораздо бóльшую радиационную стойкость кристаллов DKDP по сравнению с ТГС, равно как и отличие характера фазового перехода между кристаллами [2]. Поэтому можно заключить, что явление подавления спонтанной деформации в частично замещенных дейтерием сегнетоэлектрических кристаллах с водородными связями при фазовом переходе через T_c при одновременном облучении ультраслабым потоком тепловых нейтронов имеет общий характер в смысле разрушения водородных связей при взаимодействии такого потока тепловых нейтронов с неравновесной кристаллической решеткой.

Еще раз подчеркнем, что эффективность воздействия потока тепловых нейтронов интенсивностью $I_n \approx 30$ н/(см^2 с) на описанные выше кристаллы в окрестности T_c соизмерима с эффектами, вызываемыми интенсивным γ-облучением (несколько Мрад) этих кристаллов в состоянии равновесия. Именно поэтому описанные процессы представляют собой однозначное и наиболее яркое проявление эффекта "сверхмалых" доз проникающего излучения по отношению к неравновесным твердым телам. Для полного понимания механизма наблюдаемого явления необходимы дальнейшие исследования, в том числе на пучках нейтронов заданной энергии и интенсивности.

Авторы благодарны А.В. Стрелкову (ОИЯИ, Дубна) и В.В. Громову (ИФХ РАН) за ценные замечания и полезные советы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 95-03-08014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И., Кузнецов В.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1452.
2. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Наука, 1981.
3. *Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Саков Д.М. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1161.
4. *Липсон А.Г., Саков Д.М., Кузнецов В.А. и др.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 2. С. 341.
5. *Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саунин Е.И., Иванова Т.С.* // ЖТФ. 1995. Т. 66. № 10. С. 75.
6. *Арзуманов С.С., Бондаренко Л.Н., Коробкина Е.Н. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. № 1. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1643–1647

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.424

АСИММЕТРИЯ МОСТИКОВОЙ СВЯЗИ Si–O–Si, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР БЕРИЛЛА $Be_3Al_2Si_6O_{18}$

© 2000 г. Т. А. Сидоров

Поступила в редакцию 02.06.99 г.

Для объяснения асимметрии мостиковой связи Si–O–Si в берилле предложена модель его образования из сложных анионов SiO_3^{2-}, которые соединяются друг с другом сильными электростатическими межмолекулярными связями, действующими между положительно заряженным и плохо экранированным остовом атома кремния данного сложного аниона и двумя неподеленными парами электронов нейтрального атома кислорода соседнего сложного аниона. Модель предсказывает расщепление полос двух внутренних антисимметричных колебаний сложного аниона на триплеты и четырех его симметричных колебаний на квинтеты. В опубликованных колебательных спектрах берилла идентифицированы два триплета антисимметричных колебаний, один полный квинтет и по четыре компоненты в трех квинтетах симметричных колебаний. Колебательный спектр берилла удовлетворительно интерпретирован на основе его молекулярной модели.

Недавно [1] для объяснения асимметрии мостиковых связей в неорганических соединениях было выдвинуто предположение об их образовании из молекул или сложных анионов, которые, соединяясь друг с другом сильными электростатическими межмолекулярными связями, образуют кольцевые, цепочечные, слоистые и каркасные структуры. Там же было показано, что выбор между привычной полиэдрической и предлагаемой молекулярной структурами вещества может быть сделан с помощью колебательной спектроскопии. Рассмотрение кольцевого бенитоита [2] и цепочечного диопсида [1] показало, что асимметрия мостиковых связей Si–O–Si в этих силикатах может быть объяснена в предположении об их образовании из сложных анионов SiO_3^{2-}. Это и было подтверждено анализом их колебательных спектров. В настоящей работе такой подход применен к исследованию структуры берилла, имеющей особенность, присущую лишь сравнительно небольшому числу силикатов, а, именно, меньшую длину мостиковых связей Si–O по сравнению с немостиковыми.

СТРУКТУРА БЕРИЛЛА

Структура берилла была определена в 1926 г. [3] и уточнена последующими исследованиями [4, 5]. Берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ принадлежит к пространственной группе $P6/mcc = D_{6h}^2$, $Z = 2$, $a = 9.19$ Å, $b = 9.19$ Å. Кремнекислородная часть структуры берилла представлена шестерными кольцами $Si_6O_{18}^{12-}$. Хотя внутрикольцевые связи Si–O в мостиках Si–O–Si мало отличаются одна от другой, составляя [5] 1.592 и 1.594 Å, они значительно различаются в разновидности берилла изумруде, составляя 1.585 и 1.604 Å [4]. Это означает, что внутрикольцевая мостиковая связь в изумруде асимметрична, и дает основания предположить, что она асимметрична также и в берилле. Отнесение короткого расстояния асимметричного мостика Si–O–Si к внутри-, а длинного – к межмоле-

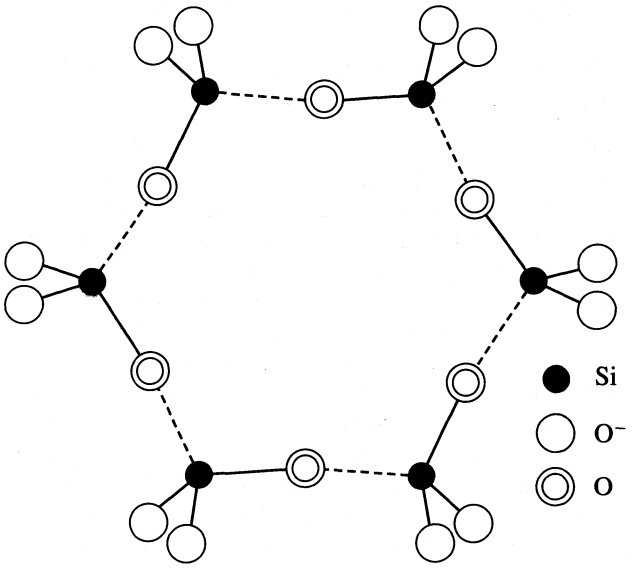


Рис. 1. Структура кремнекислородного кольца берилла в проекции на плоскость (0001). Штриховые линии – межмолекулярные связи Si::::O. Немостиковые атомы кислорода располагаются друг под другом выше и ниже плоскости кольца, но на рисунке для наглядности они смещены. Длины связей [11] Si=O, Si–O⁻ и Si::::O соответственно равны 1.592, 1.620 и 1.594 Å.

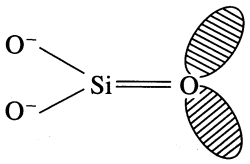


Рис. 2. Схема структуры отдельного иона SiO_3^{2-}. Заштрихованные области – электронные облака неподеленных пар нейтрального атома кислорода, соединенного с атомом кремния двойной связью. "Центры тяжести" облаков этих неподеленных пар лежат в плоскости молекулы.

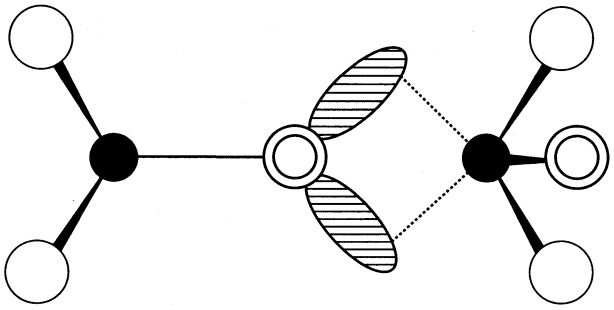


Рис. 3. Два соседних иона SiO_3^{2-} в проекции на плоскость, проходящую через соседние атомы кремния перпендикулярно к плоскости шестерного кольца. Обозначения те же, что и на рис. 1 и 2.

кулярному расстоянию кремний–кислород выявляет образование шестерного кольца берилла (рис. 1) из сложных анионов SiO_3^{2-} (рис. 2).

Причины возникновения сильного межмолекулярного взаимодействия, особенности структуры аниона SiO_3^{2-} и ее изменение под влиянием этого взаимодействия объяснены в [1, 2] на основе модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) [6]. В отличие от бенитоита [2] и диопсида [1], в которых межмолекулярная связь образуется между положительно заряженным остовом атома кремния данного аниона и *одной* из неподеленных пар электронов *отрицательно заряженного* атома кислорода соседнего аниона, в берилле межмолекулярная связь образуется между таким же остовом атома кремния и двумя неподеленными парами *нейтрального* атома кислорода соседнего аниона (см. рис. 3), которую назовем условно "двойной межмолекулярной связью". Соответственно этому асимметричная мостиковая связь в диопсиде и бенитоите схематично представляется в виде Si–O⁻···Si, тогда как в берилле ее можно представить в виде Si=O:::Si. Сопоставление этих схем позволяет объяснить бóльшую длину мостиковых связей по сравнению с немостиковыми в диопсиде и бенитоите и меньшую длину мостиковых связей по сравнению с немостиковыми в берилле.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР

Корреляционная диаграмма берилла, образованного из молекул SiO_3^{2-}, полученная согласно [7] и приведенная на рис. 4, связывает неприводимые представления точечной группы свободного аниона с неприводимыми представлениями его позиционной группы в кристалле и неприводимыми представлениями фактор-группы элементарной ячейки кристалла. Как видно из рис. 4, каждое из шести внутренних колебаний SiO_3^{2-} расщепляется в соответствии с числом молекул в элементарной ячейке, на 12 компонент. Однако вследствие высокой симметрии кристалла некоторые колебания оказываются дважды вырожденными, а другие – неактивными. В результате каждое из двух антисимметричных колебаний молекулы дает три активные компоненты, имеющие симметрию E_{1g}, E_{1g} и A_{2u}, а каждое из четырех симметричных колебаний дает пять активных компонент с симметрией A_{1g}, E_{2g}, E_{2g}, E_{1u} и E_{1u}.

Интерпретация колебательного спектра берилла, образованного из SiO_3^{2-}, представлена в табл. 1 и 2. В соответствии с предсказаниями молекулярной модели берилла в его колебательном спектре наблюдаются два триплета E_{1g}, E_{1g}, A_{2u}, происходящих от внутренних антисимметричных колебаний и четыре группы полос, происходящих от внутренних симметричных колебаний, причем в одной группе наблюдены все пять из предсказанных полос, т.е. A_{1g}, E_{2g}, E_{2g}, E_{1u}, E_{1u}, а в трех других группах – по четыре полосы, каждая из которых принадлежит к одному из предсказанных типов симметрии. Полное расщепление давыдовских мультиплетов в пяти из шести случаев заключено в пределах 30–100 $см^{-1}$, т.е. находится в границах давыдовских расщеплений, обычно наблюдаемых для силикатов [10], и потому интерпретация этих групп полос как давыдовских мультиплетов не вызывает сомнений. В случае валентного колебания связи Si=O давыдовское расщепление мультиплета составляет 288 $см^{-1}$, что значительно превышает величины расщеплений, наблюдаемых в силикатах. Однако интенсивность ИК-активных компонент этого мультиплета при 1196 и 955 $см^{-1}$ очень высока, а сильная межмолекулярная связь Si:::O, названная нами "двойной", короче, чем обычные "одинарные" межмолекулярные связи в других силикатах, например, диопсиде и бенитоите. Оба эти обстоятельства обусловливают бóльшую, чем у других силикатов величину давыдовского расщепления данного колебания.

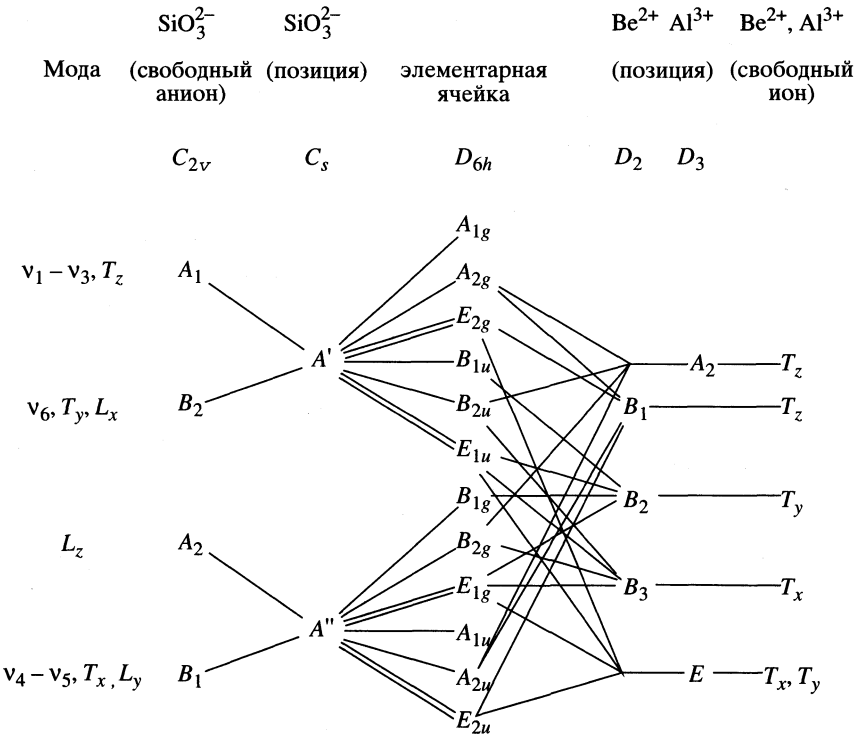


Рис. 4. Корреляционная диаграмма между колебаниями отдельного иона SiO_3^{2-} и катионов Be^{2+} и Al^{3+} и колебаниями кристалла берилла; ν_n – внутренняя мода, T – трансляция, L – либрация.

Полосы E_{2g} при 916 и 1006 $см^{-1}$ отнесены к резонансу Ферми между составным колебанием 682 (A_{1g}) + 288 (E_{2g}) = 970 (E_{2g}) $см^{-1}$ и основным колебанием E_{2g} при ~970 $см^{-1}$. Самая интенсивная полоса A_{1g} спектра КР при 682 $см^{-1}$, по-видимому, из-за погрешностей в установке образца, наблюдается среди полос E_{1g} при 683 $см^{-1}$. Слабые полосы A_{1g}, E_{2g} и E_{1u} при 1139, 1229 и 1016 $см^{-1}$ соответственно меняются как по частоте, так и по интенсивности [11, 12], при переходе от одних образцов берилла к другим, взятым из разных месторождений и содержащих различные примеси. Обычно примесные ионы концентрируются в берилле в каналах, идущих вдоль оси c [12], вблизи центральных атомов кислорода шестерного кольца, т.е. нейтральных атомов кислорода, связанных с атомом кремния двойной связью. Высокие частоты рассматриваемых полос и влияние на них примесей заставляют отнести эти полосы к валентным колебаниям двойных связей Si=O, модифицированных примесями.

Полосы A_{2u} при 733, 362 $см^{-1}$ и E_{1u} при 803, 515, 488, 350 $см^{-1}$ по данным температурных исследований [9] отнесены к колебаниям решетки. Как было показано ранее [1], полосы в области 650–800 $см^{-1}$ принадлежат колебаниям межмолекулярной связи кремний–кислород. Поэтому полосы в колебательном спектре берилла 769, 770, 733 и 803 $см^{-1}$ отнесены к колебаниям "двойной" межмолекулярной связи Si:::O. Полосы E_{1g} (381 $см^{-1}$), E_{2g} (443 $см^{-1}$), A_{2u} (423 $см^{-1}$) и E_{1u} (519, 515 и 488 $см^{-1}$) отнесены к трансляционным колебаниям ионов Be^{2+} и Al^{3+}. Остальные полосы в области ниже 370 $см^{-1}$ отнесены к либрационным и трансляционным колебаниям SiO_3^{2-}. Некоторые из этих полос расположены выше 300 $см^{-1}$, т.е. выше частоты, обычно принимаемой за границу между внутренними и внешними колебаниями, что обусловлено большей силой межмолекулярного взаимодействия в берилле, где межмолекулярная связь является двойной. В целом интерпретация колебательного спектра берилла на основе модели его строения из SiO_3^{2-} представляется удовлетворительной.

Из табл. 3 следует хорошее согласие числа наблюдаемых колебаний с предсказанным для молекулярной модели берилла и значительное расхождение с предсказанным для его тетраэдрической модели.

Средние значения частот полос давыдовских мультиплетов валентных колебаний связей Si=O, Si–O⁻ и Si:::O равны 1086, 948 и 769 $см^{-1}$ соответственно. Их значительные различия свидетельст-

Таблица 1. Интерпретация полос поперечных колебаний (transverse oscillation – TO) E_{1g} и A_{2u} в спектре берилла ($см^{-1}$)

КР [8]	ИК [9]	Интерпретация
E_{1g}	A_{2u}	
1010		$\nu_{as}(Si–O^-)$
919		
	916	
769		$\nu_{as}(Si::::O)$
	733	
683		полоса A_{1g}*
	537	$\delta_{as}(O=Si–O^-)$
527		
450		
	423	трансляции Be^{2+} и Al^{3+}
381		
	362	либрации и трансляции сложного аниона SiO_3^{2-}
296		
253		
	201	
192		
146		
140		

* См. текст.

Таблица 2. Интерпретация полос поперечных колебаний A_{1g}, E_{2g} и E_{1u} в спектре берилла ($см^{-1}$)

КР [8]		ИК [9]	Интерпретация
A_{1g}	E_{2g}	E_{1u}	
	1243		$\nu_s(Si=O)$, модифицированное примесью
	1229		
		1196	
1139			$\nu_s(Si=O)$, модифицированное примесью
1066			$\nu_s(Si=O)$
		1016	$\nu_s(Si=O)$, модифицированное примесью
	1006		
		955	резонанс Ферми 682 (A_{1g}) + 288 (E_{2g})
	916		
		803	$\nu_s(Si::::O)$
	770		
	683		
682			$\nu_s(Si–O^-)$
		674	
		652	
623			$\delta_s(O=Si–O^-)$
		588	
	581		
	562		
		519	
		515	трансляции B^{2+} и Al^{3+}
		488	
	443		
	421		$\delta_s(O^––Si–O^-)$
396	396		
		383	
		350	либрации и трансляции сложного аниона SiO_3^{2-}
320			
	315		
	288		
		252	
240			
	184		
	144		

вуют о том, что валентные колебания указанных связей характеристичны. Это позволяет оценить силовые постоянные связей [1] Si=O, $Si–O^-$ и Si:::O, которые оказываются равными 7.1, 5.4 и 3.5 мдн/Å соответственно. Отметим значительное (более чем в 2 раза) различие силовых постоянных мостиковых связей, несмотря на весьма малое различие их длин. Сравнение с силовыми постоянными связей Si=O, $Si–O^-$ и $Si\cdots O^-$ в диопсиде, равными 6.8, 5.9 и 2.8 мдн/Å соответственно, показывает небольшие различия силовых постоянных связей Si=O и $Si–O^-$ и большее различие силовых постоянных межмолекулярных связей, что и следовало ожидать, поскольку межмолекулярная связь в берилле сильнее, чем в диопсиде.

Проведенное рассмотрение показывает, что представление о берилле как о структуре, образованной из сложных анионов SiO_3^{2-}, объединенных сильными электростатическими межмолекулярными связями в шестерные кольца, позволяет дать не только убедительную интерпретацию колебательного спектра берилла, но и объяснить особенность структуры берилла, меньшую длину мостиковых связей по сравнению с немостиковыми.

Таблица 3. Число оптических фундаментальных колебаний, наблюдаемых (Н) и предсказанных для молекулярной (М) и тетраэдрической (Т) структур берилла

Мода	Н	М	Т	Н	М	Т
	внутренние колебания			колебания решетки		
A_{1g}	4	4	6	2	3	1
A_{2u}	2	2	4	4	4	2
E_{1g}	4	4	8	7	9	5
E_{2g}	6	8	12	6	8	4
E_{1u}	7	8	14	6	8	2

Автор благодарен Н.Т. Сидоровой за помощь в изготовлении рисунков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сидоров Т.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2011.
2. *Сидоров Т.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2202.
3. *Bragg W.L., West J.* // Proc. Roy. Soc.(L.). 1926. V. 111A. P. 59.
4. *Gibbs G.V., Breck D.W., Meagher E.P.* // Lithos. 1968. V. 1. P. 275.
5. *Morosin B.* // Acta Cryst. 1972. V. B28. P. 1899.
6. *Гиллеспи Р.* Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
7. *Жижин Г.Н., Маврин Б.Н., Шабанов В.Ф.* Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.
8. *Adams D.M., Gardner I.R.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1502.
9. *Gervais F., Piriou B., Cabannes F.* // Phys. Status Solidi. B. 1972. Bd. 51. P. 701.
10. *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Смирнов М.Б.* Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов. Л.: Наука, 1985. 120 с.
11. *Куражковская В.С., Плюснина И.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1984. Т. 39 (3). С. 46.
12. *Hagemann H., Lucken A., Bell H. et al.* // Phys. Chem. Mineral. 1990. V. 17. P. 395.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1648–1656

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФОРМИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОГО ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА АЛЮМИНИИ ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

© 2000 г. С. Н. Новиков*, Л. И. Сулакова*, О. В. Корункова*, А. А. Фомкин**

**Всероссийский научно-исследовательский институт полиграфии*

***Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

Поступила в редакцию 07.06.99 г.

Исследован процесс формирования поляризационного состояния поверхности анодно-оксидных пленок (АОП) различной структуры на алюминии. Изучено изменение работы выхода электрона в результате адсорбции воды в диапазоне относительных давлений 0.55–0.65 (атмосферная влажность) методом контактной разности потенциалов (КРП), измеренной по методике статического конденсатора при ионизации воздушного зазора между обкладками (стандартной и испытуемой) постоянным α-излучателем. Изотермы адсорбции воды на АОП при комнатной температуре измерены с помощью вакуумных коромысловых весов. Для определения морфологии поверхности АОП использована сканирующая электронная микроскопия, для определения толщины АОП – гравиметрический метод. Показано, что в зависимости от толщины (до 2 мкм) анодно-оксидные пленки на алюминии в условиях атмосферной влажности находятся в состоянии различной стационарной поляризации, обусловленной снижением работы выхода электрона вследствие адсорбции различных количеств воды. Сделан вывод, что основной причиной формирования стационарного поляризационного (СП) состояния на поверхности АОП алюминия в атмосферных условиях следует, по-видимому, считать не диссоциацию молекул воды, а образование единой системы молекулярных ассоциатов (кластеров), связанных между собой водородными связями (она формирует дипольный скачок потенциала с положительными зарядами, ориентированными от поверхности).

Процессы адсорбции–десорбции воды и продуктов ее диссоциации определяют многие технически важные свойства твердых тел (коррозия, катализ, механическая прочность, частотные характеристики и др.). Обзор фундаментальных аспектов этой проблемы для компактных (непористых) материалов сделан в работе [1]. Процессы взаимодействия молекул H_2O с поверхностью твердых тел изучались в "идеальных условиях", т.е. в ультравысоком вакууме ($\sim 10^{-7}$–10^{-8} Па) при высокой степени очистки поверхности твердого тела. Результаты этих исследований чрезвычайно ценны, так как дают основу для понимания более сложных ситуаций.

Цель настоящей работы – исследование изменений работы выхода электрона вследствие адсорбции воды на поверхности анодно-оксидных пленок (АОП) различной структуры на алюминии при атмосферных условиях ($t \cong 20$°C, относительное давление паров воды p/p_s в воздухе $\cong 0.65$).

Анодно-оксидные пленки на алюминии давно используются для решения различных технических задач (защитные покрытия, полиграфия и др.). В последнее десятилетие они вызывают особый интерес исследователей в связи с возможностью получения слоистых структур металл–оксид–полупроводник (МОП), создающих постоянное электрическое поле (электретов) [2].

Процессу образования и структуре АОП посвящены многочисленные исследования [3]. Согласно физико-геометрической модели структуры, пористая АОП на алюминии представляет собой плотно упакованные оксидные ячейки, имеющие форму гексагональных призм, направленные нормально к поверхности металла и параллельные друг другу. В центре каждой ячейки имеется одна пора, представляющая собой цилиндрический канал, диаметр которого зависит от условий анодирования. Основанием пор оксидных ячеек является беспористый барьерный слой, непосредственно примыкающий к металлу, также имеющий ячеистую структуру.

Таким образом, структура АОП может быть представлена в виде трех слоев: первичного барьерного (на границе с Al), вторичного барьерного, имеющего иной потенциал и в значительной мере гидратированного, и, наконец, пористого. Плотность АОП для этих слоев варьируется в зависимости от толщины и технологических параметров (температуры, химического состава электролита, плотности тока и др.) в пределах 2.69–

3.42 г/см^3. По толщине АОП могут быть условно подразделены на тонкие – барьерные ($h \sim 0.015$ мкм), средние (до 3 мкм) и толстые (до ≥20 мкм). По фазовому составу АОП, полученные на техническом Al, состоят, в основном, из аморфного оксида алюминия и частично включают γ-Al_2O_3.

Пленки вторичного барьерного слоя, а также пористые пленки содержат воду как физически и химически адсорбированную, так и в форме кристаллогидратов $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (бемит) и $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (байерит). В АОП, полученных в сернокислых электролитах, содержание воды может превышать 15% или ~1 моль H_2O/моль Al_2O_3. Молекулы H_2O локализуются, в основном, в пространстве вблизи вторичного барьерного слоя, при формировании пористого слоя.

Таким образом, физические свойства АОП определяются ее структурой и составом поверхностной фазы. При этом большую роль играет толщина пленки, поскольку, как указывалось выше, все три выделенных слоя имеют специфические особенности и характеризуются различными потенциалами поверхности.

ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ АДСОРБЦИИ

При формировании поверхностной фазы решающую роль играет потенциал поверхности V_s, который представляет собой изменение работы выхода электрона вследствие того или иного процесса на поверхности. Наиболее часто для его оценки пользуются определением контактной разности потенциалов (КРП) [4]. Работа выхода φ в общем виде может быть записана как [5] (см. зонную схему на рис. 2)

$$\begin{aligned} \varphi &= \varepsilon_s + \delta + V_D, \\ \varepsilon_s &= V_s + \varepsilon_V, \end{aligned} \qquad (1)$$

где ε_V – расстояние между уровнем Ферми и дном зоны проводимости в объеме; ε_s – то же на поверхности; δ – энергия сродства свободного электрона к решетке; V_D – дипольная составляющая, определяющая падение потенциала за счет молекул, адсорбированных на поверхности.

Величина КРП

$$\Delta V \cong \varphi_A - \varphi_B, \qquad (2)$$

где φ_A – работа выхода исследуемого образца; φ_B – работа выхода отсчетного (эталонного) электрода, свойства которого не зависят от адсорбции[1].

Изменение КРП за счет адсорбции можно записать в виде

$$\Delta V = \Delta\varphi_A - \Delta\varphi_B$$

или (так как $\Delta\varphi_B \cong 0$)

$$\Delta V \cong \Delta\varphi_A \cong \Delta V_D. \qquad (3)$$

Переходя к потенциалу поверхности, можно записать: $\Delta V = \Delta V_s^B - \Delta V_s^A$ или (так как $\Delta V_s^B = 0$)

$$\Delta V = -\Delta V_s^A. \qquad (4)$$

Следовательно, уменьшение КРП соответствует росту потенциала поверхности [6]. Как следует из (3) и (4), измерение КРП дает информацию о процессах в поверхностной фазе в результате того или иного внешнего воздействия.

Данные, приведенные в обзоре [1], а также в более современных работах [7, 8], позволяют выделить несколько экспериментальных закономерностей, характерных для изменения потенциала при адсорбции в "идеальных условиях".

1. Изменение работы выхода электрона (или КРП) происходит вследствие воздействия на поверхность твердого тела усредненного эффективного поля адсорбированных молекул в соответствии с их дипольными характеристиками.

2. Характер изменения потенциала (уменьшение или увеличение КРП) и величина этого эффекта зависят не столько от природы и структуры твердого тела (металлы, полупроводники, диэлектрики, моно- и поликристаллы), сколько от природы и свойств молекул сорбата.

3. Адсорбция компонентов воздушной смеси: кислорода, водорода, азота (в молекулярной и атомной форме), CO, CO_2, а также радикалов OH не приводит к значительному изменению потенциала поверхности (±0.05 В).

4. Адсорбция воды на поверхности широкого круга твердых тел различной природы и структуры за счет высокой полярности молекул H_2O приводит к существенному (до 1.5 В) повышению потенциала (уменьшению КРП). Степень окисления поверхности металла оказывает существенное влияние на процесс адсорбции H_2O.

5. Характер и величина изменения потенциала значительно зависят от степени покрытия поверхности адсорбатом: наибольшие изменения потенциала имеют место при формировании монослоя.

6. В случае адсорбции молекул воды максимальное повышение потенциала наблюдается за счет формирования единой системы молекулярных ассоциатов (кластеров) при покрытиях от ~0.3 до 0.5 монослоя, а после прохождения максимума (при 0.5 до 1.0 монослоя) имеет место линейное снижение потенциала (рост КРП). Указанные изменения потенциала имеют место, как в случае

[1] Выбор материала и формы отсчетных электродов подробно обсуждены в специальной литературе [6]. В нашем случае в качестве отсчетного электрода использовалась позолоченная никелевая сетка.

Основные характеристики исследуемых образцов

№	Образец	Тип микроструктуры	$M \times 10^5$, г/см^2	h, мкм	$\Delta V_{исх}$, мВ	$\Delta V_т$, мВ	Тип изотерм	$s_{ист}/s_{геом}$	$a \times 10^5$, г/см^2	$a' \times 10^{-18}$, молек./см^2
1	Ozasol P5S (Agfa)	Г	24.3	0.9	200	1080	III	388 ± 164	3.0	1.0
2	Polichrom (Virage)	В	43.2	1.6	400	–	II	2400	6.8	2.2
3	PP1 (POAP)	В	48.6	1.8	370	1270	II	1700	6.8	2.2
4	Futura Oro (Lastra)	В	40.5	1.5	400	1020	II	1400	6.3	2.1
5	Plurimetal (Ideal)	Б	32.4	1.2	520	1170	II	1700	5.3	1.8
6	–	А	4.0	0.15	840	–	III	136 ± 57	0.5	0.2
7	УПА-2 (ДОЗАКЛ)	А	2.7	0.1	1000	1270	III	127 ± 53	1.0	0.3

Примечание. При вычислении толщины оксидной пленки h на поверхности использовалось значение плотности 2.7 г/см^3 [15]. Марка образца 6 неизвестна; $\Delta V_т$ – КРП после травления, a – адсорбция воды, приходящаяся на 1 см^2 геометрической поверхности, a' – на 1 см^2 истинной поверхности.

физической адсорбции (при T = 150–170 K), так и в случае хемосорбции H_2O. В диапазоне 200–350 K имеет место как ассоциативная, так и диссоциативная, а при T > 350 K только диссоциативная адсорбция воды, которая приводит к росту КРП.

Как следует из п.п. 2–4, по величине и знаку изменения потенциала адсорбция молекул H_2O резко отличается от других адсорбатов. Именно это отличие может быть использовано для изучения поведения воды на реальных оксидных поверхностях в атмосферных условиях, где в адсорбированной фазе кроме H_2O имеются некоторые сорбаты, входящие в воздушную смесь (азот, кислород, H_2, CO_2 и др.), но слабо изменяющие КРП.

Изменение работы выходы за счет поляризации поверхностной фазы при монослойной адсорбции было теоретически рассмотрено в работе [9], а также в более поздних исследованиях [10, 11]. В [9] был применен микроскопический подход: действие адсорбированных частиц выражалось через введение нескольких эффективных поляризующих и деполяризующих полей. Полученные выражения для потенциала поверхности позволили рассчитать величины ΔV, согласующиеся с экспериментом. Необходимо отметить, однако, что в настоящее время, по-видимому, еще не разработана теория, адекватно описывающая рассматриваемые процессы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось на образцах алюминиевой фольги (Al 99.99%) толщиной 0.3 мм, которая используется в полиграфии для создания основы предварительно очувствленных пластин, применяемых для офсетной печати. Промышленная технология этих изделий тщательно отработана и универсальна (см. [12]), поэтому наряду с образцами отечественного производства нами были использованы и материалы зарубежных фирм (см. таблицу). Изготовление алюминиевой основы пластин включает два основных процесса: одностороннее механическое "зернение" поверхности и электрохимическое оксидирование. Не вдаваясь в технологические детали, отметим, что первый из этих процессов обеспечивает образование грубой шероховатости одной из поверхностей фольги; второй – создание на ней анодно-оксидной пленки. Основные структурные характеристики закладываются на стадии создания АОП, параметры которой, как было показано нами в [13], определяют качество изделия.

Таким образом, исследуемые образцы представляли собой алюминиевую фольгу, имеющую на одной из поверхностей развитую АОП. Как указывалось выше, свойства АОП определяются технологическими параметрами предшествующего электрохимического процесса. Для поставленной нами задачи несущественно знание деталей технологии. Учитывая ее универсальность, мы скомплектовали серию образцов из промышленных пластин, различающихся структурой поверхности – от относительно гладких до высокопористых.

В работе применялись следующие методы исследования: а) измерение контактной разности потенциалов с помощью ионизационной методики статического конденсатора (прибор "Альфатест" [14]); б) измерение адсорбции воды весовым методом; в) изучение морфологии поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии (ЭМ); г) определение степени окисления, т.е. массы оксида (M) на 1 см^2 геометрической площади алюминия, гравиметрическим методом [15].

Отличительная особенность использованной методики определения КРП – ионизация воздушного промежутка статического конденсатора, обкладками которого являются отсчетный электрод и испытуемый образец. Ионизация производилась постоянным потоком α-частиц от источника АК-30 [16]. Измерительная ячейка выполнена таким образом, что поток α-частиц,

повышая проводимость в воздушном зазоре конденсатора, не достигает поверхности испытуемого образца (подтверждено специальными измерениями). Для регистрации КРП применялся универсальный вольтметр – электрометр В7-30, имеющий чувствительность по току 10^{-15} А и внутреннее сопротивление 10^{13} Ом.

Использованный метод позволял экспрессно (1–2 мин) получать величину КРП. Жесткая система фиксирования образца и постоянство потока ионизирующего излучения обеспечивало определение потенциала с хорошей воспроизводимостью. Максимальную величину ΔV, равную ±1.5 В, можно измерить с точностью ±0.001 В. Воспроизводимость отдельного измерения при сканировании на длине 100 мм составляла ±0.005 В. Площадь зонда ~0.6 см^2. При измерении различных образцов одного типа воспроизводимость средней величины (из 10 точек) составляла ±0.02 В. Метод КРП был выбран опорным для характеристики типичных образцов, используемых для исследования адсорбции.

Определение величины адсорбции воды на поверхности типичных образцов проводилось при комнатной температуре (20°С) и давлениях паров от 10.0 до 2.2 Па на автоматизированной коромысловой гравиметрической установке, разработанной в Институте физической химии РАН. Изменение массы образца (пластинка размером ~5.0 × 4.6 см, толщиной 0.3 мм, собственная масса 1.7 г) за счет адсорбции воды составляло от 0.5 до 2 мг и фиксировалось во времени до достижения постоянных значений. Погрешность измерения составляла ±0.05 мг. В качестве адсорбата использовались пары бидистиллята, тщательно дегазированного при температуре жидкого азота. Дегазация поверхности исследуемых образцов проводилась при давлении менее 1 Па и температуре 120°С до достижения постоянной массы.

При обработке экспериментальных изотерм адсорбции воды определялись удельная поверхность по БЭТ (s) при значении адсорбционной площадки молекулы H_2O, равном 12.8 ± 5.4 Å^2 [17], и количество адсорбированной воды (a) на 1 см^2 геометрической площади при относительном давлении 0.65 (которое может быть принято за относительную влажность, характерную для рабочих помещений в средних широтах [18], где проводились измерения, а также хранение и технологическая обработка пластин).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 1–5. Исследование поверхности с помощью РЭМ показало, что морфология образцов существенно различна. По характеру структуры образцы можно разделить на три типа: А – "гладкая" окисленная поверхность со следами механической обработки (рис. 1а); Б – "гладкая" поверхность с островками пористого оксида (рис. 1б); В, Г – дисперсная поверхность оксида (рис. 1в, 1г).

В таблице приведено среднее значение КРП ($\Delta V_т$), полученное для образцов после полного удаления с их поверхности оксидной пленки путем стравливания [15]. Близость этих значений для разных образцов позволяет считать их характерными для алюминия, практически лишенного оксидной пленки.

Варьируя режим удаления оксидной пленки с поверхности алюминия (время, температура), удалось получить ряд образцов с последовательно пониженным содержанием оксида алюминия на поверхности. После тщательной промывки и сушки этих образцов проводилось измерение потенциала. Результаты определения КРП в зависимости от содержания оксида (или толщины пленки) приведены на рис. 2. Как следует из этих данных, образцы структуры типа А имеют малое содержание оксида на поверхности алюминия, тогда как для структур типа В, Г характерно наибольшее содержание Al_2O_3. В тех случаях, когда проводилось постепенное уменьшение толщины оксида образцов с исходным высоким содержанием Al_2O_3 (тип В, Г), величины КРП располагались соответственно в переходной области, характерной для малоокисленного алюминия.

Как видно из рис. 2, величина потенциала поверхности сильно зависит от содержания оксида на поверхности алюминия. Максимальное снижение КРП наблюдается для образцов структур типа В, Г и достигает ~0.8–0.9 В. По-видимому, как и в случае исследования в "чистых условиях", причиной этого снижения является адсорбция на поверхности полярных молекул воды. Поэтому представляло интерес провести прямую оценку количества молекул воды на поверхности образцов различных структурных типов, измеряя изотермы адсорбции воды при комнатной температуре.

Приведенные на рис. 3 изотермы адсорбции воды позволяют сделать следующие заключения. Основная часть полученных изотерм воды относится к двум типам международной классификации II и III (см. таблицу)[2]. В области низких p/p_s ход изотерм заметно различается. Отличия в форме изотерм объясняются разным значением параметра C, ответственного за энергетику процесса адсорбции [17]. Приближенно параметр C можно записать как $C \cong \exp[(E_t - E_L)/RT]$, где E_t – теплота адсорбции, E_L – теплота конденсации ад-

[2] Наряду с изотермами, имеющими типичные формы II и III, нами были получены две аномальные изотермы, имеющие в области низких p/p_s изломы. Проведенный дополнительный анализ позволил объяснить появление таких изотерм наличием на поверхности загрязнений, не удаляемых при выбранной температуре дегазации образцов.

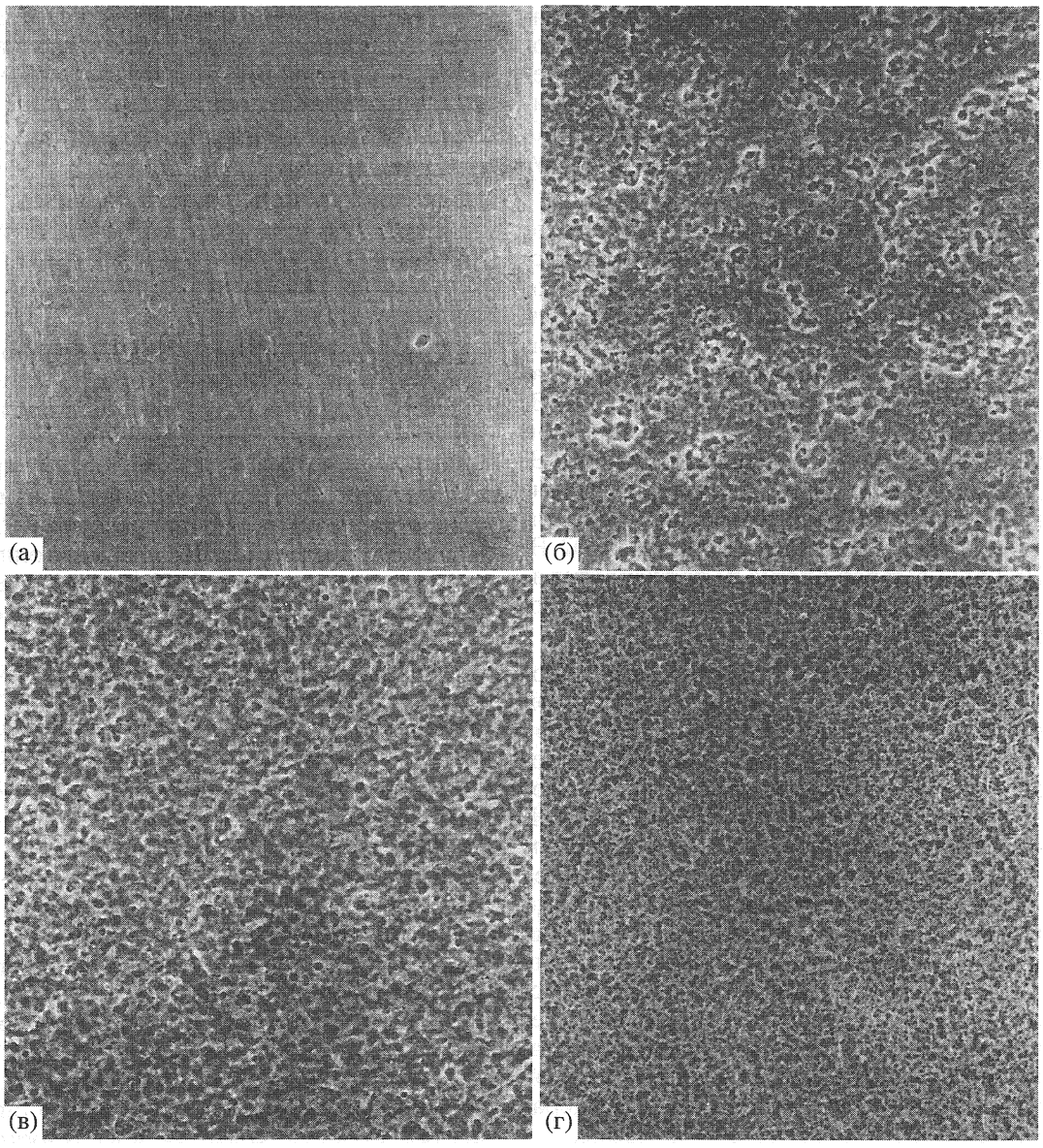


Рис. 1. Морфология поверхности типичных образцов: а – 7, б – 5, в – 2, г – 1 (см. таблицу).

сорбата, T – температура. Величина E_t может быть как больше, так и меньше теплоты конденсации. При $E_t > E_L$ и малых давлениях изотерма выпукла по отношению к оси p/p_s; в случае $E_t < E_L$ – изотерма вогнута (тип III). Разность $E_t - E_L$ называют чистой дифференциальной теплотой адсорбции $u = E_t - E_L$.

Таким образом, характер изотерм адсорбции воды, полученных нами для различных образцов, свидетельствует о разной энергетической способности к смачиванию водой.

Величины адсорбции воды a_{H_2O}, отнесенные к истинной поверхности s, для ряда образцов, имеющих изотерму типа II, показаны на рис. 4 в зависимости от соответствующего значения КРП. Эти данные позволяют произвести оценку степени покрытия поверхности адсорбированными молекулами воды a'. Как видно из рис. 4, величина покрытия для этих образцов составляет ~1.0–1.5 × 10^{15} молек/см^2 и близка к полученной для монослоя (для алюминия ~1.2 × 10^{15} молек/см^2 [6]).

На рис. 4 приведена также зависимость количества адсорбированной воды (при $p/p_s \approx 0.65$) от количества оксида алюминия на см^2 для разных образцов. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что точки для всех изученных образцов образуют прямую линию, имеющую постоянный наклон $a/M = 0.167$ г H_2O/г Al_2O_3. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в процессе адсорбции воды на разных образцах участвуют одинако-

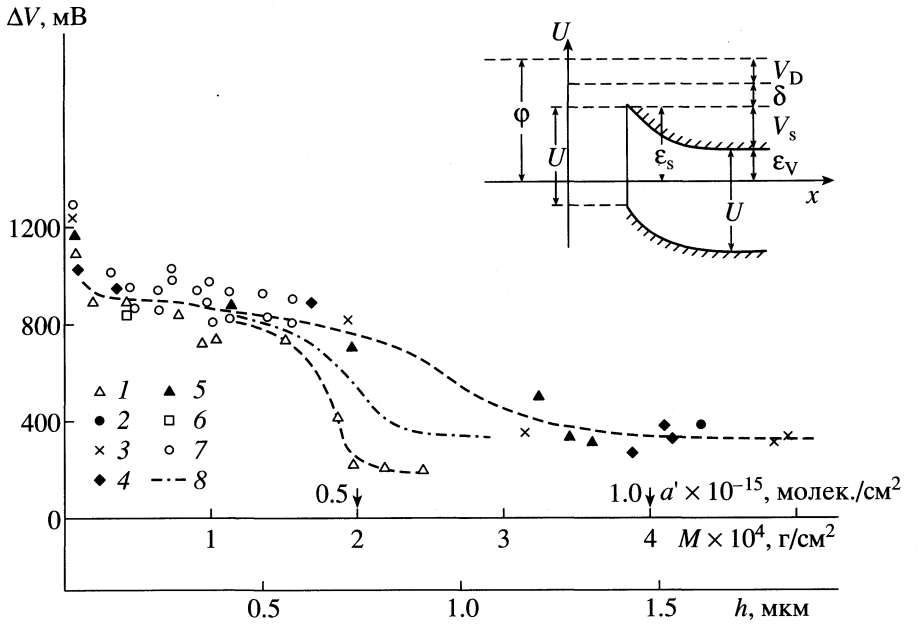


Рис. 2. Зависимости КРП от содержания Al_2O_3 на поверхности образцов M и толщины пленки h (при $\rho_{Al_2O_3} = 2.7$ г/см^3). Точки *1–7* соответствуют номерам образцов в таблице; линия *8* – для h при $\rho_{Al_2O_3} = 34$ г/см^3. На врезке – энергетическая зонная схема электрона на полупроводнике.

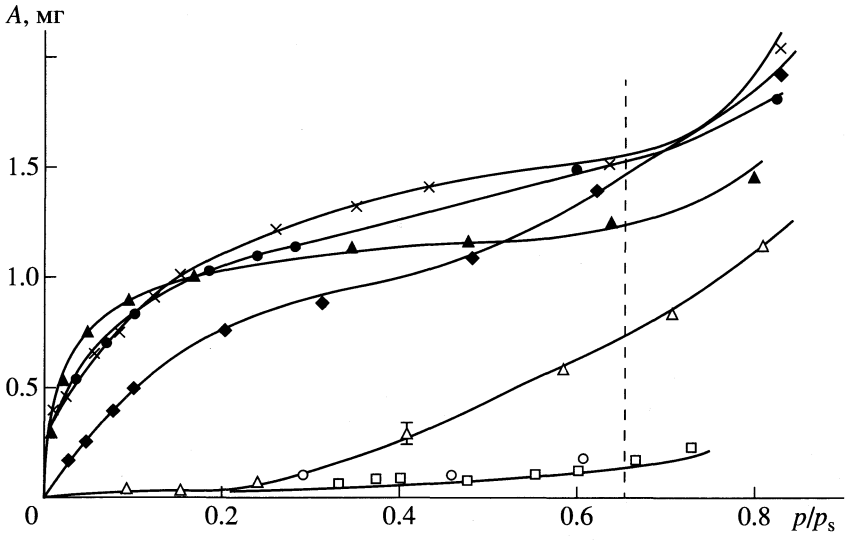


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды при комнатной температуре на поверхности образцов; обозначения см. рис. 2.

вые силовые центры, принадлежащие оксидной пленке, количество которых пропорционально M, независимо от типа образца.

Сорбция паров воды на АОП изучалась в [19] высокочувствительным методом кварцевого резонатора. В работе приведены изотермы десорбции воды, как более отвечающие равновесному состоянию системы. Изотермы имеют ступенчатый характер, что указывает на упорядоченную пористую структуру АОП. Величина десорбции H_2O при $p/p_s \approx 0.65$, по данным [19], составляет $\sim 2 \times 10^{-5}$ г/см^2 образца (площадь образца не указана, предположительно 1 см^2), что согласуется со значением a_{H_2O}, полученным в данной работе. По результатам десорбции воды в [19] проведен расчет порограмм в предположении модели конических пор.

Рассмотрим полученные в настоящей работе результаты в свете изложенных выше данных о структуре АОП. Морфология поверхности, пока-

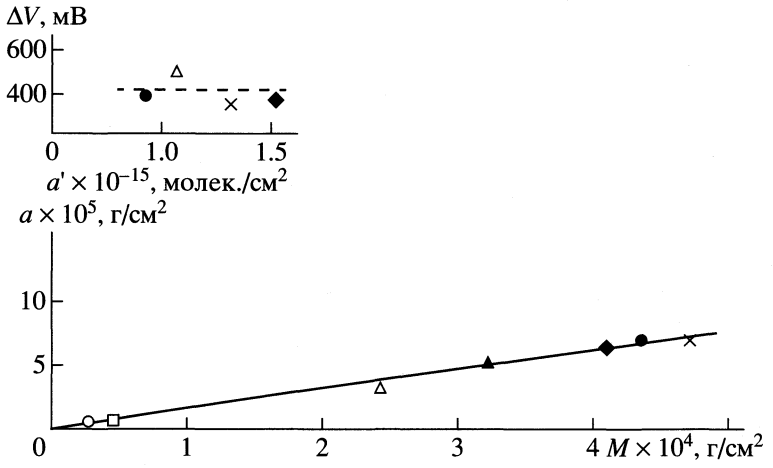


Рис. 4. Содержание адсорбированной воды (при $p/p_s = 0.65$) в анодно-оксидных пленках и зависимость ΔV от удельного содержания H_2O; обозначения см. рис. 2.

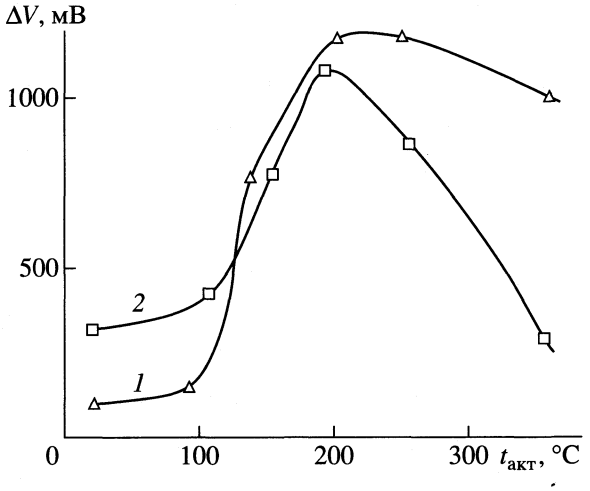


Рис. 5. Изменение КРП в зависимости от температуры предварительной активации образцов 1 (*1*) и 6 (*2*), неравновесные значения.

занная на рис. 1, типична для АОП и согласуется с электронно-микроскопическими фотографиями, приведенными в [3]. Можно предположить, что образцы типа А имеют на поверхности лишь барьерный слой, тогда как для остальных типов характерно наличие пористого слоя. В целом АОП, используемые для рабочего слоя полиграфических пластин, должны быть отнесены к тонким и средним (таблица).

Результаты, приведенные на рис. 2, позволяют заключить, что образцы 6 и 7 имеют лишь барьерный слой, так как данные адсорбции и КРП свидетельствуют о малом содержании воды в этих образцах. Образцы 1–5, имеющие низкие значения КРП и значительные количества H_2O, должны быть отнесены к пористым. Уменьшение толщины АОП на образцах 1–5 за счет последовательного стравливания Al_2O_3 сопровождается постепенным ростом КРП, что позволяет оценить толщину АОП, характерную для первичного барьерного слоя, не содержащего воды. Для исследованных нами образцов эта величина составляет $\lesssim 0.05$ мкм, что согласуется с данными [3]. В диапазоне толщин $0.05 < h < 0.1$ мкм величина КРП уменьшается (на 0.3 В), что, вероятно, свидетельствует о формировании вторичного барьерного слоя, содержащего H_2O. Для $0.1 < h < 0.6$ мкм величина ΔV изменяется незначительно. Наконец, в области $h > 0.6$ мкм резкое снижение КРП (~0.5 В) связано с появлением гидратированного пористого слоя. Отметим, что тангенс угла наклона прямой на рис. 4 составляет $a/M = 0.167$ и близок к значению 0.176, которое, как указывалось выше, должно быть в предположении эквимолярного содержания воды в Al_2O_3. Эта величина является аномально высокой для физически адсорбированной воды и, вероятно, свидетельствует о том, что некоторая часть воды присутствует в виде кри-

сталлогидратов. В частности, если отнести измеренную по воде поверхность s к соответствующей измеренной массе оксида M (см. таблицу), то полученные значения удельной поверхности для всех образцов (за исключением образца 1) составят ~340–560 м^2/г. Эти величины представляются завышенными, что подтверждает предположение о связи части H_2O в АОП в виде кристаллогидратов.

Обращает на себя внимание особое поведение образца 1, который имеет сильное снижение КРП, несмотря на довольно низкое содержание воды и малую толщину АОП (рис. 2 и таблица). Однако, если учесть, что плотность АОП на различных образцах, как указывалось выше, может варьироваться в довольно широких пределах, то не исключено, что, используя конкретные значения плотности (например, ρ = 2.7 г/см^3 для образца 1, а для других образцов ρ = 3.47 г/см^3), можно аппроксимировать данные для всех образцов одной кривой $\Delta V = f(h)$ (кривая *8* на рис. 2). Такое предположение является обоснованным, если учесть, что образец 1 имеет наиболее дисперсную структуру (рис. 1г). Возможно также, что более тонкие каналы АОП образца 1 обеспечивают более совершенную ориентацию адсорбированных молекул H_2O нормально к поверхности твердого тела, что приведет к понижению КРП.

Необходимо отметить, что результаты, приведенные на рис. 2, коррелируют с данными работы [20], где была получена зависимость ЭДС, генерируемой АОП на алюминии, от толщины пленки. Как показывает сопоставление зависимостей ЭДС и КРП от h, генерируемая пленкой ЭДС тем больше, чем выше потенциал поверхности (т.е. чем меньше работа выхода электрона или КРП), что представляется естественным.

Проведенное выше обсуждение полученных результатов позволяет сделать заключение о существовании на поверхности исследованных нами образцов стационарного поляризационного состояния. Об этом свидетельствуют пониженные значения работы выхода (КРП), сохраняющиеся в атмосферных условиях, обусловленные формированием на поверхности АОП системы молекулярных ассоциатов (кластеров) воды, связанных между собой водородными связями.

Нами было показано [13], что кратковременная предварительная термообработка (термоактивация) образцов при достаточно низких температурах (120–200°С) приводит к временному разрушению поляризационного состояния вследствие десорбции и/или диссоциации молекул H_2O. Типичные кривые $\Delta V = f(t)$ для термоактивированных образцов приведены на рис. 5[3]. Работа выхода после термоактивации резко возрастает до значений, характерных для алюминия, практически лишенного оксидной пленки (таблица), что свидетельствует о десорбции H_2O (или ее диссоциации). Последующее пребывание таких образцов в атмосферных условиях вызывает обратимое снижение КРП (релаксация стационарного поляризационного (СП) состояния) за счет реадсорбции молекул H_2O из атмосферного резервуара. Кинетика релаксации СП-состояния будет рассмотрена в специальной работе.

В [22, 23] отмечалось, что СП-состояние поверхности АОП на алюминии образуется практически во всех случаях, независимо от технологии окисления, отличаясь лишь величиной эффекта поляризации. Поэтому авторами был сделан вывод, что причиной, вызывающей СП-состояние, является адсорбция воды, всегда имеющая место при электрохимическом процессе оксидирования и приводящая к захвату электронов на ловушках окислов. В работах [23, 24], посвященных природе поляризационного состояния поверхности АОП на алюминии, утверждается, что для формирования СП-состояния должны происходить диссоциация молекул H_2O и дальнейшая миграция ионов H^+ и OH^- по поверхности АОП. При больших плотностях паров воды, согласно [25], на поверхности образуется отрицательный пространственный заряд в оксидной пленке вблизи границы с Al, за счет захвата электронов металла ловушками оксида.

Полученные нами данные показывают, что реакцию диссоциации H_2O вряд ли можно считать ответственной за возникновение СП-состояния, поскольку для его реализации необходимо значительное снижение работы выхода электрона, тогда как процесс диссоциации воды приводит к росту КРП.

Более предпочтительной представляется модель, развитая Ф.Ф. Волькенштейном [5], согласно которой хемосорбированные частицы могут рассматриваться как "примеси", внедренные в поверхность твердого тела. Такая частица и атом решетки адсорбента выступают в качестве единой квантово-механической системы, "причем автоматически обеспечивается участие хемосорбированных частиц в электронном хозяйстве решетки". Такого рода "структурные дефекты" поверхности, оказываются центрами локализации (ловушками) свободных электронов решетки. Таким образом, в тех случаях, когда возможна хемосорбция объектов, обладающих значительным дипольным моментом, следует ожидать появления состояния поляризации. Есть основание предполагать [26], что СП-поверхность имеет место не только в случае АОП на Al, Ta, Zr (в этих случаях она наиболее ярко выражена вследствие специфически упорядоченной структуры плен-

[3] Отметим, что уровень ΔV и зависимости $\Delta V = f(t)$ подобно методике термически стимулированной деполяризации, обычно применяемой для оценки качества электретов [21], позволяют судить о степени поляризации поверхности.

ки), но и для многих металлов и полупроводников в атмосферных условиях. Удаление СП-пленок чрезвычайно сложно и возможно лишь механическим путем или травлением в условиях ультравысокого вакуума ($\approx 10^{-7}$–10^{-8} Па). Например, в работах [27, 28] механическое удаление поверхностной пленки при 10^{-8} Па на Al и Au приводило к увеличению ΔV на 0.8 и 1.2 В соответственно. С другой стороны, пребывание очищенной поверхности этих металлов при давлениях $H_2O \approx \approx 10^{-4}$–$10^{-5}$ Па в течение нескольких минут снижало ΔV на ≈0.3–0.5 В, что свидетельствует о появлении СП-пленки на поверхности. Это обстоятельство следует учитывать при проведении исследований взаимодействия пучков ионов (или потоков газовых молекул) с поверхностью твердых тел в тех случаях, когда используются устройства с невысоким уровнем вакуума ($\approx 10^{-4}$–10^{-5} Па).

Таким образом, эксперименты по определению работы выхода свидетельствуют о том, что причиной возникновения стационарного поляризационного состояния поверхности АОП является ассоциативная адсорбция молекул воды или других адсорбатов, имеющих большой дипольный момент.

В результате проведенного исследования нами получена зависимость контактной разности потенциалов (работы выхода) от толщины АОП, имеющая три четко выраженных участка: 1) в диапазоне h от 0 до ≈0.05 мкм – резкое снижение КРП на ≈300 мВ, 2) при $0.05 < h < 0.6$ мкм величина ΔV практически не изменяется, 3) для $h > > 0.6$ мкм КРП уменьшается на ≈500 мВ. Поскольку снижение КРП обусловлено адсорбцией молекул H_2O на поверхности пленки, то можно заключить, что вода локализуется в области вторичного барьерного слоя (h от 0.015 до 0.05 мкм) и при образовании пористого слоя ($h > 0.6$ мкм) – в удовлетворительном согласии с современными структурно-химическими представлениями о строении АОП на алюминии [3]. Причиной "стационарного поляризационного состояния" АОП на алюминии в атмосферных условиях является, по-видимому, образование на поверхности системы молекулярных ассоциатов полярных молекул воды, вызывающей локализацию электронов металла на ловушках – центрах адсорбции H_2O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiel P.A., Madey T.E.* // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 7. P. 211.
2. *Зудов А.И., Белов В.Т., Зудова Л.А., Лебедева М.Н.* // Анодный оксид алюминия / Матер. конф. "Интеранод 93". Казань, 1993. С. 31.
3. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / Под ред. И.М. Францевича. Киев: Наук. думка, 1995. С. 25.
4. *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. С. 445.
5. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. С. 126.
6. *Font T., Nash R.I., Coll J.* // Interface Sci. 1969. V. 31. № 3. P. 317.
7. *Bushby S.N., Callen B.H., Griffits K.F. et al.* // Surf. Sci. Lett. 1993. V. 298. P. L181.
8. *Hugenchmidt M.R., Gamble L.I., Campbell C.A.* // Surf. Sci. 1994. V. 302. P. 329.
9. *McDonald J.R., Barlow C.A.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 412.
10. *Flaim T.K., Ownby P.I.* // Surf. Sci. 1972. V. 32. P. 519.
11. *Mola E.E., Vicent J.L.* // Ibid. 1986. V. 172. P. 533.
12. Технология изготовления печатных форм / Под ред. В.Н. Шеберстова. М.: Книга, 1990.
13. *Сулакова Л.И., Новиков С.Н., Корункова О.В.* // Полиграфия. 1998. № 4. С. 88.
14. *Дымович В.И., Ковшиков Е.К., Коробцов В.П.* // Электронная пром-сть. 1982. Т. 9(115). С. 58.
15. *Лелонг П., Сегонд Р., Херенгуэл Ж.* // Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1969. Т. 2. С. 391.
16. *Дымович В.И., Ковшиков Е.К., Кочаров Э.А.* // Сборник научных работ по проблемам микроэлектроники. 1976. Вып. 23. С. 64.
17. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. С. 310.
18. *Хргиан А.* Физика атмосферы. М.: Наука, 1986. С. 38.
19. *Федчук А.И., Михо В.В.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 1285.
20. *Михо В.В., Колебошин В.Я., Семенюк Л.Н.* // Укр. физ. журн. 1995. Т. 40. № 11–12. С. 1209.
21. *Тюрнхауд Й.* // Электреты / Под ред. Сесслерат. М.: Мир, 1983. С. 105.
22. *Зудова Л.А., Аганова С.И., Зудов А.И., Стерхов В.П.* // Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 1239.
23. *Михо В.В., Колебошин В.Я.* // Там же. 1980. № 12. С. 1841.
24. *Михо В.В., Колебошин В.Я.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С7 472.
25. *Михо В.В., Семенюк Л.Н.* // Микроэлектроника. 1996. Т. 25. № 6. С. 442.
26. *Новиков С.Н., Коробцов В.П., Павлов Г.Я.* // Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков энергии с твердыми телами. Нальчик, 1995. С. 190.
27. *Fort T., Wells R.L.* // Surf. Sci. 1972. V. 32. № 3. P. 543.
28. *Wells R.L., Fort T.* // Ibid. 1972. V. 32. № 3. P. 554.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1657–1663

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.2

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА В СИСТЕМЕ МЕТАН–ЭТАН ПРИ АДСОРБЦИИ В МЕЗОПОРЕ

© 2000 г. А. М. Вишняков, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 10.06.99 г.

Методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле получены изотермы адсорбции для двухкомпонентной системы метан–этан в щелевидной адсорбционной поре шириной 22.4 Å при 296 и 125 K. На основании полученных данных рассчитана фазовая диаграмма жидкость–пар в графитовой поре. Показано, что положение и форма кривых жидкости и пара резко отличаются от наблюдаемых в макроскопической системе. Установлено, что происходит некоторое изменение ориентаций молекул этана в бинарной системе по сравнению с ориентациями чистого этана в поре.

В последние годы наблюдается значительный интерес к фазовым равновесиям для веществ, адсорбированных в узких порах. Так, в работах [1–7] с помощью экспериментальных и молекулярно-статистических методов были подробно исследованы условия равновесия жидкость–пар для однокомпонентных флюидов в микропорах с различными геометрией, шириной и адсорбционными взаимодействиями. Однако фазовые равновесия в многокомпонентных, в частности, в бинарных системах, адсорбированных в микропорах, изучены очень мало.

В настоящей работе с помощью метода Монте-Карло (МК) рассматриваются двухфазное равновесие жидкость–пар и молекулярная структура адсорбата в бинарной системе метан–этан, адсорбированных в узкой щелевидной поре с однородными стенками. Молекулы метана считались сферическими; их взаимодействие друг с другом описывалось потенциалом Леннард-Джонса

$$\Phi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}(\sigma_{ij}^{12}/r^{12} - \sigma_{ij}^{6}/r^{2}), \qquad (1)$$

где r – расстояние между двумя частицами i и j, ε_{ij} и σ_{ij} – параметры потенциала для данной пары частиц. Молекула этана рассматривалась как жесткая, состоящая из двух леннард-джонсовских центров, описывающих метильные группы [8]. Использовались следующие значения леннард-джонсовских параметров: $\varepsilon_{CH_4}/k = 148.1$ K, $\sigma_{CH_4} = 3.73$ Å, $\varepsilon_{CH_3}/k = 104.17$ K, $\sigma_{CH_3} = 3.775$ Å, межцентровое расстояние в молекуле этана полагалось равным 1.53 Å. Параметры взаимодействий частиц разных типов вычислялись по правилам комбинирования Лоренца–Бертло: $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$, $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$. Рассматриваемые поры имели вид щели, т.е. были образованы двумя бесконечными пластинами твердого тела, параллельными плоскости xy (в этих направлениях на систему накладывались периодические граничные условия). Ширина поры была фиксирована $h = 22.38$ Å, что составляет 6.0 эффективных диаметров молекулы метана σ_{CH_4}; такая пора относится к классу узких мезопор. Взаимодействие адсорбат–адсорбент описывалось потенциалом 10-4-3:

$$\Phi_{is}(z) = 2\pi\rho_s\varepsilon_{is}\sigma_{is}^2\Delta\left(\frac{2}{5}(\sigma_{is}/z)^{10} - (\sigma_{is}/z)^4 - \sigma_{is}^4/3\Delta(z+0.61\Delta)^3\right), \qquad (2)$$

где z – расстояние от частицы сорта i до стенки, ε_{is} и σ_{is} – леннард-джонсовские параметры взаимодействия частицы сорта i с атомами твердого тела, расположенными послойно со средней плотностью ρ_s и межслойным расстоянием Δ; $\sigma_{is} = (\sigma_{ii} + \sigma_{ss})/2$ и $\varepsilon_{is} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{ss})^{1/2}$, где ε_{ss} и σ_{ss} – леннард-джонсовские параметры взаимодействия атомов углерода между собой. Мы рассматривали поры с $\Delta = 3.35$ Å, $\sigma_{ss} = 3.40$ Å и $\varepsilon_{ss}/k = 28.1$ K, что соответствует графиту, а также $\varepsilon_{ss}/k = 9.37$ K, что соответствует адсорбционному полю в 3 раза слабее, чем у графита. Размеры элементарной ячейки МК в направлениях x и y составляли $l_x = l_y = 37.3$ Å. Расчеты проводились при двух температурах: 296.2 и 125.85 K. Как будет показано, первая из них является закритической при любом составе смеси.

Метод МК в большом каноническом ансамбле [9], применявшийся в настоящей работе, позволяет рассчитывать характеристики адсорбата в поре в зависимости от давления p^∞ и состава y_i равновесной объемной фазы при условии, что известно уравнение состояния последней (нами использовалось уравнение Соаве–Редлиха–Квонга, см. [10]). При каждых значениях p^∞, y_i и T адсор-

бат в поре характеризуется парциальными плотностями компонентов $\rho_i = N_i/(hl_xl_y)$, (N_i – среднее число молекул компонента i в поре), внутренней энергией U и составом x_i. Молекулярную структуру адсорбата можно продемонстрировать с помощью профилей локальной плотности $\rho_i(z)$, характеризующих распределение молекул компонента i в направлении z, а для этана – с помощью полных пространственных функций распределения $\rho_i(z, \theta)$, описывающих распределение молекул этана по углу θ, образованному осью z и осью симметрии молекулы с центром масс на расстоянии z от ближайшей стенки; $\theta = 0$ соответствует ориентации, нормальной по отношению к стенкам поры, $\theta = \pi/2$ – параллельной (см. [11]).

Как известно, докритическая изотерма адсорбции состоит из двух ветвей, соответствующих паровой и жидкой фазы. При этом изотермы адсорбции и десорбции могут не совпадать, образуя петлю гистерезиса. Для нахождения условий, отвечающих сосуществованию двух фаз в поре, мы использовали метод Петерсона и Габбинса [6], обобщив его на многокомпонентные системы. Этот метод основан на расчете большого термодинамического потенциала Ω отдельно для газовой и жидкой фаз. Фундаментальное термодинамическое уравнение для Ω имеет вид

$$d\Omega = dU - p_{\parallel}dA - SdT - \sum_{i=1}^{m} N_i d\mu_i. \qquad (3)$$

Здесь N_i – число молекул i-го компонента m-компонентной системы, A – площадь фазовой границы флюид – адсорбент, $p_{\parallel} = (1/h)(\partial\Omega/\partial A)_{N,h}$ – "среднее тангенциальное давление" в поре. Следовательно,

$$(\partial\Omega/\partial\mu_i)_{A,h,T} = -N_i. \qquad (4)$$

На практике удобно рассчитывать зависимость Ω от давления в равновесной объемной фазе при постоянном составе последней, т.е. вдоль изотерм адсорбции:

$$(\partial\Omega/\partial p^{\infty})_{A,h,T} = -N_i\partial\mu_i(p^{\infty})/\partial p^{\infty}. \qquad (5)$$

В области невысоких давлений, когда плотность адсорбата мала, его можно считать идеальным газом. Изотерма адсорбции в этом случае имеет вид

$$N_i^{id}(\mu_i) = \frac{1}{2}l_xl_y\rho_i^{\infty}\int_{-h/2}^{h/2}\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\exp(-U_i^{ext}(z,\theta)/kT)\sin\theta d\theta dz, \qquad (6)$$

где U_i^{ext} – суммарная внутренняя энергия взаимодействия молекул сорта i со стенками поры, ρ_i^{∞} – их парциальная плотность в равновесной объемной фазе; соответственно

$$\Omega^{id} = -kT\sum_{i=1}^{m} N_i^{id}(\mu_i). \qquad (7)$$

Зависимость большого потенциала от температуры можно определить из уравнения (3), подставив в него выражение для энтропии S (подробнее об этом расчете см. [12]):

$$\left(\frac{\partial(\Omega/T)}{\partial(1/T)}\right)_{A,h} = U - \sum_{i=1}^{m} N_i\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial(1/T)}\right)_{A,h}, \qquad (8)$$

где U – полная внутренняя энергия системы.

Пользуясь уравнениями (3)–(8), можно найти значение p^{∞}, отвечающее любому интересующему нас состоянию флюида в поре. Для этого необходимо прежде всего рассчитать изотерму адсорбции при заданной температуре и том составе объемной фазы, для которой мы хотим найти условия сосуществования, а также изотерму при закритической температуре. Затем необходимо проинтегрировать соотношение (5) вдоль закритической изотермы от области разреженного газа до интересующего нас значения p^{∞}, и далее проинтегрировать уравнение (8) по температуре. Если какому-либо набору p^{∞}, y_i и T отвечают два различных состояния, более устойчивым является состояние с меньшим Ω. Состояния, которым отвечает одно и то же значение Ω при одном и том же химическом потенциале, находятся в равновесии друг с другом. Значение p^{∞}, при котором это равновесие достигается, называется давлением сосуществования p_{coex}^{∞}.

Глубина минимума адсорбированного потенциала для молекулы метана около графитовой стенки составляет –10.09 кДж/моль или $-8.2\varepsilon_{CH_4}$. В случае молекулы этана эта величина зависит не только от расстояния молекулы до стенки, но и от ее ориентации. При параллельной ориентации по отношению к стенке глубина минимума адсорбционного потенциала для этана равна –16.30 кДж/моль ($-13.35\varepsilon_{CH_4}$), при нормальной к стенке ориентации эта величина меньше по абсолютному значению –11.72 кДж/моль ($-9.36\varepsilon_{CH_4}$). Для слабого поля все эти значения втрое меньше. Очевидно, что параллельная ориентация энергетически более выгодна для молекулы этана в пристеночном слое, однако, максимальная поверхностная плотность этана в пристеночном слое достигается именно при преимущественной нормальной ориентации молекул. Как показано в [11, 13], ориентации молекул этана в узких порах сложным образом зависят от химического потенциала и размера поры.

Изотермы адсорбции чистых метана и этана в поре с сильным адсорбционным полем при T = = 296.2 K показаны на рис. 1. Для обоих компонентов в поре эта температура является закритической, хотя она меньше объемной критической температуры этана T_c = 305 K [14]. При достаточно малых давлениях молекулярная плотность этана в поре выше, чем для метана, вследствие большей глубины адсорбционного потенциала. Однако при достаточно больших p^∞, когда заполняется все пространство поры, плотность метана становится выше ввиду меньших размеров молекулы. Конкуренция энергетического и стерического факторов и определяет ход изотерм адсорбции в бинарной системе. При малой плотности адсорбата в поре газ в середине поры можно считать идеальным. Из вида подынтегрального выражения (6) следует, что адсорбат в этих условиях в основном сосредотачивается в пристеночных слоях, причем они заполняются преимущественно этаном. Количественно это отражается коэффициентом селективности по отношению к компоненту i:

$$S_i = (1 - x_i^\alpha)x_i/(1 - x_i)x_i^\alpha, \qquad (9)$$

где x_i – мольная доля i-го компонента в поре, x_i^α – в равновесной объемной фазе. В области объемного идеального газа коэффициент селективности не зависит ни от давления в равновесной объемной фазе, ни от ее состава. С ростом p^∞ и соответственным возрастанием общей плотности в поре происходит формирование первого слоя, и начинается заполнение последующих. Ввиду большей глубины межмолекулярного потенциала этан–стенка селективность поры к этану на этой стадии возрастает (рис. 2). В центральной части поры преобладание этана, естественно, не столь заметно, и постепенно величина $S_{C_2H_6}$ начинает убывать. При дальнейшем увеличении p^∞ пора полностью заполняется. На этой стадии этан постепенно вытесняется метаном из средней части поры (кривые *3*, *4* рис. 1). Это объясняется тем, что при небольших значениях p^∞ поведение объемной фазы близко к идеальному, и различие в ван-дер-ваальсовых размерах молекул метана и этана практически не влияет на фугитивности компонентов, тогда как в поре среднее тангенциальное давление $-\partial\Omega/(h\partial A)$ оказывается уже значительной величиной. В соответствии с уравнением (3), это способствует увеличению мольной доли компонента с меньшим парциальным мольным объемом, в данном случае метана. Соответственно значение $S_{C_2H_6}$ быстро убывает (рис. 2).

Таким образом, селективность поры к этану проходит через максимум, что также наблюдалось для подобной системы в [15]. Качественно

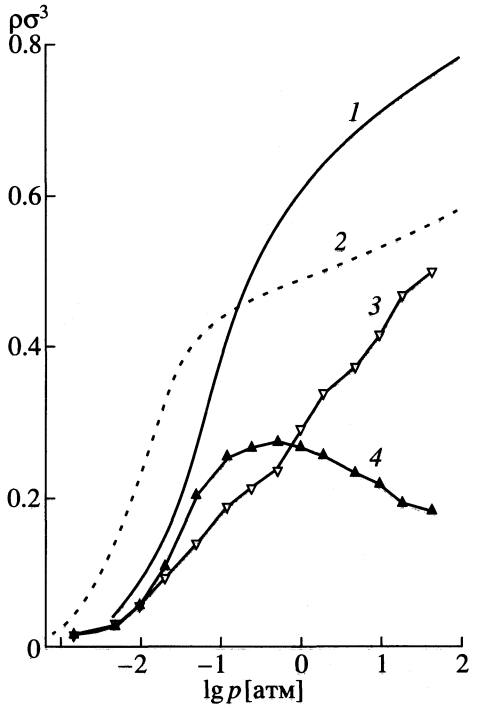


Рис. 1. Изотермы адсорбции чистых метана (*1*) и этана (*2*) и бинарной системы метан–этан (*3* – метан, *4* – этан) в поре графита с $h = 6\sigma_{CH_4}$ при T = 296.2 K и $x^\alpha_{CH_4}$ = 0.75.

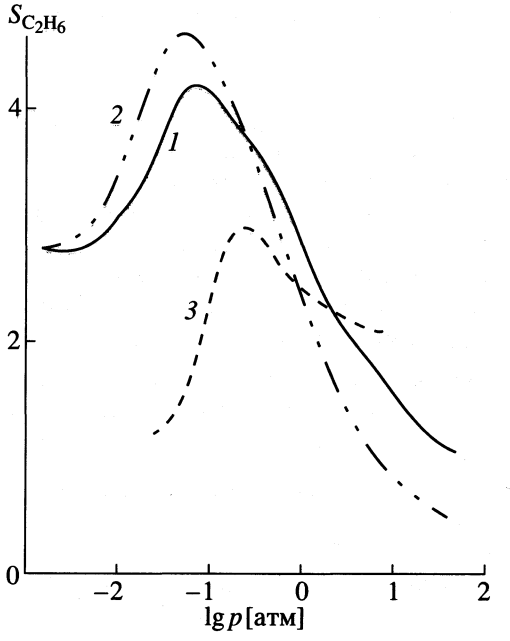


Рис. 2. Изотермы селективности поры с $h = 6\sigma_{CH_4}$ к этану при T = 296.2 K; *1* и *2* – сильное адсорбционное поле при $x^\alpha_{CH_4}$ = 0.75 и 0.99; *3* – слабое поле, $x^\alpha_{CH_4}$ = = 0.75.

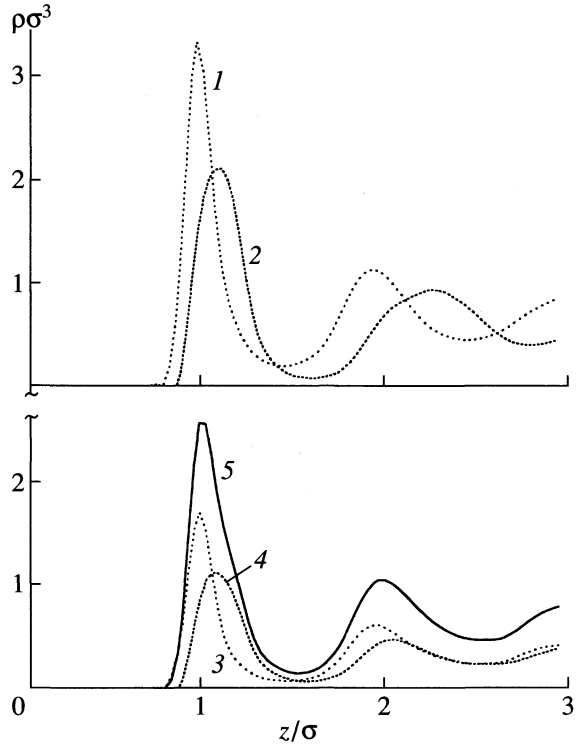


Рис. 3. Профили плотности в поре графита с $h = 6\sigma_{CH_4}$ при $T = 296.2$ K и $p^{\infty} = 1$ атм чистых метана (*1*) и этана (*2*), а также в бинарной системе метан–этан при $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.75$ (*3* – метан, *4* – этан, *5* – суммарный профиль плотности). Представлены профили плотности только для половины поры ввиду их симметричности.

аналогичные зависимости наблюдаются и для других составов объемной фазы, а также в случае слабого адсорбционного поля. В последнем случае, однако, различие в адсорбционных характеристиках метана и этана не столь велико, и селективность адсорбции к этану намного ниже. Интересным представляется тот факт, что положение максимума на кривой $S_{C_2H_6}(p^{\infty})$ слабо зависит от состава равновесной объемной фазы, тогда как высота максимума заметно увеличивается с уменьшением доли этана в объеме (рис. 2).

В поре, заполненной до плотности, соответствующей объемной жидкости, чистый этан образует четыре адсорбционных слоя, тогда как метан – пять (рис. 3а). В бинарной системе количество слоев и соответственно ориентационная структура этана зависят от состава адсорбционной фазы. В системе с сильным адсорбционным полем при $p^{\infty} = 1$ атм и $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.75$ (рис. 3б) адсорбат состава $x_{CH_4} = 0.53$ в целом образует пять слоев; тем самым добавление метана сокращает толщину слоя, несколько меняя ориентационную структуру этана. На рис. 4 показаны полные пространственные функции распределения этана в порах графита при $p^{\infty} = 1$ атм, как для чистого этана, так и для смеси с $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.75$ ($x_{CH_4} = 0.53$). В обоих случаях ориентационная структура отчетливо наблюдалась в пристеночном слое; хорошо выражены два подслоя: нормальный и параллельный стенкам (см. [13]). В системе с чистым этаном емкость подслоев примерно одинакова. В бинарной системе параллельный подслой выражен сильнее, что, очевидно, связано с изменением числа слоев и их толщины.

На рис. 5 показаны изотермы адсорбции чистых компонентов при $T = 125.85$ K. На начальном участке изотерм для сильного адсорбционного поля наблюдается подъем, заканчивающийся образованием на каждой из стенок поры адсорбированного монослоя, в то время как центральная часть поры заполнена паром малой плотности, как это наблюдалось для метана в [7]. Переход пустая пора–адсорбированный монослой для обеих систем носит континуальный характер. В случае этана молекулы ориентированы в основном параллельно поверхности, но эта ориентация не является абсолютно преобладающей. При дальнейшем повышении p^{∞} наблюдается капиллярная конденсация, являющаяся аналогом макроскопического фазового перехода жидкость–пар.

Изотермы адсорбции для бинарной системы (сильное адсорбционное поле, $T = 125.85$ K, $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.95$) показаны на рис. 6. Все основные особенности, описанные для изотерм в однокомпонентных системах, сохраняются и для изотермы смеси. Отметим, что селективность поры к этану при таких условиях достаточно высока. Как можно видеть (рис. 2), на стадии монослойной адсорбции этан явно превалирует в поре, несмотря на 19-кратное преобладание метана в равновесной объемной фазе.

Результаты расчетов позволили оценить термодинамические функции смешения в зависимости от p^{∞} при $T = 296.2$ K. В поре со слабым адсорбционным полем мольный объем смешения ΔV^m (разность между мольными объемами раствора и чистых компонентов в той же поре) близок к нулю во всем рассмотренном диапазоне давлений (полученные значения ΔV^m сравнимы со статистической ошибкой при их определении). Для графитовой поры были получены отрицательные значения объема смешения, причем зависимость $\Delta V^m(p^{\infty})$, вероятно, проходит через минимум. Так, в поре с сильным адсорбционным полем при $p^{\infty} = 0.039$ атм и $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.75$ суммарный объем чистых компонентов превышает объем смеси на ~5%,

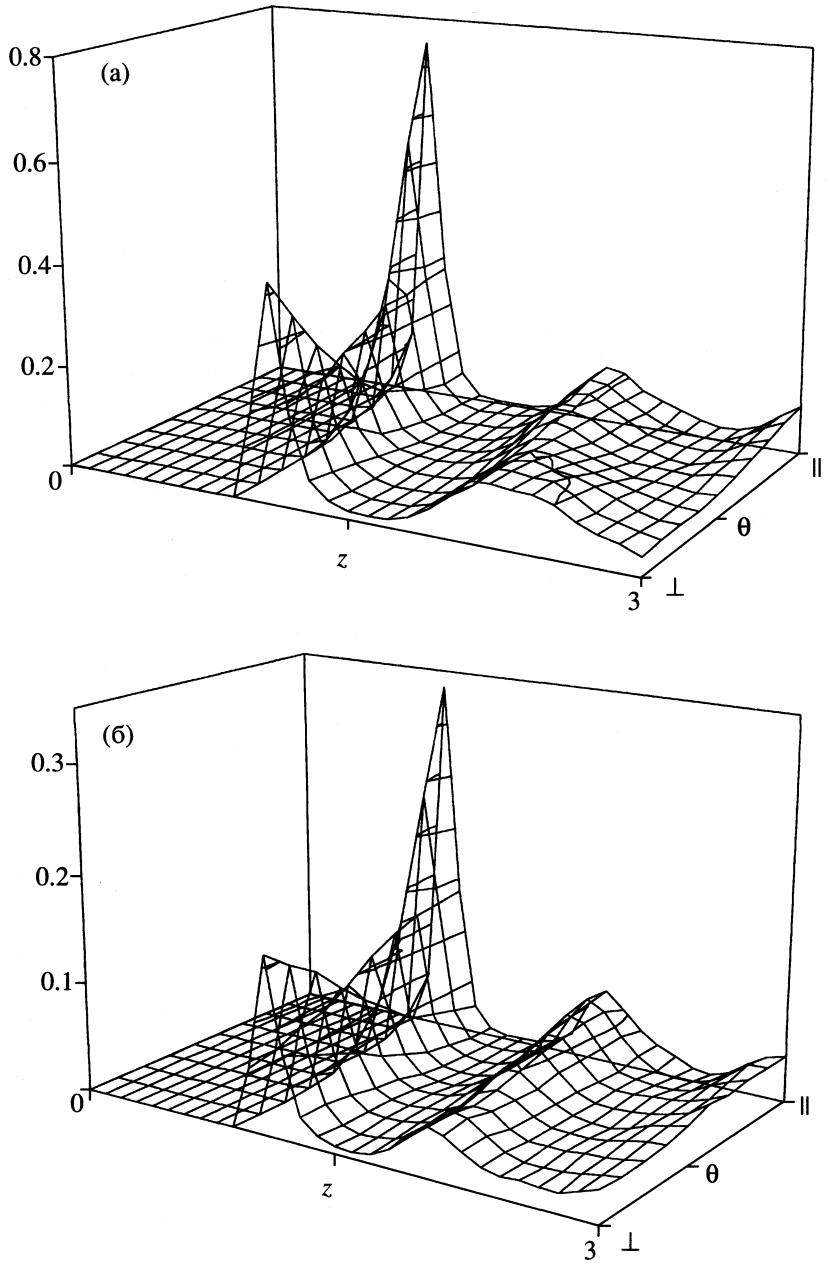


Рис. 4. Полные пространственные функции распределения этана в поре графита с $h = 6\sigma_{CH_4}$ при $T = 296.2$ K и $p^{\infty} = 1$ атм; а – чистый этан, б – $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.75$ ($x_{CH_4} = 0.53$).

при $p^{\infty} = 0.1$ атм – на 1%, при $p^{\infty} = 0.16$ атм – на 2%. Внутренняя энергия бинарного адсорбата при $p^{\infty} = 0.039$ атм и $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.75$ равна –9.42 кДж/моль, при этом внутренняя энергия смешения ΔU^m составляет -0.31 ± 0.10 кДж/моль. При $p^{\infty} = 1$ атм и $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.75$ внутренняя энергия равняется –12.43 кДж/моль, энергия смешения близка к нулю. Такое поведение внутренней энергии при высокой температуре присуще только системам в порах, поскольку объемная фаза смеси метан–этан характеризуется, как правило, положительной энергией смешения. Согласно экспериментальным данным, состояние равновесной объемной фазы при $p^{\infty} = 1$ атм близко к идеальному. Пользуясь уравнением Соаве и данными по ΔH^m [16], можно получить при $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.75$ следующие оценки для функций смешения $\Delta V^m \cong -8$ см^3/моль (0.03%) и $\Delta U^m \cong 3.2$ Дж/моль.

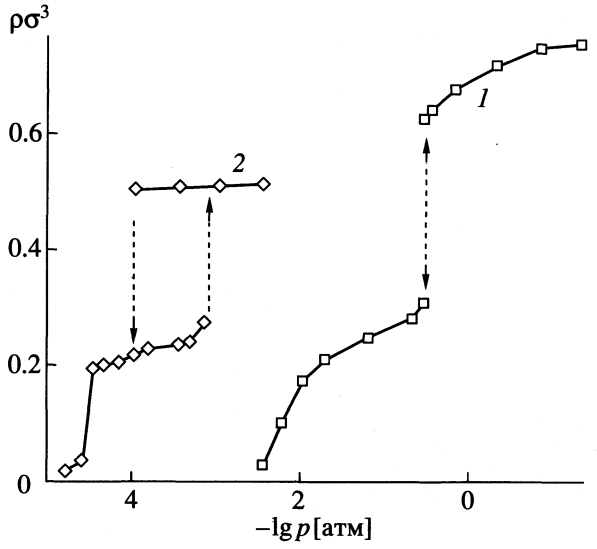


Рис. 5. Изотермы адсорбции чистых метана (*1*) и этана (*2*) в поре графита с $h = 6\sigma_{CH_4}$ при $T = 125.85$ K.

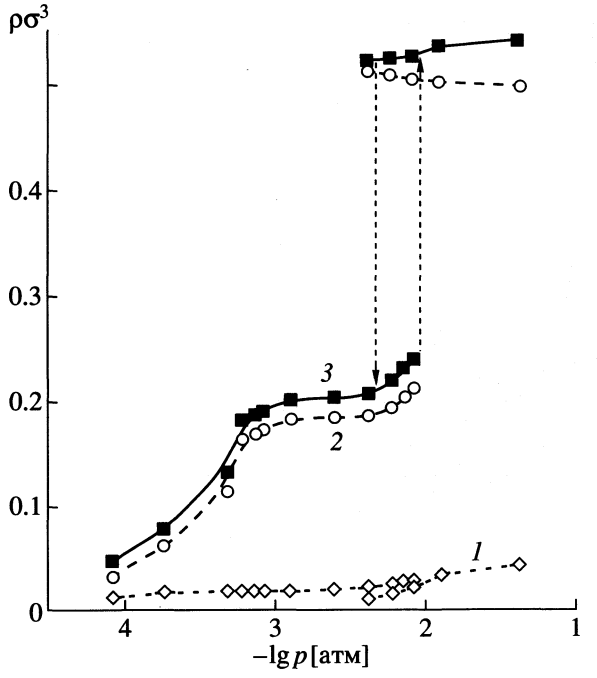


Рис. 6. Изотермы адсорбции для бинарной системы метан–этан в поре графита с $h = 6\sigma_{CH_4}$ при $T = 125.85$ K и $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.95$; *1* – метан, *2* – этан, *3* – суммарная изотерма адсорбции.

Ввиду избирательной адсорбции поры по отношению к этану при $T = 125.85$ K функции смешения в графитовой поре при таких условиях можно оценить лишь с точностью до знака при $y_{CH_4} = 0.95$. Как на стадии монослойной адсорбции, так и в конденсированной фазе были получены отрицательные значения ΔV^m и положительные значения ΔU^m, что согласуется с экспериментом для объемной жидкой бинарной системы при близких температурах. Например, при $T = 125$ K, $p = 0.15$ атм и $x^{\alpha}_{CH_4} = 0.493$ в работе [17] получено $\Delta V^m = -0.801$ см^3/моль.

С помощью уравнений (3)–(8) была рассчитана фазовая диаграмма жидкость–пар при $T = 125.85$ K для исследуемой системы. На рис. 7 показаны диаграммы для графитовой поры (кривые *1*) и поры со слабым адсорбционным полем (кривые *2*). Для сравнения приведены также диаграммы для объемного раствора, полученные на основе расчетов методом Монте-Карло [18], решеточной модели [19] и экспериментальные данные [20]. Как и следовало ожидать для случая графитовой поры, фазовая диаграмма сильно смещена в сторону более низких давлений по сравнению с объемной. Вследствие различия адсорбционных характеристик компонентов отношение давлений, отвечающих двухфазному равновесию в поре и объемной системе, для этана намного меньше, чем для метана. Необычная форма кривой пара в случае графитовой поры связана с тем, что основная масса вещества в "паровой" фазе сосредоточена в плотных пристеночных монослоях, характеризующихся повышенным содержанием этана. В поре со слабым адсорбционным полем давления насыщенного пара чистых компонентов мало смещены по отношению к объемным (см. [16]). Взаимодействия адсорбат–адсорбент в этом случае недостаточно, чтобы удерживать адсорбированный монослой, и паровая фаза близка к идеальной, как и в объемной системе, что и обусловливает практически линейную форму кривой пара. Очевидно большее сходство фазовой диаграммы в поре при слабом адсорбционном поле с объемной.

Косвенные заключения о качестве использованной модели можно сделать из сравнения диаграмм для объемной системы, рассчитанных методом Монте-Карло в гиббсовском ансамбле [18] с использованием рассматриваемых моделей и экспериментальной (данные *3* и *5*; отметим, что температуры двух диаграмм несколько отличаются). Метод Монте-Карло хорошо воспроизводит давления насыщенного пара чистых компонентов, однако, рассчитанные составы равновесных фаз существенно отличаются от экспериментальных. Это означает, что сделать определенные выводы о селективности адсорбции при давлениях, отвечающих двухфазному равновесию объемных систем, на основании данных расчетов затруднительно. Однако качественное отличие диаграммы равновесия жидкость–пар в графитовой поре от объемной очевидно. Такое явление, например, может быть использовано для получения смесей с

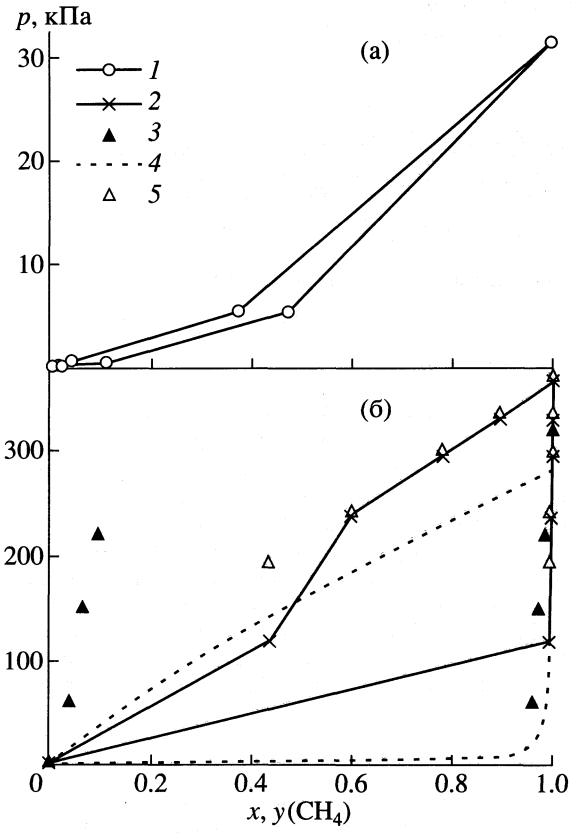


Рис. 7. Фазовые диаграммы жидкость–пар бинарной смеси метан–этан; *1* – для поры графита, *2* – для поры со слабым адсорбционным полем; $h = 6\sigma_{CH_4}$, T = = 125.85 K, *3* – расчет для макроскопической системы методом Монте-Карло [18], *4* – на основе решеточной модели [19], *5* – эксперимент для макроскопической системы при T = 130.37 K [20].

высокой плотностью, включающих компоненты, не растворимые при нормальных условиях.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (грант 96-1186) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-15-97312 и № 96-17-97399).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thommes M., Findenegg G.H.* // Langmuir. 1994. V. 10. P. 4270.
2. *Morishige L., Fujii M., Uga M., Kinukama D.* // Ibid. 1997. V. 13. P. 3494.
3. *Evans R., Marini Bettolo Marconi U.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 3817.
4. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 287.
5. *Panagiotopoulos A.Z.* // Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 701.
6. *Peterson B.K., Gubbins K.E.* // Ibid. 1987. V. 62. P. 215.
7. *Jiang Sh., Rhykerd C.L., Gubbins K.E.* // Ibid. 1993. V. 79. P. 373.
8. *Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6638.
9. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977. 288 с.
10. *Рид Р., Прауснитц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
11. *Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2056.
12. *Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Там же. 1995. Т. 69. № 7. С. 1193.
13. *Клочко А.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1879.
14. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
15. *Cracknell R.F., Nicholson D., Quirke N.* // Molec. Sim. 1994. V. 13. P. 161.
16. *Hutchings D.J., Wormald C.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. № 6. P. 559.
17. *Hiza M.I., Hayes W.M., Parrish W.R.* // Ibid. 1977. V. 9. P. 873.
18. *Готлиб И.Ю., Пиотровская Е.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 149.
19. *Приходько И.В., Шмельцер Ю., Викторов А.И., Смирнова Н.А.* // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. С. 2738.
20. *Wichterle I., Kobayashi R.* // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. № 1. P. 9.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1664–1669

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СРАВНЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО, ОБЪЕМНОГО И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИИ

© 2000 г. Б. В. Кузнецов, А. А. Морева, Т. А. Рахманова

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

Поступила в редакцию 16.06.99 г.

Сопоставлены изотермы адсорбции, измеренные разными методами, но при одних и тех же условиях. Обсуждены причины расхождений, связанных с возникновением неучтенных систематических погрешностей при калибровке аппаратуры и подготовке образца, а также при увеличении температуры адсорбции и концентрации адсорбированного вещества. Установлено, что различия величин адсорбции, измеренных объемным и весовым методами, составляют от 2.3 до 13.4% и могут быть как положительными, так и отрицательными по отношению к измерениям весовым методом. Значительные трудности сравнения результатов статических и динамического методов обусловлены проблемой установления равновесия, а также неопределенностью в определении температуры адсорбента; расхождения величин адсорбции могут достигать 30%. Показано, что наибольшую достоверность результатов следует ожидать при использовании весового метода измерений адсорбции, особенно на электромагнитных весах, где возможны большие навески адсорбента и если учтена "плавучесть" навески.

Сопоставление литературных данных по измерению величин (изотерм) адсорбции, полученных разными методами, часто необходимо для сравнения адсорбционных свойств различных адсорбентов. Однако в некоторых случаях такие сопоставления приводят к сильно различающимся, а иногда и к противоречивым результатам. Это возможно, так как даже к теоретическому описанию термодинамики объемного и весового методов существуют разные подходы [1]. Поэтому, чтобы определить границы сопоставимости методов, в настоящей работе приведен целый ряд изотерм адсорбции воды, бензола и ацетонитрила на силикалите и активированном угле ФАС, измеренных при различных температурах адсорбции статическими методами (объемным и весовым), а также динамическим (методом газовой хроматографии). Выявление возможных причин расхождений в экспериментально измеренных разными методами величинах адсорбции позволяет исключить некоторые неучтенные систематические погрешности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объемно-капиллярные установки (№ 1 и № 2) состояли из вакуумной капиллярной микробюретки в качестве дозировочного устройства, ртутного манометра (установка № 1) или манометра с постоянным уровнем ртути (установка № 2), калиброванного объема для определения мертвого объема с помощью гелия и ампулы с адсорбентом. Все эти узлы соединяли электромагнитными клапанами и помещали в термостат при 30°С. Ампулы с адсорбентом термостатировали при указанных ниже температурах адсорбции отдельно.

В качестве весовой установки использовали вакуумные электромагнитные весы или пружинные вакуумные весы Мак-Бена–Баккра. Дозировку на этих установках осуществляли либо напуском пара непосредственно из ампулы с адсорбатом, либо через калиброванный объем, такой же как и на объемной установке. Калиброванный объем позволял определить мертвый объем весовой установки и измерить изотермы адсорбции как объемным (установка № 3), так и весовым методами на одной и той же навеске адсорбента, находящейся на чашке весов. При температурах измерения адсорбции термостатировали только чашку весов.

Для газохроматографических определений использовали стальные колонки 3 × 1000 мм на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Обработку хроматографических данных проводили, используя метод Глюкауфа [2]. Подробнее об аппаратуре см. в [3].

Адсорбенты: 1) силикалит-1 – высококремнеземный (Si/Al = 600) цеолит, изготовлен в VIJRUP (Словакия); 2) фурфуроловый активированный сорбент (уголь ФАС, Россия); 3) углеродно-волокнистый материал (УВМ, Россия). Удельную поверхность угольных материалов определяли по низкотемпературной адсорбции азота, она составляет 1300 и 1.3 $м^2/г$ соответственно для адсорбентов 2 и 3. Адсорбаты: бензол и ацетонитрил с ка-

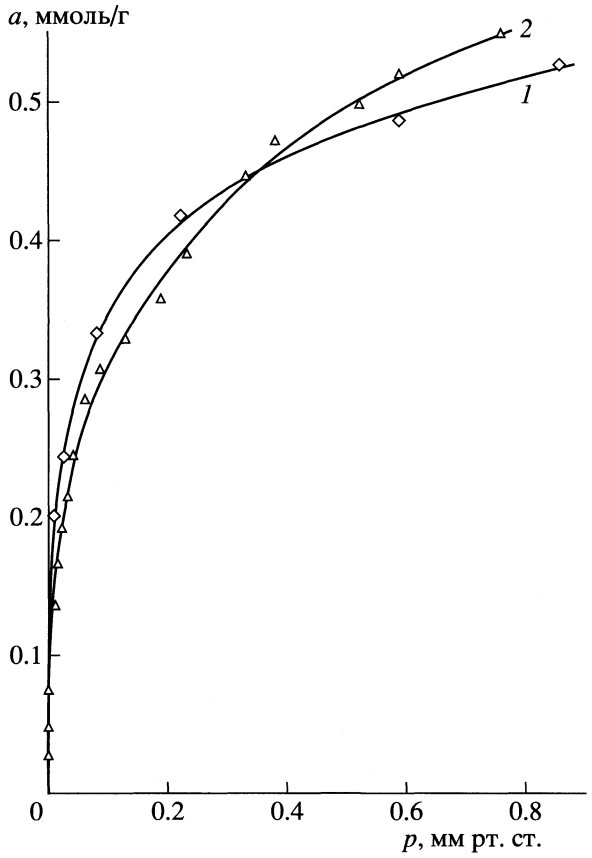


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды на силикалите при 30°C, полученные весовым (*1*) и объемным (*2*) методами.

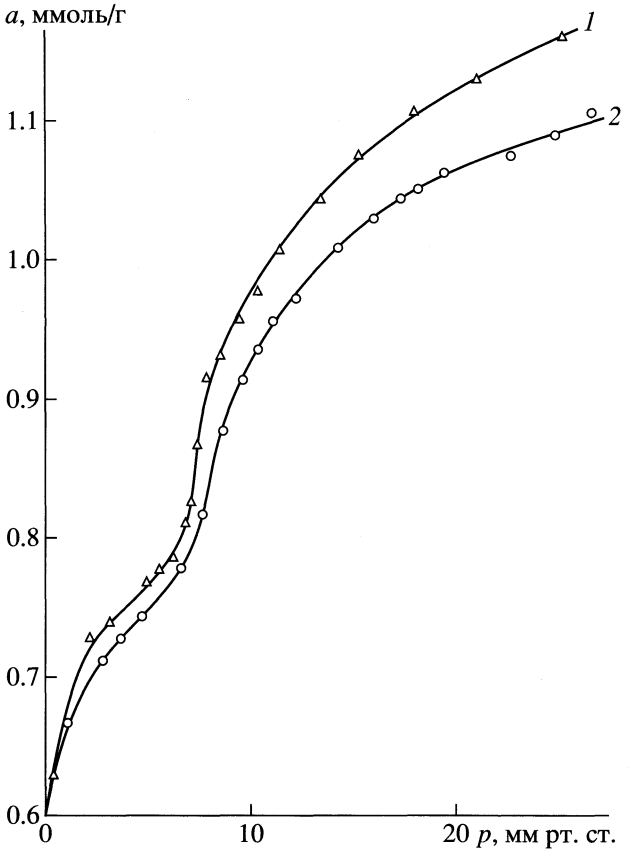


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола на силикалите при 30°C, полученные весовым (*1*) и объемным (*2*) методами.

тегорией "чистый для хроматографии", вода–бидистиллат.

Для учета "плавучести" навески поправку на выталкивающую силу определяли калибровкой при комнатной температуре электромагнитных весов, загруженных соответствующим адсорбентом с помощью азота или какого-либо другого неадсорбирующегося при температуре калибровки газа (аргон, криптон) при различных давлениях. Чтобы получить поправку F, необходимо определить отношение плотностей газовой фазы при температуре адсорбции (в нашем случае D_{N_2}) и взятого для калибровки газа (в нашем случае $D_г$ – плотность азота) при температуре калибровки:

$$F = \frac{D_{N_2}}{D_г}(I_i - I_0)K,$$

где K – константа электромагнитных весов или весов Мак-Бена–Баккра, I_i – отклик прибора при давлении неадсорбирующегося газа p_i, I_0 – отклик прибора до калибровки при $p = 0$. По калибровочному графику зависимости F от p_i при нужном значении p_i находят значение F в мг, которое прибавляется к соответствующему значению кажущейся адсорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На начальном участке изотерма адсорбции воды на силикалите (рис. 1), измеренная объемным методом, проходит сначала ниже, а затем несколько выше измеренной на электромагнитных весах (0.549 против 0.510 ммоль/г при $p = 0.75$ мм рт. ст.). Это превышение составляет 7.5%. Здесь и в дальнейшем расхождения в % приводятся по отношению к весовому методу. Отметим, что в начальной части изотермы вследствие погрешностей в определении адсорбции воды при давлениях меньше 0.1 мм рт. ст., когда значительную роль играет адсорбция на различных деталях аппаратуры, наблюдается разброс значений адсорбции, измеренных объемным методом (рис. 1, кривая *2*), т.е. велика случайная ошибка. На рис. 2 при адсорбции бензола на силикалите, напротив, результаты объемного метода ниже, чем весового, и при 25 мм рт. ст. понижение составляет 5.7%. Измерения объемным методом адсорбции воды и бензола на силикалите выполнены на установке № 1.

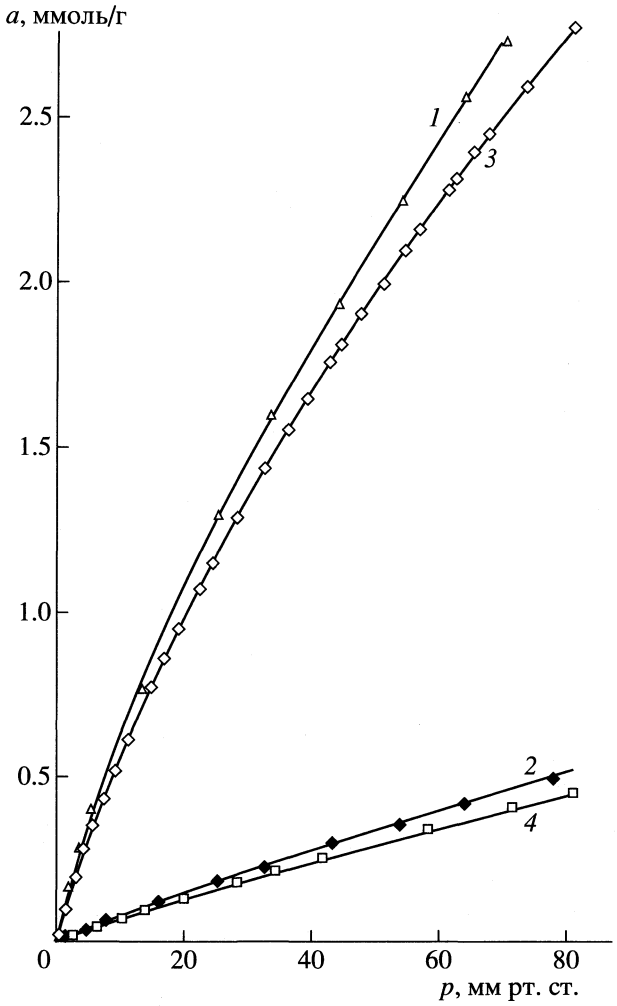


Рис. 3. Изотермы адсорбции ацетонитрила на ФАС, полученные весовым (*1* – 120, *2* – 220°C) и объемным (*3* – 118, *4* – 198°C) методами.

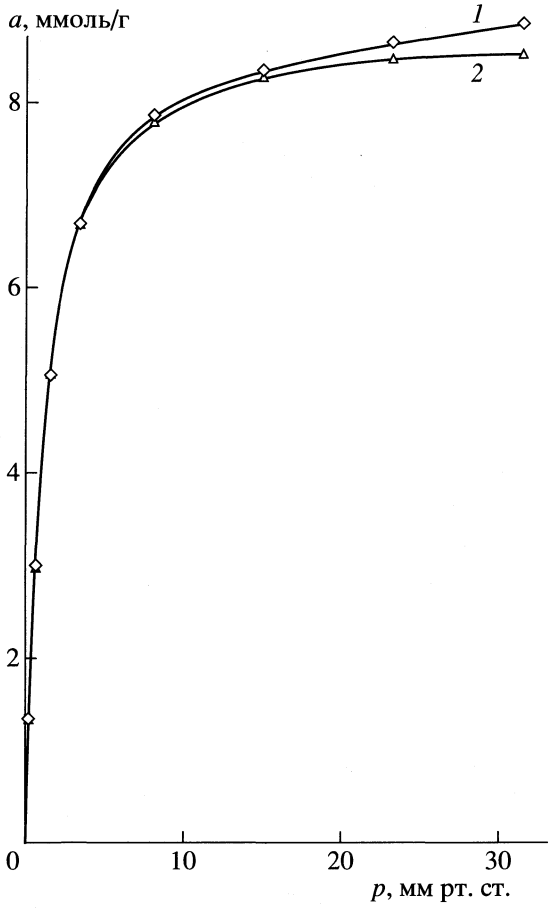


Рис. 4. Изотермы адсорбции ацетонитрила на ФАС при 20°C, полученные на одной и той же навеске весовым (*1*) и объемным (*2*) методами.

Адсорбция ацетонитрила на угле ФАС измерена на объемной установке № 2 при 118 и 198°C, а на электромагнитных вакуумных весах – при 120 и 200°C. Превышение результата весового и объемного методов (рис. 3) составляет 8.4 и 10.9% соответственно, при 70 мм рт. ст., если не учитывать различий в температурах измерений (≤2 K; рис. 3). Однако, если величины адсорбции представлены относительно p/p_s, то тогда различия между результатами методов становятся еще больше и составляют уже 11.0 и 13.4% при p/p_s = = 0.03 и 0.007 соответственно, но температурные различия в этом случае не должны влиять. Измерения адсорбции ацетонитрила на одной и той же навеске угля ФАС при 20°C (рис. 4) показывают минимальные расхождения (не более 3.8% при p = 31.7 мм рт. ст.) данных объемного (установка № 3) и весового методов измерений до тех пор, пока в заготовительном объеме дозировочной части установки № 3 не превышено давление насыщенного пара в самой холодной части установки, так как дозировочная часть не термостатировалась. Поэтому с ростом концентрации адсорбированного вещества расхождения результатов двух методов увеличиваются (рис. 4).

Сравнение изотерм адсорбции бензола на угле ФАС, измеренных на весах Мак-Бена–Баккра при 25°C (результаты измерений предоставлены нам Н.К. Шония) и объемным методом на установке № 2 при 27°C (рис. 5), обнаруживает превышение результатов объемного метода на 2.3% при p/p_s = = 0.6 и довольно хорошее совпадение формы адсорбционной ветви изотерм во всем интервале относительных давлений вплоть до p/p_s = 1.

На рис. 6 дано сравнение объемных при 198°C, весовых при 200°C и газохроматографических измерений. Следует обратить внимание на то, что изотермы, полученные газохроматографическим

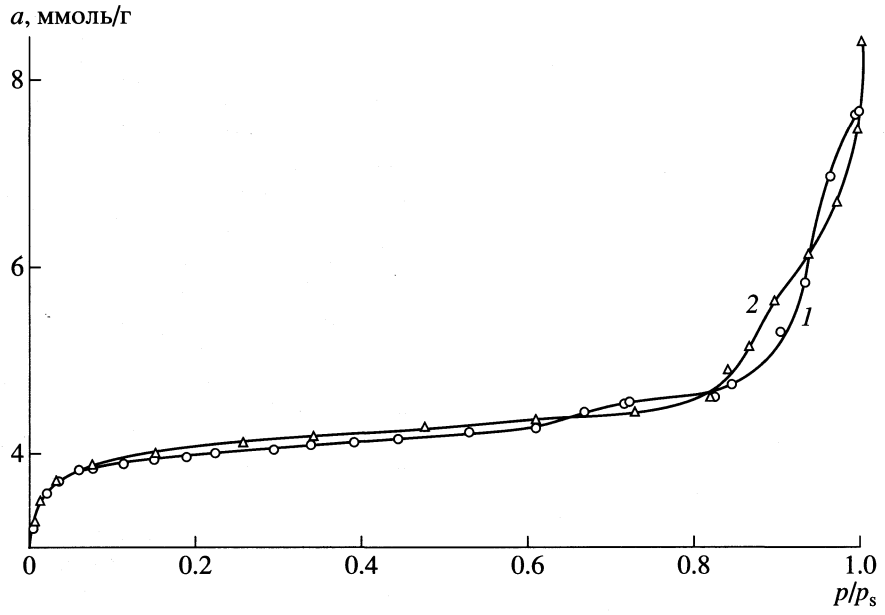


Рис. 5. Изотермы адсорбции бензола на ФАС, полученные на весах Мак-Бена–Баккра при 25°С (*1*) и на объемной установке № 2 при 27°С (*2*).

методом (подробнее см. в [4]) при разных скоростях газа-носителя гелия расположены в неожиданном порядке: чем ниже объемная скорость гелия, тем ниже изотерма адсорбции. Изотерма *3* на рис. 6 получена при скорости 10 мл/мин, а изотерма *4* – при 31 мл/мин. По-видимому, это связано с дополнительным охлаждением колонки при увеличении скорости газа-носителя, и как следствие более низкой температуры адсорбента наблюдается рост величин адсорбции. Это подтверждает изотерма *5* (рис. 6), измеренная при объемной скорости 32 мл/мин с выключенным подогревом испарителя, что заведомо снижает температуру колонки и приводит к случайному совпадению с результатами статических методов. Следовательно, необходимо точное измерение температуры адсорбента, что в газовом потоке при довольно высоких температурах весьма затруднительно. Поэтому в действительности расхождение этих измерений со статическими достигает 30%.

Из шести изотерм, измеренных объемным и весовым методами, при одинаковых условиях, две изотермы (воды на силикалите при 30°С и бензола на угле ФАС при 30°С) имеют положительные отклонения от измеренных объемным методом на разных объемных установках (№ 1 и № 2). Изотерма адсорбции бензола на силикалите при 30°С и три изотермы ацетонитрила на угле ФАС при 20, 120 и 200°С имеют, напротив, отрицательные отклонения. Поэтому принципиальных расхождений между этими двумя методами измерений адсорбции нет, а наблюдаемые величины расхож-

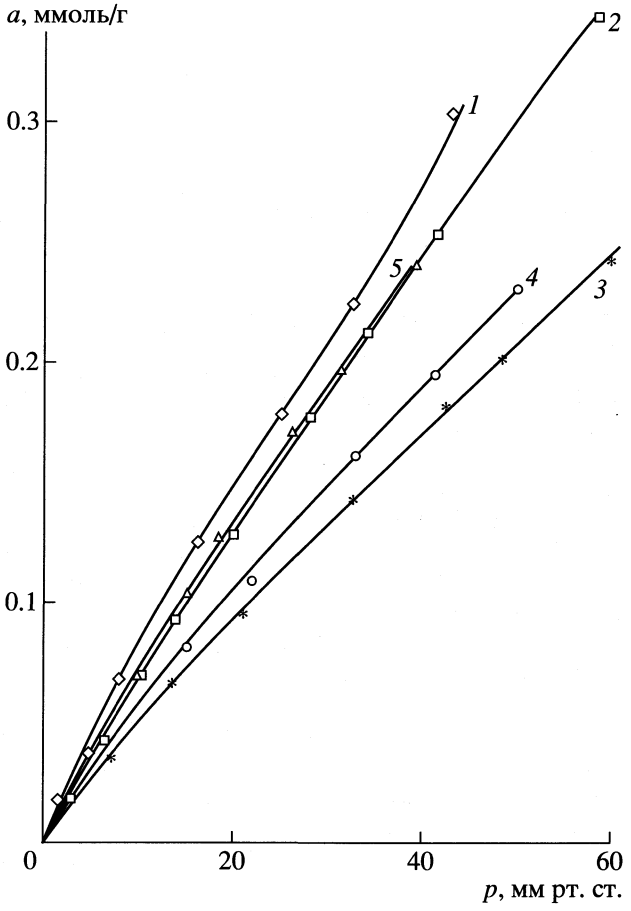


Рис. 6. Изотермы адсорбции ацетонитрила на ФАС, полученные при 200°С весовым (*1*), при 198°С объемным (*2*) и газохроматографическим (*3–5*) методами. Объемная скорость газа-носителя (гелия), мл/мин: 10 (*3*), 31 (*4*), 32 с выключенным испарителем (*5*).

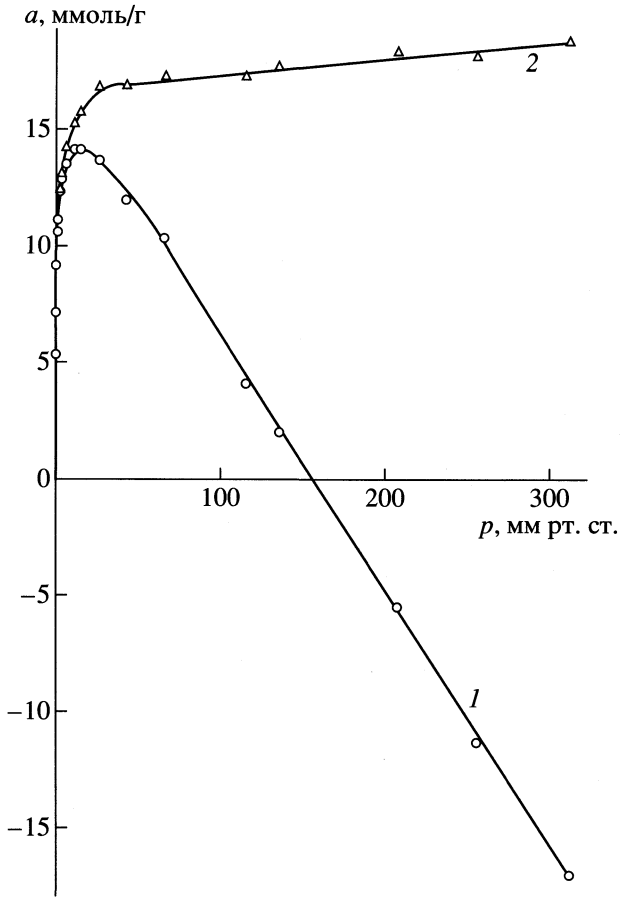


Рис. 7. Изотермы кажущейся (*1*) и истинной (*2*) адсорбции азота при –195.8°С на УВМ.

дений могут быть отнесены к неучтенным систематическим погрешностям.

Таким образом, весовой метод надежнее объемного за счет меньшего числа неучтенных систематических погрешностей, возникающих при калибровках и подготовке образца. Объемная установка требует калибровок сечения капилляра, калибровочного объема, сечения ртутного манометра, если он не имеет постоянного уровня ртути. Возникает неопределенность в определении объемов, находящихся при разной температуре, особенно, если температуры дозировочной части и ампулы с адсорбентом сильно различаются, вследствие чего появляются ошибки при расчетах количества вещества, находящегося в мертвом объеме. Уменьшить эти ошибки нам позволили калибровки гелием мертвого объема установки, когда ампула с адсорбентом находится либо при температуре адсорбции, либо при температуре дозировочной части.

В результате этих калибровок удалось оценить эффективную температуру всего объема рабочей ампулы, преодолев таким образом градиент температур. Однако точность такого определения температуры через законы идеальных газов оставляет желать лучшего. Данные рис. 3 это иллюстрируют: чем выше температура адсорбции, тем больше расхождение между результатами весового и объемного методов, и при 200°С оно достигает, как отмечено выше, 13.4%, в то время как при 30°С – колеблется в пределах 2.3–5.7% (соизмеримо с ошибкой объемного метода, теоретически возможная ошибка которого по данным [3] была оценена в 2.7%). Только адсорбция воды на силикалите, измеренная объемным методом, отличается сильнее, по-видимому, за счет более высокой случайной ошибки (большой разброс точек на изотерме *2* рис. 1). Поэтому вследствие неточности измерений наблюдается пересечение "объемной" и "весовой" изотерм. Неточности в измерениях адсорбции в области капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 5), возможно, приводят к аналогичным результатам в этой области при адсорбции бензола на угле ФАС. На рис. 2, напротив, наблюдается полное совпадение формы ступенчатых изотерм, а различие всего 5.7%. При очень больших давлениях в объемном методе необходим учет неидеальности паров.

В отличие от объемной, для весовой установки требуется только калибровка зависимости массы от отклика прибора (растяжения пружины на весах Мак-Бена–Баккра или силы тока в компенсационных катушках на электромагнитных весах), а при малой плотности адсорбента следует учитывать выталкивающую силу. Один из таких примеров представлен на рис. 7. Кривая *1* – изотерма адсорбции азота на УВМ, экспериментально измеренная при –195.8°С на электромагнитных вакуумных весах. Резкий подъем, а затем постепенный спад этой кривой свидетельствуют о том, что при равновесном давлении азота более 14 мм рт. ст. прирост массы адсорбента за счет адсорбции азота настолько мал, что выталкивающая сила его полностью компенсирует, и с этого момента кажущаяся адсорбция начинает падать. Кривая *2* демонстрирует истинную изотерму адсорбции азота с внесенными поправками (см. выше) на выталкивающую силу.

Отметим, что при 14 мм рт. ст. поправка составляет всего 10.2% от истинной величины, а при 135 мм рт. ст. – 88.8%!

На пористых адсорбентах с малой плотностью, но с большой удельной поверхностью прирост массы за счет адсорбции преобладает над выталкивающей силой, и поэтому поправку на нее можно не вносить даже при довольно больших равновесных давлениях. В частности, на угле ФАС, удельная поверхность которого в 10^3 раз больше поверхности УВМ, при адсорбции азота

при –195.8°С эта величина давления составила не менее 100 мм рт. ст.

Внесение поправки на "плавучесть" может увеличить отрицательные и сократить положительные расхождения между результатами весового и объемного методов. Учет убыли массы адсорбента при предварительной подготовке (нагревании и вакуумировании) также имеет большое значение при получении сравнимых результатов, а ошибки ее определения могут привести как к положительным, так и к отрицательным отклонениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 99, 127.
2. *Glueckauf E.* // J. Chem. Soc. 1947. P. 1302.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. 2-е изд. / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 46, 228.
4. *Кузнецов Б.В., Мухаммед А.К.Я.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 5. С. 319.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1670–1672

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5;541.66

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ Ca-МОРДЕНИТОМ

© 2000 г. Ш. Д. Осман-заде, Дж. И. Мирзаи, Н. А. Абышев, Е. И. Ахмедов

Бакинский государственный университет им. М.А. Расул-заде

Поступила в редакцию 01.07.99 г.

Измерена при 303 K изотерма дифференциальных теплот сорбции паров воды (изотерма Q_c) Ca-морденитом. Изотерма интерпретирована на основании структурных данных о позициях ионов Ca^{2+} и молекул H_2O в дегидратированной, а также частично и полностью регидратированных формах Ca-морденита. Установлено, что участки изотермы Q_c при 0–2 и 6–18 молекул H_2O на элементарную ячейку (э.я.) отвечают вхождению молекул H_2O в координацию ионов, которые в дегидратированном цеолите располагаются на позициях III', IV и VI; по мере роста содержания H_2O эти ионы образуют большое количество промежуточных гидратных комплексов с различным числом молекул H_2O; при n = 18 H_2O/э.я. все три позиции сливаются в одну новую позицию VII с образованием аквакомплекса $Ca(H_2O)_7$. Плавный ход изотермы на указанных участках обусловлен низкой заселенностью позиций ионов III'; IV и VI и большим многообразием промежуточных гидратных комплексов; два плеча при n = 2–4 и 4–6 H_2O/э.я. отвечают локализации в координации ионов I соответственно первой и второй молекул H_2O, а ступень при n = 18–22 H_2O/э.я. – фиксации четырех молекул на позициях H_2O (III).

Имеется довольно значительное число публикаций, посвященных измерению и анализу изотерм дифференциальных теплот сорбции паров воды (Q_c) различными катионными формами цеолитов типа A, X, Y, а также природными цеолитами группы натролита [1–3]. Однако сведения об энергетике сорбции воды морденитом ограничиваются данными об интегральных теплотах гидратации Na-формы и H-форм, подвергнутых частичному деалюминированию [4]. Настоящая работа посвящена получению изотермы Q_c для Ca-морденита и попытке ее интерпретации на основе структурных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ca-форму получали посредством обработки измельченной в порошок мономинеральной фракции природного гидротермального морденита (Талыш, Республика Азербайджан) 0.1 н. растворов $CaCl_2$ при комнатной температуре. Для предотвращения частичного декатионирования цеолита раствор подщелачивали до pH ~ 9–9.5 за счет добавления небольших количеств $Ca(OH)_2$. Полученная Ca-форма содержала следовые количества ионов Na. Состав ее элементарной ячейки был близок к идеальному и отвечал формуле $Ca_4Al_{8.1}Si_{39.9}O_{80} \cdot 27H_2O$. Измерения Q_c проводили с помощью микрокалориметра типа Кальве и сорбционно-вакуумной установки с капилляром. Цеолит предварительно эвакуировали при 803 K до остаточных давлений 1×10^{-5} Па.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренная при 303 K изотерма дифференциальных теплот сорбции паров воды (изотерма Q_c) приведена на рис. 1. Для интерпретации получен-

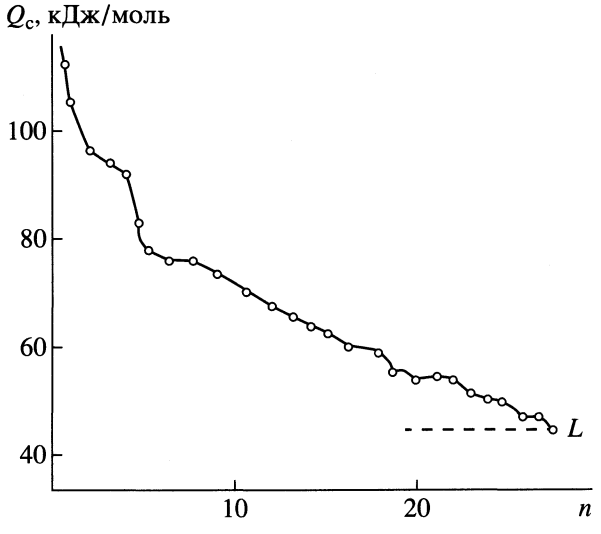


Рис. 1. Изотерма дифференциальных теплот сорбции паров воды цеолитом типа Ca-морденит, n – число молекул воды на элементарную решетку, L – теплота конденсации.

ной изотермы необходимо рассмотреть структурные особенности гидратированного, а также частично и полностью дегидратированного Са-мордените. В Са-мордените выявлены следующие некаркасные позиции, которые могут заниматься катионами и молекулами воды (рис. 2 [5]):

I – в вертикальных каналах, образованных горизонтальными восьмичленными кольцами вблизи плоскости этих колец;

II – в местах пересечения этих каналов с горизонтальными каналами вблизи плоскости вертикальных восьмичленных колец;

III – в горизонтальных каналах, в пространстве между двумя соседними вертикальными восьмичленными кольцами, напротив четырехчленных колец;

III – там же, но позиция смещена в нишу, образованную сочленением пятичленного и шестичленного колец;

IV – в больших каналах, образованных 12-членными кольцами, у вертикальных восьмичленных колец;

V – в больших каналах у боковых ребер вертикальных восьмичленных колец, в промежутке между позициями IV и VI;

VI – у стенок больших каналов, напротив шестичленных колец;

VII – в центре больших каналов.

Согласно способу обозначения, принятому в [5], цифровой индекс позиции возрастает в порядке роста ее координаты вдоль оси *b*.

В гидратированном Са-мордените ионы Ca^{2+} поровну распределены по двум позициям: I и VII. Ионы Ca^{2+} на позиции I (CaI) располагаются вблизи восьмичленных колец, образующих малые каналы, параллельные оси *c*. Каждый ион CaI имеет в своей координации две молекулы воды, расположенные на позиции II(H_2OII), и шесть кислородов каркаса. Ионы CaVII расположены в центрах больших каналов и окружены семью молекулами воды: одной H_2OIV, двумя H_2OVI и четырьмя H_2OV. Молекулы H_2OIII связывают катионные полиэдры CaI и CaVI за счет образования водородных связей с молекулами воды из окружения этих катионов. Вне координации катионов находятся также две H_2OIV и H_2OVI, которые, вероятно, образуют водородные связи с молекулами из окружения CaVII и кислородами каркаса, расположенными в больших каналах.

Структурные данные для частично дегидратированного Са-мордените были получены для его монокристалла, подвергнутого ступенчатому нагреву до 423, 573 и 723 K в микропечи гониометра [6]. Состояние координационного окружения CaI остается неизменным при 423 и 573 K, а при 723 K из его координации исчезает одна молекула воды.

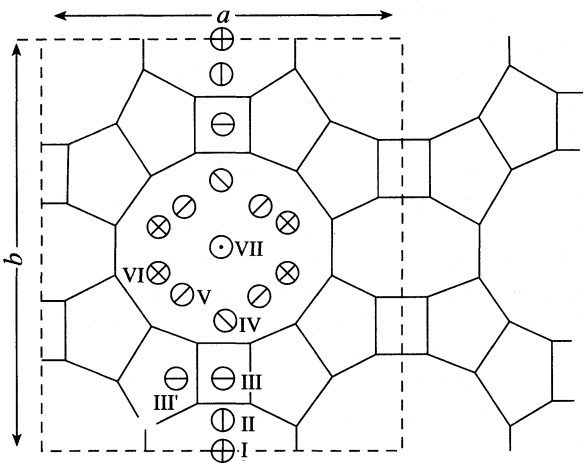


Рис. 2. Проекция структуры мордените на плоскость *ab*. Кружками I–VII показаны позиции ионов Ca^{2+} и молекул H_2O.

При 423 K позиция CaVII расщепляется на две позиции: CaIV' и CaVI, расположенные в больших каналах соответственно напротив восьми- и шестичленных колец. Помимо кислородов каркаса в координацию CaIV' входят три, а в координацию CaVI – четыре молекулы воды. При 573 и 723 K позиции молекул в окружении этих катионов определить не удалось. Однако, по мнению авторов [6], на присутствие этих молекул указывает тот факт, что с ростом температуры ионы CaIV' в интервале 423–573 K, а ионы CaVI в интервале 423–723 K существенно смещаются в сторону кислородов каркаса. При комнатной температуре в полностью дегидратированном Са-мордените была выявлена еще одна катионная позиция – CaIII' [7]. Следует отметить, что структурные данные, полученные для регидратированного после полной дегидратации Са-мордените [5] и для исходного гидратированного Са-мордените [6] оказались полностью идентичными. Это свидетельствует об обратимости протекания процессов де- и регидратации на указанном цеолите.

С учетом изложенного приведенную на рис. 1 изотерму Q_c для Са-мордените можно интерпретировать следующим образом. Начальный участок изотермы с высокими значениями Q_c (112–96 кДж/моль), на котором в элементарной ячейке фиксируются две молекулы воды, скорее всего, обусловлен процессом, обратным процессу дегидроксилирования. Об образовании гидроксилов на конечных стадиях дегидратации Са-мордените свидетельствуют результаты ИК-спектральных исследований [8, 9]. Согласно [9], в этом процессе участвуют не все ионы Ca^{2+}, а только те из них, которые находятся в состоянии относительно высокой координационной ненасыщенности. В связи с этим следует отметить, что рассматриваемый

участок по своей протяженности соответствует суммарному количеству ионов CaIV, CaIII' и CaVI в элементарной ячейке цеолита. Как было показано выше, эти катионы наименее прочно связаны с кислородами каркаса.

Два отчетливо выраженных плеча на последующем участке изотермы, протяженностью ~$2H_2O$/э.я. каждое, со средними значениями $Q_c \simeq$ $\simeq$ 90 и 76 кДж/моль следует приписать вхождению в координацию ионов CaI сначала первой, а затем и второй молекулы воды. Сделанное предположение вполне согласуется с рентгеноструктурными данными [6], свидетельствующими о ступенчатом удалении молекул воды из координации CaI.

Участок изотермы в интервале n = 7–18 H_2O/э.я., где величины Q_c плавно снижаются от 75 до 58 кДж/моль, отвечает сложной последовательности следующих процессов:

– роста числа молекул воды в координации ионов CaIII', CaIV и CaVI, сопровождающегося образованием большого суммарного числа их промежуточных гидратных комплексов;

– ассоциации гидроксилов и протонов с образованием молекул воды, вызванной снижением градиента электрического поля вблизи этих катионов;

– постепенной миграции катионов с исходных позиций CaIII', CaIV и CaVI к центру больших каналов;

– слияния всех трех катионных позиций в одну позицию CaVII.

Рентгеноструктурные данные указывают, что потеря воды катионами, расположенными на различных позициях в больших каналах, протекает несинхронно [6]. Подобной же несинхронности следует ожидать и для обратного процесса. Учитывая отмеченные выше особенности, плавный ход снижения Q_c на участке n = 7–11 H_2O/э.я. можно рассматривать как результат взаимного перекрывания большого числа весьма узких энергетических ступеней, для которых различие в величинах Q_c между соседними ступенями относительно невелико. Перегиб на изотерме при n = 18 H_2O/э.я. соответствует окончательной достройке координационного полиэдра CaVII. В связи с этим энергетическую ступень при 18–22H_2O/э.я. следует приписать четырем мостиковым молекулам H_2OIII, которые связывают молекулы воды из координации CaI с молекулами аквакомплекса CaVII.

Последние пять молекул воды, фиксирующиеся в элементарной ячейке Са-морденита, вероятно, располагаются на позициях между молекулами аквакомплекса CaVII и кислородами каркаса. С учетом кристаллографической кратности позиций молекул воды полному заполнению этих позиций отвечает следующее распределение: 4H_2OII, 4H_2OIII, 4H_2OIV, 8H_2OV и 8H_2OVI, и в элементарной ячейке Са-морденита должно находиться 28 молекул. С этой величиной вполне удовлетворительно согласуются результаты сорбционно-калориметрических измерений (27 молекул).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты. Л.: Химия, 1981. С. 264.
2. *Осман-заде Ш.Д., Худавердиев Р.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1031.
3. *Зульфугаров З.Г., Осман-заде Ш.Д., Нагдалиева Ю.Р.* // Там же. 1978. Т. 52. № 7. С. 1623.
4. *Barrer R.M., Cram P.J.* // Adv. Chem. Ser. 1971. № 402. P. 105.
5. *Mortier W.J., Pluth J.J., Smith J.V.* // Mat. Rec. Bull. 1976. V. 21. P. 15.
6. *Elsen J., King G.S., Mortier W.J.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 22. P. 5800.
7. *Mortier W.J., Pluth J.J., Smith J.V.* // Mat. Rec. Bull. 1955. V. 10. P. 1037.
8. *Мирзаи Д.И.* Физико-химические закономерности дегидратации и регидратации природных цеолитов: Дис. … докт. хим. наук. М.: ИРХ АН СССР, 1989. 389 с.
9. *Yashima T., Harra N.* // J. Catl. 1972. V. 27. № 1–3. P. 329.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1673–1678

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

СТАЦИОНАРНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ФРОНТАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ВОЛН В БИНАРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2000 г. А. И. Калиничев

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 29.04.99 г.

Представлено теоретическое описание концентрационных распределений в стационарных фронтальных концентрационных волнах для бинарных ионообменных систем на основе компьютерного и аналитического решений динамических уравнений материального баланса и уравнений кинетического внешнедиффузионного процесса – уравнений в частных производных. Бинарные (A/B) ионообменные равновесия описаны на основе известного современного теоретического подхода – теории образования поверхностных комплексов (SCT).

Проведено сопоставление результатов компьютерных численных расчетов бинарных фронтальных распределений и ряда аналитических решений, полученных для бинарных систем обмена ионов (A/B) для различных значений констант, характеризующих равновесие в модели SCT, а также для различных длин колонок и ВЭТТ. Показана очень хорошая точность компьютерного описания динамики многокомпонентных систем с использованием современной теории многоионных равновесий – SCT.

Цель настоящего исследования связана с моделированием динамического поведения многокомпонентных нелинейных сорбционных (ионообменных) систем на основе использования современного подхода к расчету многокомпонентных ионообменных равновесий – теории образования поверхностных комплексов (Surface Complexation Theory – SCT) [1–4]. Для реальных многокомпонентных систем динамическая задача может быть решена только на основе компьютерного моделирования на современных быстродействующих персональных компьютерах. В согласии с общей теорией динамики сорбции и хроматографии, в динамическую модель входит нелинейная система кинетических и динамических уравнений баланса масс – система уравнений в частных производных, а также многокомпонентная система соотношений, определяющая многокомпонентное равновесие между компонентами смеси в подвижной фазе и в фазе сорбента (многокомпонентные изотермы сорбции).

Основная трудность при моделировании многокомпонентных равновесий (многокомпонентных изотерм сорбции) заключается в том, что известно очень мало моделей, описывающих эти равновесия для реальных многокомпонентных сорбционных систем. Одна из широко используемых до сих пор моделей равновесия – многокомпонентная ленгмюровская модель (или эквивалентная ей многокомпонентная система обмена равновалентных ионов), которая может рассматриваться как идеальная, так как в такой нелинейной системе многокомпонентных равновесий коэффициенты разделения компонентов постоянны и не зависят от состава [5–7]. Известна также многокомпонентная обобщенная ленгмюровская модель сорбционных равновесий, где неидеальность системы вводится в виде феноменологических поправочных экспоненциальных коэффициентов. Она может феноменологически описывать двухкомпонентные системы, причем только в ряде частных случаев [7].

В случае реальных многокомпонентных сорбционных систем, для которых сорбируемые компоненты имеют коэффициенты разделения, зависящие от состава смеси, модели для описания многокомпонентных равновесий в сорбенте (изотерм смеси) практически отсутствуют.

В данной работе, посвященной динамическим расчетам, для описания бинарных ионообменных концентрационных равновесий – изотерм бинарного ионного обмена (сорбции) используется SCT [1–4]. Модель SCT, описывающая многокомпонентные равновесия в сорбенте-ионообменнике, представляет собой очень удачную феноменологическую реализацию многокомпонентных ионообменных равновесий – нелинейных изотерм ионного обмена (сорбции) для смеси веществ. Постулаты этой модели и ее адекватное применение для описания разнообразных сорбентов-ионообменников (в том числе слабодиссоциирующих) приведены в [1–4]. В частности, важная для практики за-

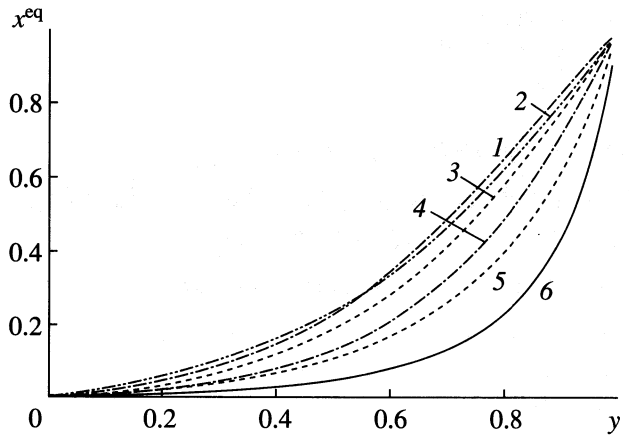


Рис. 1. Изотермы бинарного ионного обмена A/B при $W_A = W_B = 1$ для различных значений параметров теории SCT: $K_B^A = 1.5$ (*1*), 2 (*2*, *3*), 3 (*4*), 5 (*5*) и 10 (*6*); m(A, B) = 0.4 (*2*, *5*), 0.6 (*6*) и 0.7 (*1*, *3*, *4*).

висимость многокомпонентных ионообменных равновесий от pH раствора (особенно для селективных слабодиссоциирующих ионитов) органично объясняется и адекватно описывается на основе этой теории.

Самой сильной стороной такого подхода является то, что коэффициенты разделения смеси ионов могут рассчитываться для описания реальных многокомпонентных ионообменных систем с использованием лишь бинарных констант обмена соответствующих пар ионов, которые определяются из серии экспериментов.

В данной работе SCT используется для динамических расчетов в частном случае бинарного обмена ионов A/B.

В теоретическом подходе SCT принимается [1], что фиксированные группы и противоионы (которые считаются в этом состоянии сорбированными) образуют так называемые "поверхностные комплексы". Электрические заряды фиксированных групп образуют электрическое поле, перпендикулярное поверхности сорбента ионообменника. В *N*-компонентной системе обмена противоионы "A–*N*" каждого отдельного вида из смеси локализуются на индивидуальном сорбционном слое, с определенной плотностью заряда, образуя последовательность слоев Штерна: поверхность/A/B/…*i*/*j*…*N*/диффузный слой [1–3].

Образованные таким образом двойные электрические слои расположены параллельно друг другу и потому образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов. Каждый из сорбционных слоев противоионов расположен на различном расстоянии от поверхности в соответствии с селективностью, и система конденсаторов получается автоматически, после использования постулата об образовании комплексов на разных расстояниях (слоях Штерна) от поверхности ионита [1]. К этим слоям примыкает диффузионный слой, в котором концентрация всех противоионов убывает экспоненциально (по распределению Больцмана). Применение всех указанных постулатов, включая соотношения электронейтральности, позволяет получить количественные теоретические соотношения для статических параметров – обобщенных коэффициентов разделения компонентов [1].

Полученные на основе SCT феноменологические соотношения, описывающие многокомпонентные ионообменные равновесия, подтверждены экспериментально для целого ряда разнообразных сорбентов-ионообменников: комплексообразующих, хелатных, слабодиссоциирующих [1–3], а также амфотерных окислов [3, 4]. Примеры таких изотерм для бинарных ионообменных систем A/B при ($W_A = W_B = 1$) для различных значений параметров модели SCT рассчитаны и представлены на рис. 1.

В случае, если концентрацией компонентов в диффузионном слое можно пренебречь, то описание многокомпонентных ионообменных равновесий в SCT приобретает аналитический вид [1] и определяет зависимость обобщенных коэффициентов разделения (Q^s_{s+1}) от заполнения (y_s) сорбента-ионита:

$$\ln K^s_{s+1} + (\ln 10) m(s, s+1) \sum_{s=\mathrm{A}} y_{s+1} = \ln Q^s_{s+1} \quad (1)$$

с учетом условий стехиометричности (эквивалентности обмена), описывающих постоянство эквивалентных фракций компонентов в фазе смолы (y_s) и в жидкой фазе (x_s) соответственно

$$\sum_{s=\mathrm{A}} x_s = 1, \quad \sum_{s=\mathrm{A}} y_s = 1, \quad s = \mathrm{A, B, C, E, \ldots} \quad (2)$$

$$Q^s_{s+1} = \frac{y_s (x_{s+1}/z_{s+1})^{W_{s+1}} C_0^{W_s}}{y_{s+1} (x_s/z_s)^{W_s} C_0^{W_{s+1}}},$$

$y_s = a_s/a_0$, $x_s = z_s C_s/C_0$, s = A, B, C, …$W_s = |z(\mathrm{R})/z_s|$ – стехиометрический коэффициент для компонента s

$$m(s, s+1) = \frac{|z(\mathrm{R})| F^2 a_0}{\ln(10) A_0 C(s, s+1) RT},$$

F – число Фарадея, R – газовая постоянная, T – температура. Здесь Q^s_{s+1} – обобщенный коэффициент разделения компонентов бинарной смеси ионов A/B; z_s – заряд компонента s; K^s_{s+1} – константа бинарного обмена (s = A)/(s + 1 = B); y_s –

концентрация компонента s в фазе сорбента-ионообменника (сорбированное состояние); постоянная $m(s, s+1)$ зависит от емкости сорбента (a_0), площади поверхности (A_0) и емкости двойных электрических слоев Штерна $C(s, s+1)$, которые образуют цепь последовательно соединенных конденсаторов [1].

Параметры теории SCT – $m(s, s+1)$, K^s_{s+1} – определяются из экспериментальных данных, получаемых для статической – равновесной зависимости бинарного обмена A/B и последующего расчета обобщенного коэффициента разделения компонентов бинарной смеси ионов A/B : Q^s_{s+1}. Пересечение графика зависимости $Q^s_{s+1}(y_s)$ с осью ординат дает величину параметра K^s_{s+1}, а наклон того же графика определяет параметр $m(s, s+1)$ [1–4].

Процесс определения параметров многокомпонентных ионообменных изотерм SCT (1), (2) для разнообразных ионообменных смол – слабодиссоциирующих, комплексообразующих, хелатных с использованием экспериментальных данных для бинарного обмена A/B – представлен подробно в работах [1–3]. Основным преимуществом и одной из самых сильных сторон этой модели SCT является полученное в результате такого подхода следующее свойство в описании сорбента-ионообменника: константы обмена K^s_{s+1} и $m(s, s+1)$, определяемые экспериментально для бинарной системы, оказываются применимыми без изменений и для многокомпонентных ионообменных систем, включающих эти ионы в смеси [1–4].

В частном случае, если в теоретических соотношениях (1) параметры одного из типов положить равными нулю для всех бинарных обменов (т.е. все $m(s, s+1) = 0$), то из соотношений SCT получится известная феноменологическая многокомпонентная ленгмюровская модель, которая характеризуется тем, что для нее бинарные коэффициенты разделения постоянны [5]. В рамках SCT случаю многокомпонентной сорбции для ленгмюровской модели соответствует образование поверхностных комплексов ионов различного вида на одном и том же слое Штерна на поверхности возле активных групп, т.е. на одном и том же расстоянии от поверхности ионита, поэтому многокомпонентные ленгмюровские изотермы описываются как частные случаи изотерм SCT и, значит, автоматически и органично включены в рассмотрение без какого-либо противопоставления. При этом естественно, что не образуется система последовательно соединенных конденсаторов: в этом случае емкость слоев $C(s, s+1)$ равна бесконечности, а соответствующие параметры модели равны нулю ($m(s, s+1) = 0$). При этом условие того, что общая занятая поверхность ионита не превышает полного числа функциональных групп ионита соблюдается в теории SCT в обязательном порядке автоматически, так как условие постоянства эквивалентных фракций компонентов в фазе смолы (а также и в фазе раствора) включено в систему уравнений SCT (здесь уравнения (2)) [1–4].

Ранее в совместной статье с авторами модели SCT была использована SCT, описывающая адекватно многокомпонентные равновесия в реальных ионитах для феноменологического компьютеризированного описания многокомпонентной ионообменной *динамики* с помощью системы уравнений баланса масс [8, 9]. Результаты компьютерных расчетов динамики ионного обмена на основе разработанных программ с использованием уравнений баланса масс (в которой SCT используется как часть только для расчетов равновесных соотношений) очень хорошо совпадают с полученными для описания бинарных и многокомпонентных фронтальных выходных кривых с помощью ленгмюровских соотношений (частный случай SCT) [8, 9].

Цель данной работы – сравнить результаты компьютерных расчетов с полученными из аналитических решений *динамических* уравнений баланса масс для бинарных ионообменных систем с использованием равновесий, описываемых SCT [1–3] и с учетом параметра m ($m(s, s+1) > 0$). Аналитические решения для стационарных фронтов ионов в колонке для бинарных обменов равновалентных ионов (или для ленгмюровской системы), давно и широко известны [10]. Для бинарных обменов разновалентных ионов такие решения получены в [8, 9]. Однако для бинарных изотерм SCT (при $m(A, B) > 0$) такие решения были неизвестны. Поэтому вначале здесь получены (впервые) аналитические решения *динамических* уравнений баланса масс для бинарного обмена с использованием равновесий по соотношениям SCT (при $m(A, B) > 0$). Затем проведено сравнение этих аналитических решений для стационарного бинарного концентрационного фронта A/B (6) в колонке с результатами компьютерного расчета *динамики* бинарных систем на основе равновесий по SCT (на основе программ, созданных для расчета многокомпонентных систем).

Полученное совпадение аналитических и численных расчетов позволяет в дальнейшем использовать, в частности, эти решения в качестве надежных и точных критериев работы программ, создаваемых для расчета *динамического* поведения многокомпонентных ионообменных систем с использованием многокомпонентных равновесий на основе SCT.

Соотношения (1), (2) многокомпонентных ионообменных равновесий использованы для аналитического и численного описания фронтальных концентрационных волн (рис. 2–4) для частного случая бинарных (A/B) ионообменных (сорбцион-

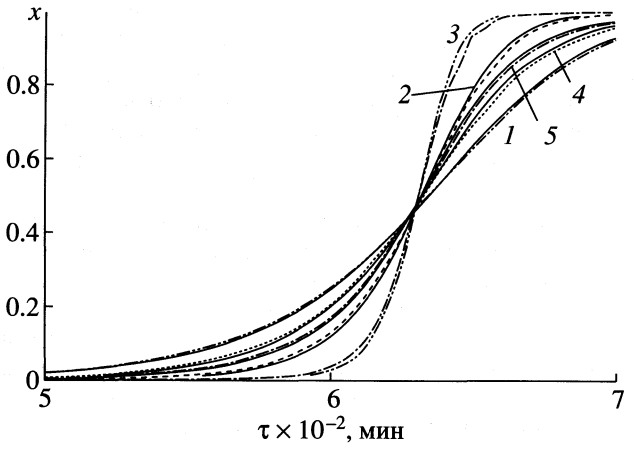


Рис. 2. Выходные фронтальные концентрационные распределения в стационарном режиме для константы обмена $K_B^A = 2$ при m(A, B) = 0.12 (*1–3*), 0.4 (*4*), 0.7 (*5*) и различных ВЭТТ: *1*, *4*, *5* – 2, *2* – 1, *3* – 0.5 см; сплошные линии – аналитические решения (6), (7); пунктиры – компьютерные решения; длина колонки L = 30 см.

ных) хроматографических систем. Для этого использовалась нелинейная система динамического уравнения баланса масс

$$\delta\frac{a_0}{C_0}\frac{\partial y_i}{\partial T} + \frac{\partial x_i}{\partial T} + u\frac{\partial (x_i)}{\partial Z_l} = 0, \quad i = 1, 2 \qquad (3)$$

($\delta = (1-\varepsilon)/\varepsilon$, ε – порозность слоя, u – линейная скорость потока, Z_l – координата, измеренная вдоль сорбционного слоя в колонке) и кинетического уравнения [6, 7, 10] для внешнедиффузионной кинетической стадии

$$\partial y_i/\partial T = \varsigma(x_i - x_i^{eq}(y)), \quad i = 1, 2, \qquad (4)$$

где ς – кинетический коэффициент.

В данной работе используется система феноменологических уравнений кинетики сорбции, записанной в виде (4), где скорость кинетического процесса пропорциональна разности между равновесным (x_i^{eq}) и текущим (x_i) значениями концентрации. Использован вариант феноменологических модельных уравнений кинетики сорбции смеси, основанных на концепции линейных движущих сил для внешнедиффузионной лимитирующей стадии (4) [10].

Для компьютерного решения нелинейной многокомпонентной системы уравнений материального баланса (3), (4) – уравнений в частных производных – использовался метод конечных разностей [11]. Соответствующая явная численная схема приведена в [8, 9].

Основная трудность в численном решении многокомпонентной системы (1)–(4) (и соответственно уравнений явной трехточечной схемы [8, 9]) заключается в организации процесса расчета многокомпонентных ионообменных равновесий (1), (2) в течение динамического процесса движения образующихся концентрационных волн n компонентов в сорбционной среде. Для такого расчета многокомпонентных равновесий был внедрен итерационный процесс, и в результате применения к соотношениям (1) итерационного метода Ньютона были выведены соотношения,

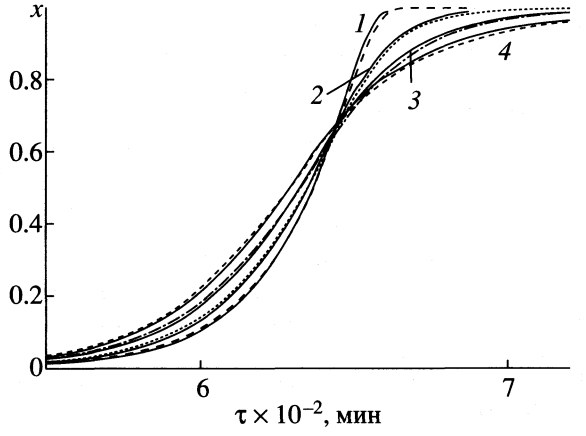


Рис. 3. Выходные фронтальные концентрационные распределения в стационарном режиме для ВЭТТ = = 2 см при различных значениях параметров SCT в соотношении (5): K_B^A = 10 (*1*), 3 (*2*), 2 (*3*) и 1.5 (*4*), m (A, B) = 0.6 (*1*, *3*, *4*) и 0.7 (2); сплошные линии – аналитические решения (6), (7); пунктиры – компьютерные решения; L = 30 см.

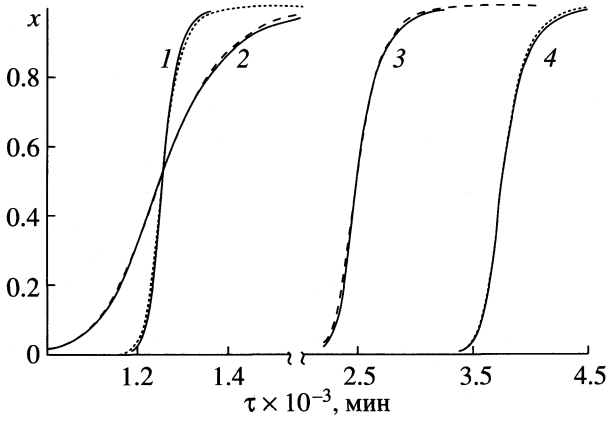


Рис. 4. Выходные фронтальные концентрационные распределения в стационарном режиме на выходе колонок различной длины L (*1*, *2*, – 60, *3* – 120. *4* – 180 см) при значениях параметров SCT: m(A, B) = 0.12 и K_B^A = = 1.2; сплошные линии – аналитические решения (*6*), (*7*); пунктиры – компьютерные решения; ВЭТТ = 0.5 (*1*), 2 см (*2–4*).

определяющие равновесные концентрации x_i для каждого i-го иона многокомпонентной системы. Для системы обмена четырех ионов A/B/C/E итерационные соотношения (от шага итерации n к шагу $n+1$) для случаев как внешне-, так и внутридиффузионной кинетики приведены в [8, 9]. Итерационный метод с соответствующими соотношениями [8, 9] однозначно сходится для любого числа компонентов при соответствующем подборе значений концентраций x_s в начале итерационного процесса.

Составлены и отлажены программы ФОРТРАН и ПАСКАЛЬ, реализующие схему численного решения систем нелинейных уравнений с включением итерационного процесса [8, 9] расчета многокомпонентных ионообменных равновесий. Для проверки точности и правильности работы программы проделан ряд тестовых расчетов фронтально-вытеснительных хроматограмм для различных нелинейных ионообменных систем при значениях параметров $m(s, s+1) = 0$ [8, 9]. Для бинарной системы A/B и при $m = 0$ аналитические решения для стационарного фронта обмена равно- и разновалентных ионов как для внешне-, так и для внутридиффузионной кинетики получены в [8, 9].

Для обмена равновалентных ионов при $z_A = z_B$, но при значениях параметра $m(s, s+1) > 0$ в уравнении изотермы (1) аналитические решения, описывающие стационарные фронты, получены здесь интегрированием нелинейных обычных дифференциальных уравнений, в которые переходят нелинейные уравнения баланса масс (3), (4) в этом случае. Для бинарных (A/B) ионообменных систем, описываемых соотношениями (1), (2) модели SCT, которые для бинарного обмена A/B могут быть записаны в виде

$$\frac{y_A}{y_B}\frac{(x_B^{eq}/z_B)^{W_B}}{(x_A^{eq}/z_A)^{W_A}} = K_B^A \exp(\ln 10(m(A,B)y_B)). \quad (5)$$

С использованием равновесных соотношений (5) аналитические решения (при $W_A = W_B = 1$) уравнений баланса масс (3), (4) для стационарного фронта иона A (режим параллельного переноса) для внешнедиффузионной кинетики (4) имеют вид

$$\left(\frac{1}{\Psi y} + \frac{1-\Psi}{\Psi(1-y)}\right)dy = -\frac{\zeta}{\sigma}\frac{c_0}{a_0}d\theta,$$

$$\Psi \equiv 1 - K_0[1 + Y + 0.5Y^2 + Y^3/6],$$

$$Y \equiv m(A,B)y_B, \quad (6)$$

$$\mathrm{Int} + \ln|1-Y| = -\frac{\zeta}{\sigma}\frac{c_0}{a_0}\theta + \mathrm{const},$$

$$\theta = Z_l - \sigma t,$$

где

$$\mathrm{Int} = \left(\int\frac{1}{\Psi y_B} + \int\frac{1}{R(1-y_B)}\right)dy_B$$

или окончательно

$$\mathrm{Int} = \frac{3}{K_0}\left\{P_1\ln\left(\frac{Y^2}{R_\rho}\right) - P_2\ln\left(\frac{(Y-Y_1)^2}{R_\rho}\right) + P_3\ln\left(\frac{(m-Y)^2}{R_\rho}\right) + (Q_1+Q_2+Q_3)\int\frac{dY}{R_\rho}\right\},$$

$$\int\frac{dY}{R_\rho} = \frac{1}{\rho}\mathrm{arctg}\left(\frac{Y_1+3+2Y}{2\rho}\right),$$

$$R_\rho = Y^2 + (Y_1+3)Y + \rho^2 + (Y_1+3)^2/4,$$

$$Y_1 = U + V - 1, \quad \rho = (U-V)\sqrt{3}/2,$$

$$P_1 = 1/Y_1Y_\rho, \quad Q_1 = (Y_1+3)P_1,$$

$$P_2 = m/Y_1(m-Y_1)(Y_\rho^2 + Y_1(Y_1+3) + Y_1^2), \quad Q_2 \equiv 3(Y_1+1)P_2, \quad (7)$$

$$P_3 = 1/(m-Y_1)(Y_\rho^2 + m(Y_1+3) + m), \quad Q_3 \equiv (Y_1+3+2m),$$

$$Y_\rho^2 = \rho^2 + (Y_1+3)^2/4,$$

$$U = \left(-1 + \frac{3}{K_0} + \left(1 + \left(1 - \frac{3}{K_0}\right)^2\right)^{1/2}\right)^{1/3},$$

$$V = \left(-1 + \frac{3}{K_0} - \left(1 + \left(1 - \frac{3}{K_0}\right)^2\right)^{1/2}\right)^{1/3},$$

$$\theta = Z_l - \sigma T, \quad K_0 \equiv K_B^A.$$

Постоянная интегрирования (const в (6)) определяется из условия, что центр тяжести сорбционной волны A/B (в подвижной системе координат c–θ) равен нулю; σ – скорость стационарной волны A/B, $\sigma = u/(1 + \delta\, a_0/c_0)$; $x^{eq}(y)$ – равновесная (с концентрацией в ионите y) концентрация входящего в колонку иона A (пример ряда таких изотерм представлен на рис. 1).

Соответствующие аналитические (6), (7) и численные распределения во фронтальных хроматограммах для бинарных (A/B) систем при различных значениях параметров SCT (K_B^A и m(A, B)), высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ $= 2u\delta(a_0/c_0)^2/\zeta(1 + \delta a_0/c_0)^2$) и длин колонок L приведены на рис. 2–4. Как видно, аналитические и численные (компьютерные) решения очень хорошо согласуются для систем бинарного обмена A/B. Таким образом, сопоставление с полу-

ченными здесь аналитическими решениями для стационарных концентрационных фронтов выбранного метода итерационного счета (здесь для частного случая расчета бинарных ионообменных систем) показывает хорошую точность выбранного метода итерационного счета многокомпонентных равновесий в процессе динамических расчетов и позволяет успешно внедрить модель многокомпонентных равновесий – модель SCT – в расчет динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем.

Представленные здесь аналитические решения (6), (7) для бинарных систем являются надежными критериями правильности и точности работы компьютерных схем и расчетов, проводимых с помощью разработанных программ для многокомпонентных ионообменных систем, на основе модели SCT.

Данная работа проведена при финансовой поддержке фонда НАТО (проект CRG 971709).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Horst Ju., Hoell W.H., Eberle S.* // React. Polym. 1990. V. 13. C. 209.
2. *Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M.* // Ibid. 1993. V. 19. C. 123.
3. *Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M., Eberle S.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. V. 11 / Ed. by J. Marinsky, Y. Marcus. N.Y.: M. Dekker, 1993. P. 151–210.
4. *Horst Ju., Hoell W.H.* // J. Coll. Interface Sci. 1997. V. 195. P. 250.
5. *Klein G., Helfferich F.* Multicomponent Chromatography. N.Y.: M. Dekker, 1970.
6. *Kalinitchev A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 2625.
7. *Калиничев А.И.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 103.
8. *Калиничев А.И., Хель В., Кифер Р.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1627.
9. *Калиничев А.И., Хель В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 483–489.
10. *Glueckauf E.* // Soc. Chem. Ind. L. 1955. P. 34.
11. *Самарский А.А., Гулин А.В.* Численные методы. М.: Наука, 1989.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1679–1681

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 539.104

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ СТЕКЛАХ СОСТАВА Me_2O (Me = Li, K, Rb)–$P_2O_5(B_2O_3)$–WO_3

© 2000 г. В. В. Громов, А. А. Ходяков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 11.06.99 г.

Измерена электропроводность стекол систем Li_2O–P_2O_5–WO_3 и Me_2O (Me = Li, K, Rb)–B_2O_3–WO_3, значения которой изменяются в пределах 10^{-6}–10^{-9} и 10^{-9}–10^{-12} См/см для первой и второй систем соответственно. По соотношению Эйнштейна–Нернста рассчитаны коэффициенты диффузии катионов щелочных металлов – основных носителей заряда в исследованных стеклах. Определена связь между составом стекол и их электропроводностью.

Электроокрашивание литиевовольфрамофосфатных стекол (Li_2O–P_2O_5–WO_3) под влиянием электрического поля определяется процессами переноса в них ионов лития и протонов [1]. При этом источником водородсодержащих частиц является структурно-связанная вода и ионы лития, входящие в состав данных стекол. Определенную роль в переносе заряда играют также и электроны, захватываемые электрохромным оксидом WO_3. Для выяснения роли указанных носителей в процессах электропереноса заряда исследовались стекла Li_2O–P_2O_5–WO_3 и Me_2O (Me = Li, K, Rb)–B_2O_3–WO_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электропроводность исследованных стекол (σ) измеряли на постоянном токе с использованием двухэлектродной схемы. Регистрируемые токи находились в диапазоне 10^{-8}–10^{-4} А. Погрешность измерения электропроводности составляла ±10%. Напряжение, прикладываемое к образцам стекол, не превышало 5×10^2 В/см. Время измерений выбирали из условия минимизации влияния поляризационных эффектов.

В качестве материалов электродов использовали платину. Для улучшения электрических контактов поверхность образцов стекла покрывали графитом. Систему контактов с охранным кольцом [2] использовали во всех измерениях, которые проводили на открытом воздухе в интервале 25–200°C. Образцы стекол приготавливали в форме плоскопараллельных пластин $2.0 \times 2.0 \times 0.3$ см, площадь контакта с измерительным электродом составляла 1 $см^2$.

Для исследований были приготовлены стекла, обладающие электрохромным эффектом (табл. 1). Как следует из табл. 1, в изученных стеклообразующих системах в широких пределах изменяется не только содержание щелочного оксида, но и его природа. При этом образец 1 литиевовольфрамофосфатного стекла соответствует пирофосфатному гомологическому ряду (отношение содержания щелочного оксида-модификатора Me_2O к P_2O_5 $R = 2$), остальные образцы (2–7) – к ряду метафосфатных стекол $R = Li_2O/P_2O_5 = 1$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным структурным элементом исследуемых стекол являются тетраэдры [PO_4], сочленение которых в стекле зависит от соотношения $R = Me_2O/P_2O_5$. Для фосфатных стекол при $R = 1$ характерно наличие неразветвленных длинных фо-

Таблица 1. Составы стекол (мол. %)

Образец	Li_2O	P_2O_5	WO_3	Образец	Li_2O	P_2O_5	WO_3	Образец	Li_2O	Rb_2O	K_2O	B_2O_3	WO_3
Li_2O–P_2O_5–WO_3								Me_2O–B_2O_3–WO_3					
1	40	20	40	5	40	40	20	8	30	0	0	70	0
2	25	25	50	6	45	45	10	9	30	0	0	60	10
3	30	30	40	7	50	50	0	10	1	29	0	70	0
4	33.3	33.3	33.3					11	1	0	29	70	0

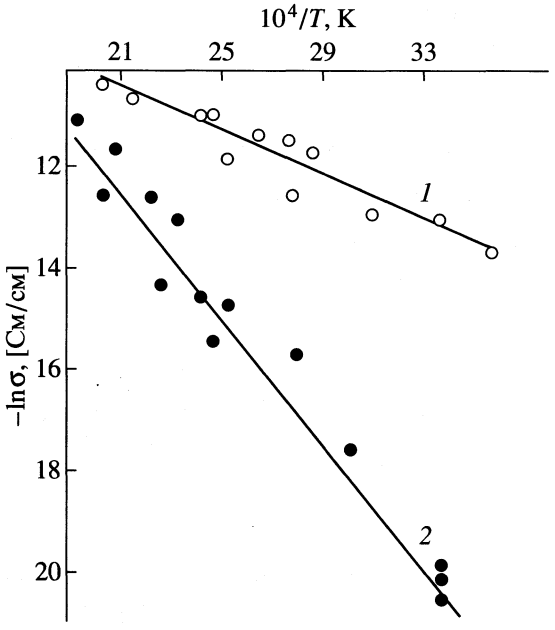


Рис. 1. Изменение электропроводности литиевовольфрамофосфатных стекол от температуры; *1* – $Li_2O(40)$–$P_2O_5(20)$–$WO_3(40)$, *2* – $Li_2O(33.3)$–$P_2O_5(33.3)$–$WO_3(33.3)$, в скобках – мол. %.

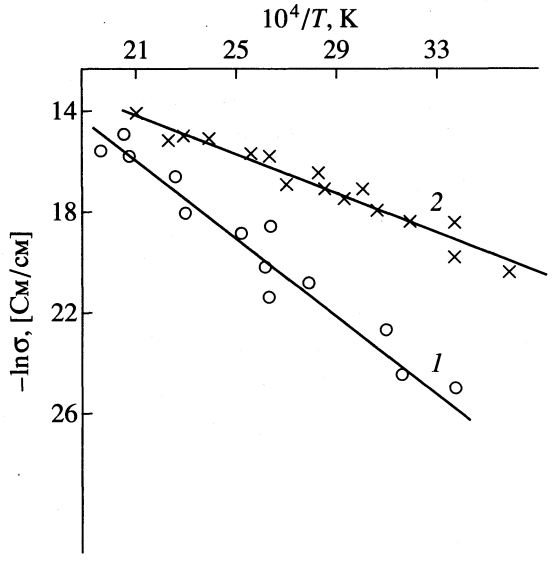


Рис. 2. Изменение электропроводности литиевоборатных стекол от температуры; *1* – $Li_2O(30)$–$B_2O_3(70)$, *2* – $Li_2O(30)$–$B_2O_3(60)$–$WO_3(10)$; в скобках – мол. %.

сфоркислородных цепей, в случае $R = 2$ происходит укорачивание цепей до двух фосфоркислородных групп. Фрагменты, взятые в середине неразветвленных цепей при их сочленении, могут формировать также и кольцевые структуры [3, 4]. Исследуемое литиевофосфатное стекло относится к "длинноцепочечным фосфатам" с числом атомов фосфора в цикле, равным 92.

В боратных стеклах со щелочным модификатором Me_2O (Me = Li, Na, K, Rb, Cs)–B_2O_3 бор может находиться в трех- и четырехкратнокоординированном состоянии. Так, при содержании Me_2O более 25–30 мол. %, кроме имеющихся в структуре стекла треугольников $[BO_3]$, наблюдается образование тетраэдров $[BO_4]$. Помимо этого с увеличением содержания такого щелочного модификатора как Li_2O наблюдается превращение метаборатных групп $[BO_4]$ в пиро- и ортоборатные [5]. Одновременно отмечено формирование немостикового атома кислорода.

Введенный в состав боратных и фосфатных стекол оксид вольфрама WO_3 может входить в сетку стекла в форме двух типов структурных единиц – тетраэдров $[WO_4]$ и октаэдров $[WO_6]$. В системе Li_2O–B_2O_3–WO_3 введение WO_3 приводит к уменьшению боратных групп. Также показано, что с увеличением содержания $WO_3 > > 30$ мол. % в щелочных боровольфраматных стеклах возникают вольфрамовые кластеры [5, 6].

Все отмеченные изменения структуры исследуемых стекол неизбежно влияют как на величину электропроводности, так и на механизм переноса заряда. Так, следует ожидать увеличение вклада ионной составляющей проводимости при повышении концентрации щелочных ионов-модификаторов (Me_2O). В стеклах, содержащих большое количество электрохромного окисла WO_3, не исключено появление электронной проводимости.

На рис. 1 и 2 представлены типичные температурные зависимости удельной электропроводности σ (См/см). Видно, что во всех случаях значения $\ln\sigma$ изменяются линейно от величины обратной температуры, т.е. для исследованных систем выполняется соотношение

$$\sigma = A\exp(-E_a/kT), \qquad (1)$$

где A – постоянная, E_a – энергия активации, характеризующая перенос носителей заряда. Из этого следует, что во всех исследованных стеклах носители заряда имеют одну и ту же природу. Вероятнее всего, носителями заряда в данных системах в изученном температурном интервале (25–75°C) являются катионы щелочных металлов, поставляемые оксидами-модификаторами.

Этот вывод подтверждается величинами энергии активации проводимости данных стекол, которые соответствуют значениям E_a, полученным для различных щелочнофосфатных стекол, содержащих оксиды-модификаторы щелочных металлов [7].

Для исследуемых типов стекол связь между коэффициентом диффузии и электропроводностью задается соотношением Эйнштейна–Нернста [7]:

$$\sigma = D_iN_i(Z_ie)^2/\alpha I_ikT, \qquad (2)$$

где D_i – коэффициент диффузии иона (см^2/с); N_i – число носителей заряда (ионов) в 1 см^3; Z_i – величина заряда данного иона; e – заряд электрона; I_i – число переноса иона, k – постоянная Больцмана; T – температура (K); α – корреляционный фактор [7]. Выражение (2) позволяет выполнить оценочные расчеты D_i по экспериментальным значениям электропроводности (табл. 2). При выполнении расчетов были сделаны следующие допущения: число переноса иона (I_i) принималось равным 1 (этим фактически постулируется наличие только одного типа носителей заряда), фактор корреляции α брался равным 0.5; средняя плотность стекол приравнивалась 3.8 г/см^3. Такие приближения делают значения D_i скорее качественными, чем количественными (погрешность как минимум ±50%), однако, они позволяют довольно четко установить тенденции изменения D_i и, конечно, σ_i в зависимости от состава стекол. Как следует из табл. 2, в системе Li_2O–P_2O_5–WO_3 наблюдается резкое увеличение σ_i от ~10^{-9} до 10^{-6} См/см при переходе от мета- к пирофосфатному гомологическому ряду щелочных фосфатных стекол.

Аналогичные изменения характерны и для других фосфатных стекол, в которых литий заменен в щелочном оксиде на Na, K или Rb [7]. По-видимому, при переходе от мета- к пиросоставам щелочных фосфатных стекол на увеличение количества подвижных ионов лития оказывает влияние укорачивание фосфоркислородных цепей до двух фосфоркислородных групп [3, 4].

Для метасоставов в интервале изменения содержания Li_2O от 25 до 45 мол. % значение σ_i остается в пределах (9–2) × 10^{-9} См/см. Имеется определенная корреляция между содержанием электрохромного окисла WO_3 и значением σ_i в метафосфатных системах. Так, добавление 10 мол. % WO_3 приводит к резкому снижению электропроводности от 10^{-7} до 10^{-9} См/см и соответственно к падению коэффициента диффузии лития (от 10^{-12} до 10^{-14} см^2/с). Создается впечатление, что WO_3 в данном стекле связывает подвижные ионы лития.

Совершенно иные закономерности изменения σ_i и D_i характерны щелочноборатным стеклам (табл. 3).

Из данных табл. 3 можно сделать следующие выводы. Замена Li на Rb и K практически не оказывают влияния на коэффициент диффузии и электропроводность щелочных боратных стекол. Данные стекла менее электропроводны по сравнению с фосфатными. На электроперенос заметное влияние оказывает добавление в них электрохромного окисла WO_3. Так, добавления WO_3 до 10 мол. % (табл. 3, образец 9) повышает электропроводность стекла на три порядка (от 10^{-12} до 10^{-9} См/см). Подобного рода эффекты, скорее всего, могут быть связаны со структурными изменениями щелочных стекол, вызванными введением электрохромного оксида, а именно изменением соотношения [BO_3]- и [BO_4]-группировок, появлением "вольфрамовых кластеров" и т.д. [5, 6]. Это может оказывать существенное влияние как на количество способных к электропереносу ионов щелочного металла, так и на их подвижность.

Таблица 2. Значения параметров электропроводности диффузии стекол системы Li_2O–P_2O_5–WO_3 при 295 K

Образец	$\sigma_i \times 10^9$, См/см	E_a, кДж/моль	$D_i \times 10^{14}$, см^2/с
1	2000	19	1100
2	9.0	42	8.2
3	8.0	42	6.7
4	2.1	51	1.2
5	3.4	45	1.9
6	3.5	45	1.7
7	230	73	160

Таблица 3. Значения параметров электропереноса и диффузии стекол системы Me_2O–B_2O_3–WO_3 при 295 K

Образец	$\sigma_i \times 10^{12}$, См/см	E_a, кДж/моль	$D_i \times 10^{16}$, см^2/с
8	8.4	65	2
9	6200	36	1000
10	1.8	59	0.4
11	0.6	68	0.1

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ходяков А.А., Громов В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1319.
2. *Грибанов Ю.И.* Измерение слабых токов зарядов и больших сопротивлений. Л.: Госэнергоиздат, 1962.
3. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия. 1970.
4. *Сергеева Н.И., Кузьменков М.И., Гернега И.Б.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 2030.
5. *Bekenkamp P.* // Philips Res. Reports. Suppl. 1966. № 4.
6. *Braunstein K.* // Solid State Comm. 1978. V. 28. № 1. P. 839.
7. *Евстропьев К.К.* Диффузионные процессы в стекле. Л.: Изд-во лит-ры по строительству, 1970.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1682–1691

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.31

ДЕТЕРМИНИРОВАННЫЕ И СТОХАСТИЧЕСКИЕ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПОПУЛЯЦИОННОЙ ДИНАМИКИ

© 2000 г. Ю. А. Ершов*, В. В. Котин**

**Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова*

***Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина*

Поступила в редакцию 20.07.99 г.

Рассмотрена экотоксикологическая модель динамики популяций. Проанализированы детерминированный и стохастический варианты модели. Основное внимание уделено эффектам ингибирования роста популяции химическими агентами на фоне флуктуаций параметров внешней среды. Определено время жизни популяции в модели Ферхюльста с флуктуациями. Показано, что результаты проведенного анализа применимы для исследования динамики экосистем в условиях токсического воздействия, а также для определения характеристики опухолевого роста с учетом совместного действия цитостатиков, канцерогенов и случайных возмущений параметров среды.

Детерминированные и стохастические задачи динамики популяций неоднократно рассматривались различными авторами [1–6] и являются достаточно традиционными. Вместе с тем интерес к этим задачам, особенно стохастическим, сохраняется [7, 8]. В данной работе основное внимание уделено детерминированной и стохастической экотоксикологическим моделям динамики популяций [9, 10]. Использование развиваемых в работе модельных подходов представляется интересным для количественного описания онкологических заболеваний, и в частности, для определения характеристик опухолевого роста с учетом современного действия цитостатиков, канцерогенов и случайных возмущений параметров среды.

КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ПОПУЛЯЦИИ

Для формулировки законов обобщенного движения популяции в пространстве состояний предложено [9, 10] использовать единый "квазихимический язык", описывающий события на всех уровнях популяции. В рамках такого подхода все взаимодействия отображаются соответствующими квазихимическими уравнениями.

В качестве достаточно общего примера такого подхода можно рассмотреть квазихимическое описание четырехуровневой модели популяции:

$$C_m \longrightarrow fC_1 \longrightarrow C_2 \longrightarrow C_3 \longrightarrow C_m.$$

Здесь C_1, C_2, C_3, C_m представляют стадии развития популяции (фазы клеточного цикла G_1, S, G_2, M в общепринятых обозначениях).

Популяция развивается в результате усвоения субстратов. Это развитие можно описать на языке квазихимических реакций [9, 10]:

$$\begin{aligned} C_1 + (M_1, M_e) &\longrightarrow C_2\,(p_{11}), \\ C_2 + (M_1, M_e) &\longrightarrow C_3\,(p_{21}), \\ C_n + (M_1, M_e) &\longrightarrow fC_1\,(p_{ne}(b)), \end{aligned} \qquad (1)$$

где C_1 – новорожденная особь, которая в результате поглощения набора субстратов (M_1, M_e) превращается в C_2; особь C_2 поглощает (M_1, M_e) и превращается в C_3 и т.д. Таким образом описывается вся цепь развития от новорожденной C_1 до зрелой особи C_n, которая образует две новых C_1 (акт рождения). Набор кинетических констант (p_{11}, p_{ne}) определяет кинетический вектор роста.

В общем случае открытых систем следует учесть обмен особями с внешней средой (EE):

$$\begin{aligned} EE &\longleftrightarrow C_1\,(w_1), \\ EE &\longleftrightarrow C_2\,(w_2), \\ EE &\longleftrightarrow C_n\,(w_n), \end{aligned} \qquad (2)$$

где $w_1, \ldots, w_n$ – набор скоростей приращения числа особей $C_1, \ldots, C_n$ из внешней среды.

Действие токсикантов X_i может проявляться на любой стадии роста и описывается аналогичным образом:

$$\begin{aligned} C_1 + X_1 &\longrightarrow C_1 \cdot X_1\,(d_{11}), \\ C_2 + X_2 &\longrightarrow C_2 \cdot X_1\,(d_{12}), \\ C_n + X_t &\longrightarrow C_n \cdot X_t\,(d_{nt}), \\ X_1, X_t &\longrightarrow EE\,(r_{x1}, r_{xt}). \end{aligned} \qquad (3)$$

Здесь X_1, X_t – вектор токсикантов; $\{d_{ij}\}$ – соответствующие кинетические коэффициенты матрицы токсического действия.

Кроме того, следует учесть процессы автоингибирования, когда, например, зрелые особи C_n задерживают рост молодых:

$$\begin{aligned} C_i + C_1 &\longrightarrow C_{a1} + C_i\ (a_{i1}),\\ C_i + C_2 &\longrightarrow C_{a2} + C_i\ (a_{i2}),\\ C_i + C_m &\longrightarrow C_{am} + C_i\ (a_{im}). \end{aligned} \qquad (4)$$

Совокупность этих взаимодействий описывается кинетическим вектором автоингибирования (a_{i1}, a_{im}).

ДЕТЕРМИНИРОВАННАЯ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОПУЛЯЦИОННОЙ ДИНАМИКИ

Детерминированная динамика развития популяции, включающей две возрастные группы особей в соответствии с (1)–(4) описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned} dc_1/dt &= -p_x c_1 + fbc_m + w_1,\\ dc_m/dt &= pc_1 - b_x c_m - ac_1 c_m. \end{aligned} \qquad (5)$$

Здесь c_1 и c_m – количества (населенности уровней 1 и m) растущих и митотических клеток; a, b и p – кинетические коэффициенты автоингибирования, рождения (разветвления) и роста популяционной цепи, w_1 – мощность внешнего источника клеток C_1. В коэффициенты p и b включены постоянные количества субстратов M_1 и M_2, f – коэффициент размножения. Коэффициенты b_1 и p_1 являются функциями от количества ингибиторов x_1 и x_2:

$$p_x = p + d_1, \quad b_x = b + d_2,$$

где $d_1 = d_{11}x_1 + d_{12}x_2$, $d_2 = d_{21}x_1 + d_{22}x_2$. Математическая модель (5) названа экотоксикологической.

Уравнения экотоксикологической детерминированной модели (5) в нормализованном виде записываются следующим образом [10]:

$$\begin{aligned} dz_1/d\tau &= -\delta_1 z_1 + f\mu z_2 + W,\\ dz_2/d\tau &= z_1 - \mu\delta_2 z_2 - \mu z_1 z_2, \end{aligned} \qquad (6)$$

где

$$\delta_1 = 1 + d_1/p, \quad \delta_2 = 1 + d_2/p,$$

$$d_1 = d_{11}x_1 + d_{12}x_2, \quad d_2 = d_{21}x_1 + d_{22}x_2,$$

$$\mu = b/p, \quad W = w_1 a/pb.$$

Здесь z_1 и z_2 – населенности двух групп клеток, нормированные на емкость b/a среды без воздействия токсикантов: $z_1 = c_1 a/b$, $z_2 = c_m a/b$, $\tau = pt$ – безразмерное время. Остальные параметры модели соответствуют ранее использованным обозначениям.

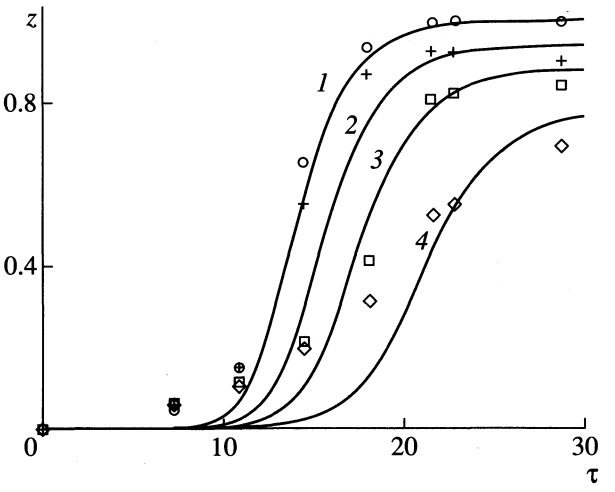


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и теоретические кривые роста численности популяции для различных концентраций Ni: *1* – контрольная кривая, *2* – 5×10^{-4}, *3* – 8×10^{-4}, *4* – 1×10^{-3} моль/л; $d_{11} = d_{12} = d_{22} = 0$, $d_{21} = 1$, $x_1 = 0$; $\lambda = 0$ (*1*), 0.06 (*2*), 0.12 (*3*) и 0.22 (*4*).

Разделение характерных временных масштабов двухстадийного роста позволяет упростить анализ динамики [2]. Соотношение характерных времен роста клеток первого z_1 и второго z_2 уровней зависит от параметра $\mu = b/p$. Отношение стационарных численностей первой и второй групп клеток c_1^{st}/c_m^{st} зависит от параметров μ и f. Если константы скорости рождения b и продолжения цепи p соотносятся таким образом, что $\mu \gg 1$, то выполняются условия теоремы Тихонова. Тогда полная система (6) редуцируется к вырожденному (медленному) уравнению, которое может быть решено аналитически:

$$\frac{dz_1}{d\tau} = z_1\delta_1\frac{\chi_1 - z_1}{\delta_2 + z_1} + W, \qquad (7)$$

где $\chi_1 = (f - \delta_1\delta_2)/\delta_1$. Кривые роста изолированной популяции ($W = 0$), полученные при решении уравнения (7) при различных уровнях токсичности x, показаны на рис. 1, содержащем также экспериментальные данные. Очевидный эффект ингибирования – уменьшение стационарного значения населенности z_{st} – эквивалентен снижению эффективной емкости среды при наличии токсикантов.

На рис. 2 показаны кривые роста в редуцированной экотоксикологической модели при различных значениях параметра p/b. Сравнение решений вырожденного уравнения (7) с результатами численного решения полной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) (6) показывает, что при $p/b \le 0.02$ отклонение $|z - z_1|/z_{st}$, где z_{st} – стационарная населенность, не превосхо-

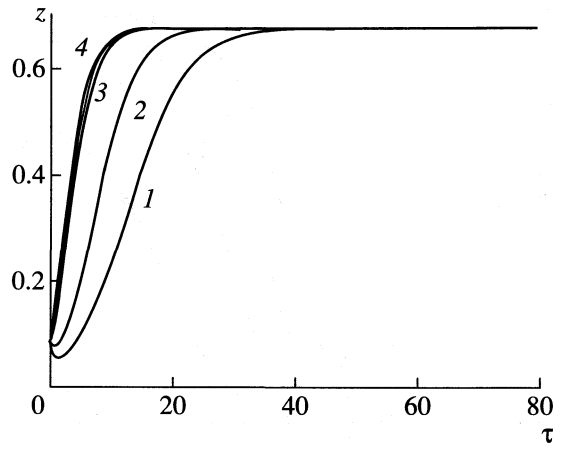


Рис. 2. Кривые роста в редуцированной экотоксикологической модели при различных значениях параметра p/b: *1* – 2, *2* – 1, *3* – 0.2, *4* – 0.1.

дит 3% и решение вырожденного уравнения (7) дает удовлетворительную точность описания динамики клеточного роста.

Математический анализ экотоксикологической модели, численное решение систем ОДУ и графическое представление результатов реализованы с использованием математических пакетов MAPLE V R4 и MathCAD PLUS 7.0 PRO [11, 12].

Влияние токсикантов на стационарную населенность популяции. Стационарная населенность популяции зависит от концентрации токсикантов x_1 и x_2. Рассматривая x_1 и x_2 как управляющие параметры, можно определить пределы концентраций токсикантов, при которых стационарная населенность двухуровневой популяции $z_{st}(x_1, x_2)$ не меньше заданной величины $s \geq 0$. Множество значений концентраций токсикантов $\{x_1, x_2\}$, удовлетворяющих этому условию, определяется неравенством

$$(\Delta^{1/2} + H + W)/2\delta_1 + (\Delta^{1/2} + H + W)/2\mu f \geq s, \quad (8)$$

где $\Delta = (W - H)^2 + 4fW$, $H = f - \delta_1\delta_2$. Левая часть неравенства (8) содержит сумму стационарных численностей первой и второй группы клеток. В плоскости параметров (x_1, x_2) условие (8) задает некоторую область $\{0 \leq x_1 \leq x_1^*, 0 \leq x_2 \leq F(x_1, s)\}$, в пределах которой концентрация токсикантов такова, что рост популяции возможен. Нулевому уровню стационарной населенности $s = 0$ в плоскости параметров (x_1, x_2) соответствует критическая кривая биоцидного действия $z_{st}(x_1, x_2) = 0$, задающая верхнюю границу области роста G. Если концентрации токсикантов превышают критический уровень, определяемый границей $s = 0$, то рост популяции полностью подавляется.

Данные рис. 3 демонстрируют зависимость стационарной населенности $z_{st}(x_1, x_2)$ от концентрации токсикантов для популяции без источников ($W = 0$). Кривые постоянного уровня населенности и критическая кривая биоцидного действия $z_{st}(x_1, x_2) = 0$ показаны на рис. 4. В системе без источников ($W = 0$) нулевой уровень $z_{st}(x_1, x_2) = 0$

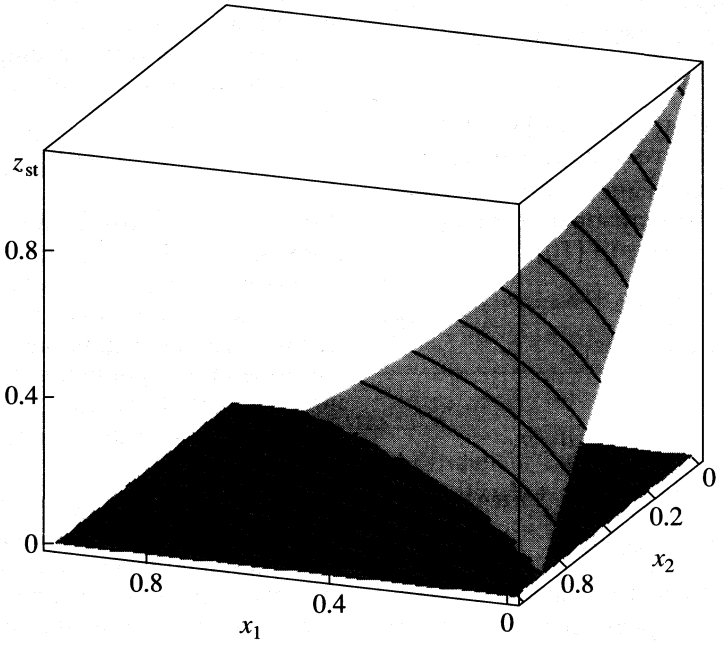


Рис. 3. Стационарная населенность z_{st} в зависимости от концентрации токсикантов ($W = 0$). Показаны кривые постоянного уровня стационарной численности популяции $z_{st}(x_1, x_2) = \text{const}$; $p/b = 0.1$, $\delta_{ij} = \{1, 0.1, 0.1, 1\}$.

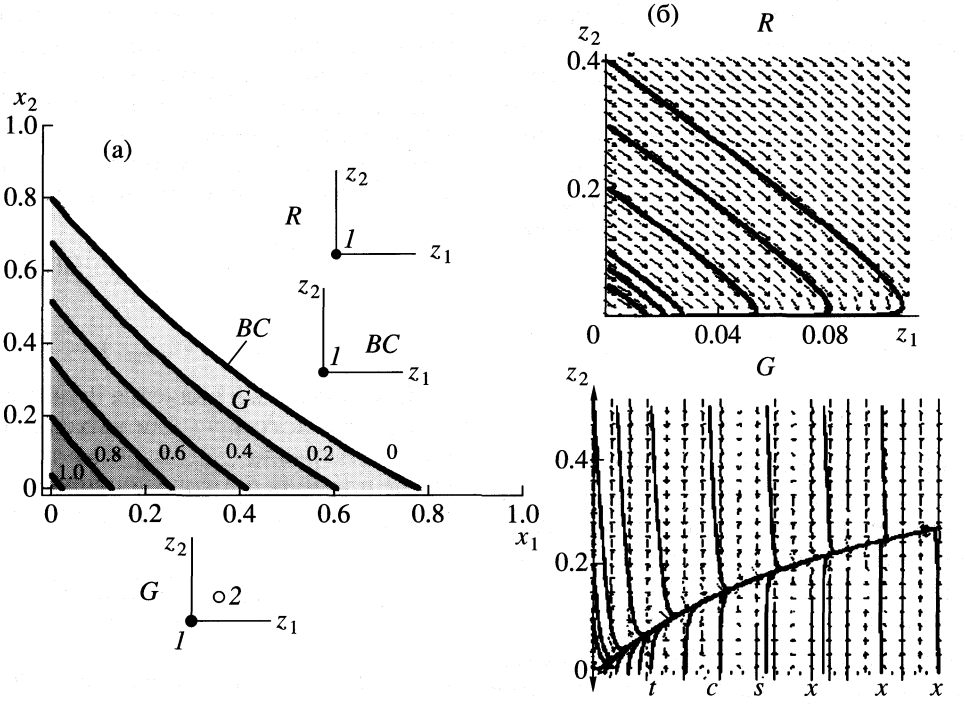


Рис. 4. Бифуркация экотоксикологической системы на критической кривой биоцидного действия при $W = 0$. Критическая кривая биоцидного действия *BC* соответствует нулевому уровню стационарной численности $z_{st}(x_1, x_2) = 0$; у кривых указаны стационарные населенности, отн. ед.; *G* – две особых точки: *1* – седло (0, 0), *2* – устойчивый узел (z_1^{st}, z_2^{st}); *R* – единственная особая точка – устойчивый узел (*1*); *BC*: бифуркационная кривая, *1* – множественная особая точка седло-узел (0, 0). Справа – фазовые портреты системы в области *R* при $x_1 = 2$, $x_2 = 5$, $p/b = 0.1$ и в области *G*, $p/b = 0.02$.

является бифуркационной кривой, на которой происходит перестройка фазового портрета. Критическая кривая биоцидного действия (BC) разбивает плоскость параметров (x_1, x_2) на области *G* и *R* (рис. 4). В области *G* плоскости параметров (x_1, x_2) существуют две особых точки – седло (0, 0) и устойчивый узел (z_1^*, z_2^*). В области *R* плоскости параметров (x_1, x_2) существует единственная особая точка – устойчивый узел (0, 0). На критической кривой BC устойчивый узел (z_1^*, z_2^*) сливается с седлом (0, 0), образуя множественную особую точку седло-узел, которая при дальнейшем росте концентрации токсикантов и переходе в область *R* трансформируется в устойчивый узел. Фазовые портреты системы в областях *R* и *G* пространства параметров (x_1, x_2) показаны на рис. 4.

СТОХАСТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА КЛЕТОЧНЫХ ПОПУЛЯЦИЙ

В детерминированной модели динамики популяций предполагается, что среда и внешние условия постоянны или изменяются детерминированно. В частности уровни субстратов, токсикантов и метаболитов считаются заданными функциями времени. В реальности эти величины подвержены случайным изменениям. Клеточную популяцию в среде со случайными возмущениями рассмотрим как нелинейную динамическую систему с флуктуациями [7, 13, 14]. При анализе стохастической динамики выделяют два типа флуктуаций [5, 13, 14]. Первый тип возмущений – аддитивные шумы. Сюда относятся, например, флуктуации мощности внешнего источника δW. Второй тип возмущений – параметрические шумы, приводящие к случайным изменениям кинетических параметров системы. Такие шумы приводят к появлению в уравнениях стохастической динамики мультипликативных членов, зависящих от состояния системы в данный момент времени [5]. Примером этого типа возмущений являются вариации коэффициента скорости рождения δb или вариации коэффициента продолжения цепи δp при случайных изменениях условий среды.

Для быстрых случайных возмущений приемлемой моделью флуктуаций внешней среды является стационарный дельта-коррелированный случайный процесс (белый шум). При этом предполагается, что интервал корреляции случайного процесса существенно меньше, чем характерное время релаксации системы $t_c \ll 1/p$. В диффузионном приближении может быть учтен также конечный, но малый по сравнению с характерным

временем релаксации системы, интервал корреляции случайного возмущения t_c. К исходной системе стохастических дифференциальных уравнений динамики тогда добавляется еще одно уравнение, описывающее преобразование белого шума в шум с колоколообразным спектром [13].

Итак, динамика клеточного роста с флуктуациями описывается системой стохастических дифференциальных уравнений:

$$\frac{dz_i}{d\tau} = f_i(z_1, z_2, \ldots, z_n, \tau) + \sum_{k=1}^{n} g_{ik}(z_1, z_2, \ldots, z_n, \tau)\xi_k(\tau),$$
$$i = 1, 2, \ldots, n,$$

где z_i – населенность i-й группы популяции; $\xi_k(\tau)$ – взаимно некоррелированные процессы типа белого шума; $f_i(z, \tau)$ – функции, определяемые детерминированной динамикой системы; $g_{ik}(z, \tau)$ – элементы матрицы, зависящие от механизма действия возмущений на параметры системы.

Далее, если не оговорено особо, стохастические дифференциальные уравнения понимаются в смысле Стратоновича. Эволюция плотности вероятности $p(z, \tau)$ состояния популяции с численностью z в момент времени τ описывается решением уравнения Фоккера–Планка–Колмогорова (ФПК, прямого уравнения Колмогорова) при заданных граничных условиях:

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial z_i}[\alpha_i(z_i, \tau)p] + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j}[\beta_{ij}(z_i, \tau)p],$$

где $\alpha_i(z_1, z_2, \ldots, z_n, \tau)$, $\beta_i(z_1, z_2, \ldots, z_n, \tau)$ – коэффициенты сноса и диффузии, связь которых со статистическими характеристиками случайных возмущений и динамикой невозмущенной системы определяют по известной методике (см., например, [13, 14]).

Условная плотность вероятности перехода $p(z, \tau; y, u)$ системы из начального состояния $M_0(y, u)$ в конечное $M(z, \tau)$ описывается решением обратного уравнения Колмогорова при заданных граничных условиях:

$$\frac{\partial p}{\partial u} = -\sum_{i=1}^{n} \alpha_i(u, y_1, y_2, \ldots, y_n)\frac{\partial p}{\partial y_i} - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \beta_{ij}(u, y_1, y_2, \ldots, y_n)\frac{\partial^2 p}{\partial y_i \partial y_j}.$$

Определим вероятность $P(\Omega)$ выхода изображающей точки системы $M(z)$ за пределы ограниченной области Ω при условии, что в начальный момент времени $\tau = 0$ система находилась внутри данной области фазового пространства $M_0(z) \subset \Omega$. Если ограничиться анализом автономных систем, для которых коэффициенты сноса и диффузии не зависят от времени, в одномерном фазовом пространстве ($n = 1$), то вероятность выхода $P(\Omega)$ находится из решения краевой задачи [13]

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = \alpha(z)\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{2}\beta(z)\frac{\partial^2 P}{\partial z^2},$$
$$P(0, z) = 0, \quad P(\tau, z_{\min}) = P(\tau, z_{\max}) = 1.$$

Вероятность p является функцией распределения случайного времени выхода системы за пределы интервала $(z_{\min}, z_{\max})$. Математическое ожидание времени первого достижения заданных границ $z_{\min}$, $z_{\max}$ определяется выражением

$$T(z) = \int_0^\infty \tau \frac{\partial P(\tau, z)}{\partial \tau} d\tau \qquad (9)$$

и находится из решения краевой задачи:

$$\frac{\beta(z)}{2}\frac{d^2T}{dz^2} + \alpha(z)\frac{dT}{dz} + 1 = 0, \quad z_{\min} < z < z_{\max},$$
$$T(z_{\min}) = 0, \quad T(z_{\max}) = 0, \qquad (10)$$

где $\alpha(z)$ и $\beta(z)$ – коэффициенты сноса и диффузии в ФПК-уравнении.

Выбор нижней границы $z_{\min} = 0$ (или $z_{\min} = z_B$, где z_B – нижний порог численности, по достижении которого популяция вырождается) соответствует условию гибели популяции [3, 4]. Верхняя граница $z_{\max}$ в рамках рассматриваемой модели определяется феноменологически из ограничений ресурсов среды.

ВРЕМЯ ЖИЗНИ КАК ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ПАРАМЕТР ПОПУЛЯЦИИ

Выделим общие характеристики задач, в которых естественным способом описания взаимодействия системы со случайной внешней средой, независимо от природы системы, является длительность пребывания изображающей точки в ограниченной области пространства параметров. Итак, мы рассматриваем систему с флуктуирующими параметрами. Флуктуации интерпретируются как результат случайных взаимодействий системы с внешней средой. В фазовом пространстве установлены границы, отделяющие области нормального функционирования от тех областей, где система переходит в иное качество, разрушается. Задаются граничные условия, определяемые типом взаимодействия системы с окружающей средой. Ищется интегральная (агрегированная) вероятностная характеристика,

определяемая как *время жизни* системы и отражающая *темпоральные* свойства системы, подверженной действию шумов.

Определим математическое ожидание времени первого достижения заданных границ [15] и используем найденную таким образом величину как интегральную вероятностную характеристику, задающую усредненный временной интервал существования популяции *в пределах ограниченной численности* [16].

Таким образом, вводится $T(z)$ – среднее время существования популяции в пределах ограниченной численности $z \subseteq [z_{min}, z_{max}]$. С учетом начального состояния системы $T(z_0)$ – среднее время жизни популяции с начальным распределением населенности, имеющим вид дельта-функции $\delta(z - z_0)$. Итак, $T(z_0)$ – среднее время существования популяции в пределах ограниченной численности $[z_{min}, z_{max}]$ при условии, что в начальный момент времени $\tau = 0$ численность популяции составляла величину z_0.

Интегральное описание вероятностных темпоральных характеристик системы, эволюционирующей в случайной среде, подразумевает усреднение функции $T(z)$ по начальному распределению численности $\rho(z)$

$$\langle T \rangle = \int_{z_{min}}^{z_{max}} T(z)\rho(z)dz.$$

Такое усреднение учитывает зависимость времени жизни от формы и дисперсии начального распределения $\rho(z)$, а также от степени близости начального состояния (точнее – хвостов начального распределения плотности вероятности) к границам жизнеспособности популяции z_{min}, z_{max}.

В качестве интегральной вероятностной характеристики можно также использовать величину $T(z_{st})$ – время жизни популяции с начальной численностью, равной стационарному значению $z = z_{st}$. Величина $T(z_{st})$ характеризует длительность существования популяции в ядре распределения плотности вероятности. Усредненное время жизни $\langle T \rangle$ учитывает и хвосты распределения плотности вероятности – те состояния системы популяция–среда, которые соответствуют малым значениям численности [16].

ФЛУКТУАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ПОПУЛЯЦИОННОЙ ДИНАМИКИ ФЕРХЮЛЬСТА

Детерминированная динамика Ферхюльста [2–4] может рассматриваться как однокомпонентный вариант экотоксикологической модели. Переходя к стохастической динамике, прежде всего обратим внимание на характерные особенности стационарных распределений численности при действии аддитивных и параметрических флуктуаций [4, 5]. Затем найдем время жизни популяции в динамике Ферхюльста с флуктуациями при заданных ограничениях по численности [16].

Особенности стационарных распределений. Стационарные состояния не реализуются, если граничные условия типа поглощающей стенки заданы в окрестности ядра начального распределения, т.е. при сильном взаимодействии популяции с внешней средой. С другой стороны, стационарные состояния описывают ситуации, когда границы удалены от хвостов начального распределения, т.е. при малом влиянии граничных условий.

К особенностям стационарных распределений для параметрических флуктуаций следует отнести существование критической величины интенсивности флуктуаций σ_c. Если $\sigma < \sigma_c$, то стационарная плотность вероятности состояния популяции с нулевой численностью равна нулю $p(0) = 0$. При превышении пороговой величины интенсивности флуктуаций $\sigma > \sigma_c$ стационарная плотность вероятности имеет особенность в точке $z = 0$. Стационарное распределение "схлопывается" в окрестности нуля – *вероятность состояний с малой численностью резко возрастает*. Такой вид распределения указывает на увеличение вероятности гибели популяции, если уровень случайных вариаций скорости рождения превышает некоторую пороговую величину.

Параметрические шумы формируют стационарные распределения, обладающие еще одной особенностью: мода распределения смещена к нулю относительно стационарного значения $z_{st} = 1$, причем это смещение возрастает с ростом интенсивности флуктуаций. Аддитивные шумы формируют стационарные распределения, у которых мода совпадает с равновесным значением населенности z_{st} и не смещается при увеличении интенсивности флуктуаций. Как для аддитивных, так и для параметрических флуктуаций стационарные распределения характеризуются резко убывающими хвостами. Стационарные состояния с населенностью меньше половинной величины от равновесного значения ($z < 0.5$) и выше удвоенной ($z > 2$) крайне маловероятны.

Время жизни популяции в модели Ферхюльста с аддитивными и параметрическими случайными возмущениями. Время достижения заданных границ $T(z)$ в модели Ферхюльста с флуктуациями получаются из решения двухточечной краевой задачи (7), причем коэффициенты сноса и диффузии равны

для аддитивных возмущений

$$\alpha = z(1 - z), \quad \beta = \sigma^2,$$

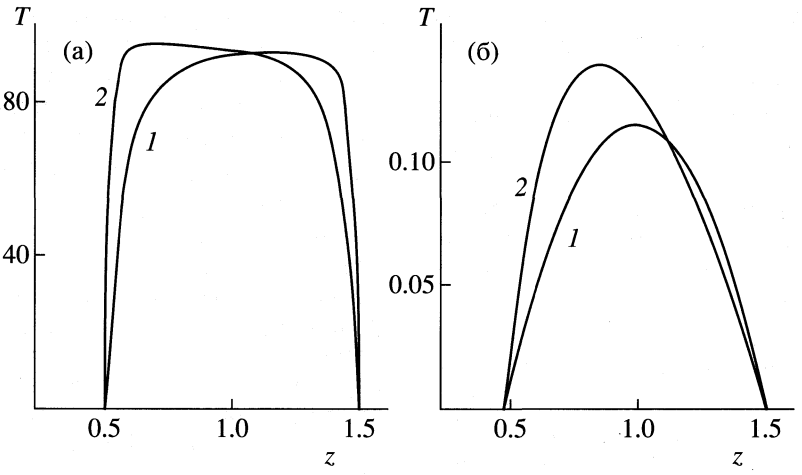


Рис. 5. Распределения времени достижения границ $T(z)$ при $\nu > 1$ (а) и < 1 (б), $\sigma = 0.2$ (а) и 1.5 (б); границы $z_{min} = 0.5$, $z_{max} = 1.5$; *1* – внешний шум, *2* – параметрический.

для параметрических возмущений

$$\alpha = z(1 + 1/\nu - z), \quad \beta = \sigma^2 z^2, \quad \nu = 2/\sigma^2,$$

где σ – среднеквадратическая интенсивность флуктуаций.

На рис. 5 показаны распределения времени достижения границ $T(z)$, полученные в результате численного решения краевой задачи (7) для аддитивных и параметрических возмущений. Если уровень параметрических флуктуаций превышает критическое значение $\sigma = \sigma_c$, то время жизни резко уменьшается (рис. 5б). Форм-фактор начальных распределений (рис. 6), как показывают расчеты, практически не влияет на усредненное время жизни $\langle T \rangle$. Как видно из рис. 5, зависимости $T(z)$ имеют характерный колоколообразный вид: фиксированному времени жизни T соответствуют два значения численности популяции. Такое поведение функции $T(z)$ связано с тем, что в данной постановке задачи действие флуктуаций выводит изображающую точку системы как в сторону нижней границы численности популяции z_{min}, так и в сторону верхней границы z_{max}.

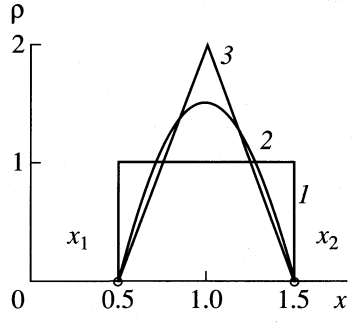


Рис. 6. Начальные ($\tau = 0$) распределения плотности вероятности $\rho(x)$: *1* – равномерное, *2* – параболическое, *3* – треугольное; границы начальных распределений: $x_1 = 0.5$; $x_2 = 1.5$.

Кроме того, зависимость $T(z)$ оказывается асимметричной относительно центра интервала $[z_{min}, z_{max}]$, даже если начальное распределение $\rho(z)$ симметрично относительно границ z_{max}, z_{min}. Характер асимметрии различен для аддитивных и параметрических возмущений. Параметрические возмущения порождают распределения $T(z)$ с максимумом, смещенным в сторону нижней границы. Это означает, что в популяции с флуктуациями коэффициента скорости рождения состояния с меньшей начальной численностью характеризуются бóльшим временем жизни.

СТОХАСТИЧЕСКАЯ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОПУЛЯЦИОННОЙ ДИНАМИКИ

Исследуем динамику экотоксикологической системы в случайной среде, используя для редуцированной модели аналитический подход [16], а для анализа двухстадийного роста ингибированной клеточной популяции – метод статистического моделирования [17].

Время жизни ингибированной популяции со случайными аддитивными возмущениями. Для редуцированной экотоксикологической системы в качестве допустимой области существования популяции выделим ограниченный интервал $[z_{min}, z_{max}]$. Случайные возмущения приводят к тому, что изображающая точка $M(z)$ в некоторый случайный момент времени достигает граничных значений z_{min}, z_{max}, которые, в соответствии с введенным выше определением, интерпретируются как допустимые пределы населенности популяции.

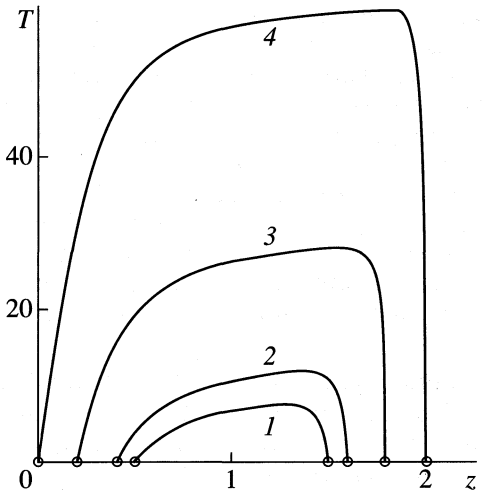


Рис. 7. Время первого достижения заданного уровня населенности популяции. Интенсивность случайных возмущений $\sigma = 0.2$, фактор ингибирования $\lambda = 0.3$, граничные значения населенности популяции: $z_{min} =$ $= 0.5$ (*1*), 0.4 (*2*), 0.2 (*3*) и 0 (*4*), $z_{max} = 1.5$ (*1*), 1.6 (*2*), 1.8 (*3*) и 2 (*4*).

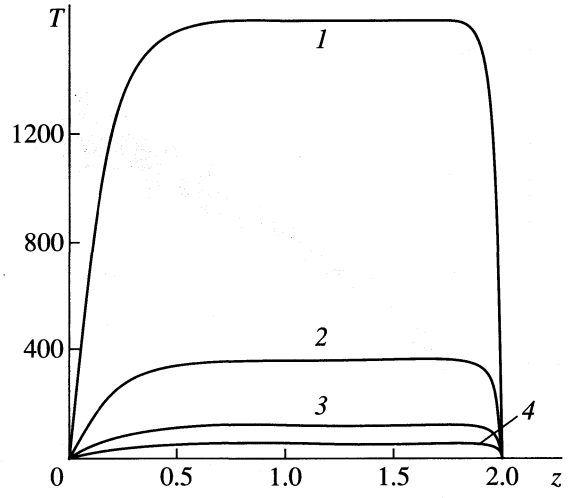


Рис. 8. Время первого достижения заданного уровня населенности популяции для $\sigma = 0.2$ и различных значений фактора ингибирования λ: *1* – 0, *2* – 0.1, *3* – 0.2, *4* – 0.3; $z_{min} = 0$, $z_{max} = 2$.

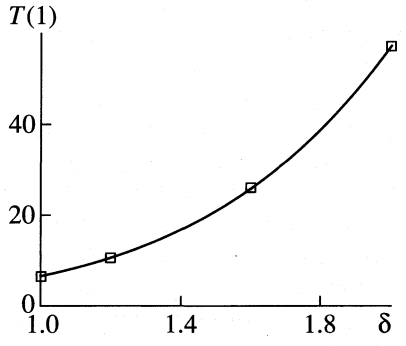


Рис. 9. Время жизни популяции с начальным значением $z = 1$ в зависимости от величины интервала между граничными значениями $\delta = z_{max} - z_{min}$. Допустимые области населенности симметричны относительно значения $z = 1$; $\sigma = 0.2$, $\lambda = 0.3$.

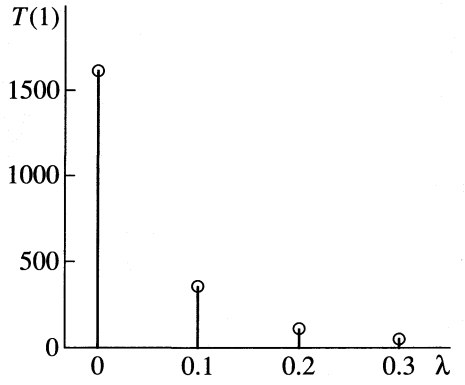


Рис. 10. Время жизни популяции с начальным значением $z = 1$ в зависимости от фактора ингибирования λ; $z_{min} = 0$, $z_{max} = 2$, $\sigma = 0.2$.

Рассмотрим вырожденное уравнение (3) с аддитивными случайными возмущениями. Для вывода коэффициентов сноса и диффузии из уравнений стохастической динамики выбрана методика, последовательно изложенная в работах [13, 14] и использованная в приложениях [9, 10, 18]. Коэффициенты сноса и диффузии принимают следующий вид:

$$\alpha = z\delta_1\frac{\chi_1 - z}{\delta_2 + z} + W, \quad \beta = \sigma^2.$$

На рис. 7–10 представлены результаты численного решения двухточечной краевой задачи (6) с коэффициентами сноса и диффузии (9), (10). При расчетах варьировались координаты граничных точек z_{min}, z_{max}, фактор ингибирования λ (токсическое воздействие на популяцию) и среднеквадратичная интенсивность случайных возмущений σ. Распределения математического ожидания времени первого достижения границ z_{max}, z_{min} при различных параметрах λ и σ показаны на рис. 7, 8.

Рисунки 9, 10 соответствуют детерминированному начальному состоянию популяции и иллюстрируют влияние ширины интервала между граничными значениями населенности $\delta = z_{max} - z_{min}$, интенсивности случайных возмущений σ и фактора ингибирования λ на время жизни популяции $T(1)$. Отмечено резкое возрастание чувствительности времени жизни к интенсивности шума с ростом концентрации токсиканта. Как и для мо-

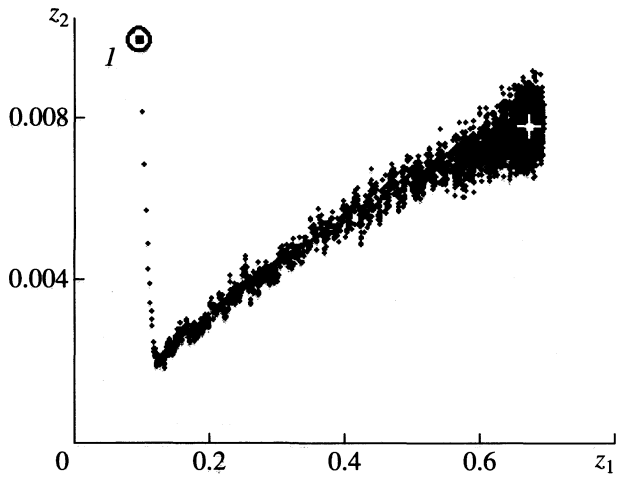


Рис. 11. Случайное блуждание на фазовой плоскости (z_1, z_2) под действием флуктуаций токсичности; точка *1* – начальное состояние.

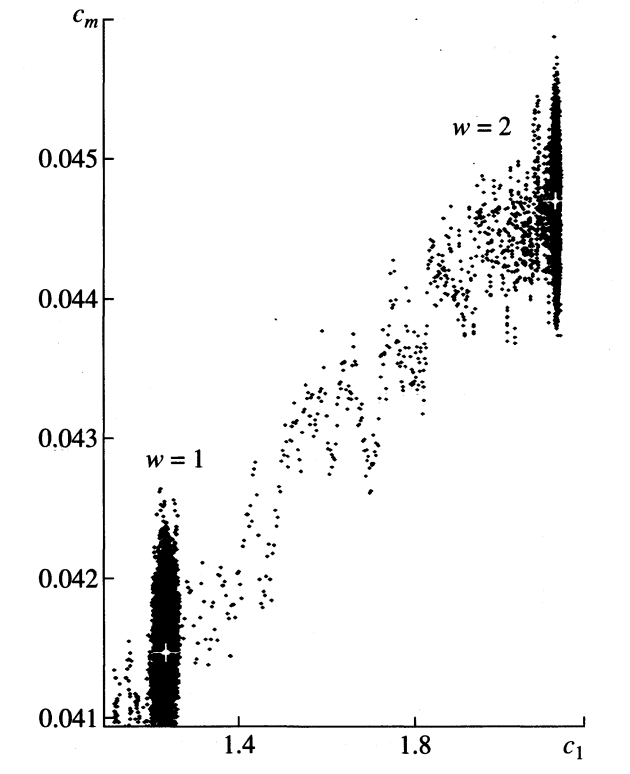


Рис. 12. Случайное блуждание на фазовой плоскости (z_1, z_2) при совместном действии флуктуаций токсичности и внешнего источника для двух значений средней величины потока клеточной массы ($W = 1$ и 2), $n = 10^4$.

дели Ферхюльста, форма начальных распределений весьма незначительно влияет на усредненное время жизни $\langle T \rangle$. Основным параметром начального распределения, влияющим на величину $\langle T \rangle$, является дисперсия распределения, отнесенная к ширине интервала между границами.

Статистическое моделирование двухстадийного роста ингибированной клеточной популяции со случайными возмущениями. На этапе статистического моделирования двухстадийного роста ингибированной клеточной популяции в систему наряду с аддитивными случайными возмущениями вводились также и параметрические возмущения, соответствующие вариациям концентрации токсиканта и коэффициента скорости роста клеток. Таким образом учитывалось совместное действие аддитивного и параметрического шума.

Случайные возмущения $\xi_i(\tau)$ моделировались в среде MathCAD PLUS 7.0 PRO посредством программных датчиков случайных чисел, реализованных в трех вариантах. Входными параметрами датчиков были среднее значение и дисперсия. Генерировались случайные процессы следующих типов:

1) бинарный процесс, принимающий с заданой вероятностью q (обычно $q = 0.5$) одно из двух возможных состояний;

2) процесс с равномерным распределением плотности вероятности на заданном интервале;

3) процесс с гауссовским распределением плотности вероятности.

Уравнения динамики решались методом Рунге–Кутта с фиксированным шагом. Шаг h выбирался в пределах 10^{-2}–10^{-3}. Обращение к датчику случайных чисел на каждом шаге h происходило дважды: в начальной точке шага интегрирования τ_j и на половинном шаге в точке $\tau_j + h/2, j = 0, 1, \ldots, N$. Интервал интегрирования $[\tau_0, \tau_N]$ и шаг h выбирались так, что в различных вариантах расчетов число обращений к датчику случайных чисел составляло ~10^4–10^5.

На рис. 11 показана реализация случайного процесса блуждания изображающей точки на фазовой плоскости (z_1, z_2) под действием флуктуаций токсичности. Результаты моделирования совместного действия аддитивного и параметрического шумов для двух значений мощности внешнего источника $W = 1$ и 2 иллюстрируются на рис. 12. На приведенных рисунках наглядно демонстрируется необратимое размывание фазовой плотности под влиянием случайных возмущений.

Таким образом, случайные вариации внешней среды – одна из причин необратимой деградации клеточных популяций. Этот процесс моделируется размыванием функции распределения и случайным блужданием изображающих точек в фазовом пространстве системы. Роль флуктуаций *катастрофически* возрастает при приближении параметров системы популяция–среда к фазовым границам, определяющим пределы жизнеспособности. В экотоксикологической модели крити-

ческим параметром, определяющим границу подавления роста клеточной популяции, является концентрация токсиканта. Вероятность выхода системы за пределы ограничений зависит как от концентрации токсикантов, так и от интенсивности флуктуаций. При действии аддитивных и параметрических случайных возмущений токсическая граница становится "проницаемой" для броуновского блуждания изображающих точек в фазовом пространстве системы. Это означает, что существует отличная от нуля вероятность выхода изображающих точек за пределы граничных состояний, даже если система имеет параметры, обеспечивающие рост популяции. В предлагаемой модели такого рода вероятностный выход за границы в фазовом пространстве интерпретируется как гибель популяции. С другой стороны, если детерминированный рост клеточной массы подавлен токсикантами, но система с флуктуациями находится вблизи фазовой границы, то имеется вероятность спонтанного всплеска роста клеточной массы.

В данной работе определена интегральная вероятностная характеристика системы – *время жизни*. Эта характеристика описывает *темпоральные* свойства системы, подверженной действию шумов, и применяется для описания эволюции системы популяция–среда в пространстве состояний. Проведенные расчеты показывают, что время жизни популяции в случайной среде весьма слабо зависит от формы начального распределения плотности вероятности и определяется, в основном, интенсивностью флуктуаций и граничными условиями. Полученные результаты могут быть использованы для исследования популяционной динамики экосистем в условиях токсического воздействия, обусловленного загрязнениями окружающей среды, а также для определения характеристик опухолевого роста с учетом совместного действия цитостатиков, канцерогенов и случайных возмущений параметров среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольтерра В.* Математическая теория борьбы за существование. М.: Наука, 1976.
2. *Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С.* Математическое моделирование в биофизике. М.: Наука, 1975.
3. *Свирежев Ю.М., Логофет Д.О.* Устойчивость биологических сообществ. М.: Наука, 1978.
4. *Свирежев Ю.М.* Нелинейные волны, диссипативные структуры и катастрофы в экологии. М.: Наука, 1987.
5. *Хорстхемке В., Лефевр Р.* Индуцированные шумом переходы. Теория и применение в физике, химии и биологии. М.: Мир, 1987.
6. *Косолапова Л.Г., Ковров Б.Г.* Эволюция популяций. Дискретное математическое моделирование. Новосибирск: Наука, 1988.
7. *Климонтович Ю.Л.* Успехи физ. наук. 1994. Т. 164(8). С. 813.
8. *Chang-Hyeon Choi.* Generalizations of the Lotka–Volterra Population Ecology Model: Theory, Simulation, and Applications. Nonlinear Dynamics, Psychology, and Life Sciences. 1997. V. I. № 4. P. 263–273.
9. *Ершов Ю.А.* // Докл. АН. 1997. Т. 352. № 5. С. 627.
10. *Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 553.
11. *Дьяконов В.П.* Математическая система MAPLE V R3/R4/R5. М.: Солон, 1998.
12. *Дьяконов В.П.* Справочник по MathCAD PLUS 7.0 PRO. М.: СК Пресс, 1998.
13. *Диментберг М.Ф.* Нелинейные стохастические задачи механических колебаний. М.: Наука, 1980.
14. *Диментберг М.Ф.* Случайные процессы в динамических системах с переменными параметрами. М.: Наука, 1989.
15. *Понтрягин Л.С., Андронов А.А., Витт А.А.* // ЖЭТФ. 1933. Т. 3. № 3. С. 165.
16. *Котин В.В.* Тр. VI Междунар. конф. "Математика. Компьютер. Образование". Пущино, 1999. С. 145.
17. *Биндер К., Хеерман Д.В.* Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике: Введение. М.: Наука, 1995.
18. *Котин В.В.* // Письма ЖТФ. 1980. Т. 6. Вып. 4. С. 226.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1692–1695

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182

ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ МЕЖЧАСТИЧНОЙ ЖИДКОСТИ СУСПЕНЗИЙ КРЕМНЕЗЕМА И УГЛЯ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

© 2000 г. В. В. Маляренко

Национальная академия наук Украины, Институт коллоидной химии и химии воды, Киев

Поступила в редакцию 29.06.99 г.

Нитроксильный радикал использован как зонд ЭПР в водных суспензиях SiO_2 и угля. По времени вращательной корреляции радикала определена вязкость межчастичной жидкости (η) суспензий при концентрациях дисперсной фазы 20–50%, а также суспензий, содержащих сульфонол и поливиниловый спирт. Установлено, что величина η больше вязкости жидкости в свободном объеме. Показано, что вклад электростатических сил в повышение η за счет вязко-электрического эффекта, обусловленного ζ- или Ψ_1-потенциалом мал. Сделан вывод, что основной причиной повышения η является существование граничных молекулярных слоев с измененной структурой; образование и разрушение пены в суспензии приводит к обратимому уменьшению η.

При исследовании суспензий с помощью капиллярной или ротационной вискозиметрии остается открытым вопрос о вязкости межчастичной жидкости (η). Существует много указаний на то, что она отличается от вязкости в свободном объеме вследствие вклада граничных слоев (ГС) жидкости с измененной вязкостью. Для водных дисперсных систем замечено влияние ГС в изменении расклинивающего давления [1], в увеличении вязкости воды в капиллярах [2], в температурных зависимостях седиментации [3], в особенностях спектров ЯМР воды [4], в гидрофильности [5]. Известно, что часть межчастичной воды структурно изменена и образует ГС толщиной 7–10 нм [5, 6], однако, вклад поверхностных сил различной природы в изменение свойств и, в частности, вязкости межчастичной жидкости, изучен недостаточно.

В данной работе методом спинового зонда изучалась микровязкость, т.е. вязкость локального окружения молекул зонда, помещенного в межчастичную жидкость [7]. Как показали опыты, величина микровязкости простых жидкостей хорошо коррелирует с вязкостью, определенной с помощью капиллярного вискозиметра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали синтетический аморфный SiO_2 и природный длиннопламенный уголь Донецкого месторождения. Измельченный уголь для удаления минеральных примесей отмучивали в воде, отбрасывая легко оседающую фракцию. Затем образец дополнительно измельчали и кратковременно обрабатывали 5%-ным раствором HCl и 3%-ным раствором пероксида водорода и отмывали дистиллированной водой до электропроводности равновесного раствора 1.25×10^{-5} См/см. Средний радиус частиц SiO_2 был равен 0.12 мкм, образца угля – 0.14 мкм. Удельная поверхность ($s_{уд}$) по адсорбции метиленового голубого [8], для SiO_2 составляла 11.0 м^2/г, для угля – 9.5 м^2/г. Методом кондуктометрического титрования [9] количество поверхностных кислотных групп (Q_{OH}) SiO_2 и угля определено равным 90 и 40 мкмоль/г соответственно.

Суспензии, содержащие пенный компонент, готовили смешением увлажненных навесок кремнезема и угля с навеской вспененной жидкости и последующим вспениванием суспензии. На основании измерений времени жизни (τ) единичных пузырьков на поверхности раздела жидкость–газ определяли концентрацию поверхностно-активных веществ (ПАВ), обеспечивающую устойчивость пены в суспензии.

Как показали измерения τ, устойчивость микропены меньше, чем пены с крупными ячейками, что объясняется более интенсивной диффузией газа через пленочные оболочки [10]. В суспензии вводили добавку, состоящую из анионного ПАВ типа тетрадецилсульфоната натрия (сульфонола), поливинилового спирта (ПВС) и неорганического электролита (1×10^{-5} М NaCl). В присутствии ПВС увеличивается прочность пены, так как вследствие повышения вязкости замедляется стекание жидкости в пленках. Неорганический электролит в малых концентрациях в растворах ПАВ, подзаряжая поверхность пузырьков, также способствует увеличению прочности пены [11].

Микроскопические исследования показали, что пена в суспензиях развита неполностью: пузырьки разделены прослойками жидкости, содержащими дисперсные частицы. Степень вспенивания

оценивали кратностью пены $K_п$ (где $K_п = V_п/V_о$, $V_п$ и $V_о$ – объем образца через 5 мин после приготовления и до вспенивания соответственно). Концентрация $c_т$ пеносуспензии выражалась формулой: $c_т = G_т/(G_т + G_ж)$, где $G_т$ и $G_ж$ – навески твердой и жидкой фаз соответственно. Вклад пены в изменение поверхности дисперсной фазы составлял

$$B_s = s_п \times 100\%/(s_п + s_т),$$

где $s_п$ – удельная поверхность пены, $м^2/м^3$ (определялась исходя из кратности пены и размера пузырьков); $s_т$ – удельная поверхность твердой дисперсной фазы, $м^2/м^3$.

Спектры ЭПР записывали на спектрометре типа TSN-254 в 3см-диапазоне. Концентрированные суспензии помещали в резонатор спектрометра на кварцевой пластинке, растворы и разбавленные суспензии – в плоской кварцевой ячейке. Зондом служил стабильный радикал тетраметилоксипиперидиноксил (ТП). Концентрация ТП в растворе составляла 2×10^{-4} моль/дм^3. Время вращательной корреляции зонда (τ_c) определяли согласно [12] и путем сопоставления экспериментальных спектров с расчетными [13].

Микровязкость рассчитывали по формуле Стокса–Эйнштейна [7, 9]:

$$\eta = 3kT\tau_c/4\pi r^3, \qquad (1)$$

где r – радиус молекулы зонда. После подстановки в формулу (1) значений вязкости воды ($1.31 \times \times 10^{-3}$ Па с при 283 K) и τ_c (5.5×10^{-11} с для водного раствора, содержащего 1×10^{-4} моль/л ТП), было найдено $r = 0.34$ нм. Близкие значения r получены для ТП, растворенного в этиленгликоле, 1,2-пропиленгликоле и глицерине.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектр ЭПР зонда в растворе или малоконцентрированной суспензии представляет собой триплет, характерный для высоких подвижностей нитроксильного радикала и свидетельствующий о преимущественной локализации зонда в жидкой фазе [13]. Суперпозиции сигналов, характерной для состояний зонда с резко отличающимися τ_c, в водных суспензиях не наблюдалось.

При увеличении $c_т$ невспененных суспензий, не содержащих ПАВ, вязкость, рассчитанная по формуле (1), возрастает (рис. 1). Вязкость 50%-ных суспензий SiO_2 и угля равна 8.4×10^{-3} и 6.7×10^{-3} Па с соответственно. Увеличение η по сравнению с вязкостью жидкости в свободном объеме может быть вызвано, во-первых, вкладом повышенной вязкости молекулярного ГС, во-вторых, влиянием ионного ГС. В первом случае по мере увеличения $c_т$ межчастичное пространство заполняется

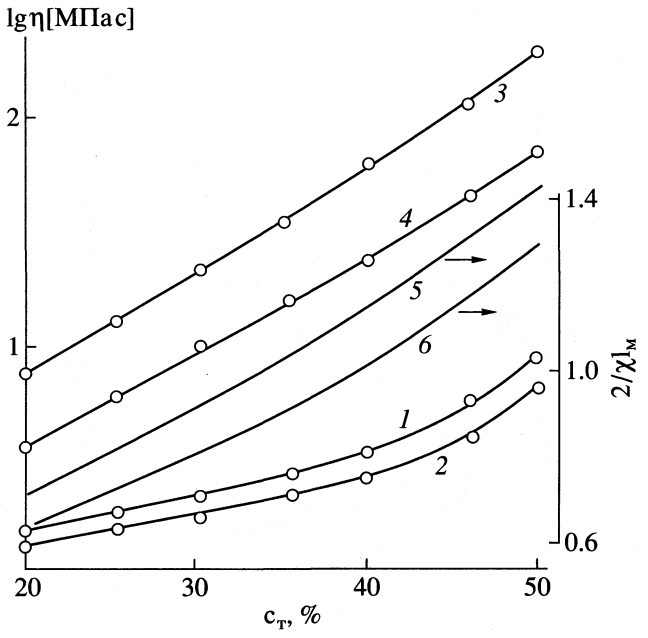


Рис. 1. Влияние $c_т$ на η (*1–4*) и параметр $2/\chi l_м$ (5, 6) суспензий SiO_2 (*1*, *3*, *5*) и угля (*2*, *4*, *6*); *1*, *2* – без добавок, *3*, *4* – с пеностабилизирующей добавкой.

ГС, структура межмолекулярных водородных связей которого наиболее изменена в прилегающих к гидрофильным участкам поверхности молекулярным слоям воды [5, 6]. Во втором случае структура Н-связей жидкости межчастичного пространства изменяется благодаря возрастающему по мере сближения частиц влиянию двойного электрического слоя (ДЭС) [1]. Экспериментально наблюдаемое изменение вязкости $\Delta\eta$ равно

$$\Delta\eta = \Delta\eta_э + \Delta\eta_c, \qquad (2)$$

где $\Delta\eta_э$ и $\Delta\eta_c$ – составляющие, обусловленные влиянием электростатических сил ДЭС и образованием молекулярного ГС воды соответственно. Вклад структурной составляющей $\Delta\eta_c$ можно оценить по формуле (2), определив предварительно $\Delta\eta_э$ как изменение вязкости за счет вязко-электрического эффекта. Под действием электрического поля вязкость полярных жидкостей увеличивается [14, 15], что выражается формулой:

$$\Delta\eta_э = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = f_v(E/l)^2, \qquad (3)$$

где E/l – градиент потенциала, f_v – вязко-электрическая константа (для воды $f_v = 1.02 \times 10^{-16}$ м^2/В^2 [14]). Приращение вязкости $\eta_э$ при условии заполнения диффузным слоем межчастичного пространства может быть оценено путем использования в формуле (3) в качестве E величины электрокинетического ζ-потенциала. На рис. 1 приведено отношение толщины диффузного слоя ($1/\chi$) к половине межчастичного расстояния ($l_м$),

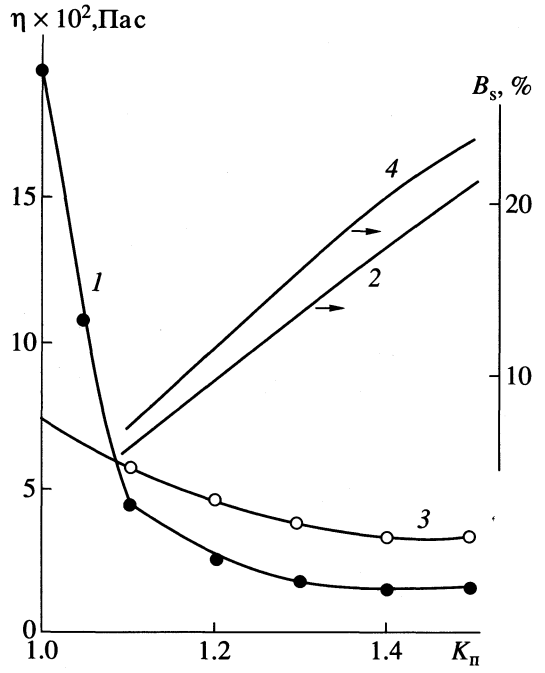


Рис. 2. Влияние кратности пены в суспензиях SiO_2 (*1*, *2*) и угля (*3*, *4*) при $c_т$ = 50% на вязкость межчастичной жидкости (*1*, *3*) и параметр B_s(*2*, *4*).

определенного из $s_{уд}$ при допущении, что частицы имеют сферическую форму. При $c_т$ = 33% для SiO_2 и 39% для угля величина $2/\chi l_м = 1$, что соответствует заполнению межчастичного пространства диффузным слоем.

Определенный методом электроосмоса ζ-потенциал равен –24.8 мВ для SiO_2 и –22.5 мВ для угля. В межчастичном пространстве SiO_2 ($l_м$ = = 0.13 мкм) и угля ($l_м$ = 0.15 мкм) создаваемая ζ напряженность поля равна соответственно 1.9×10^5 и 1.5×10^5 В/м. Таких величин поля в некоторых случаях достаточно для проявления вязко-электрического эффекта [14].

Более высокие значения напряженности поля дают расчеты, исходя из полного потенциала ДЭС (Ψ_1). Так, допуская, что потенциал Ψ_1 равен потенциалу диффузного слоя Ψ_d (допущение справедливо для одновалентного электролита), можно определить Ψ_1, пользуясь соотношением [15]:

$$\sigma_s = (\varepsilon_0 \varepsilon RTc \times 1000/2\pi)^{1/2} \mathrm{sh}(zF\Psi_d/2RT),$$

где σ_s – плотность поверхностного заряда (σ_s = = $Q_{ОН}F$, F – число Фарадея). Расчеты показывают, что при $c = 1 \times 10^{-5}$ М, Ψ_d-потенциал равен 461 мВ для SiO_2 и 439 мВ – для угля. Бóльшая часть падения Ψ_d-потенциала приходится на гидродинамически неподвижный (в электрокинетических явлениях) слой, толщина которого δ близка к $1/\chi$ при $\zeta \ll \Psi_d$. Напряженность поля, создаваемая Ψ_d-потенциалом в межчастичном пространстве суспензий SiO_2 и угля равна 3.5×10^6 и 2.9×10^6 В/м соответственно. Эти величины более чем на порядок превышает напряженность поля, обусловленную ζ-потенциалом, однако, значительно ниже полей, создаваемых ионами (например, на расстоянии 1 нм от однозарядного иона напряженность поля составляет до 1.7×10^7 В/м). Расчеты по формуле (3) с использованием Ψ_1 дают для суспензий SiO_2 и угля величины $\Delta\eta_э$ = = 0.0022 и 0.0020 соответственно, что значительно меньше Δη. Следовательно, в изучаемых системах основной вклад в Δη, по-видимому, вносит $\Delta\eta_c$, т.е. преобладает влияние молекулярного ГС воды.

В суспензиях, содержащих пеностабилизирующую добавку из сульфонола, ПВС и NaCl, рост η выражен сильнее. Измеренная на капиллярном вискозиметре и методом ЭПР-зонда вязкость раствора ПВС используемой концентрации отличается от вязкости воды всего на 7.2%. В 50%-ных суспензиях SiO_2 и угля микровязкость равна соответственно 196.1×10^{-3} и 75.4×10^{-3} Па с, т.е. значительно выше вязкости раствора ПВС. Поэтому можно сделать вывод, что возрастание вязкости межчастичной жидкости обусловлено образованием молекулярного ГС, состоящего из молекул ПВС и ПАВ. Различие величин η для суспензий SiO_2 и угля обусловлено, в частности, различной природой и количеством поверхностных полярных (кислотных) групп: силикатных – для SiO_2 и карбоксильных – для угля. В спектрах ЭПР суспензий, содержащих ПВС и ПАВ, не наблюдалось суперпозиции сигналов от молекул зонда, которая могла бы свидетельствовать о том, что молекулы зонда находятся в областях жидкости с резко отличающейся вязкостью. По-видимому, так же как и для водных ГС, при образовании ГС из ПВС и сульфонола отсутствует резкая граница между слоями с измененной и неизмененной структурой.

Образование пены в суспензии приводит к временному изменению соотношения компонентов при сохранении химического состава дисперсионной среды. Представляло интерес изучить, как влияет пена в суспензии на микровязкость межчастичной жидкости. Вязкость межчастичной жидкости суспензий SiO_2 и угля в присутствии пены меньше η невспененных суспензий. Как видно из рис. 2, для 50%-ных суспензий угля при увеличении $K_п$ до 1.5 микровязкость уменьшается в 2 раза. Минимальные величины η вспененных образцов значительно превышают вязкость исходных растворов, следовательно, влияние поверхности дисперсных частиц на η в пеносуспензии сохраняется. При увеличении $K_п$ уменьшение η обусловлено возрастанием вклада поверхности пузырьков B_s в общую поверхность дисперсной фазы.

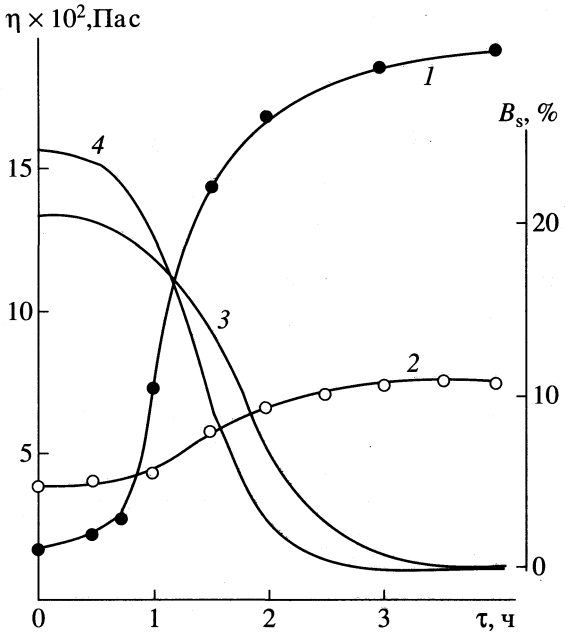


Рис. 3. Кинетика изменения вязкости межчастичной жидкости (*1*, *2*) и параметра B_s (*3*, *4*) в суспензиях SiO_2 (*1*, *3*) и угля (*2*, *4*), содержащих пену.

При $K_п$ = 1.5 величина B_s достигает 21% от кремнезема и 24% – для угля (рис. 2).

Часть сульфонола и ПВС при вспенивании суспензии расходуется на образование адсорбционных слоев пленок пены. Обеднение межчастичного пространства и ГС этими веществами при увеличении B_s приводит к понижению микровязкости. Уменьшение вязкости свидетельствует также о слабом иммобилизирующем действии ДЭС и ГС поверхности ячеек пены на межчастичную жидкость. Основной вклад в увеличение η пеносуспензии оказывает ГС поверхности твердой дисперсной фазы.

Кинетические кривые характеризуются неравномерным возрастанием η (рис. 3). В первые 30–40 мин микровязкость и кратность пены (характеризуемая на рис. 3 параметром B_s) изменяются мало. Микроскопические исследования показали, что медленное старение пены в первые 40–60 мин происходит, в основном, путем уменьшения размеров пузырьков. В течение второго часа на стадии интенсивного разрушения пены уменьшение B_s сопровождается ростом микровязкости благодаря переходу сульфонола и ПВС в жидкость межчастичного пространства. Затем разрушение пены замедляется и вследствие увеличения микровязкости протекает преимущественно по механизму коалесценсии. Кинетические исследования подтверждают обратимость изменения микровязкости при образовании и разрушении пены в суспензии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. С. 206.
2. *Соболев В.Д., Сергеева И.П., Чураев Н.В.* // Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. М.: Наука, 1983. С. 102–110.
3. *Drost-Hansen W.* // J. Colloid and Interface Sci. 1977. V. 58. № 2. P. 251.
4. *Туров В.В., Богилло В.И., Чуйко А.А.* // Украинск. хим. журн. 1998. Т. 59. № 6. С. 580.
5. *Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И.* // Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. С. 31–45.
6. *Тарасевич Ю.И.* // Химия и технология воды. 1980. Т. 2. С. 99.
7. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. С. 210.
8. *Hinoue I., Imanura G., Yokagama Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1993. V. 66. № 12. P. 3680.
9. *Маляренко В.В., Куприенко П.И.* // Коллоидн. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 216.
10. *Furillis M.M., Szeri A.J.* // J. Fluid Mech. 1996. V. 311. P. 361.
11. *Шварц А., Перри Дж., Берч Дж.* Поверхностно-активные и моющие средства. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 555.
12. *Маляренко В.В., Кожанов В.А.* // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. № 1. С. 50.
13. *Анциферова Л.И., Вассерман А.М., Иванова А.И. и др.* Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977. С. 160.
14. *Pickard W.F.* // Progress in dielectrics. L.: Temple Press, 1965. V. 6. P. 1.
15. *Духин С.С., Дерягин Б.В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976. С. 332.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1696–1699

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.199;541.64;547.421

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИАМИННОЙ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ПО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОТЕРЯМ

© 2000 г. Г. Ф. Новиков, Т. Л. Елизарова, Б. А. Розенберг

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, п. Черноголовка

Поступила в редакцию 02.08.99 г.

Изучены изменения диэлектрических свойств и проводимости (диапазон частот 50 Гц–10 кГц, 50°C) в процессе отверждения диглицидилового эфира *бис*-фенола А смесью аминов (4,4'-диаминодициклогексилметан и циклогексиламин в соотношении 1 : 1) при стехиометрическом соотношении реагирующих групп и различных (0–20 мас. %) концентрациях агента фазоразделения Hycar-16. Обнаружено, что мнимая (M'') часть комплексного электрического модуля существенно зависит от концентрации Hycar-16 в области времен между моментом фазоразделения и началом эффективной электрической дипольной релаксации. Показано, что относительный рост M'' при фазоразделении вызван дополнительными электрическими потерями в новой фазе, обусловленными ее ионной проводимостью. Предложено использовать специфические изменения M'' в качестве критерия для детектирования фазоразделения в отверждающейся полимерной системе.

Введение модифицирующих добавок, выпадающих в отдельную фазу в процессе отверждения гомогенной полимерной смеси (ПС), – признанный способ модификации свойств образующегося полимера. Но основным методом исследования подобных процессов все еще остается "светорассеяние" – метод, пригодный, к сожалению, лишь для достаточно прозрачных систем. В последние годы резко возрос интерес исследователей к методу диэлектрической спектроскопии, не предъявляющему столь жестких требований к образцам (см., например, [1–3]). Однако трудно надеяться, что хорошо разработанные к настоящему времени методы анализа электрической дипольной релаксации [4] могут быть эффективными при изучении этого процесса, поскольку, как правило, фазовое разделение происходит при низких уровнях конверсии ПС. Бóльший интерес может представлять анализ ионной проводимости

$$\sigma = \sum_{i=1}^{I} n_i z_i \mu_i, \qquad (1)$$

которая на этой стадии реакции (вблизи фазового разделения) испытывает большие изменения [5, 6] (здесь μ_i – подвижность, z_i – заряд, n_i – концентрация ионов). Характер изменений ионной проводимости исходной гомогенной системы в последние годы стал существенно более понятен благодаря работам ряда авторов. В частности, как показано в [1, 2, 5–9], экстраполяция ионной проводимости к нулю позволяет предсказать гельточку для многих модельных ПС. Такая возможность основана на базовом предположении, что к моменту гелеобразования резко падает величина μ_i, и на обобщении большого экспериментального материала, свидетельствующего, что для многих ПС спустя небольшое время после начала отверждения величины z_i и n_i остаются постоянными [7].

В случае инициированного химической реакцией разделения фаз в ПС предположение о постоянстве z_i и n_i не может быть оправдано – ионы распределяются между фазами неравномерно, и в разных фазах их подвижности и концентрации зависят от времени отверждения. Можно принять, что в основной, матричной фазе величина $\mu_i \longrightarrow 0$ в момент гелеобразования, как и в гомогенной системе [5, 8]. Но изменения μ_i в новой фазе, часто имеющей меньшую вязкость, определенно подчиняются другому закону, причем эти изменения должны быть более слабыми.

Вклад ионов разных фаз в суммарную проводимость зависит от многих факторов, в частности от формы частиц, количественного соотношения фаз и др. При отверждении ПС многие из факторов меняются, так что для описания ионной проводимости системы вместо аддитивного соотношения (1) для проводимости следовало бы рассматривать соотношение для электрического тока в диспергированной двухфазной системе. Из-за отсутствия детального теоретического рассмотрения общей задачи о "просачивании" ионов через границы раздела частиц микрофазы произвольной формы в электрическом поле в настоящее время трудно предсказать зависимость ионной проводимости от времени. Но из общих соображений могут быть сделаны некоторые

предположения, требующие экспериментальной проверки. В частности, естественно ожидать, что вклад проводимости матричной фазы в общую проводимость будет изменяться в соответствии со "степенным" [8] или "сингулярным" [9] законами (как в гомогенной системе), а вклад проводимости новой фазы (после ее формирования) будет изменяться слабо (в соответствии с более плавными изменениями подвижности). Это предположение в случае его справедливости дает основу для поиска диэлектрического отклика ПС на процесс фазоразделения – фазовое разделение должно найти свое отражение в диэлектрических измерениях в области времен, предшествующих началу эффективной дипольной релаксации, приводя к дополнительным электрическим потерям.

В данной работе предпринята попытка сравнить "чувствительность" разных величин, регистрируемых при использовании метода диэлектроскопии, к процессу микрофазоразделения, инициированного химической реакцией, на примере отверждения модельной эпоксиаминной системы. Ранее исходная система в отсутствие агентов фазоразделения исследовалась в [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами изучен процесс отверждения модельной ПС на основе диглицидилового эфира *бис*-фенола А в изотермических условиях (50°С) смесью 1 : 1 аминов 4,4'-диаминодициклогексилметана (ДА) и циклогексиламина (А) при различных (0–20 мас. %) концентрациях добавки бутадиенакрилонитрильного каучука с концевыми аминогруппами – агента фазоразделения (Hycar-16). Перед измерениями ПС обезгаживались в течение 5 мин при ≈40°С. Начальная конверсия на этапе подготовки не превышала 0.05.

Для исследований выбран легко доступный диапазон частот электрического поля 50 Гц–10 кГц. Привлекательное свойство этого диапазона – существенное снижение влияния различных электродных эффектов и относительная простота экспериментальной техники. Методика детально описана в [5, 6]. Для разделения областей "ионной проводимости" и "дипольной релаксации" использован анализ свойств действительной $M' = \mathrm{Re}(1/\varepsilon^*)$ и мнимой $M'' = \mathrm{Im}(1/\varepsilon^*)$ частей комплексного электрического модуля [7] $M^* = 1/\varepsilon^*$ от времени реакции (ε^* – комплексная диэлектрическая проницаемость). Результаты кинетических и реокинетических (методами вискозиметрии и крутильного маятника) исследований описаны в [10, 11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости проводимости ПС от приведенного

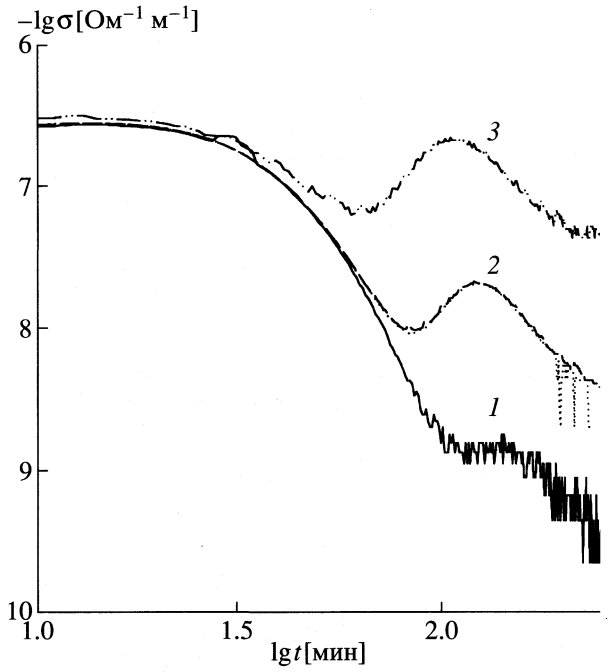


Рис. 1. Зависимости электрической проводимости ПС от времени для состава аминов ДА : А = 1 : 1 на частотах: *1* – 50 Гц, *2* – 1 кГц (два эксперимента в режимах параллельной и последовательной схем замещения [5]), *3* – 10 кГц.

времени реакции для нескольких частот электрического поля ω при концентрации Hycar-16, равной 15.4 мас. %. Как и в случае ПС без добавки каучука [5], кривые состоят из двух характерных участков – с проводимостью, зависящей от частоты электрического поля, и без этой зависимости. Близкое сходство формы этих кривых с полученными в [5] для исходной системы, не содержащей каучука, приводит к неутешительному заключению: несмотря на значительную концентрацию введенного каучука, на кривых не наблюдается каких-либо специфических особенностей (новых максимумов, точек перегиба и т.д.), отражающих процесс фазоразделения. Аналогичный вывод следует и из анализа формы других зависимостей: $\mathrm{tg}\,\delta\,(t)$, $\varepsilon'(t)$, $\varepsilon''(t)$. Отметим, что такой вывод плохо согласуется с результатами работ некоторых авторов (см. например, [3, 12]), изучавших фазовое разделение в близких системах (хотя и с другими агентами фазоразделения) в том же диапазоне частот и обнаруживших особенности на кривых $\varepsilon'(t)$.

Для более детального рассмотрения данных рис. 1 отделим, как и в [5], область ионной проводимости от области электрической дипольной релаксации. На рис. 2 показаны зависимости $M''(M')$ для частот 50 Гц и 1 кГц с момента $t > 10$ мин, когда установился температурный режим реакции. Видно, что кривая *1* состоит из полуокружности (область ионной проводимости) и искаженной ду-

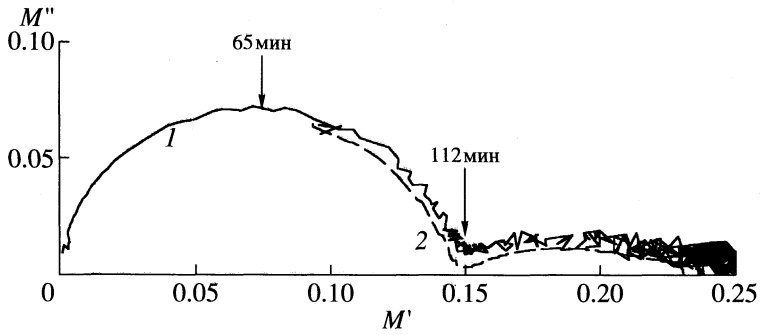


Рис. 2. Зависимость мнимой части электрического модуля от действительной части при отверждении ПС с составом аминов ДА : А = 1 : 1 в исходной смеси (*1*) и при концентрации Nycar-16 15.4 мас. % (*2*). Частоты: *1* – 50 Гц, *2* – 1 кГц.

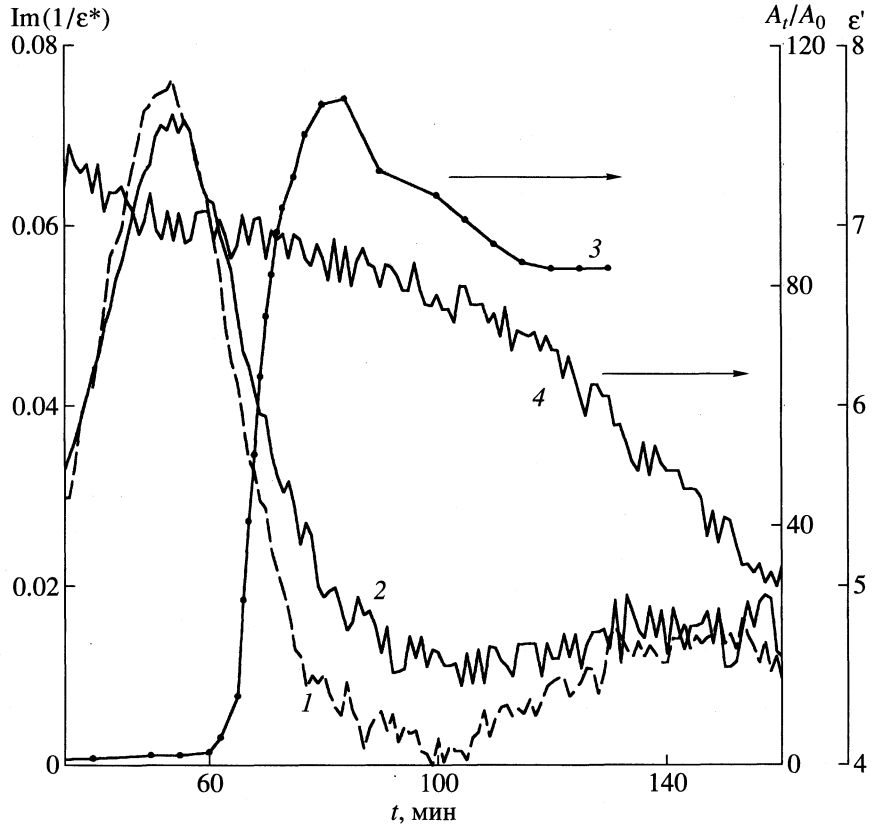


Рис. 3. Зависимости от времени отверждения ПС мнимой части электрического модуля в исходной смеси (*1*) и при концентрации Nycar-16 15.4 мас. % (*2*), параметра светорассеяния среды (*3*) и действительной части диэлектрической проницаемости (*4*). Частота 50 Гц.

ги (область дипольной релаксации). Зависимость в виде полуокружности (независимо от частоты) свидетельствует о том, что в области ионной проводимости имеет место дебаевская релаксация. В этой области проводимость в переменном электрическом поле равна проводимости в постоянном поле. Максимум полуокружности отвечает соотношению $\omega\tau = 1$ (τ – время релаксации) и времени реакции $t_1 \approx 65$ мин, где $\mathrm{tg}\,\delta = M''/M' = \varepsilon''/\varepsilon' \approx 1$. Началу эффективной дипольной релаксации соответствуют моменты времени между полуокружностями и дугами. Для данной смеси (1 : 1) это момент времени 112 мин.

На рис. 3 (для того же образца, что и на рис. 2) представлены зависимости мнимой части электрического модуля (кривые *1* и *2*) на частоте 50 Гц от времени вместе с данными по светорассеянию (кривая *3*). Видно, что нарастание рассеяния при $t \approx 65$ мин хорошо коррелирует с относительным ростом электрических потерь в образце с добав-

ленным каучуком по сравнению с исходным образцом (разность кривых *2* и *1*). Аналогичная корреляция данных диэлектрометрии и светорассеяния подтвердилась для всех изученных концентраций каучука. Так как рост светорассеяния связан с микрофазоразделением, то и наблюдаемое возрастание потерь следует связывать именно с данным процессом. Это подтверждает исходное предположение о том, что фазовое разделение должно приводить к росту электрических потерь. В принципе такой вывод согласуется с результатами [13]. Однако заметим, что фазовое разделение для данной ПС (рис. 3) приводит к четырехкратному возрастанию M'' в области времен отверждения ≈100 мин (по мере приближения ПС к гель-точке [5]) при практически неизменной величине ε' в области 70–100 мин (рис. 3, кривая *4*). При этом в отличие от обычно анализируемых кривых $\mathrm{tg}\,\delta(t)$ или $\varepsilon'(t)$ [3, 12, 13] изменения M'' надежно регистрируются.

Таким образом, результаты изучения ионной проводимости модельных ПС свидетельствуют о достаточно высокой эффективности метода диэлектрометрии не только для прогнозирования гель-точки [5], но и для детектирования фазового разделения при отверждении полимерных смесей. "Чувствительность" (относительные изменения) измеряемых методом диэлектрометрии параметров к процессу фазового разделения сильно различается: комплексный электрический модуль потерь оказался наиболее чувствительным и наглядным для представления данных. Детальное изложение результатов работы будет дано в следующей публикации.

Авторы глубоко признательны В.А. Егорову, выполнившему все работы по автоматизации методики, а также Л.М. Богдановой и Э.А. Джавадян за подготовку образцов и помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (код проекта 358-96) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32397).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В. и др.* // Тез. докл. VI Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем" – "Яльчик-99", Казань–Москва–Йошкар-Ола, 20–26 июня 1999. С. 164.
2. *Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В. и др.* // Структура и динамика молекулярных систем / Матер. VI Всерос. конференции "Яльчик-99", Казань–Москва–Йошкар-Ола. В печати.
3. *Maistros G.M., Block H., Bucknall C.B., Partidge I.K.* // Polymer. 1992. V. 23. № 21. P. 4470.
4. *Лущейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. С. 160.
5. *Новиков Г.Ф., Чукалин А.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1707.
6. *Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. В печати.
7. *Johari G.P.* // Chemistry and Technology of Epoxy Resins / Ed. by B. Ellis. L.: Blackie and Sons, 1993. P. 175.
8. *Mangion M.B.M., Johari G.P.* // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 1990. V. 28. P. 1621.
9. *Parthun M.G., Johari G.P.* // Ibid. 1992. V. 30. P. 655.
10. *Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолекуляр. соединения А. 1999. Т. 41. № 4. С. 624.
11. *Rozenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Irzhak V.I.* // Wiley Polymer Networks Group Review, 1999. V. 2.
12. *Korkakas G., Gomes C.M., Bucknall C.B.* // Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications. 1993. V. 19. P. 285.
13. *Delides C.G., Hayward D., Petrick R.A., Vatalis A.S.* // J. Appl. Polymer Sci. 1993. V. 47. P. 2037.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1700–1701

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.182:534–8

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ "КАВИТАЦИИ"

© 2000 г. С. П. Зубрилов

Санкт-Петербургский университет водных коммуникаций

Поступила в редакцию 05.10.98 г.

Показано, что анализ экспериментального материала последних лет позволяет трактовать кавитацию не только как разрыв сплошности в жидкости, но и как взаимодействие этого разрыва с жидкостью, твердой поверхностью (эрозия) и между ними.

"Кавитация" (cavitas – углубление, полость) не имеет до сих пор общепризнанного определения. Исследователи, занимающиеся гидродинамической и акустической кавитацией, дают разные определения: или это внутрижидкостный, или пристеночный процесс перехода локальных объемов жидкости в парообразное агрегатное состояние при понижении давления в ней до давления насыщенного пара, или это, например, пульсации пузырьков, вызывающие вторичные эффекты (свечение жидкости, эрозия твердого тела, химические изменения и т.п.). Вряд ли необходимо останавливаться на таких определениях кавитации, как "истинная", "ложная", "паровая", "газовая" и т.д.

В последние годы в результате прямой скоростной фоторегистрации и голографической съемки заключительной стадии коллапса одиночной кавитационной каверны и кавитационной области удалось показать [1], что распад каверны на части по Корнфельду является более предпочтительным случаем, чем пульсации по Релею. Применять известные уравнения для заключительной стадии сжатия пузырька, как это часто делается, нельзя [2].

Установлены три основных типа замыкания [3]. Третий тип замыкания (кумулятивная струйка направлена от твердой стенки) отличается наименьшим эрозийным воздействием на твердую стенку [2, 3]. При краевых углах смачивания ~30–60° обеспечивается наименьшее изнашивание напыленных поверхностей, подверженных кавитационной эрозии [4], а регулирование физико-химических свойств рабочих жидкостей систем позволит сократить кавитационные разрушения [5]. В низкочастотных акустических полях (10–20 Гц) при пульсациях и разрушениях крупных пузырей наблюдаются все характерные эффекты ультразвуковой кавитации (свечение, эрозия, химические реакции) [6].

В работе [7] исследовано свечение в кавитирующих, кипящих жидкостях. Доказано, что при взаимодействии паровых пузырей возникает свечение жидкости в рабочем объеме. Методами голографии (10 нс) обнаружено слияние пузырьков как при сжатии кавитационной области, так и при ее растяжении [8].

Таким образом, достаточно большой экспериментальный материал, накопленный за последние годы, позволяет трактовать кавитацию не только как разрывы сплошности в жидкости, но и как взаимодействие этих разрывов с жидкостью, между собой и твердыми поверхностями, что является, на наш взгляд, более общим и корректным [2].

Под "взаимодействием" разрывов мы понимаем деление, объединение, распад, треки и неровности на поверхности пузырька, "отпочкование" мелких пузырьков при пульсациях как одиночного кавитационного пузырька, так и пузырьков в фокальной области сферического [9] или конического концентратов [10]. Под "разрывами сплошности" мы понимаем каверны, полученные не только из "зародышей" кавитации, но и без них [11]. В работах [12, 13] обобщен обширный экспериментальный материал, выполненный различными исследователями, и приведены рисунки различных форм пузырьков в конце стадии их сжатия, дано определение кавитации, близкое к приведенному нами в [2].

Различие заключается в том, что по нашему определению разрывом сплошности считаются все без исключения пузырьки различной формы: образовавшиеся не только из "ядер кавитации", но и из разрывов сплошности, полученных в полностью дегазированной жидкости при ударе молотком по стенке сосуда с этой жидкостью (как это делается в [11]). Кавитация, на наш взгляд, имеет место также в жидкости и при давлениях не только ниже [14], но и выше давления насыщенного пара.

Кавитацией считается также взаимодействие полостей разрыва жидкости при ее кипении [7, 15]. Продолжительные наблюдения за кавитацией при кипении показывают наличие кавитационной эрозии (несмотря на то, что она нивелируется

противоположным процессом накипеобразования на внутренних поверхностях котлов [16]). Характер отрыва пузырей от нагреваемых поверхностей, как нам представляется, несколько иной, чем отрыв кавитационных пузырьков [17]. Как видно из кинограмм, во втором случае из-за отсутствия градиента температуры пузырьки делятся на части в плоскостях, параллельных твердой стенке, закручивающимся микропотоком.

Интересные наблюдения сделаны в работе [18]. При исследовании кавитационной эрозии образцов за цилиндром в гидродинамическом потоке установлены две характерные зоны: ближе к цилиндру – зона разрушения образца, как утверждают авторы, по кумулятивному механизму, далее – по механизму ударных волн, что видно на приведенных в работе [18] фотографиях. В работе [19] обнаружен "туман" вокруг кавитационной каверны, что свидетельствует о высокой степени ее дестабилизации, а в [20] предложен термодинамический подход к описанию нестационарных кавитационных процессов. Последние исследования [21] показали, что "ядрами кавитации" являются эмульсии типа "масло–вода".

Автор благодарен В.Ф. Бавину и М.А. Маргулису за ценные рекомендации при просмотре рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гривнин Ю.А., Зубрилов С.П., Зубрилов А.С., Афанасьев А.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 927.
2. *Зубрилов С.П.* Физическая активация растворов. Л.: Внешторгиздат, 1989. С. 250.
3. *Гривнин Ю.А., Зубрилов С.П., Погодаев Л.И.* Проблемы кавитации и кавитационной эрозии. СПб.: СПГУВК, 1997. С. 645.
4. *Хмелевская В.Б.* Основы технологии восстановления деталей методом газотермического напыления: Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: СПГУВК, 1996.
5. *Безюков О.К.* Основы комплексного совершенствования охлаждения судовых дизелей: Дис. ... докт. техн. наук. СПб.: СПГУВК, 1996.
6. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984.
7. *Афанасьев А.В., Зубрилов С.П.* // Охрана окружающей среды / Тр. СПГУВК, 1993.
8. *Зубрилов С.П., Зубрилов А.С.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1336.
9. Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Розенберга. М.: Наука, 1968.
10. *Гуриков Ю.В., Зубрилов С.П.* Охрана окружающей среды / Тр. СПГУВК, 1998.
11. *Д. Пиз, Л. Блинкс.* Кавитация при отсутствии газовых зародышей. Вопросы физики кипения. М.: Мир, 1964.
12. *Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 725.
13. *Margulis M.A.* Sonochemisty and Cavitation. L.: Gordon & Breach, 1996.
14. *Peterson F.B., Anderson T.P.* // Phys. Fluids. 1967. P. 10.4.
15. *Лопырёв Н.К.* // Предотвращение котельной накипи ультразвуком. М.: МДНТП, 1958.
16. *Шеволдышев Л.Г.* Л.: ЛИВТ, 1958.
17. *Гуриков Ю.В., Зубрилов С.П.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 4. С. 907.
18. *Воробьев Г.А., Ефимов А.В.* // Изв. вузов. Строительство и архитектура. 1972. № 3.
19. *Guth W.* The formation of Pressure Wares by Cavitation // Proc. Nat. Lab. L., 1956.
20. *Зубрилов С.П., Зубрилов А.С.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2066.
21. *Растрыгин Н.В.* Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПГУВК, 1997.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1702–1703

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536:661.649

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПИРОАРСЕНАТА МЕДИ

© 2000 г. Т. А. Зиканова, Р. А. Мулдагалиева, С. М. Исабаев

Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, Химико-металлургический институт, Караганда

Поступила в редакцию 22.01.99 г.

В калориметре ИТС-400 измерена теплоемкость пироарсената меди $Cu_2As_2O_7$ в интервале 298.15–700 K. На основании экспериментальных данных получено уравнение температурной зависимости теплоемкости и вычислены термодинамические функции $S°(T)$, $H°(T) - H°(298.15)$, $Ф**(T)$.

В процессах сульфидирования мышьяковистых продуктов медно-свинцового производства одним из составляющих компонентов является пироарсенат меди [1]. Поскольку данные о прямых высокотемпературных измерениях теплоемкости $Cu_2As_2O_7$ и его термодинамических функциях в литературе отсутствуют, нами экспериментально исследована теплоемкость данного соединения на динамическом калориметре ИТС-400, предназначенном для определения температурной зависимости удельной теплоемкости твердых тел [2]. Регулирование работы нагревателей ячейки и охранного колпака осуществлялось автоматически с помощью хромель-алюмелевых термопар. Основной вклад в величину погрешности измерения теплоемкости вносила точность измерения величины τ_T – времени запаздывания, являющейся экспериментально измеряемой характеристикой, которое регистрировалось с помощью микровольтамперметра Ф136 и секундомера. Ошибка измерения составила 5%. Теплоемкость $Cu_2As_2O_7$ измерена в интервале 298–673 K, так как по данным авторов работы [3] пироарсенат меди устойчив до 1300 K.

Пироарсенат меди синтезирован термическим способом из смеси оксидов меди и мышьяка стехиометрического состава [3]. Состав образца, соответствующий формуле $Cu_2As_2O_7$, установлен химическим и рентгенофазовым анализами, результаты которых даны в табл. 1.

В ИК-спектрах пироарсената меди наблюдается присутствие полосы поглощения при 550 $см^{-1}$ (γ-колебание AsOAs), соответствующей валентному колебанию As–O–As. Кроме того, проявляются полосы, связанные с колебаниями γ(Cu–O) и σ(As–O) [3]. Синтезированный пироарсенат меди имеет кристаллическую структуру.

Таблица 1. Результаты химического и рентгенофазового анализов $Cu_2As_2O_7$

Химический		Рентгенофазовый						
Cu, %	As, %	d, АО	7.80	3.91	3.10	2.85	2.63	2.40
32.0	38.0	J/J_i	90	80	100	60	60	40

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости пироарсената меди (C_p, Дж/(г K); C_p°, Дж/(моль K))

T, K	C_p	C_p°	T, K	C_p	C_p°
298.15	0.7573	294.5			
323	0.7719	300.2	523	0.9417	366.3
373	0.8003	311.3	573	0.9841	382.7
423	0.8831	343.5	623	1.008	392.2
473	0.9219	358.6	673	1.137	442.3

Таблица 3. Термодинамические функции пироарсената меди (C_p°, $S°(T)$, Ф**(T), Дж/(моль K); $H°(T)–H°(298.15)$, Дж/моль)

T, K	C_p°	$S°(T)$	Ф**(T)	$H°(T)–H°(298.15)$
298.15	295	258	258	–
300	295	258	258	591
350	309	307	263	15679
400	326	350	271	31536
450	343	389	282	48480
500	362	426	294	65883
550	380	461	308	84460
600	401	496	322	104005
650	420	528	337	124539
700	441	562	354	146066

Результаты калориметрических исследований приведены в табл. 2. Полученные значения теплоемкости обработаны на ЭВМ и выведено уравнение для $Cu_2As_2O_7$ в интервале 298.15–700 K C_p°, Дж/(моль K) = $145.3 + 415.4 \times 10^{-3}T + 22.6 \times \times 10^5 T^{-2}$.

Температурные зависимости термодинамических функций $S°T$, Ф**(T), $H°(T) - H°(298.15\ K)$ для пироарсената меди $Cu_2As_2O_7$ рассчитаны на основании данных по изобарной теплоемкости и значению стандартной энтропии S_{298}°, равной 258.8 Дж/(моль K). Эта величина вычислена методом постоянных энтропийных инкрементов, соответствующих каждому виду ионов для неорганических кристаллических веществ по В.Н. Кумоку [4] (табл. 3). Полученные данные могут быть использованы при расчете термодинамической вероятности химических превращений, имеющих практическое значение в технологии мышьяксодержащего сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузгибекова Х.* Исследование и разработка способов вывода мышьяка из медных промпродуктов медно-свинцового производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Алма-Ата: ИМиО, 1991. 16 с.
2. *Мулдагалиева Р.А., Кузгибекова Х., Исабаев С.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 357.
3. *Исабаев С.М., Полукаров А.Н., Зиканова Т.А.* Термическая устойчивость арсенатов меди и взаимодействие окиси меди с пятиокисью мышьяка. М., 1980. 8 с. – Деп. в ВИНИТИ 2.12.80, № 5117.
4. *Кумок В.Н.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1704–1706

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ

© 2000 г. Е. И. Короткова

Томский политехнических университет

Поступила в редакцию 06.05.99 г.

Описан оригинальный высокочувствительный вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов – органических веществ, поглощающих кислород в объеме раствора. Способ основан на получении вольтамперограмм катодного восстановления кислорода в апротонных средах. Для восьми изученных веществ определен коэффициент активности антиоксидантов.

Использование антиоксидантов получило широкое распространение в последнее время в различных областях промышленности: пищевой, лакокрасочной, нефтехимической, фармацевтической и т.д. Каждый год синтезируются новые образцы, открываются и исследуются антиоксиданты растительного и животного происхождения, улучшаются их свойства. Этот интерес не случаен. Даже в пищевой промышленности, где использование консервантов ранее было нежелательно, никто сейчас не может отрицать их позитивной роли.

Антиоксиданты добавляются в органические среды или продукты питания для прерывания окислительных процессов посредством реагирования с пероксидными радикалами или самим кислородом в них, так как именно кислород – основной элемент радикально-цепных процессов гомогенного окисления в большинстве сред органического и неорганического происхождения [1]. Следовательно, основным критерием эффективности или активности антиоксидантов является их способность поглощать кислород в объеме раствора [2]. Соответствующие измерения в большинстве случаев проводятся с использованием трудоемких низкочувствительных газометрических установок [1].

Имея некоторый опыт в области электрохимии кислорода [3], мы использовали более эффективный и высокочувствительный вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов посредством регистрации тока катодного восстановления кислорода. Данный способ позволяет не только проводить сравнительный анализ активности антиоксидантов по кислороду, но и рассмотреть вопросы их взаимного влияния и электрохимического поведения в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента заключается в съемке вольтамперограмм катодного восстановления кислорода на полярографе или вольтамперометрическом анализаторе любого типа при следующих условиях: скорость развертки потенциала 20 мВ/с, диапазон потенциалов E = 0–2.0 В, режим постояннотоковой или дифференциальной импульсной вольтамперометрии.

Подключенная к прибору герметичная электрохимическая ячейка (V = 10 мл) состоит из рабочего микроэлектрода (ртутно-пленочный платиновый или стеклографитовый), электрода сравнения (насыщенный каломельный) и трубочки для подачи пробы. Перемешивание раствора осуществляется с помощью магнитной мешалки в течение 3–5 мин с последующим успокоением раствора до 2 мин. В зависимости от типа антиоксидантов это время может быть увеличено.

Так как большинство органических веществ не растворимы в воде, то в качестве растворителя рекомендуется использовать апротонные среды (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил и т.д.), где активность кислорода и его свободного радикала особенно высока [4]. В качестве фонового электролита был выбран 0.1 M $NaClO_4$.

Первоначально снимается вольтамперограмма электровосстановления кислорода в фоновом апротонном электролите в отсутствие антиоксидантов для получения начального предельного тока кислорода ($i_{нач}$), соответствующего его растворимости в данном апротонном растворителе [5]. Затем инертным газом (азот, аргон), подаваемым под давлением через газовую трубочку, исходный электролит продувается в течение 3–5 мин для удаления кислорода из раствора. Этой цели можно достигнуть, добавив в раствор избыток $Na_2S_2O_8$. Снимается вольтамперограмма фонового электролита в отсутствие кислорода в растворе (i_0). Далее в обновленную порцию электролита (V = 5 мл)

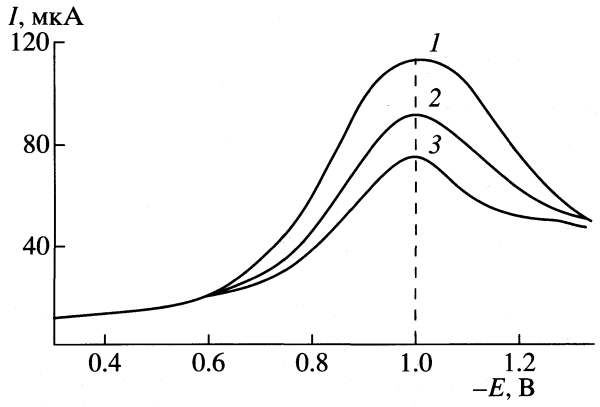


Рис. 1. Вольтамперограммы тока восстановления кислорода на р.п.э. в ДМФА в отсутствие (*1*) и в присутствии 0.02 (*2*) и 0.05% (*3*) антиоксиданта – акридинового желтого.

добавляется раствор с исследуемым антиоксидантом, растворенным в том же апротонном растворителе с известной концентрацией, и фиксируется пропорциональное уменьшение тока электровосстановления кислорода в соответствии с объемом добавляемого образца при постоянном потенциале.

В данной работе проанализированы антиоксиданты, используемые в лакокрасочной промышленности: ароматические амины со слабыми N–H-связями, производные фенотиазина со слабыми C–H–связями в структурах: *n*-диметиламинофенилпиридин, *n*-аминоазодифенил, акридиновый желтый, *n*-аминопиридин, *цис*-10-пропенфенотиазин (*цис*-10-ПФТ), пиридофенотиазин (пиридо-ФТ), 10-ацетилфенотиазин (10-ацетил-ФТ), сополимер G-винилкарбазола с 10-пропенфенотиазином (сополимер GBK-10-ПФТ).

Следует заметить, что данные вещества не адсорбируются на поверхности рабочего ртутно-пленочного электрода в диметилформамиде (ДМФА) в области потенциалов электровосстановления O_2: $E = -0.6 \ldots -1.1$ В. Соответствующие исследования были проведены посредством снятия кривых дифференциальной емкости C_d в широком диапазоне потенциалов: $E = 0 \ldots -2.0$ В.

Проанализировано влияние материала электрода (ртуть, платина, стеклографит) на электрохимическое поведение кислорода в присутствии антиоксидантов. Во всех случаях получены аналогичные результаты. Однако более эффективным и чувствительным оказался ртутно-пленочный электрод (р.п.э.).

Для оценки активности исследуемых антиоксидантов были сняты вольтамперограммы тока восстановления кислорода в ДМФА на р.п.э. в присутствии данных веществ (рис. 1) и построены зависимости предельного тока O_2 от концентрации антиоксидантов в объеме раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований построены зависимости относительного изменения плотности предельного тока электровосстановления кислорода ($i/(i_{нач} - i_0)$) от концентрации антиоксидантов в объеме раствора на р. п. э. в ДМФА (рис. 2). Все полученные зависимости (рис. 2) линейны, тангенс угла наклона может

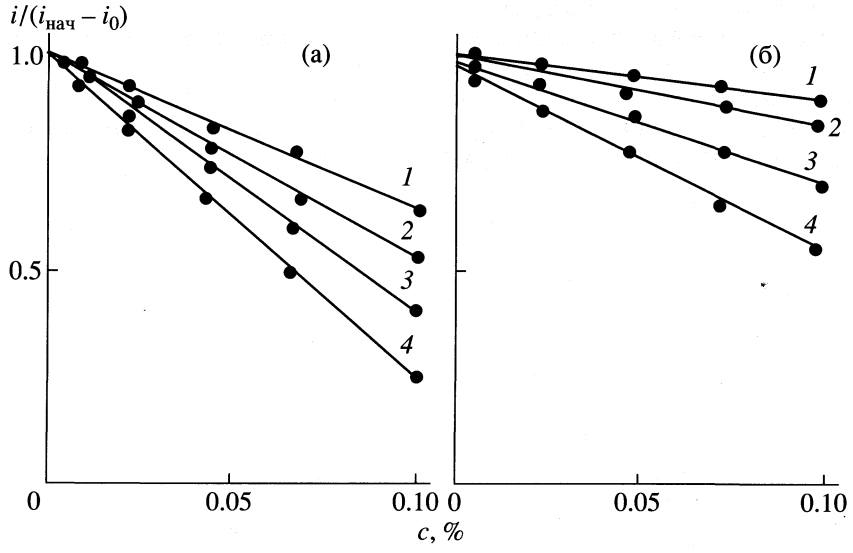


Рис. 2. Зависимости относительного изменения плотности тока электровосстановления кислорода от концентрации антиоксидантов в объеме раствора для ароматических аминов (а: *1* – *n*-аминоазодифенил, *2* – *n*-диметиламинофенилпиридин, *3* – *n*-аминопиридин, *4* – акридиновый желтый) и производных фенотиазина (б: *1* – сополимер GBK-10-ПФТ, *2* – *цис*-10-ПФТ, *3* – 10-ацетил-ФТ, *4* – пиридо-ФТ).

Коэффициенты активности антиоксидантов

Вещества	K	σ, %	Вещества	K	σ, %
n-Аминоазодифенил	3.05	8.7	сополимер GBK-10-ПФТ	1.02	6.9
n-Диметиламинофенилпиридин	4.07	9.5	*цис*-10-ПФТ	1.40	9.2
n-Аминопиридин	5.22	8.3	10-ацетил-ФТ	2.29	6.7
Акридиновый желтый	6.24	9.3	пиридо-ФТ	3.44	7.4

служить сравнительным коэффициентом активности антиоксидантов:

$$K = \Delta i/(i_{нач} - i_0)\Delta c,$$

где Δc – изменение концентрации добавляемых антиоксидантов (%), Δi – изменение текущего значения плотности тока кислорода при добавках исследуемых веществ, $i_{нач}$ – предельный ток восстановления кислорода в отсутствие антиоксидантов в растворе, i_0 – остаточный ток в отсутствие кислорода в растворе при постоянном потенциале.

Проверена гипотеза линейности полученных зависимостей с использованием регрессионного анализа. Результаты сравнивались по критерию Фишера и не превышали табличную величину. Определены случайная, систематическая и общая ошибки определения (σ, %). Значение σ не превышает 10%.

В таблице приведены величины K для исследованных антиоксидантов на р. п. э., из которых видно, что наиболее эффективны ароматические амины и акридиновый желтый, наименее – сополимер GBK-10-ПФТ. Следовательно, по результатам сравнительного анализа, лучше окисляются антиоксиданты со слабыми N–H-связями в структуре, чем с C–H-связями (из рассмотренных в работе веществ). Этот вывод подтвержден известным ранее и широко используемым газометрическим методом определения активности антиоксидантов. Однако абсолютные значения коэффициентов активности, полученные этими двумя способами, трудно сравнить ввиду их разной размерности.

Таким образом, проведенные исследования предлагают более простой, экспрессный, не трудоемкий, чувствительный вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов. К недостаткам способа можно отнести его специфичность: в данных условиях не могут быть проанализированы антиоксиданты, которые сами окисляются или восстанавливаются в области потенциалов электровосстановления кислорода. Однако, несомненно, изучение электрохимических свойств самих антиоксидантов и их влияние на закономерности процесса электровосстановления кислорода имеет большое будущее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Писарев С.И.* Нефтяные ингибиторы радикальноцепных процессов окисления. Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1987. 220 с.
2. *Тара А.А., Лавиксаар А.А., Тенно Т.Т.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды". 25–27 июня 1989. Тарту: ТГУ, 1989. С. 146–147.
3. *Карбаинов Ю.А., Коведяева Е.И.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 2. С. 328.
4. *Афанасьев И.Б.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 6. С. 977.
5. *Брык Д.В., Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Стефаньык Ю.В.* // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 1. С. 91.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1707–1709

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.12:546.815

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ Pb(II)/Ag(I) НА ТОНКОПЛЕНОЧНОМ СОРБЕНТЕ PbS

© 2000 г. Н. Н. Умарова, Н. И. Мовчан, Р. А. Юсупов, В. Ф. Сопин

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 22.06.99 г.

Методами рентгеновской флуоресценции и атомной абсорбции изучена кинетика сорбции Ag(I) из водных растворов тонкими пленками PbS. Показана возможность применения уравнения Фика для случая диффузии из постоянного источника при концентрации Ag в растворе более 1×10^{-3} моль/л. Рассчитано значение коэффициента диффузии Ag(I) в пленке сульфида свинца при комнатной температуре: $D = (1.9 \pm 0.15) \times 10^{-15}$ см^2/с.

Исследования физико-химических свойств тонких пленок халькогенидов металлов, получаемых из щелочных растворов тиоамидов на инертных подложках разного типа, показали, что такие материалы могут быть успешно использованы в качестве сорбентов для определения и извлечения ряда ионов металлов из растворов [1–3]. Для прогнозирования свойств таких ионообменников при извлечении целевых компонентов из природных или сточных вод необходимо знание механизма и кинетики сорбции.

Рассмотрим кинетику сорбции на примере реакции ионного обмена серебра в тонкой пленке сульфида свинца:

$$PbS(тв.) + 2Ag^+ \longrightarrow Ag_2S(тв.) + Pb^{2+}. \qquad (1)$$

Реакция (1) относится к классу топохимических, где, по крайней мере, одно твердое исходное вещество и один твердый продукт реакции. Расчеты показывают высокое значение изменения стандартной энергии Гиббса ΔG^0 (–131.8 кДж/моль), т.е. в стандартных условиях возможна самопроизвольная необратимая реакция, которая однако имеет кинетические затруднения. Если при определенных условиях лимитирующей стадией становится диффузия в твердой фазе, т.е. когда скорость диффузии ионов в растворе и скорость сорбции на поверхности намного больше скорости самой химической реакции, протекающей внутри твердого тела, то задача кинетики сводится к нахождению коэффициента диффузии ионов сорбата в сорбенте. Решение этой задачи упрощается, если воспользоваться решением уравнения Фика для случая диффузии из "постоянного источника" [4]. Под постоянным источником понимается максимально насыщенная поверхность сорбента ионами сорбата, и соответствующая поверхностная концентрация поддерживается постоянной. Концентрационная зависимость определяется тогда интегралом дополнительной функции ошибок:

$$c(x, t) = c_0 \mathrm{erfc} Z, \qquad (2)$$

$$\mathrm{erfc} Z = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^Z e^{-z^2} dz, \qquad (3)$$

$$Z = x/2(Dt)^{1/2}, \qquad (4)$$

где $c(x, t)$ – концентрация вещества в данной точке на расстоянии x от поверхности твердого тела в момент времени t; c_0 – концентрация вещества на поверхности твердого тела (при $x = 0$); $\mathrm{erfc} Z$ – интеграл дополнительной функции ошибок, Z – переменная интегрирования, которая меняется от 0 до ∞. Значения интеграла приводятся в специальных таблицах для разных значений верхних пределов интегрирования Z [5]. Из уравнения (2) видно, что распределение концентрации $c(x, t)$ определяется тремя величинами: c_0, D и временем диффузии t. Чтобы воспользоваться данным решением уравнения Фика, необходима кинетическая кривая, полученная в условиях, когда концентрация ионов Me^+ в растворе максимальна, тем самым обеспечив условие "постоянного источника" диффузанта на поверхности твердого тела (сорбента). Экспериментальная кинетическая кривая должна фиксировать накопление массы m_{Me} новой твердой фазы MeX, выраженной в мкг/см^2 поверхности, в зависимости от времени.

Значения m_{Me}, полученные из кинетических измерений в фиксированный момент времени t, представляют собой площадь под концентрационной зависимостью $c = f(x)$. Следовательно, задача сводится к нахождению этой зависимости из

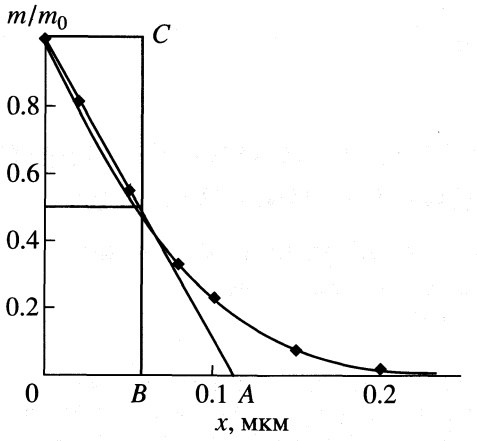


Рис. 1. Концентрационный профиль, показывающий распределение концентрации сорбата по глубине сорбента.

экспериментальных значений, т.е. из интеграла этой функции по x:

$$m(t) = \int_0^\infty c(x, t)dx. \quad (5)$$

На рис. 1 представлена теоретическая концентрационная кривая сорбата по глубине сорбента в момент времени t. В первом приближении площадь под кривой можно принять за площадь треугольника, проходящего через точку $m/m_0 = 0.5$ на кривой erfc$Z$. Это означает, что градиент концентрации по глубине – постоянная величина. Но площадь треугольника, обозначенного ($0A1$), с другой стороны, равна площади прямоугольника ($0BC1$), что в свою очередь означает, что фронт диффузии – это плоскость с глубиной проникновения новой фазы $x = (0B)$. Усредненную глубину проникновения можно рассчитать из параметров кристаллической решетки новой фазы.

Зная массу m[мкг/см^2] сорбированного Me в слое MeX, можно рассчитать число монослоев, разделив ее на массу Me в одном монослое m_0 [мкг/см^2]:

$$n = m/m_0. \quad (6)$$

Тогда усредненная глубина проникновения в направлении x, перпендикулярном плоскости поверхности – это число монослоев, умноженное на межплоскостное расстояние, которое в первом приближении можно принять за постоянную a[Å] кристаллической ячейки PbS:

$$x = na = (m/m_0)a. \quad (7)$$

Теперь можно воспользоваться решением уравнения Фика (2), приняв $m/m_0 = 0.5$. По таблицам [5] находим значение $Z = 0.477 \approx 0.5$. Отсюда и с помощью (4) можно рассчитать коэффициент диффузии:

$$D = x^2/t. \quad (8)$$

Подставив x из формулы (7), определяем

$$D = m^2a^2/m_0^2t. \quad (9)$$

Косвенным подтверждением того, что этот подход справедлив, является линейность зависимости m от $t^{1/2}$. Действительно, из (8) следует $x^2 = Dt$. Подставив m из формулы (7) и решив относительно m, получим

$$m = (m_0/a)D^{1/2}t^{1/2}. \quad (10)$$

Тангенс угла наклона прямой $m = f(t^{1/2})$ можно использовать для нахождения D из экспериментальных данных по кинетике сорбции.

Цель работы заключалась в применении изложенных выше теоретических положений для обработки экспериментальных кинетических зависимостей, полученных при сорбции ионов серебра из растворов тонкими пленками сульфида свинца и расчете соответствующего коэффициента диффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические кривые получали в статических условиях при комнатной температуре. Сорбент представлял собой тонкую поликристаллическую пленку PbS, полученную способом химического осаждения из растворов тиоамидов [1], нанесенную на плоскую инертную подложку – тонкопленочный триацетат целлюлозы толщиной 100 мкм. Для этого сорбент наносили на плоские подложки, а не на гранулы с тем, чтобы упростить задачу и получить более полное соответствие модели одномерной диффузии, для которой существует точное математическое решение уравнения Фика. Площадь подложки для удобства измерений на рентгенофлуоресцентном анализаторе составляла 28 × 28 мм^2. Толщину двусторонней поликристаллической пленки PbS в разных сериях осаждения варьировали от 0.1 до 0.5 мкм, что соответствовало массе PbS от 0.3 до 1.5 мкг-экв/см^2. Концентрация водного раствора $AgNO_3$ ("х. ч.", ГОСТ 1277-75) составляла более 10^{-3} моль/л, что обеспечивало условие диффузии из "постоянного источника" (см. рис. 2). Объем реактора 1 л. Кинетические кривые снимали следующим образом: в раствор $AgNO_3$ опускали подложки с сульфидом свинца, вынимали через определенные промежутки времени, промывали дистиллированной водой, сушили. Измерения на содержание Ag и Pb в твердой фазе проводили двумя методами: рентгенофлуоресцентным на приборе VRA-20L и

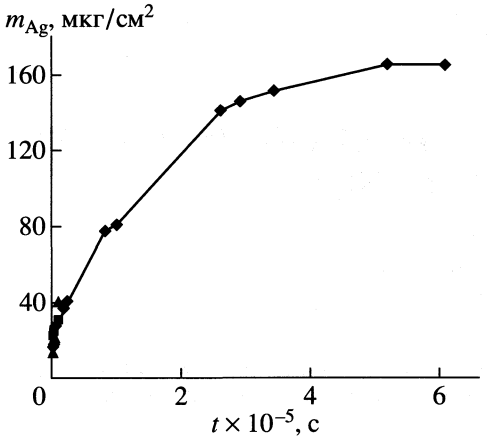


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов Ag(I) пленкой PbS при концентрации $AgNO_3$ в растворе, равной $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

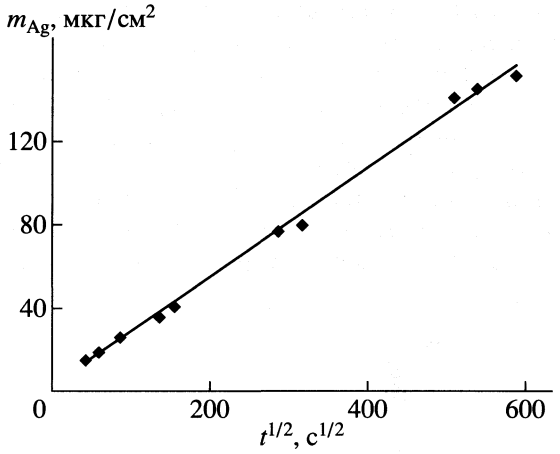


Рис. 3. Кинетическая кривая в координатах m–$t^{1/2}$.

атомно-абсорбционным на приборе AAS-IN после растворения пленки сульфидов в 5 мл HNO_3 (1 : 1). Стандарты на серебро для атомной абсорбции были приготовлены по точной навеске $AgNO_3$ и подкислены азотной кислотой до pH 1, при анализе на свинец использовали стандартные растворы НПО "Исари" (ГСО 1842-80-1846-80). В качестве стандартов для рентгеновской флуоресценции брали образцы пленок, дубликаты которых предварительно анализировали на абсолютное содержание в них свинца и серебра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение состава раствора и пленки показало, что стехиометрия реакции (1) при ионном обмене не нарушается. Образующаяся новая фаза представляет собой акантит Ag_2S, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, а исходная структура галенит PbS – четко выраженная поликристаллическая без наличия преимущественной ориентации граней кристалла. Сосуществование двух фаз Ag_2S и PbS связано с близостью их молярных объемов: 33.87 и 31.62 см^3/моль, а толщина образующейся фазы примерно равна толщине исходной.

На рис. 2 представлены экспериментальные кинетические кривые $m_{Ag} = f(t)$, где m_{Ag} – масса Ag(I) в пленке PbS. Эти кривые спрямляются практически идеально в координатах m–$t^{1/2}$ до определенных значений времени ионного обмена (рис. 3).

Коэффициент взаимной диффузии ионов Ag^+ и Pb^{2+} через растущую новую фазу может быть определен по формуле (9). Массу m_0 серебра на 1 см^2 в одном монослое Ag_2S можно рассчитать из молярного объема чистого вещества Ag_2S: $V_{мол}$ = = 33.87 см^3/моль, а за расстояние между монослоями можно принять среднее значение постоянной решетки PbS (a = 6 Å [6]). Тогда m_0 = 0.36 мкг/см^2. Коэффициент диффузии, рассчитанный по формуле (9), составляет $(1.91 \pm 0.15) \times 10^{-15}$ см^2/с и представляет собой коэффициент взаимной химической диффузии ионов Pb^{2+} и Ag^+ через фазу Ag_2S, поскольку коэффициент диффузии анионов S^{2-} на несколько порядков меньше [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Центовский В.М., Юсупов Р.А., Мовчан Н.И. и др.* Способ извлечения серебра из сточных вод и технологических растворов: А.с. 1321681 СССР // Б.И. 1987. № 25. С. 64.
2. Патент США № 4280925, кл. C 02 F 1/42, 1981.
3. *Бетенеков Н.Д., Ипатова Е.Г., Егоров Ю.В.* Радиохимия. 1982. № 3. С. 363.
4. *Павлов П.В., Хохлов А.Ф.* Физика твердого тела. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 1993. 491 с.
5. Таблицы вероятностных функций. Т. 1. Вычисл. Центр. АН СССР, М. 1970.
6. ASTM Difraction data card file, 1957.
7. *Schmalzried H.* // Prog. sol. state Chem. 19480. V. 13. P. 119.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1710–1712

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.11

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЕКСАБОРИДОВ ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 5–300 K

© 2000 г. В. В. Новиков

Брянский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 22.06.99 г.

Экспериментально исследована изобарная теплоемкость PrB_6 и NdB_6 в области 5–300 K. Выделены решеточная и избыточная составляющие теплоемкости. Избыточная составляющая сопоставлена с рассчитанным вкладом Шоттки.

Гексабориды празеодима и неодима в области гелиевых температур – антиферромагнетики с температурами Нееля T_N = 8.3 K для PrB_6 [1] и T_N = 7.74 K для NdB_6 [2]. Температурная зависимость теплоемкости $c_p(T)$ для PrB_6 проявляет два максимума с температурами T_1 = 4.22 K и T_2 = 6.87 K, которым соответствует раздвоенная аномалия кривой коэффициента термического расширения $\alpha(T)$ [3]. Низкотемпературный (при T_1) переход, согласно [3], соответствует квадрупольному упорядочению; магнитному упорядочению соответствует максимум при более высокой температуре T_2. Данные о теплоемкости и термическом расширении PrB_6 при температурах выше 20 K в периодической литературе не обнаружены.

Данные о теплоемкости NdB_6 в широкой области низких температур, включающей интервал магнитного фазового перехода, приведены нами в [4, 5], а для интервала 12–273 K – в [6].

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение низкотемпературной теплоемкости PrB_6 и NdB_6, выделение решеточной и избыточной составляющих.

Объекты исследования – порошки гексаборидов празеодима и неодима – синтезированы боротермическим восстановлением металла из оксида в вакууме при ~2000 K. Рентгенографический анализ образцов не выявил наличия посторонних фаз. Период решетки при комнатной температуре, рассчитанный по положению рефлекса (411), составил 4.1322 Å для PrB_6 и 4.1269 Å для NdB_6 (в справочнике [7] приведены величины 4.1327 и 4.1266 Å соответственно).

Измерения теплоемкости выполнены абсолютным адиабатическим методом с периодическим вводом тепла [8]. Погрешность определения теплоемкости составляла ~1% при 5–20 K, затем снижалась до 0.6% при комнатной температуре. В области скачка теплоемкости погрешность заметно выше указанных величин.

Экспериментальные величины удельной теплоемкости PrB_6 приведены в таблице. На рис. 1 представлена температурная зависимость молярной теплоемкости PrB_6 вместе с кривыми $c_p(T)$ для NdB_6 и LaB_6 из работ [5] и [9]. Как видно из рис. 1, при низких температурах результаты для PrB_6 близки к данным [10]. Заметное различие имеет место лишь вблизи 4 K. Расхождение в величинах теплоемкости PrB_6 у разных авторов обусловлено, по-видимому, различным происхож-

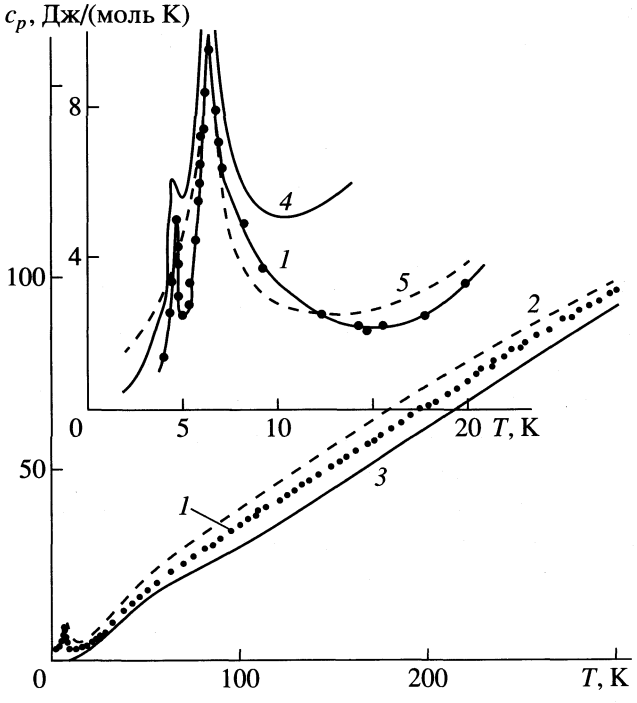


Рис. 1. Молярная теплоемкость $c_p(T)$ гексаборидов празеодима (*1*), неодима [5] (*2*) и лантана [9] (*3*) в области 5–300 K. На вставке – $c_p(T)$ для PrB_6: *1* – данные настоящей работы, *4* – [3], *5* – [10].

Экспериментальные величины удельной теплоемкости (c_p, Дж/(г К)) гексаборида празеодима

T, K	c_p	T, K	c_p	T, K	c_p
4.33	0.0063	43.15	0.0731	181.12	0.3011
4.42	0.0127	47.23	0.0804	186.85	0.3101
4.60	0.0164	50.65	0.0879	191.42	0.3182
4.62	0.0249	56,34	0.1017	196.15	0.3258
4.65	0.0221	63.12	0.1274	200.82	0.3318
4.78	0.0186	70.31	0.1502	201.74	0.3330
5.24	0.0111	75.12	0.1352	205.14	0.3392
5.53	0.0219	82.03	0.1409	210.26	0.3472
6.01	0.0357	86.68	0.1523	215.32	0.3579
6.02	0.0359	91.38	0.1566	220.96	0.3651
6.41	0.0466	96.74	0.1694	225.70	0.3716
6.97	0.0338	99.86	0.1752	228.63	0.3758
7.17	0.0312	104.12	0.1843	233.50	0.3834
8.44	0.0248	107.77	0.1877	236.36	0.3872
9.32	0.0179	111.12	0.1946	240.19	0.3938
11.49	0.0123	115.18	0.2015	243.94	0.3998
12.54	0.0118	122.29	0.2121	248.71	0.4079
14.51	0.0107	126.19	0.2184	251.31	0.4130
14.97	0.0101	129.10	0.2223	258.60	0.4201
16.66	0.0108	134.13	0.2296	264.00	0.4367
17.90	0.0116	138.13	0.2353	271.49	0.4413
20.52	0.0169	143.21	0.2431	275.74	0.4514
22.24	0.0201	148.15	0.2495	280.21	0.4592
23.80	0.0250	152.92	0.2581	285.14	0.4627
25.42	0.0281	158.85	0.2681	290.33	0.4738
27.41	0.0327	163.41	0.2743	296.03	0.4831
29.84	0.0373	167.12	0.2792	300.12	0.4910
33.08	0.0469	171.33	0.2856		
38.03	0.0612	176.84	0.2951		

дением образцов и значительной погрешностью измерений в области скачка теплоемкости.

Вблизи комнатной температуры величина вклада свободных электронов в теплоемкость гексаборидов редкоземельных элементов (РЗЭ) находится в пределах погрешностей измерений [9]. Если вблизи 300 K считать малым вклад Шоттки, то при этих температурах теплоемкость гексаборидов РЗЭ можно рассматривать как чисто решеточную. Так как коэффициент термического расширения гексаборидов составляет ~10^{-6}, то во всем изученном интервале можно полагать $c_V \simeq c_p$. При этих допущениях выделение решеточного вклада в теплоемкость гексаборидов PrB_6 и NdB_6 может быть проведено сравнением с теплоемкостью LaB_6, с использованием принципа соответствия решеточных теплоемкостей изоструктурных соединений [11].

По табулированной функции Дебая [12] и величинам $c_p \simeq c_V$ определены характеристические температуры Θ для LaB_6, PrB_6 и NdB_6 при 300 K, равные 1110, 1052 и 1015 K соответственно. Отношения $r_i = \Theta(LaB_6)/\Theta_i$, при 300 K равные 1.055 и 1.094 для PrB_6 и NdB_6, считаются постоянными для всего изученного интервала температур. Поэтому температурные изменения характеристических температур PrB_6 и NdB_6 рассчитаны по величинам $\Theta(LaB_6)$, при температуре T: $\Theta_i(T) = \Theta(LaB_6)/r_i$. По величинам $\Theta_i(T)$ рассчитаны температурные изменения решеточных теплоемкостей $c_{p,\text{реш}}(T)$ гексаборидов неодима и празеодима.

На рис. 2 приведены расчетные величины избыточной теплоемкости PrB_6 и NdB_6 ($\Delta c_p(T)$ =

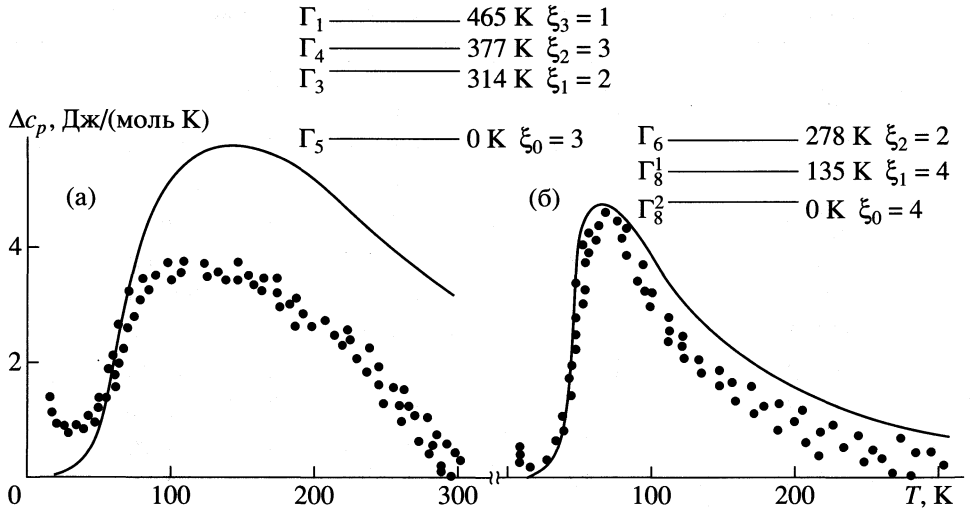


Рис. 2. Избыточная теплоемкость Δc_p гексаборидов празеодима (а) и неодима (б). Сплошные линии – расчетный вклад Шоттки. На вставке – схема расщепления энергетических уровней кристаллическим электрическим полем, ξ_i – кратность вырождения [13].

$= c_p(T) - c_{p,\text{реш}}(T)$). Кроме острых пиков, обусловленных процессом магнитного упорядочения, на кривых $\Delta c_p(T)$ выделяются размытые максимумы, которые, очевидно, могут быть сопоставлены со вкладом Шоттки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hacker H.* // Phys. State. Solidi. 1971. V. A4. № 2. P. 459.
2. *Ali N., Woods S.B.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 104A. № 4. P. 212.
3. *McCarthy C.M., Tompson C.W.* // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. № 12. P. 1319.
4. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антипов С.В.* // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. С. 913.
5. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антипов С.В.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 9. С. 1.
6. *Westrum E.F.* Les Elements des terres rates. Paris; Centre national de la recherche sientificue, 1970. P. 443–451.
7. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Спр. под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
8. *Sirota N.N., Antjukhov A.M., Novikov V.V., Fjedorov V.A.* // Cryst. Res. and Technology. 1982. V. 17. № 36. P. 279.
9. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Винокуров В.А., Падерно Ю.Б.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1967.
10. *Lee K.N., Bachman R.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. № 11. P. 4580.
11. *Stout J.W., Catalano E.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 55. P. 2013.
12. *Сирота Н.Н.* Термодинамика и статистическая физика. Минск, 1969. 474 с.
13. *Leowenhaupt M., Prager M.* // Z. Phys. B. Condensed Matter. 1986. V. 62. P. 195.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1713–1715

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.8

СИНТЕЗ ОЗОНА В КОПЛАНАРНОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2000 г. А. Б. Савельев, В. И. Гибалов, В. Б. Саенко, А. Т. Рахимов

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

Поступила в редакцию 17.08.99 г.

Проанализирована эффективность электросинтеза озона в барьерном разряде с копланарной геометрией электродов, где реализуется новая модификация поверхностного разряда. Показано, что в копланарном барьерном разряде эффективность синтеза озона заметно выше, чем в других разрядных устройствах.

Особенностями разрядной ячейки копланарного барьерного разряда являются малые геометрические размеры электродной системы, прежде всего, малая толщина диэлектрического покрытия и малая эффективная величина разрядного промежутка. Ячейка копланарного барьерного разряда представляет собой диэлектрическую (обычно стеклянную) пластину, на которую с шагом 0.3–0.5 мм параллельно нанесены проводящие электроды. На электроды нанесен тонкий слой диэлектрика толщиной 0.01–0.06 мм. Высокое напряжение подается на соседние пары электродов. Разряд возникает на поверхности в межэлектродном пространстве.

В наших экспериментах использовалась система, изображенная на рис. 1. (Показаны лишь два электрода, реальная разрядная ячейка содержала набор электродов длиной 145 мм, расположенных параллельно на площади 12 × 145 мм. Цепи, объединяющие четные и нечетные электроды, подключались к источнику переменного высокого напряжения, поэтому разряд возникал между каждой парой соседних электродов.) В связи с малой толщиной диэлектрического покрытия электродов (0.02 мм) попытки получить устойчивый разряд при атмосферном давлении приводили к пробою диэлектрического покрытия. По этой причине синтез озона изучался при пониженных давлениях (до 0.5 бар).

По достижении напряжения пробоя (~1.4 кВ при 0.5 бар) в системе возникал разряд. Структура разряда не изменялась при дальнейшем повышении напряжения и оставалась достаточно однородной вдоль электродов по всей площади электродной структуры, равной 12 × 145 мм^2. Интенсивность свечения разряда нарастала по мере повышения напряжения питания и была максимальной вблизи электродов и минимальна в межэлектродном пространстве.

Расчет конфигурации электрического поля в барьерном разряде копланарной геометрии [1] показал, что существуют значительные неоднородности распределения напряженности электрического поля на поверхности пластины, а именно максимумы напряженности электрического поля находятся непосредственно над поверхностью электродов в соответствии топологией свечения разряда.

Электрические и энергетические характеристики разрядной ячейки копланарной геометрии в исследованном диапазоне давлений (0.11–0.5 бар) практически не отличаются от характерных для объемного барьерного разряда и состоят из двух линейных участков (рис. 2). Форма динамической

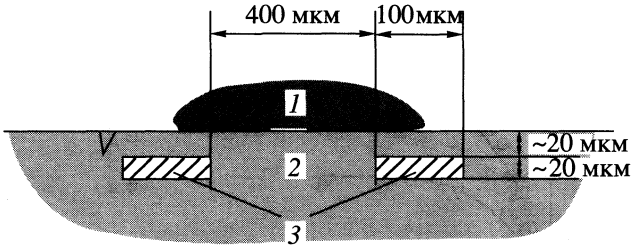


Рис. 1. Разрядная ячейка копланарной геометрии; *1* – разрядная зона, *2* – диэлектрик, *3* – электроды.

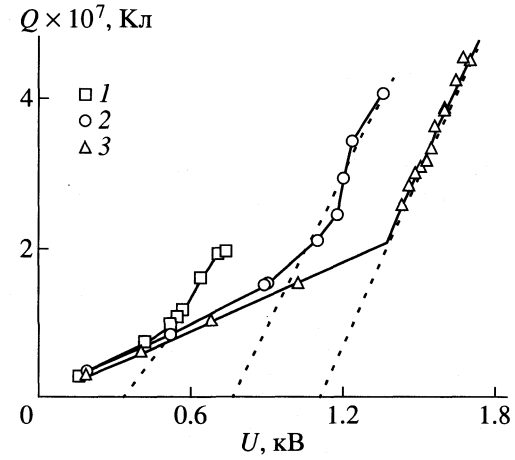


Рис. 2. Вольткулоновские характеристики копланарного барьерного разряда при различных давлениях: *1* – 0.11, *2* – 0.31, *3* – 0.5 бар.

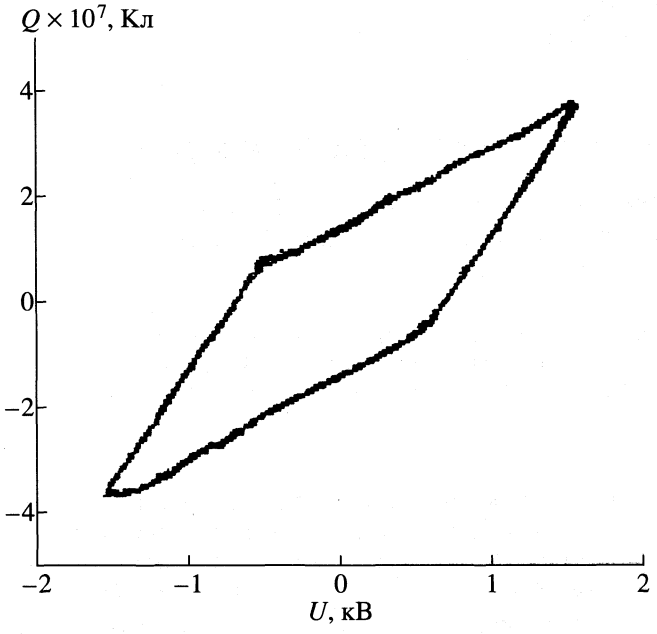


Рис. 3. Динамическая вольткулоновская характеристика (фигура Лиссажу) копланарного барьерного разряда.

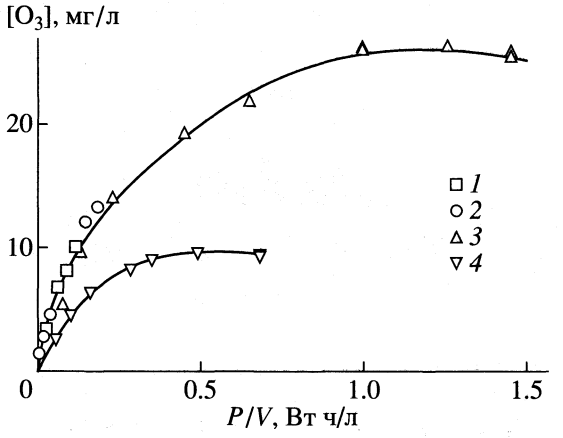


Рис. 4. Кинетические кривые синтеза озона из кислорода в копланарном барьерном разряде. Давление *1* – *3* – 0.5, *4* – 0.28 бар.

вольткулоновской характеристики представляет собой параллелограмм (рис. 3). Системы с такими параметрами характеризуются определенным значением напряжения зажигания и приблизительно постоянным напряжением горения разряда. Это относится, прежде всего, к объемному барьерному разряду, в котором разрядный промежуток – величина постоянная.

Из полученных электрических характеристик было определено усредненное значение напряженности поля в разрядном промежутке во время прохождения разряда, которое составило 5.5–8.0 кВ/мм. Это на 10–20 % ниже напряжения пробоя эффективного промежутка (в нашем случае 0.4 мм), рассчитанного по кривой Пашена. В то же время эта величина в 2–2.5 раза выше, чем для объемного барьерного разряда с разрядным промежутком ~1 мм.

Кинетические кривые синтеза озона в копланарном разряде качественно не отличались от полученных для объемного барьерного разряда. Концентрация озона линейно растет с величиной удельной энергии (P/V) и достигает стационарной величины при $P/V \geq 1$–1.5 Вт ч/л (рис. 4), т.е. кинетика синтеза озона в копланарном барьерном разряде может быть описана макрокинетическими уравнениями С.С. Васильева, Н.И. Кобозева и Е.Н. Еремина

$$[O_3] = \frac{K_0[O_2]}{K_1}\left(1 - e^{-K_1\frac{P}{V}}\right) \quad (1)$$

или Беккера

$$[O_3] = K_0[O_2]\frac{P}{V}\Big/\left(1 + K_1\frac{P}{V}\right), \quad (2)$$

где $[O_3]$ – концентрация озона на выходе озонатора, $[O_2]$ – концентрация кислорода, P – активная мощность разряда, V – объемная скорость потока газа, K_0 и K_1 – макроскопические константы скорости образования и разложения озона соответственно.

Было проведено сравнение кинетики электросинтеза озона в разрядных ячейках барьерного разряда копланарной и "классической" объемной геометрий (с разрядным промежутком менее 0.3 мм). Максимальная величина мощности в проведенных экспериментах не превышала 0.5 Вт. По этой причине не происходило значительного изменения температуры разрядной системы, и абсолютное значение мощности разряда не влияло на кинетику синтеза озона.

Величины макроскопических констант скорости образования озона в рассматриваемых типах барьерного разряда приведены на рис. 5 и 6. Как оказалось, величина стационарной концентрации практически не зависела от выбора того или иного типа барьерного разряда. В то же время величина макроскопической константы скорости образования озона для копланарного разряда выше, чем для объемного барьерного разряда более чем вдвое.

Процесс синтеза озона в газоразрядных системах можно условно разделить на две стадии – быструю и медленную. На первой стадии, протекающей в наносекундном временном диапазоне, происходят пробой разрядного промежутка, формирование канала разряда и образование атомарного кислорода в результате столкновения электронов с молекулами газа:

$$O_2 + e^- \xrightarrow{k_1} O + O + e^-, \quad (3)$$

$$O_3 + e^- \xrightarrow{k_2} O_2 + O + e^-. \quad (4)$$

На второй, более длительной стадии, проходят химические реакции образования и разложения озона с участием образовавшегося в реакциях (3), (4) атомарного кислорода:

$$O_2 + O + M \xrightarrow{k_3} O_3 + M, \quad (5)$$

$$O_3 + O \xrightarrow{k_4} 2O_2, \quad (6)$$

где M – произвольная частица, служащая для отвода избытка энергии. В [2] показано, для удовлетворительного описания кинетики синтеза озона достаточно рассмотреть лишь четыре элементарные реакции (3)–(6). Макроскопическая константа скорости образования озона K_0 определяется константой скорости k_1 реакции (3) и параметрами канала разряда. Величина стационарной концентрации определяется полным набором констант скорости реакций (3)–(6).

Поскольку средняя напряженность электрического поля в копланарном разряде выше, чем в объемном барьерном разряде, то следует ожидать и более высокой средней энергии электронов. Поскольку эффективность соударений электронов с другими частицами определяется средней энергией электронов, то в различных электродных структурах изменяются эффективности прохождения реакций (3), (4). Образовавшиеся в результате этих реакций атомы кислорода вступают в реакции (5), (6). Смена типа разрядной системы не может непосредственно повлиять на константы скорости реакций (5), (6).

Увеличение макроскопической константы скорости образования озона в копланарном разряде происходило за счет роста эффективности прохождения реакции (3). Однако, поскольку стационарные концентрации озона в копланарном и объемном барьерном разрядах практически одинаковы, можно заключить, что эффективность реакции (4) также увеличивалась.

Таким образом, барьерный разряд в копланарной геометрии электродов занимает промежуточное положение между объемным и поверхностным барьерными разрядами. С одной стороны, он характеризуется определенной величиной разрядного промежутка и имеет электрические характеристики, типичные для объемного барьерного разряда, с другой стороны, разряд развивается на поверхности диэлектрической пластины. В барьерном разряде копланарной геометрии примерно вдвое увеличивается эффективность синтеза озона. В то же время, величина стационарной концентрации не зависит от выбора разрядной системы. Это связано с значительными неоднородностями распределения электрического поля в разряде, а также с его повышенным средним значением, что приводит к увеличению констант скорости реакций диссоциации электронным ударом.

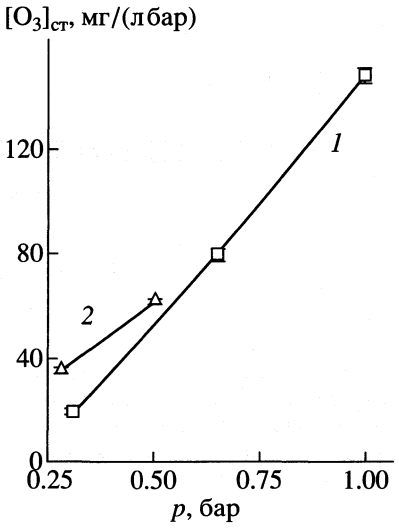


Рис. 5. Стационарная концентрация озона в объемном (*1*) и копланарном (*2*) разрядах.

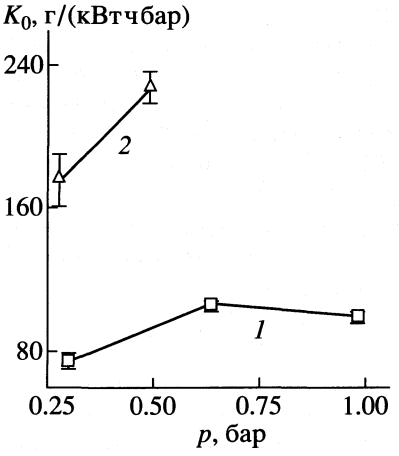


Рис. 6. Макроскопическая константа скорости образования озона; *1* – объемный разряд, *2* – копланарный разряд.

Работа выполнена при поддержке РФФИ–ННИО (грант № 98-02-04128) и РФФИ (грант № 98-02-16381).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гибалов В.И., Рахимов А.Т., Савельев А.Б., Саенко В.Б.* // Препринт НИИЯФ МГУ. № 99 – 18/576.
2. *Попович М.П., Лунин В.В., Егорова Г.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1170.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1716–1718

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.71

О РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

© 2000 г. М. Н. Магомедов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр
Институт проблем геотермии, Махачкала

Поступила в редакцию 12.10.99 г.

Показано, что на фазовой диаграмме вещества существуют такие точки, в которых не выполняются ни уравнение Клапейрона–Клаузиуса для фазовых переходов первого рода, ни уравнения Эренфеста для фазовых переходов второго рода. Получены уравнения, описывающие скачки термодинамических параметров в данных точках фазовых переходов. Определены шесть видов указанных фазовых переходов.

Согласно существующей классификации (по П. Эренфесту), род фазового перехода (ФП) определяется условием [1, 2]: если все частные производные химического потенциала вплоть до $(N-1)$-го порядка непрерывны, а терпит разрыв лишь N-я производная, то считают, что имеет место ФП N-го рода (ФПN). При этом в качестве типичного примера ФП1 приводится ФП кристалл–жидкость (ФП К–Ж) или полиморфный переход в твердой фазе (ФП К–К).

Известно, что поведение термодинамических параметров на линии ФП1 подчиняется уравнению Клапейрона–Клаузиуса [1, 2]

$$dT_f/dp = \Delta V_f/\Delta S_f, \quad (1)$$

где левая часть описывает изменение температуры ФП1 (T_f) с изменением давления (p), а правая – представляет собой отношение скачка объема (ΔV_f) к скачку энтропии (ΔS_f) при ФП1.

В точке ФП2 скачки объема и энтропии становятся равными нулю, и уравнение (1) принимает вид неопределенности 0/0. Используя правило Лопиталя, легко получить уравнения Эренфеста [2]

$$dT_f/dp = V_f T_f \Delta\alpha_p/\Delta C_p = \Delta\chi/\Delta\alpha_p. \quad (2)$$

Здесь V_f и T_f – значения объема и температуры в точке ФП2, $\Delta\alpha_p$ – скачок коэффициента изобарического объемного расширения ($\alpha_p = (d\ln V/dT)_p$), $\Delta\chi$ – скачок изотермической сжимаемости ($\chi = -(d\ln V/dp)_T$), ΔC_p – скачок изобарической теплоемкости ($C_p = T(dS/dT)_p$).

Но, как было показано в [3], на фазовой диаграмме как простых, так и сложных веществ обнаруживаются точки, в которых не выполняются ни уравнение Клапейрона–Клаузиуса (1), ни уравнение Эренфеста (2). Это точки экстремумов зависимости $T_f(p)$ или $p_f(T)$ для линии ФП1. В точке экстремума зависимости $T_f(p)$ выполняются

$$dT_f/dp = 0, \quad \Delta V_f = 0.$$

С использованием правила Лопиталя для такой точки было получено [3]

$$d^2T_f/dp^2 = -V_f\Delta\chi/\Delta S_f. \quad (3)$$

Для точки экстремума зависимости $p_f(T)$ выполняются равенства $dp_f/dT = 0$ и $\Delta S_f = 0$. С использованием правила Лопиталя и для этой точки получено [3]

$$d^2p_f/dT^2 = \Delta C_p/T_f\Delta V_f. \quad (4)$$

Как легко видеть из (3) и (4), в указанных выше точках экстремумов зависимостей $T_f(p)$ или $p_f(T)$ наряду со скачками первых производных химического потенциала терпят разрыв и вторые производные. Поэтому данные "экстремальные" ФП нельзя отнести ни к ФП1, ни к ФП2. Они имеют признаки как ФП1, так и ФП2. Обозначим их как ФП1(2), т.е. это ФП первого рода с признаками ФП второго рода. Всего таких "экстремальных" ФП1(2) может быть четыре вида: минимум либо максимум на линии $p_f(T)$ или на линии $T_f(p)$.

Помимо экстремальных точек на линии ФП1 следует выделить еще и точки перегиба зависимостей $T_f(p)$ или $p_f(T)$, но не все точки перегиба, а только те, где обращаются в ноль первые производные указанных зависимостей. Если в точке перегиба зависимости $T_f(p)$ выполняются равенства: $dT_f/dp = 0$ и $\Delta V_f = 0$, то в ней не применимо ни уравнение (1), ни уравнение (3). В этом случае наряду с условием перегиба ($d^2T/dp^2 = 0$) обращается в ноль скачок изотермической сжимаемости: $\Delta\chi = 0$. Поэтому перепишем (3) в виде, позволяющем применить правило Лопиталя,

$$\Delta S_f/V_f = -\Delta\chi/(d^2T_f/dp^2) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\Delta(d\chi/dp)/(d^3T_f/dp^3).$$

Таким образом, если в точке перегиба зависимости $T_f(p)$ для линии ФП1 выполняется равенство:

$dT_f/dp = 0$, то данная точка удовлетворяет уравнению

$$d^3T_f/dp^3 = -V_f\Delta(d\chi/dp)/\Delta S_f. \quad (5)$$

Аналогично, если на зависимости $p_f(T)$ для линии ФП1 имеется такая точка перегиба, в которой выполняется $dp_f/dT = 0$, то для нее можно получить уравнение

$$d^3p_f/dT^3 = \Delta(dC_p/dT)/T_f\Delta V_f. \quad (6)$$

Как видно из (5) и (6), в данных точках перегиба линии ФП1 наряду со скачком первых производных химического потенциала (S или V) испытывают скачок и третьи производные: $d\chi/dp$ или dC_p/dT. Поэтому данные ФП имеют признаки как ФП1, так и ФП3, причем, как следует из (3) и (4), вторые производные химического потенциала (χ или C_p) меняются в этих точках непрерывно. Данные точки ФП будем обозначать как ФП1(3). Таких "перегибных" ФП1(3) может быть два вида: для перегиба на линии $T_f(p)$ или на линии $p_f(T)$.

Так как сжимаемость жидкой либо газовой фаз всегда больше, чем сжимаемость кристалла при тех же значениях T и p, то линии $T_f(p)$ для ФП К–Ж, либо ФП Ж–Г, либо ФП К–Г не может иметь минимумов, либо таких точек перегиба, где выполняется $dT_f/dp = 0$. Этот вывод согласуется с гипотезой Г. Таммана [4–7], который еще в начале века, исходя из соотношений сжимаемостей кристалла и жидкой фазы, указал, что линия плавления должна иметь максимум, т.е. линия $T_f(p)$ для ФП К–Ж всегда выпукла:

$$d^2T_f/dp^2 < 0.$$

Кроме этого, подтверждением нашего вывода являются результаты, приведенные в справочниках по фазовым диаграммам простых [8] и сложных [9] веществ. Анализ фазовых диаграмм показал, что ни одно вещество не имеет минимума на кривой плавления $T_f(p)$. Но для ФП из одной кристаллической модификации в другую (т.е. для ФП К–К) на линии $T_f(p)$ могут реализовываться как минимумы, так и точки перегиба. Например, минимумы на линии $T_f(p)$ наблюдаются для слоистых органических соединений $C_{24}N_4Se_4H_{16}$ [9, Т. 1. С. 234] и $C_{18}N_4S_4H_8$ [9, Т. 1. С. 228]. Из приведенных рассуждений можно заключить, что в этих минимумах $\Delta V_f = 0$, и сжимаемость более высокоэнтропийной фазы меньше, чем сжимаемость фазы с меньшим значением энтропии.

Что касается точек экстремумов на линии $p_f(T)$, то ФП в них происходят обратимым образом, ибо в них отсутствует скачок энтропии: $\Delta S_f = 0$. Фазы отличаются в этих точках плотностью и теплоемкостью. Так как мольная теплоемкость кристалла или жидкости всегда больше, чем теплоемкость газа при тех же значениях температуры и давления, то для ФП К–Г или ФП Ж–Г значение скачка теплоемкости всегда отрицательно: $\Delta C_p < 0$. С другой стороны, для ФП К–Г и ФП Ж–Г скачок объема всегда положителен: $\Delta V_f > 0$. Поэтому, исходя из (4), можно утверждать, что для ФП К–Г и ФП Ж–Г кривая $p_f(T)$ всегда выпукла: $d^2p_f/dT^2 < 0$, причем таких точек перегиба, где $dp_f/dT = 0$ и $d^2p_f/dT^2 = 0$ для ФП К–Г или ФП Ж–Г, быть не может, ибо мольная изобарическая теплоемкость газа не может быть равна теплоемкости кристалла или жидкости при тех же значениях T и p. Таким образом, на кривых ФП К–Г и ФП Ж–Г может реализовываться только максимум на зависимости $p_f(T)$.

В работах [10, 11] на основе анализа большого экспериментального материала по энтропиям плавления различных веществ было показано, что материалы с малой энтропией плавления близки по своим свойствам к аморфным веществам. Исходя из наших результатов можно утверждать, что точки ФП Ж–К или ФП Г–К, где реализуется условие: $dp_f/dT = 0$ (т.е. где $\Delta S_f = 0$), являются оптимальными для получения аморфной структуры твердого вещества из жидкой либо газовой фазы.

Теперь обсудим вопрос – может ли линия $T_f(p)$ для ФП1 быть параллельной оси p, т.е. может ли величина T_f быть не зависимой от p постоянной? Если T_f не зависит от p, то, согласно (1), имеем: $\Delta V_f = 0$. В соответствии с (2) и (5) имеем $\Delta\chi = 0$ и $\Delta(d\chi/dp) = 0$. Но в таком случае фазы будут физически неразличимы, ибо они не отличаются ни первыми, ни вторыми, ни третьими производными химического потенциала. Поэтому можно утверждать, что линия $T_f(p)$ не может быть параллельна оси давления.

Что касается функции $p_f(T)$, то она также не может быть параллельна оси T, ибо если такое случится, то из (1), (4) и (6) имеем: $\Delta S_f = 0$, $\Delta C_p = 0$, $\Delta(dC_p/dT) = 0$. В этом случае фазы также будут физически неразличимы.

В справочниках [8, 9] имеются линии полиморфных переходов, которые изображены либо параллельными оси p (например, для AgPr, $AgGaS_2$, Bi, $BiBr_3$, H_2O, D_2O, $Pb_3(VO_4)_2$), либо параллельными оси T (например, для AgI, Ag_2HgI_4, Cd_3As_2, $MnSiO_3$, BiI_3, Gd, Dy, KCl [12], KBr [12]). Но линии эти проведены ориентировочно и нуждаются в уточнении. Например, для Gd и Dy линия $p_f(T)$ для ФП К–К между фазами II и III, параллельная оси температур, проведена всего через одну точку [8, с. 143, 149]. В соответствии с результатами данной работы, следует ожидать, что все подобные линии имеют ненулевой наклон и соответствующую функциональную зависимость. Можно также допустить, что для ФП, где

обнаруживаются линии, параллельные осям T или p, не выполняются условия равновесия (т.е. фазы – в метастабильном состоянии). Это, например, обнаруживается для ФП K–K (из II в III) в Dy [8, с. 149].

В заключение отметим, что обнаруженный на фазовой диаграмме углерода минимум для линии $T_t(p)$ ФП1 область карбинов–жидкость (см. [13]), по всей видимости, является точкой тройного равновесия: область карбинов–алмаз–жидкость.

Автор выражает благодарность К.М. Магомедову и К.Н. Магомедову за всестороннюю помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kubo R.* Thermodynamics. Amsterdam: N.-Holland Publish. Comp., 1968. 304 p.
2. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: ГИФМЛ, 1961. 292 с.
3. *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 351.
4. *Tamman G.* Kristallisieren und Schmelzen. Munich: Johann Ambrosium Barth, 1904.
5. *Тамман Г.* Руководство по гетерогенным равновесиям. Л.: ОНТИ, 1935.
6. *Kawai N., Inokuti Y.* // Japan. J. Appl. Phys. 1968. V. 7. № 9. P. 989.
7. *Стишов С.М.* // Успехи физ. наук. 1968. Т. 96. № 3. С. 467.
8. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
9. *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М.: Металлургия, 1988. Т. 1. 464 с.; Т. 2. 358 с.
10. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312 с.
11. *Коржуев М.А.* // Расплавы. 1991. № 6. С. 105.
12. *Pistorius C.W.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. № 9. P. 1543.
13. *Асиновский Э.И.* // ТВТ. 1999. Т. 37. № 3. С. 505.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1719–1720

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.25

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В СПЕКТРАХ ЯКР ^{127}I СОЕДИНЕНИЙ РЯДА $(4\text{-}XC_6H_4ICl_2)_2$

© 2000 г. Г. К. Семин, С. И. Гущин, Т. Л. Хоцянова, В. В. Саатсазов, Е. В. Брюхова

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

По спектрам ЯКР ^{127}I выявлено существование зависимости между константами квадрупольного взаимодействия и параметрами асимметрии градиента электрического поля координированных атомов иода в ряду $(4\text{-}XC_6H_4ICl_2)_2$.

В [1, 2] было показано, что если в поликонфигурационной молекулярной системе (имеются в виду возможные конфигурации распределения электронной плотности) могут происходить межконфигурационные электронные переходы туннельного типа [3, 4], то при достаточно большом числе конфигураций может возникать ситуация, характерная для стохастической динамики нелинейных колебательных систем [5, 6], а именно ситуация, при которой спектральная плотность возможных флуктуаций имеет близкую к прямоугольной форму [5, 6]. В этом случае зависимость между наблюдаемой в ЯКР константой квадрупольного взаимодействия (e^2Qq_{zz}) и параметром асимметрии градиента напряженности электрического поля (ГЭП) $\eta = |(q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}|$ имеет вид [1, 2]

$$e^2Qq_{zz} = e^2Qq_{zz0} + \frac{B\delta}{2\Delta\eta}\ln\left|\frac{\eta - (\eta_0 + \Delta\eta)}{\eta - (\eta_0 - \Delta\eta)}\right|. \quad (1)$$

Здесь e^2Qq_{zz0} и η_0 – начало координат, а $\Delta\eta$ – глубина флуктуационных модуляций, B – константа пропорциональности для данной молекулярной системы, $\delta = \pm 1$.

В предлагаемой работе сделана попытка рассмотреть возможность использования соотношения (1) для описания динамики конфигурационных искажений в ряду димерных молекул $(4\text{-}XC_6H_4ICl_2)_2$, где X – заместитель.

Действительно, используя значения спектральных параметров ЯКР [7], приведенные в таблице, удается получить значения параметров уравнения (1): $e^2Qq_{zz0} = 2504.050$ МГц, $B = 109.458$ МГц%, $\eta_0 = 71.383\%$ и $\Delta\eta = 1.658\%$. Точность определения e^2Qq_{zz} составляет ±3.0 МГц при коэффициенте корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями e^2Qq_{zz}, равном $r = 0.997$ ($n = 9$).

В таблице приведены спектральные данные для $(2\text{-}CNC_6H_4ICl_2)_2$, достаточно хорошо описываемые уравнением (1) с приведенными выше параметрами. Также хорошо уравнение (1) описывает положение точки для $[C_6H_5I(OCOCH_3)_2]_2$ несмотря на то, что атомы хлора заменены на сложный заместитель $OCOCH_3$. Однако замена в нем CH_3-группы на группу CF_3 (№ 10) приводит к резкому выпадению этого соединения из общего ряда соединений, описываемого уравнением (1), что, по-видимому, связано с высокой электроноакцепторной способностью группировки CF_3.

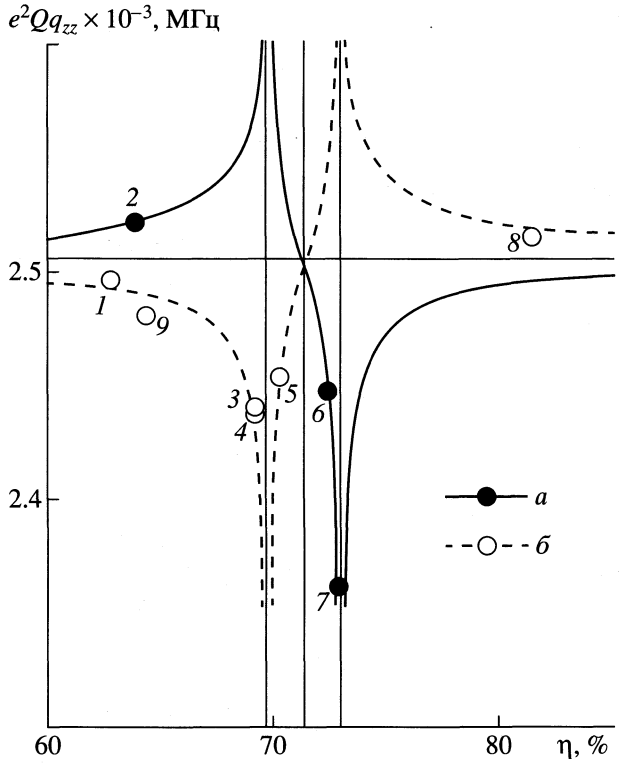
Как следует из рисунка, ряд экспериментальных точек (*5*, *6*, *7*) попадает в интервал $(\eta_0 \pm \Delta\eta)$, что, согласно [2], дает возможность оценить (хотя и весьма грубо) времена полного туннельного переноса электронов при межконфигурационных переходах исходя из приближенного соотношения

$$\left|\frac{(\eta - \eta_0)}{\Delta\eta}\right| \cong \left|\frac{\text{th}X}{X}\right|. \quad (2)$$

Здесь $X = \delta E/kT$, δE – величина туннельного (инверсионного) расщепления электронного терма, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная темпе-

Спектральные параметры ЯКР ^{127}I в ряду $(4\text{-}XC_6H_4ICl_2)_2$ при 77 K

№	Соединение	e^2Qq_{zz}, МГц	η, %	$\tau \times 10^{14}$, с
1	$4\text{-}IC_6H_4ICl_2$	2496.44	62.85	–
2	$4\text{-}NO_2C_6H_4ICl_2$	2521.44	63.95	–
3	$4\text{-}BrC_6H_4ICl_2$	2438.12	69.2	–
4	$4\text{-}ClC_6H_4ICl_2$	2438.02	69.2	–
5	$4\text{-}FC_6H_4ICl_2$	2452.44	70.3	23.4
6	$C_6H_5ICl_2$	2445.57	72.5	24.6
7	$4\text{-}CH_3C_6H_4ICl_2$	2361.06	73.0	112.5
8	$C_6H_5I(OCOCH_3)_2$	2511.02	81.4	–
9	$2\text{-}CNC_6H_4ICl_2$	2477.29	64.3	–
10	$C_6H_5I(OCOCF_3)_2$	2680.75	90.35	–



Зависимости $e^2Qq_{zz}(\eta)$ согласно уравнению (1). Номера точек см. в таблице; $\delta = +1$ (*а*) и -1 (*б*).

ратура (в нашем случае $T = 77$ K). Определив X, можно оценить время полного туннельного перехода электронов (τ) [3]:

$$\tau = \pi h/\delta E. \quad (3)$$

Значения τ также приведены в таблице и составляют 10^{-12}–10^{-13} с. Они одного порядка величины с характеристическими временами ядерных движений, что является физическим обоснованием зависимости (1) дисперсионного вида.

Таким образом, можно считать установленным, что межмолекулярные координационные взаимодействия, характерные для рассматриваемого ряда соединений, включают в себя совместные "медленные" электронно-ядерные движения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Bryukhova E.V., Khotsyanova T.L.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 508. P. 129.
2. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Burbelo V.M. et al.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 345. P. 65.
3. *Kane E.O.* // Tunneling Phenomena in Solids. N.Y.: Plenum Press, 1969. P. 9–24.
4. *Берсукер И.Б.* // ТЭХ. 1969. Т. 5. Р. 293.
5. *Chirikov B.V.* // Phys. Rep. 1979. V. 52. P. 263.
6. *Чириков Б.В.* // Успехи физ. наук. 1971. Т. 105. С. 1.
7. *Гущин С.И.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1985.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1721–1723

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127:547.466

ДИССОЦИАЦИЯ ГЛИЦИНА, L-СЕРИНА И DL-ЛЕЙЦИНА В СИСТЕМЕ ИЗОПРОПАНОЛ–ВОДА

© 2000 г. Л. В. Курицын, Н. В. Калинина, Л. Н. Хрипкова

Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 02.11.99 г.

Потенциометрическим методом (ячейка без переноса) определены термодинамические константы диссоциации протонированной аминогруппы глицина, L-серина и DL-лейцина в растворителе вода–изопропиловый спирт с молярной долей изопропанола 0.03–0.73 при 298 K. Установлен сложный характер зависимости pK_a от состава смешанного растворителя, обусловленный изменением диэлектрической проницаемости и основности растворителя, а также специфической сольватацией взаимодействующих частиц.

Данная работа является продолжением исследований термодинамики диссоциации α-аминокислот в водно-органических средах [1, 2]. Изучалось влияние растворителя и ионной силы раствора на диссоциацию протонированной аминогруппы α-аминокислот в водном изопропаноле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реагенты: глицин, L-серин и DL-лейцин марки "ч." без дополнительной очистки. Изопропанол "х. ч." перегоняли на колонке. Рабочий раствор NaOH готовили из его насыщенного раствора и обезгаженных воды и изопропанола. При приготовлении растворов использовали бидистиллированную воду.

Константы диссоциации определяли методом потенциометрического титрования раствором NaOH с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов (цепь без переноса) по методике, описанной в [1].

Значения pK_a рассчитывали по уравнению

$$(E - E^\circ)/\Theta + \lg(c_{KCl}c_{цв}/c) = \\ = pK_a - \lg(f_{KCl}f_{цв}/f), \quad (1)$$

где E и E° – ЭДС и стандартная ЭДС элемента; $\Theta = 2.3RT/F$; (c_{KCl} – концентрация KCl в растворе; $c_{цв}$ и c – концентрации неоттитрованной (форма цвиттер-иона) и оттитрованной (анионная форма) α-аминокислоты; f_{KCl}, $f_{цв}$ и f – соответственно коэффициенты активности KCl, цвиттер-ионов и анионов α-аминокислоты; K_a – термодинамическая константа диссоциации. Левая часть уравнения (1) по физической сущности равна pK_c (K_c – концентрационная "константа" равновесия. Величину $\lg(f_{KCl}f_{цв}/f)$, в соответствии с теорией сильных электролитов Дебая–Хюккеля для разбавленных растворов, можно обозначить $bI^{1/2}$, где b – постоянная величина, I – ионная сила. Уравнение (1) можно представить в виде

$$pK_c = pK_a - bI^{1/2}. \quad (2)$$

Зависимости pK_c изученных α-аминокислот от I в растворителе вода–изопропанол представлены в табл. 1.

Значения pK_{a2} и углового коэффициента b рассчитывали методом наименьших квадратов, а погрешности в их определении – по известным формулам математической статистики [3] с доверительной вероятностью 0.95. Результаты расчета даны в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 следует, что ионная сила оказывает существенное влияние на pK_c α-аминокислот. Это влияние характеризует угловой коэффициент b, который, как видно из табл. 2, зависит от состава бинарного растворителя и природы α-аминокислоты. Значения b, рассчитанные по теории Дебая–Хюккеля, при изменении молярной доли изопропанола в растворителе от 0.03 до 0.73 увеличиваются от 0.5 до 7, что существенно отличается от экспериментально определенных величин (табл. 2). Этот факт свидетельствует о неприменимости теории Дебая–Хюккеля к растворителям с большим содержанием органического компонента.

Состав бинарного растворителя вода–изопропанол оказывает сильное влияние на диссоциацию протонированной аминогруппы α-аминокислот, что следует из данных табл. 2. Характер полученных зависимостей можно объяснить действием различных факторов: изменением диэлектрической проницаемости растворителя изопропанол–вода, специфической сольватацией иона водорода и аниона аминокислоты компонентами

Таблица 1. Значения pK_c α-аминокислот в системе изопропанол–вода при 298 K (x – молярная доля изопропанола в растворителе, I – ионная сила)

Глицин		L-серин		DL-лейцин		Глицин		L-серин		DL-лейцин	
$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c	$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c	$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c	$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c	$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c	$I^{1/2} \times 10^2$	pK_c
$x = 0.03$						$x = 0.11$					
3.99	9.72	5.57	9.25	–	–	4.78	9.68	7.20	9.27	4.18	9.75
4.78	9.68	6.16	9.22	–	–	5.45	9.65	7.67	9.24	4.90	9.73
5.45	9.65	7.66	9.18	–	–	6.06	9.62	8.10	9.21	5.57	9.72
6.06	9.63	8.10	9.16	–	–	6.60	9.59	8.52	9.18	6.16	9.69
6.60	9.61	–	–	–	–	7.10	9.57	8.91	9.16	6.70	9.68
7.10	9.58	–	–	–	–	7.57	9.55	–	–	–	–
$x = 0.23$						8.01	9.52	–	–	–	–
5.59	9.63	4.90	9.75	–	–	8.42	9.49	–	–	–	–
6.21	9.60	5.57	9.71	–	–	$x = 0.31$					
6.76	9.57	6.16	9.66	–	–	3.99	9.89	6.16	9.58	5.57	9.81
7.28	9.53	6.70	9.61	–	–	4.78	9.88	6.70	9.53	6.16	9.79
7.76	9.50	–	–	–	–	5.45	9.86	7.20	9.48	6.70	9.77
8.21	9.47	–	–	–	–	6.06	9.85	7.67	9.45	7.20	9.75
$x = 0.41$						6.60	9.83	8.10	9.43	7.67	9.73
4.78	9.99	5.60	9.87	4.12	9.90	7.10	9.82	8.52	9.41	8.10	9.71
5.45	9.99	6.16	9.85	4.90	9.86	7.57	9.80	–	–	–	–
6.06	9.98	7.20	9.76	5.57	9.85	8.01	9.79	–	–	–	–
7.10	9.97	8.10	9.71	6.16	9.84	$x = 0.54$					
7.57	9.96	–	–	7.88	9.79	–	–	5.57	9.93	4.33	10.49
8.01	9.94	–	–	–	–			6.16	9.85	5.24	10.33
8.42	9.93	–	–	–	–			6.70	9.78	5.64	10.19
8.91	9.93	–	–	–	–			7.20	9.72	6.36	10.07
								7.66	9.69	–	–
						$x = 0.73$					
						6.21	12.76	7.20	12.75	–	–
						6.76	12.59	7.66	12.68		
						7.76	12.39	8.10	12.59		
						8.21	12.24	8.52	12.44		
								8.91	12.33		

Таблица 2. Значения pK_{a2}, углового коэффициента b зависимости (2) и коэффициента корреляции r для α-аминокислот в системе изопропанол–вода при 298 K

x	$pK_{a2} \pm s_{pK_a} t_\alpha$	$b \pm s_b t_\alpha$	r	x	$pK_{a2} \pm s_{pK_a} t_\alpha$	$b \pm s_b t_\alpha$	r
Глицин				L-серин			
0.03	9.88 ± 0.02	4.20 ± 0.38	0.997	0.31	10.02 ± 0.07	7.27 ± 0.94	0.991
0.11	9.92 ± 0.02	5.08 ± 0.32	0.997	0.41	10.25 ± 0.08	6.75 ± 1.14	0.993
0.23	9.98 ± 0.03	6.22 ± 0.45	0.997	0.54	10.57 ± 0.09	11.7 ± 1.5	0.994
0.31	10.01 ± 0.02	2.66 ± 0.28	0.992	0.73	14.59 ± 0.07	25.1 ± 4.6	0.987
0.41	10.11 ± 0.03	2.14 ± 0.04	0.975	DL-лейцин			
0.73	14.28 ± 0.25	24.8 ± 3.4	0.995	0.11	9.85 ± 0.02	2.45 ± 0.34	0.987
L-серин				0.31	10.03 ± 0.01	3.95 ± 0.22	0.998
0.03	9.43 ± 0.04	3.33 ± 1.98	0.993	0.41	10.00 ± 0.03	2.74 ± 5.60	0.984
0.11	9.74 ± 0.03	6.56 ± 0.36	0.999	0.54	11.41 ± 0.10	21.22 ± 1.91	0.992
0.23	10.00 ± 0.04	7.81 ± 1.10	0.995				

бинарного растворителя, а также изменением основности последнего [4]. Согласно литературным данным, характер указанной зависимости различен для разных водно-органических растворителей. Например, в водном метаноле и водном диметилформамиде данная зависимость проходит через минимум [5], а в смесях диоксана с водой значение pK_{a2} α-аминокислот монотонно возрастает при увеличении концентрации диоксана [6, 7].

Следует отметить, что для зависимостей pK_a большинства алифатических аминов от состава водно-органических растворителей характерно прохождение через минимум, характер и глубина которого определяются природой как амина, так и растворителя [4, 8]. Отличия во влиянии состава бинарного растворителя на диссоциацию α-аминокислот и аминов связаны, по-видимому, с образованием цвиттер-ионов α-аминокислот и сильным индукционным влиянием группы $-COO^-$ на диссоциацию протонированной аминогруппы, а также с особенностями их специфической сольватации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Курицын Л.В., Калинина Н.В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 119.
2. *Курицын Л.В., Калинина Н.В.* // Там же. Т. 72. № 10. 1998. С. 1855.
3. *Линник Ю.В.* Метод наименьших квадратов и основы математической обработки наблюдений. М.: Физматгиз, 1962. 180 с.
4. *Bates R.G.* // J. Electroanal. Chem. 1971. V. 29. P. 1.
5. *Kwan–Kit Mui, McBryde W.A.E.* // Can. J. Chem. 1974. V. 52. № 10. P. 1821.
6. *Li N.C., White J.M., Joest R.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 5218.
7. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.
8. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1724–1725

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7:541.183

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АВТОАДСОРБЦИИ АТОМОВ НА СИНГУЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ СЕРЕБРА

© 2000 г. Ю. Я. Андреев

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 12.01.2000 г.

С использованием вакансионной термодинамической модели поверхностного слоя металлов показано, что положительная величина энергии Гиббса автоадсорбции атомов серебра возрастает в ряду поверхностных плоскостей (111) < (100) < (110).

Ранее [1, 2] показано, что избыточная внутренняя поверхностная энергия ГЦК-металла ΔU_s определяется суммарным изменением энергии в результате последовательного перехода атома из объема (12 связей) в кинк-положение (шесть связей) и затем в адсорбированное состояние на плоскость террасы, так что

$$\Delta U_s = (12-6)\Delta H^\circ_{sub}/6r + (z_{ads}-6)\Delta H^\circ_{sub}/6r, \quad (1)$$

где ΔH°_{sub} – стандартная теплота сублимации металла, r – коэффициент релаксации энергии атомных связей при образовании вакансии, z_{ads} – координационное число адатома.

С учетом соотношения $r = \Delta H^\circ_{sub}/\Delta_f H_{v(b)}$ [1] первый член правой части уравнения (1) равен энтальпии образования вакансии в объеме кристалла $\Delta_f H_{v(b)}$, а второй – энтальпии автоадсорбции атома ΔH_{ads} при его переходе из кинк-положения в положение адсорбированного атома, так что

$$\Delta H_{ads} = (z_{ads}-6)\Delta_f H_{v(b)}/6, \quad (2)$$

$$\Delta U_s = \Delta_f H_{v(b)} + \Delta H_{ads}. \quad (3)$$

С учетом энтропийного фактора величина избыточной поверхности энергии Гиббса ΔG_s определяется формулой

$$\Delta G_s = \Delta_f H_{v(b)} + \Delta H_{ads} - T\Delta S_s, \quad (4)$$

где ΔS_s – избыточная поверхностная энтропия.

В [3] показано, что ΔG_s имеет двойственную функцию, вытекающую из формулы

$$\Delta G_s = -RT\ln N_{v(s)} = -RT\ln N_{ads}, \quad (5)$$

где $N_{v(s)}$ и N_{ads} – соответственно концентрации (мол. доли) вакансий в поверхностном слое (ПС) металла и адсорбированных атомов. С одной стороны, она характеризует ПС, обогащенный вакансиями, с другой – прилегающий адсорбционный монослой. В последнем аспекте ее можно определить как энергию Гиббса автоадсорбции ΔG_{ads}, но здесь необычно то, что $\Delta G_{ads} > 0$. Несмотря на положительную величину ΔG_{ads}, автоадсорбция атомов протекает самопроизвольно: на первой стадии (когда атом переходит из объема в кинк-положение) – за счет роста энтропии смешения в результате образования твердого раствора вакансий в металле (при этом $\Delta_f H_{v(b)} > 0$), на второй – за счет того, что $\Delta H_{ads} < 0$. Их суммарная величина будет всегда положительна, что следует из расчета на примере ГЦК-металлов.

Для сингулярных поверхностей (111), (100) и (110) номинальное число z_{ads} соответственно равно 3, 4 и 5. Используя (2), получим, что отрицательная величина энтальпии ΔH_{ads} для этих плоскостей убывает в ряду

$$\Delta H_{ads}(111) > \Delta H_{ads}(100) > \Delta H_{ads}(110),$$

тогда как согласно (4) положительная величина $\Delta G_s = \Delta G_{ads}$ при $T = \text{const}$ будет уменьшаться в ряду

$$\Delta G_s(110) > \Delta G_s(100) > \Delta G_s(111).$$

Последний ряд согласуется с известным представлением о минимальной поверхностной энергии грани (111) ГЦК-металлов. Простой расчет по уравнениям (2) и (3) при $T \approx 0$ поверхности Ag(111) дает величину $\Delta G_s = 52.5$ кДж/моль (здесь используется величина $\Delta_f H_{v(b)} = 1.09$ эВ [4]). Для этой плоскости удельная поверхностная энергия $\sigma = \Delta G_s/A$, где $A = 4.34 \times 10^4$ м^2/моль [5], равна $\sigma = 1.21$ Дж/м^2.

Из условия равенства поверхностных энергий ГЦК-металла для фазового равновесия твердое – жидкое при температуре плавления получено выражение [1]

$$z'_{ads} = 6(\Delta G_{s(l)} + L_m)/\Delta_f H_{v(b)}, \quad (6)$$

где $\Delta G_{s(l)}$ и L_m – соответственно поверхностная энергия жидкого металла при $T = T_m$ и энтальпия его плавления.

Оказалось, что используя опытные значения для Ag, получаем расчетом по уравнению (6) z'_{ads} = = 2.88, т.е. величину, близкую к номинальной для плоскости Ag (111). Возможно, что "опытная" величина z'_{ads} более точно отражает прочность связи адсорбированного атома Ag с плоскостью (111). В этом случае использование z'_{ads} в расчете по уравнениям (2), (3) дает σ = 1.16 Дж/м^2, что практически совпадает с данными [6].

Для расчета зависимости величины N_{ads} от температуры можно использовать уравнение (5). Из него следует, что величина N_{ads} возрастает с ростом T и при $T \simeq T_m$ (аналогично $N_{v(s)}$ [1] для ГЦК-металлов) достигает максимума $N_{ads} \approx 10^{-2}$, т.е. максимальная степень покрытия поверхности адсорбированными атомами составляет ~1%.

Адсорбционный (разреженный) слой находится в равновесии как с объемом металла, так и с паровой фазой, где давление паров металла определяется величиной ΔH°_{sub} и поэтому очень мало. На много порядков более высокая концентрация адсорбированных атомов характеризует очень высокий адсорбционный потенциал атомов металла на собственной поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
2. *Andreev Yu.Ya.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. № 18. P. 2627.
3. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5.
4. *Simmons R.O., Baluffi R.W.* // Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 600.
5. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981.
6. *Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 5. P. 547.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2000, том 74, № 9, с. 1726–1727

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11:547.673–145

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИНИЗАРИНА С КАРБАМИДОМ, АЦЕТАМИДОМ, ПИРИДИНОМ И ИМИДАЗОЛОМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

© 2000 г. Е. В. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 15.09.99 г.

Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий хинизарина с карбамидом, ацетамидом, пиридином и имидазолом в диметилформамидной среде рассчитаны на основе экспериментально полученных энтальпий растворения. Указанные коэффициенты обсуждены с точки зрения взаимосвязи сольватации растворенных веществ и их способности к взаимодействию друг с другом.

Исследования взаимодействий антибиотиков с ДНК представляют огромный интерес, так как они определяют противоопухолевую активность лекарственных соединений. Хинизарин (1,4-дигидрокси-9,10-антрахинон) близок по своему строению к агликоновой части антрациклиновых антибиотиков (адриамицина и дауномицина), широко применяющихся клинически. Поэтому именно хинизарин был выбран в качестве модельного соединения антибиотика.

Данная работа посвящена изучению взаимодействий хинизарина с органическими веществами, которые содержат группы, входящие в состав нуклеиновых кислот (>NH; >C=O; $-NH_2$ и т.д.). Диметилформамид выбран в качестве среды вследствие его удовлетворительной растворяющей способности по отношению к исследуемым веществам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хинизарин очищали по методике [1]. Ацетамид (АА) и карбамид (КА) перекристаллизовывали из безводного метанола и высушивали под вакуумом в течение 72 ч при комнатной температуре [2]. Диметилформамид (ДМФА) и пиридин (Ру) высушивали с помощью молекулярных сит и подвергали фракционной перегонке. Имидазол (Im) перекристаллизовывали из бензола по методике [3]. Физико-химические параметры реагентов ($T_{кип}$, $T_{пл}$, плотность, ε) соответствовали справочным данным [4].

На изотермическом калориметре [5] при 298.15 K определяли энтальпии растворения хинизарина ($\Delta_{раст}H_X$) в диметилформамидных растворах АА, КА, Ру и Im различного состава. Молальность хинизарина не превышала 5×10^{-4} моль/кг растворителя. В этом концентрационном интервале зависимости энтальпии растворения хинизарина от его концентрации не обнаружены, поэтому величину энтальпии растворения при бесконечном разведении рассчитывали как среднее результатов нескольких измерений. Навески хинизарина растворяли в диметилформамидных растворах АА, КА, Ру и Im. Их концентрации изменяли в пределах $0 \le m_Y \le 0.06$ моль/кг. Растворы готовили гравиметрически. Погрешность измерения теплового эффекта не превышала 0.08 Дж.

Используя значения энтальпий растворения хинизарина в чистом ДМФА и в диметилформамидных растворах АА, КА, Ру и Im, с помощью уравнения, основанного на формализме Мак-Миллана–Майера для избыточных энтальпий растворов [6], находили энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий:

$$\Delta_{пер}H_X(\text{ДМФА} \longrightarrow \text{ДМФА} + Y)/m_Y = 2h_{XY} + 3m_Y h_{XYY} + 3m_X h_{XXY} + \ldots, \quad (1)$$

в котором индекс "X" относится к хинизарину, индекс "Y" – к АА, КА, Ру и Im, m_X и m_Y – моляльности растворенных веществ в тройном растворе; h_{XY}, h_{XYY}, h_{XXY} – энтальпийные коэффициенты парных и триплетных взаимодействий. При достаточно низких концентрациях m_X ($m_X \longrightarrow 0$) последним членом в уравнении (1) можно пренебречь. Значения h_{XY} определяли по методу наименьших квадратов. Результаты расчетов представлены в таблице. Зависимости рассчитанных на основе экспериментальных данных $\Delta_{раст}H_X$ от концентрации АА, КА, Ру и Im представлены на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

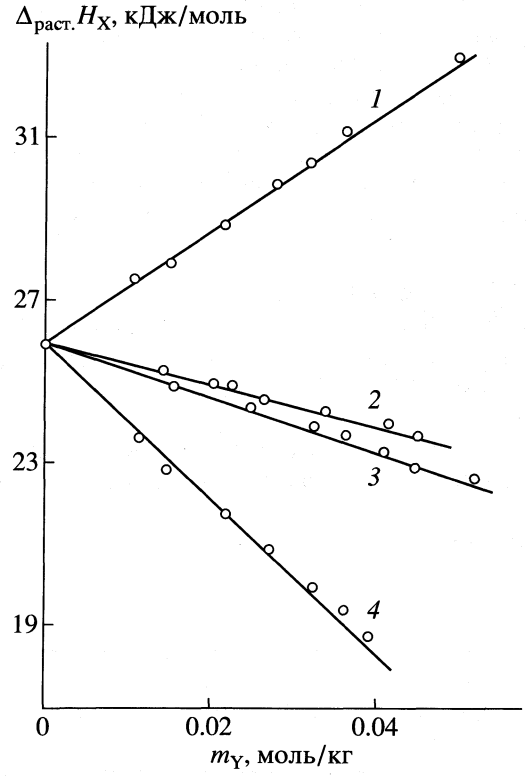
Как видно из рисунка, для всех исследуемых систем и концентрационных интервалов процесс растворения хинизарина эндотермичен. Однако при добавлении АА, КА и Ру к ДМФА положительные значения энтальпий растворения уменьшаются, причем довольно резко в случае добавле-

Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий хинизарина (X) с АА, КА, Ру и Im (Y) в диметилформамиде при 298.15 K (в скобках приведены погрешности 95%-ного доверительного интервала величины h_{XY})

Y	h_{XY}, кДж кг моль$^{-2}$
АА	–13.7 (1.3)
КА	–16.5 (1.6)
Ру	–86.5 (8.8)
Im	71.6 (5.3)

ния Ру. Увеличение концентрации Im приводит к значительному росту энтальпий растворения, т.е. в этом случае процесс растворения хинизарина становится энергетически все менее выгодным.

В таблице представлены значения энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий хинизарина с АА, КА, Ру, Im. Эти коэффициенты являются суммарными величинами и отражают конкуренцию нескольких процессов, имеющих место при взаимодействии двух разнородных частиц. В данном случае это прежде всего: 1) десольватация взаимодействующих молекул (эндотермический эффект), 2) межмолекулярное взаимодействие за счет специфических сил (водородные связи, ион-дипольное, π–π-взаимодействие и т.д.)



Зависимости энтальпий растворения хинизарина от содержания Im (*1*), АА (*2*), КА (*3*) и Ру (*4*) в диметилформамиде при 298.15 K.

(экзотермический эффект). Поэтому на основе величин указанных коэффициентов можно судить о взаимосвязи сольватации молекул растворенных веществ и их способности к взаимодействию друг с другом.

Из таблицы следует, что коэффициент h_{XY} парных взаимодействий хинизарина с Im положителен и большой по величине. Взаимодействие между молекулами растворенных веществ происходит через перекрывание их сольватных оболочек и их частичную десольватацию. Этот процесс является эндотермическим. По-видимому, в данном случае эндоэффект от частичной десольватации молекул хинизарина и Im доминирует над возможным вкладом от специфического взаимодействия между этими частицами. Отрицательные значения h_{XY}, которые характеризуют взаимодействие хинизарина с АА и КА, можно объяснить преобладанием экзоэффекта от образования межмолекулярных связей. Отметим, что различие между h_{XY} для АА и КА небольшое по сравнению с другими исследуемыми веществами, но замена NH_2-группы в молекуле КА на CH_3-группу приводит к тому, что величина h_{XY} для АА становится менее отрицательной. Возможно, молекулярные ассоциаты между хинизарином и АА и КА образуются за счет водородных связей.

Большое по величине отрицательное значение коэффициента h_{XY} для хинизарина и Ру связано, по-видимому, с доминирующим действием специфических сил между взаимодействующими частицами, которое сопровождается значительным экзоэффектом. Можно предположить, что ассоциация между этими ароматическими молекулами происходит за счет образования π–π-связей [7, 8]. Обычно структура таких ассоциатов подобна сэндвичу, а их образование происходит с выделением тепла [9, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coble H.D., Holtzclaw H.F. (Jr.)* // J. Inogr. Chem. 1974. V. 36. P. 1049.
2. *Schrier M.Y., Turner P.J., Schrier E.L.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 1391.
3. *Pasternack R.F., Gillies B.S., Stanlbush J.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2613.
4. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
5. *Лапшев П.В., Куликов О.В., Парфенюк Е.В.* // Биофизика. 1996. Т. 41. № 6. С. 1157.
6. *Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.P.* // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. P. 631.
7. *Ishida T., Shibata M., Fujii K., Inoue M.* // Biochemistry. 1983. V. 22. P. 3571.
8. *Helene C., Maurizot J.C.* // CRC Crit. Rev. Biochem. 1981. V. 10. P. 213.
9. *Newcomb L.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 4993.
10. *Tucker E.E., Christian S.D.* // J. Solut. Chem. 1993. V. 22. P. 1085.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Порядок выплаты авторского гонорара по "Журналу физической химии"

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.
2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).
3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.
4. Гонорар можно получать по доверенности.

Сдано в набор 22.03.2000 г. Подписано к печати 13.07.2000 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.5 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 389 экз. Зак. 3839

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6